

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή: Α. Δ. Σαραντίτης, Δ. Α. Καραθανάσης

## ΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΑΙ ΥΛΑΙ\*

### ΝΕΩΤΕΡΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΙ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑΙ ΠΡΟΟΔΟΙ.

Υπό Δρος ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑ, Χημικού.

Εισήχθη τῇ 1ῃ Ἰουνίου 1938.

#### Ἡ λίπανσις.

Σκοπὸς τῆς λιπάνσεως εἶναι ἡ κατὰ τὸ δυνατὸν μείωσις τῆς τριβῆς μεταξὺ δύο προστριβομένων ἐπιφανειῶν. Ἡ μείωσις αὕτη ἐπιτυγχάνεται διὰ παρεμβολῆς μεταξὺ τῶν δύο ἐπιφανειῶν, ὑλικῶν τὰ ὁποῖα ἀποσοβοῦν τὴν μεταξὺ τῶν ἐπαφῆν τῶν προστριβομένων ἐπιφανειῶν καὶ μειώνουν τὰς μεταξὺ τούτων ἀναπτυσσομένης ἑλκτικὰς δυνάμεις. Τὰ ὑλικά ταῦτα εἶναι τὰ λιπαντικά μέσα.

Ἡ λιπαντικὴ ἱκανότης τῶν ἐλαίων ἔγκειται εἰς τὴν ἱκανότητά των νὰ σχηματίζου μεταξὺ τῶν μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν λεπτότατα ὑμένια παρουσιάζοντα ἀρκετὴν συνοχήν, ὥστε νὰ μὴ ἐπέρχεται διακοπὴ τῆς συνεχείας τούτων, καὶ μεταβάλλοντα τοιοῦτοτρόπως τὴν ξηρὰν τριβὴν εἰς ὑγρὰν.

Κατεβλήθη ἄλλοτε προσπάθεια νὰ ἐξηγηθοῦν τὰ φαινόμενα ταῦτα διὰ τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων μεταξὺ τῶν μορίων, θεωρουμένων τούτων ὡς σφαιρικῶν σωματιδίων. Σήμερον ἐξετάζεται καὶ ἡ ἀρχιτεκτονικὴ κατασκευὴ τῶν μορίων καὶ ἀνευρίσκονται ἰδιαίτερα ἐνεργὰ σημεῖα εἰς τὰ μόρια, παίζοντα σπουδαιότατον ρόλον εἰς τὰς ἐν γένει φυσικοχημικὰς ἰδιότητες καὶ ἰδιαιτάτα εἰς τὴν λιπαντικὴν ἱκανότητα.

Ἡ συνοχὴ μεταξὺ τῶν μορίων ἐνὸς ὑγροῦ ἐκφράζεται διὰ τῆς ἐσωτερικῆς τριβῆς τούτων ἧς πάλιν ἐκφράζεται διὰ τῆς ἰξότητος<sup>1)</sup> Ἄλλῃ ἤτο πάντοτε γνωστὸν ὅτι διάφορα ὑγρά μεγάλης ἰξότητος δὲν ἔχουν λιπαντικὰς ἱκανότητας· π.χ. ἡ ὑδρῦαλος, ἡ μελάσσα, τὰ ἀνθρακениκά ἔλαια τῶν λιθανθράκων κ.λ. Ἐπίσης παρετηρήθη ὅτι ἔλαια λιπαντικὰ τῆς αὐτῆς ἰξότητος δὲν παρουσιάζουν τὴν αὐτὴν λιπαντικὴν ἱκανότητα, ὅτι τὰ φυτικὰ ἔλαια ἔχουν μεγαλύτεραν λιπαντικότητα (Schmierigkeit, Oiliness, Onctuosité) ἀπὸ τὰ ὀρυκτὰ ἔλαια καὶ τέλος ὅτι διὰ τῆς προσθήκης φυτικῶν ἐλαίων καὶ μάλιστα λιπαρῶν ὀξέων εἰς τὰ ὀρυκτὰ ἔλαια βελτιοῦνται

<sup>\*)</sup> Ὁμιλία γενομένη ἐν τῷ μικρῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημείου κατὰ τὴν 92αν Συνάθροισιν ὀμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων Χημείας, Φυσικῆς καὶ Φυσικοχημείας.

<sup>1)</sup> Φρονῶ ὅτι ἡ λέξις «ἰξότης» ἐκφράζει καλύτερον μίαν ἰδιότητα ἀπὸ τὴν συνήθως χρησιμοποιουμένην, οὐδετέρου γένους λέξιν, «ἰξῶδες».

κατὰ πολὺ αἰ λιπαντικὰ ἰδιότητες τούτων<sup>2)</sup>.

Λιπάνσεως διακρίνομεν δύο εἴδη, τὴν πλήρη, τὴν ἰξῶδη λίπανσιν καὶ τὴν ἀτελεῆ ἢ ὀριακὴν λίπανσιν. Ἡ πλήρης λίπανσις δημιουργεῖται δι' ἀκίνητοποιήσεως ἐπὶ τῶν λιπανομένων ἐπιφανειῶν ἐνὸς σχετικῶς παχέος στρώματος λιπαντικοῦ, τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει τὴν μεταξὺ τούτων ἐπαφῆν καὶ μεταβάλλει τὴν τριβὴν ἀπὸ ξηρᾶς εἰς ὑγρὰν. Εἰς τὴν λίπανσιν αὐτὴν ἡ μόνη ἰδιότης, ἡ ὁποία παίζει ρόλον εἶναι ἡ ἰξότης τῶν λιπαντικῶν, καὶ ἡ ἀντίστασις, ἡ δημιουργουμένη ἐκ τῆς μικρᾶς τριβῆς, ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν ἰξότητα. Ἐπομένως διὰ νὰ ἐλαττωῦμεν τὴν ἀντίστασιν αὐτὴν θὰ ἔπρεπε νὰ προτιμῶμεν λιπαντικά μὲ ὄσον τὸ δυνατόν μικροτέραν ἐσωτερικὴν τριβὴν δηλ. ἰξότητα. Ἀλλὰ τότε δημιουργεῖται ὁ κίνδυνος διακοπῆς τῆς συνεχείας τοῦ λιπαντικοῦ ὑμένους καὶ τότε ἐπεμβαίνουν οἱ παράγοντες οἱ ἐξαρτώμενοι ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ μετάλλου καὶ τοῦ λιπαντικοῦ καὶ ἀπὸ τὴν λιπαντικότητα τούτου. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην μεταβαίνομεν ἀπὸ τὴν πλήρη εἰς τὴν ὀριακὴν λίπανσιν.

Ἡ ὀριακὴ λίπανσις ἐμφανίζεται κατὰ τὴν ἔναρξιν τῆς κινήσεως, κατὰ τὴν βραδείαν κίνησιν, κατὰ τὰς στιγμὰς μεταβολῆς ταχύτητος ἢ φορτίου, εἰς περίπτωσιν ἐλαττώσεως τῆς ἰξότητος λόγω θερμάνσεως καὶ τέλος λόγω ἀτελοῦς λιπάνσεως. Ἐπομένως πρόκειται περὶ περιπτώσεων παρουσιαζομένων συνηθέστατα καὶ διὰ τοῦτο θεωροῦμεν πάντοτε ὅτι συνυπάρχουν καὶ ἡ πλήρης καὶ ἡ ὀριακὴ λίπανσις καὶ ἀναζητοῦμεν λιπαντικά μέσα τοιαῦτα, ὥστε νὰ εἶναι κατὰ τὸ δυνατόν κατάλληλα καὶ διὰ τὰς δύο περιπτώσεις.

Ἐκτὸς αὐτῶν, ἐν καλὸν λιπαντικὸν πρέπει νὰ ἀντέχει εἰς σχετικὴν ὕψωσιν τῆς θερμοκρασίας, νὰ μὴ ὑπόκειται εἰς ὀξειδώσεις νὰ παρουσιάζη μικρὰν μεταβολὴν τῆς ἰξότητος μετὰ τὴν μεταβολὴν τῆς θερμοκρασίας, καὶ νὰ διατηρηται ρευστὸν εἰς σχετικῶς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Τὰς ἰδιότητας αὐτὰς προσπαθεῖ νὰ δώσῃ ἡ βιομηχανία εἰς τὰ λιπαντικά μέσα. Ἡ παρασκευὴ

<sup>2)</sup> Βλέπε καὶ «Καύσιμοι καὶ Λιπαντικά ὕλαι» ὑπὸ Νικ. Κυβέλου. Ἀθήναι 1934. Τόμ. I, σελ. 140-150.

λιπαντικών αποτελεί σήμερα μίαν από τὰς μεγαλύτερας βιομηχανίας καὶ ἡ διεθνῆς κατανάλωσις ἀνέρχεται εἰς 6 ἑκατομμύρια τόννων ἑτησίως.

### Σχέσεις μεταξύ χημικῆς συστάσεως καὶ ιδιοτήτων τῶν ὀρυκτελαίων

Ἐνῶ ἐπὶ τῶν ἐλαφρῶν ἀποσταγμάτων τοῦ πετρελαίου (βενζίνη καὶ πετρέλαια), γνωρίζομεν σχετικῶς πολλὰ ὅσον ἀφορᾷ τὰ συστατικά τῶν, ἐπὶ τῶν βαρέων τῶν ἀποτελούντων τὰ ὀρυκτέλαια, ἐλάχιστα εἶναι γνωστὰ καὶ ἐλάχιστα συστατικά ἔχουν ἀπομονωθῆ. Ἐξαιρουμένων μικρῶν ποσῶν Ν καὶ Ο, τὰ καθαρὰ ὀρυκτέλαια ἀποτελοῦνται μόνον ἀπὸ ὕδρογονάνθρακος τῶν κάτωθι κατηγοριῶν :

1) Παραφινικοί ὕδρογονάνθρακες μὲ εὐθεῖαν ἢ διακλαδουμένην ἄλυσον.

2) Ναφθενικοί ὕδρογονάνθρακες ἔχοντες ἓνα ἢ περισσοτέρους κεκορεσμένους ἀπλοῦς ἢ πολλαπλοῦς ναφθενικούς πυρήνας μετὰ ἢ καὶ ἄνευ παραφινικῆς ἀλύσου.

3) Ἀρωματικοὶ ὕδρογονάνθρακες μὲ ἓνα ἢ περισσοτέρους βενζολικούς, ναφθαλινικούς, ἀνθρακένιους κ.λ. πυρήνας μετὰ ἢ καὶ ἄνευ παραφινικῆς ἀλύσου.

Ἐκ τῶν ἐρευνῶν τῶν Mabery, Smith, Κυροπούλου, Hill, Coates, Hugel<sup>3)</sup>, κ.λ. ἐξηκριβώθη ἡ παρουσία ὕδρογονανθράκων ἐμπειρικοῦ τύπου ἀπὸ  $C_nH_{2n+2}$  μέχρι  $C_nH_{2n-20}$  καὶ μέχρι μορ. βάρους 1700. Εἰς τὸν διαχωρισμὸν αὐτὸν ἐφηρμόθησαν ὅλοι οἱ δυνατοὶ συνδυασμοὶ κλασματικῶν ἀποστάξεων καὶ κλασματικῶν διαλύσεων διὰ διαφόρων διαλυτικῶν ὑγρῶν, ἀπλῶν καὶ μικτῶν. Τὰ περισσότερα τῶν συστατικῶν αὐτῶν ἔχουν μέσον μοριακὸν βᾶρος μετὰ 300 καὶ 500, ἀλλὰ ἡ διερεύνησις τῶν συντακτικῶν τύπων σχεδὸν δὲν ἔχει γίνει, ἐκτὸς τῆς ἐξακριβώσεως τοῦ παραφινικοῦ, ναφθενικοῦ ἢ ἀρωματικοῦ χαρακτήρος.

Παραλλήλως ἐγένοντο ἀρκετὰ μελέται ἐπὶ τῆς σχέσεως μετὰ χημικοῦ χαρακτήρος καὶ τῶν φυσικῶν ιδιοτήτων<sup>4)</sup>.

Εἰδικὸν βᾶρος καὶ ἰξότης. Κατὰ γενικὸν κανόνα τὸ εἶδ. βᾶρος καὶ ἡ ἰξότης αὐξάνουν ἐπὶ ὕδρογονανθράκων τῆς αὐτῆς σειρᾶς ἐφόσον αὐξάνει ὁ ἀριθμὸς ἀτόμων C. Ἐπὶ ὕδρογονανθράκων τοῦ ἰδίου ἀριθμοῦ C αὐξάνουν ἐφ' ὅσον ἐλαττοῦται ὁ ἀριθμὸς H

Ἐπὶ τῶν Hill καὶ Coates (1928) ἐξηκριβώθη ὅτι ἡ σχέση τῶν δύο αὐτῶν ιδιοτήτων δὲν μεταβάλλεται αἰσθητῶς διὰ διάφορα κλάσματα τῶν ἰδίων ἐλαίων.

Οἱ Dean καὶ Davis<sup>5)</sup> συσχετίζοντες τὰς με-

ταβολὰς τῆς ἰξότητος μετρουμένης διὰ τοῦ ἰσομέτρου Saybolt εἰς θερμοκρασίας 100° καὶ 210°F. ἐδημιούργησαν μίαν νέαν σχέσιν κληθεῖσαν «δείκτην ἰξότητος» ἢ καὶ ἀπλῶς δείκτην D. D. Ὁ δείκτης αὐτὸς εἶναι σταθερὸς δι' ἔλαια τοῦ ἰδίου τύπου καὶ διὰ τὰ διάφορα κλάσματα τούτων. Μὲ τὸν δείκτην αὐτὸν ἠσχολήθησαν καὶ νεώτεροι ἐρευνηταὶ λεπτομερέστερον<sup>6)</sup> καὶ ἐξηγαγον διαφόρους ἐμπειρικοὺς κανόνες.

Ἐν συνεχείᾳ οἱ Mc Cluer καὶ Fenske (1932) συσχετίσαντες τὰς μεταβολὰς τοῦ εἶδ. βάρους μὲ τὴν θερμοκρασίαν, ἐδημιούργησαν τὸν «δείκτην εἶδ. βάρους» καὶ ἀπέδειξαν ὅτι ἡ σχέση μετὰ αὐτοῦ καὶ τοῦ δείκτου ἰξότητος εἶναι σταθερὰ καὶ δι' ἔλαια διαφόρων προελεύσεων.

Αἱ σχέσεις αὐταὶ δὲν ἰσχύουν καθόλου διὰ συνθετικὰ λιπαντικὰ ἔλαια προελθόντα ἐκ πολυμερισμοῦ ὀλεφινικῶν ὕδρογονανθράκων, τὸ ὁποῖον ἀποδεικνύει ὅτι ὑπάρχουν σοβαραὶ συντακτικαὶ διαφοραὶ μετὰ τῶν φυσικῶν ἐλαίων.

Ὡς γενικοὶ κανόνες ἐπὶ τῶν σχέσεων μετὰ χημικῆς συνθέσεως καὶ ἰξότητος εἶναι γνωστὰ τὰ ἑξῆς.

Οἱ κανονικοὶ παραφινικοὶ ὕδρογονάνθρακες παρουσιάζουν καὶ μικρὰν ἰξότητα καὶ κακὴν καμπύλην ἰξότητος. Ἡ εἰσαγωγή εἰς τὸ μόριον κυκλικῶν πυρήνων αὐξάνει αἰσθητῶς τὴν ἰξότητα. Ἐξ αὐτῶν σπουδαῖον ρόλον παίζουν οἱ ἔχοντες 5 ἕως 10 ἄτομα C, διότι οἱ μὲν κυκλοπροπανικοὶ καὶ κυκλοβουτανικοὶ εἶναι ἀσταθεῖς, οἱ δὲ ἔχοντες ἄνω τῶν 10 C εἰς ἓνα πυρήνα παρουσιάζουν μεγάλην ὁμοιότητα πρὸς τὰς παραφίνας.

Ἡ διακλάδωσις τοῦ παραφινικοῦ μέρους αὐξάνει τὴν ἰξότητα καὶ ὅσον περισσοτέρας μεθυλικᾶς ομάδας ἔχει ἡ ἔνωσις τόσον καλυτέραν καμπύλην ἰξότητος ἀποκτᾷ. Τὸ ἴδιον ἀποτελεσμα ἔχομεν καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων διὰ τῆς εἰσαγωγῆς  $CH_3$ .

Ὁ διπλοῦς δεσμὸς δὲν φαίνεται νὰ ἐπηρεάζῃ αἰσθητῶς τὴν ἰξότητα καὶ πάντως ἡ μεταβολὴ ἐπέρχεται ἄλλοτε πρὸς τὰ ἄνω καὶ ἄλλοτε πρὸς τὰ κάτω.

Μελέται γινόμεναι ἐπὶ συνθετικῶς παρασκευασθέντων ὕδρογονανθράκων καὶ διὰ ἀλκυλιωμένων παραγῶγων τοῦ βενζολίου, ναφθαλίνου, διφαινυλίου. ἀπέδειξαν ὅτι τὸ εἶδ. βᾶρος αὐξάνει διὰ τῆς εἰσαγωγῆς μεγαλύτερων πυρήνων, ὅτι ἡ ἀναγωγή ἀρωματικῶν ἐνώσεων πρὸς ὕδραρωματικὰς φέρει αὐξησιν τῆς ἰξότητος χωρὶς ὅμως νὰ μεταβάλλῃ τὸν δείκτην ἰξότητος. Ὁ δείκτης αὐτὸς ὅμως αὐξάνει ἐφ' ὅσον αὐξάνει ὁ παραφινικὸς χαρακτήρ τῆς ἐνώσεως, ἔναντι τοῦ ναφθενικοῦ. Ὅσον δὲ μακροτέραν ἄλυσον ἔχει τὸ παραφινικὸν τμήμα, τόσον δυσμενέστερον ἐπηρεάζεται ἡ ἰξότης, ἐνῶ ὅταν ἔχη ἰσοπαραφινικὸν χαρακτήρα τοῦ ἰδίου ἀριθμοῦ C ἀλλὰ

<sup>3)</sup> Βλέπε καὶ Chemical Constitution of Lubricating Oil ὑπὸ Fr. Rossini, Refiner. 14, 266-275 (1935).

<sup>4)</sup> Βλέπε καὶ Beziehung zwischen Schmieröleigenschaften und chemischer Konstitution. Angewandte Chemie. 50, 791-806 (1937).

<sup>5)</sup> Chem. Metallurg. Engin. 36, 618 (1929).

<sup>6)</sup> Πρακτικὰ διεθνοῦς συνεδρίου πετρελαίων, Paris 1937.

μέ μικράς αλύσους, τότε ο δείκτης ιξότητος μεταβάλλεται ολιγώτερον. Αντιθέτως όμως η ιξότης αύξάνει πολύ δια προσθήκης πολλών αλύσων του ίδιου αριθμού C. Τοιουτοτρόπως δια ίσομερείς ενώσεις δύνανται να παρουσιασθώσι διαφοραί εις την ιξότητα μέχρις 100 %.

Αί όλεφινικά αλύσσοι επηρεάζουν εϋνοϊκώς τον δείκτην ιξότητος.

Τό μοριακόν βάρος προκαλεί αύξησιν της ιξότητος αλλά φαίνεται ότι μεγάλην επίσης σημασίαν έχει ο μορ. όγκος. Πάντως είναι βέβαιον ότι ενώσεις μεγαλομοριακά παρουσιάζουν καί ιξότητα μεγάλην καί καμπύλην ιξότητος καλύτεραν.

Εν συμπεράσματι πολύ όλίγα πράγματα είναι γνωστά καί ταύτα βασίζονται επί μερικῶν εμπειρικῶν κανόνων, εἴμεθα δέ ακόμη μσκραν από τοῦ νά δυνάμεθα εκ της χημικῆς συνθέσεως μιᾶς ενώσεως νά γνωρίζωμεν ποίαν ιξότητα θά ἔχη καί γενικῶς ποίας λιπαντικᾶς ιδιότητας.

**Λιπαντικότης.** Ἡ λιπαντικότης, δηλαδή ἡ καλή πρόσφυσις τοῦ λιπαντικοῦ επί τῶν μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν, ἀπεδείχθη ότι ὀφείλεται εις προσρόφησιν τῶν μορίων επί της ἐπιφανείας τῶν μετάλλων.

Ἀπεδείχθη ἐπίσης ότι ἡ θερμότης ἡ ἐκλυομένη κατά την διαβροχὴν πορωδῶν σωμάτων εἶναι μεγαλυτέρα ἐπί ὑγρῶν περιεχόντων ἐνεργούσ ομάδας ὡς διπλοῦν δεσμόν, —OH, —COH —COOH, —NH<sub>2</sub> κ.λ., ἥτοι ταῦτα παρουσιάζουν μεγαλυτέραν ἰκανότητα προσροφήσεως καί ότι ἔλαια περιέχοντα ἐνεργούσ ομάδας ἔχουν μεγαλυτέραν λιπαντικότητα, ἥτοι ἀπεδείχθη ἡ σχέσις μεταξύ πολικότητος τῶν μορίων καί λιπαντικότητος.

Οὕτως εὑρέθη ότι 100 χλγ. προσφάτως κοιντοποιημένου χαλκοῦ διαβρεχόμενα δια διαφορῶν ἐλαίων ἐκλύουν τὰ ἑξῆς ποσά θερμότητος.

Ὄρυκτέλαιον	3.8	θερμ.
Κικινέλαιον	12.8	»
Λινέλαιον	14.4	»
Ἐλαϊκόν ὀξύ	36.0	»

Ὁ Langmuir καί ἄλλοι κατόπιν μελετῶν ἐπί τοῦ τρόπου ἐξαπλώσεως τῶν ἐλαίων ἐπί ὕδατος διετύπωσαν τὴν νεωτέραν θεωρίαν τὴν βασιζομένην ἐπί τοῦ προσανατολισμοῦ τῶν μορίων ἀναλόγως τῆς πολικότητος τούτων.

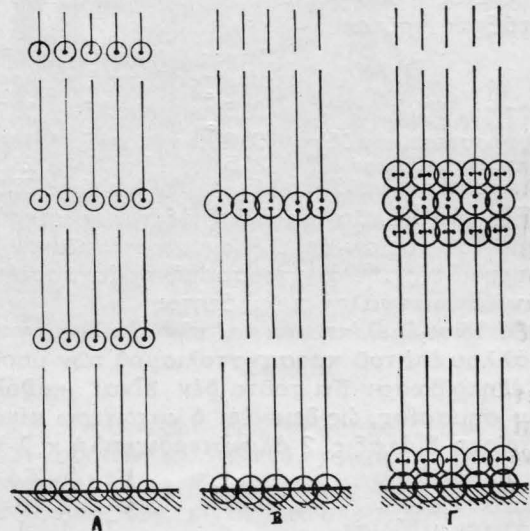
Κατεδείχθη οὕτως ότι τὸ ὕδωρ ἐξασκεῖ μεγάλην ἔλξιν ἐπί ὀργανικῶν μορίων ἐχόντων ἄκρατα —OH, —COOH, ἅτινα προκαλοῦσιν ὠρισμένον προσανατολισμὸν τῶν μορίων αὐτῶν. Ἐπίσης κατεδείχθη ὑπὸ τοῦ Woog <sup>1)</sup> καί ἄλλων ότι ἀνάλογοι προσανατολισμοὶ δημιουργοῦνται κατὰ τὴν ἐπαφὴν ὑγρῶν καί μετάλλων. Διὰ νά σχηματισθῇ ἐπομένως μεταξύ δύο μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν ἰσχυρὸς ἐλαιώδης ὕμην, ἀντέχων εις

μεγάλας πιέσεις, πρέπει νά ἀποτελῆται ἀπὸ μόρια παρουσιάζοντα μεγάλην πολικότητα. Αἱ ἑλκτικαὶ αὐταὶ δυνάμεις θά ἐξαρτῶνται ἐξ ἄλλου ὄχι μόνον ἀπὸ τὴν πολικότητα τοῦ λιπαντικοῦ ἀλλὰ καί ἀπὸ τὴν φυσικὴν καί χημικὴν σύστασιν τῆς ἐπιφανείας τοῦ μετάλλου. Πολικὰ μόρια μετ' ἐπιφανείας ἔχουν ἐστραμμένον τὸ ἐνεργὸν ἄκρον πρὸς τὸ μέταλλον, ἐνῶ τὸ ἄλλο εὑρίσκεται εις τὸ λιπαντικὸν μέσον.

Ἀντιθέτως πρὸς τὴν ἀρχικὴν ἰδέαν ὅτι ἡ ἀκτικὴ δράσεως τῆς πολικότητος τῶν μορίων εἶναι μικρά, ἐκ τῶν ἐργασιῶν τῶν Freundlich, Hardy Kingsbury, κατεδείχθη κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη, ότι ὁ προσανατολισμὸς τῶν μορίων ἐκτείνεται εις ἀπιστεύτως μέγα πάχος φθάνων εις 400-500 στρώματα μορίων ἢ εις 6.000—20.000 μονάδας Angström (=0,0006—0,0020 χ/μ).

Εἰς τὴν ἐξακρίβωσιν τούτου συνετέλεσεν οὐσιωδῶς ἡ ἐξέτασις τῶν διαβραχαισῶν ἐπιφανειῶν δι' ἀκτίνων X. Οὕτω κατεδείχθη ότι μερικὰ πολικὰ μόρια προσανατολίζονται τόσο συστηματικὰ ὡς ἐάν ἦσαν κρύσταλλοι. Μετὰ τὸν σχηματισμὸν ἐνὸς πρώτου στρώματος προσροφουμένων μορίων σχηματίζεται μία ἐπιφάνεια ἀπὸ τὰ ἐλεύθερα ἄκρα τούτων ἐπί της ὁποίας σχηματίζεται δεύτερον στρώμα, ἐπ' αὐτῆς τρίτον κ.λ. Ἀλλὰ ἐφ' ὅσον ἀπομακρύνονται ἀπὸ τὴν μεταλλικὴν ἐπιφάνειαν ἐξασθενοῦν αἱ ἐνεργοῦσαι δυνάμεις.

Οἱ Ἀμερικανοὶ Clark, Sterret καί Lincoln <sup>2)</sup> μελετήσαντες τὸ ζήτημα αὐτό, ἀναφέρουν τὰ ἑξῆς: Τὰ πολικὰ μόρια δύνανται νά διαταχθῶσι κατὰ διαφόρους τρόπους. Εἰς τὸ σχ. 1A



Σχ. 1.

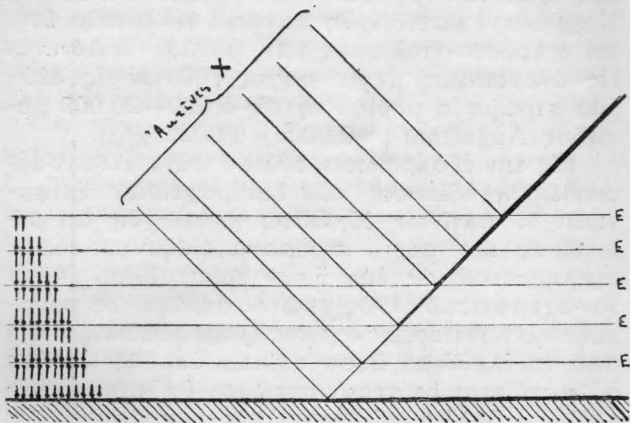
δεικνύονται μόρια ἀσθενῶς πολικὰ (στεατικοῦ μεθυλίου), τὰ ὁποῖα στρέφονται ὄλα ὁμοιομόρφως. Εἰς τὸ σχ. 1-B δεικνύονται μόρια στεατικοῦ

<sup>1)</sup> P. Woog, Contribution à l'étude du graissage, 1930, Paris καί N. Champsaur, Le graissage, 1936.

<sup>2)</sup> Refiner 14, 512-522 (1935).

όξeos ισχυρως πολικα λόγω της παρουσίας. COOH. Διά της εισαγωγής 2Cl εις το μόριον ενός έστερος και μάλιστα πλησίον του καρβοξυλίου π.χ.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CCl}_2\text{COO}-\text{R}$ , αποκτώνται μόρια μεγαλύτερας πολικότητας και αυτών των λιπαρών όξέων, ως δεικνύει το σχ. 1Γ, διά το διχλωροστεατικόν μεθύλιον.

Τά επίπεδα E είναι τά περιέχοντα την μεγαλύτεραν πυκνότητα εις ηλεκτρόνια και επ' αυτών γίνεται ή περιθλασις των μονοχρώμων ακτίνων X, ως δεικνύει το σχ. 2. Οί ανωτέρω



Σχ. 2.

έρευνηται έλαβον διαφόρους φωτογραφίας διά των οποίων έπεβεβαιώθησαν τά ανωτέρω και προσδιωρίσθη και το πάχος εκάστου στρώματος μορίων το όποιον πρέπει να ίσοδυναμεί προς το μήκος ενός ή δύο μορίων αναλόγως του τρόπου διατάξεως τούτων.

	Πάχος στρώματος	Μοριακή διάταξις	Μήκος μορίου
Στεατικόν όξύ	39,5 Å	Διπλή	19,75
Διχλωροστεατικόν όξύ	39,2 Å	Διπλή	19,6
Στεατικόν μεθύλιον	26,5	Απλή	26,5
Διχλωροστεατ. μεθύλιον	45	Διπλή	22,5

Εις τάς διπλάς διατάξεις έξάγεται μικρότερον μήκος μορίων όφειλόμενον κατά πάσαν πιθανότητα εις την αναπτυσσομένην ισχυροτέραν έλξιν λόγω μεγάλης πολικότητας.

Οί ίδιοι έμελέτησαν και την επίδρασιν του μετάλλου επί του προσανατολισμού των μορίων και έξηκριβωσαν ότι τουτο δέν είναι καθόλου άνευ σημασίας, ως δεικνύει ο κατωτέρω πίναξ: (1 άριστη διάταξις, 2 όλιγώτερον καλή κ. λ.).

	Fe	Zn	Cd	Cu
Στεατικόν όξύ	—	2	3	1
Στεατικόν μεθύλιον	2	1	1	—
Διχλωροστεατικόν αισθύλιον	1	2	2	—
Τριχλωροφαινόλη	1	1	3	4

Όσον άφορα την έπιφάνειαν την καταλαμβανομένην υπό εκάστου προσανατολισμένου μορίου, αυτή εύρέθη ίση προς το πάχος των μορίων τούτων, π.χ. διά το διχλωροστεατικόν μεθύλιον 20 τετραγ. Å.

Διά των ίδιων μελετών έξηκριβώθη ότι κατά την όριακήν λίπανσιν το πάχος του ύμενιου δύναται να κατέλθη μέχρις όλίγων δεκάδωνμορίων.

Κατά την λίπανσιν των προστριβομένων έπιφανειών είναι φανερόν ότι μέρος των μορίων ακολουθει την μίαν έπιφάνειαν και μέρος την άλλην, τά δέ ένδιάμεσα στρώματα των μορίων όλισθαίνουν μεταξύ των. Άλλα περισσότερον και άλλα όλιγώτερον. Προκειμένου περί μορίων προσανατολισμένων ανά ζεύγη ή όλισθησις θα γίνη κατά προτίμησιν εις τάς έπιφάνειας της μικρότερας έλξεως. Έπελογίσθη ότι το έργον το άπαιτούμενον διά τον άποχωρισμόν του στεατικού όξέος εις το επίπεδον των καρβοξυλίων ίσοδυναμεί προς 17.000 θερμ. ανά γραμμομόριον, ένφ εις το επίπεδον των μεθυλίων άπαιτούνται μόνον 1790 θερμ.

Κατά τά ανωτέρω, τά μόρια των συνήθων κεκορεσμένων ύδρογονανθράκων ως παρουσιάζοντα μικράν ή ούδεμίαν πολικότητα θα έχουν μηδαμινήν λιπαντικότητα και μόνον ή παρουσία πολικων μορίων θα βελτιώνη την λιπαντικότητα τούτων. Έμελετήθη προς τουτο ή διάταξις των ισχυρως πολικων μορίων εις διαλύματα και έξηκριβώθη ότι τά πολικά μόρια όχι μόνον προσανατολίζονται ως ανωτέρω, αλλά έξαναγκάζουν και τά γειτονικά ούδέτερα μόρια να προσανατολισθουν παραλλήλως προς ταυτα σχηματίζοντα ύμένας, οί όποιοι πάντως είναι μικρότερας άντοχής. Έξαιρετικώς άνεπτυγμένην έχουν την ιδιότητα ταύτην τά μόρια των α-διχλωροπαραγωγών των ανωτέρων έστερων.

Τά λιπαντικά έλαια όμως άποτελούνται από ένώσεις διαφόρου μοριακής συστάσεως και μεγέθους. Ό Woug άσχοληθείς ιδιαιτέρως με το ζήτημα αυτό, φρονεί ότι ή άνομοιομορφία των μορίων προκαλεί ύμένα μικρότερας άντοχής και ότι έν έλαιον από ίσομεγέθη μόρια πρέπει να έχη καλύτεραν λιπαντικότητα.

Έν συμπεράσματι ως λιπαντικότητα δυνάμεθα να όρίσωμεν την ιδιότητα εκείνην δυνάμει της όποιας δύο ύγρά της σύτης Ιξότητος δίδουν διαφόρους συντελεστάς τριβής.

Μέχρι τουδε παρά τάς προταθείσας μεθόδους και συσκευάς (Kingsbury), δέν εύρέθη άκόμη ίκανοποιητικός πρακτικός τρόπος μετρήσεως της λιπαντικότητας, ως τουτο συμβαίνει διά την Ιξότητα και τάς άλλας ιδιότητας των όρυκτελαίων.

Κολλοειδεις ιδιότητες. Τά όρυκτέλαια δεικνύουν σαφέστατα την κίνησιν Brown. Ψυχόμενα εις σχετικώς χαμηλάς θερμοκρασίας, πλησίον του σημείου πήξεως, συμπεριφέρονται έντελώς ως κολλοειδή. Έφ' όσον ή θερμοκρασία άνέρχεται αί κολλοειδεις ιδιότητες ύποχωρουν. Άπό τάς μελέτας των τελευταίων έτών (Ostwald-Lohre<sup>9)</sup>, Κυρόπουλος<sup>10)</sup>, Berl-Umstat

<sup>9)</sup> Kolloid. Zeitschr. 45, 166 (1928).

<sup>10)</sup> Physikal. Zeitschr. 29, 942 (1928).

ter<sup>11)</sup> φαίνεται ως πιθανόν ότι εις σχετικώς χαμηλάς θερμοκρασίας σχηματίζονται εντός των όρυκτελαίων μακρόσχημα άσταθη συμπλέγματα μορίων, άσταθη προϊόντα πολυμερισμού ή ψευδοκρύσταλλοι, τά όποια συμπεριφέρονται ως μικύλλια κολλοειδών διαλυμάτων. Τά συμπλέγματα ταύτα δύναται πολλάκις νά διασπασθούν και διά μηχανικών μόνον μέσων, ώστε νά μεταβληθῆ ἡ ἰξότης τών έλαιών. Διά τῆς θερμοκρασίας διασπώνται διαλυόμενα.

### Ἡ βιομηχανία τών λιπαντικῶν.

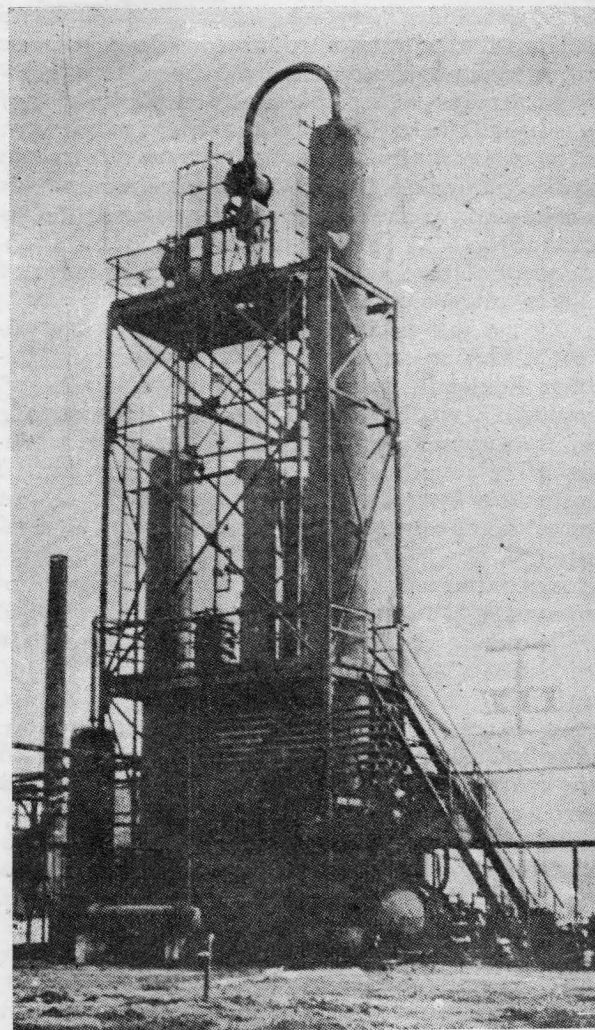
Ἐκ τών άνωτέρω έκτεθέντων καταφαίνεται ότι τά όρυκτέλαια περιέχουν μόρια με καλῆς λιπαντικῆς ἰδιότητος και μόρια με κακῆς ποιότητος και ἡ βιομηχανία τών όρυκτελαίων επιδιώκει τῆν έξεύρεσιν μεθόδων διαχωρισμοῦ τών καλῶν, τών χρησίμων συστατικῶν από τά άχρηστα ἢ και έπιβλαβῆ άκόμη, διά νά επιτύχῃ νά παρασκευάσῃ από τās διαφόρους πρώτας ύλας λιπαντικά ποιοτικῶς άνωτερα. Ἐπίσης προβαίνει εις παρασκευῆν μιγμάτων όρυκτελαίων με φυτικά έλαια και μελετᾷ τῆν προσθήκην συνθετικῶν ένώσεων διά νά βελτιώσῃ τῆν λιπαντικότητα τών προϊόντων τῆς.

Τέλος επιδιώκει τῆν άπομάκρυνσιν όλων εκείνων τών συστατικῶν, τά όποια, ύποκείμενα εις άλλοιώσεις, θά ἠδύναντο κατά τῆν παραμονῆν και τῆν χρῆσιν νά μεταβάλουν τās αρχικῆς ἰδιότητος τών προϊόντων αὐτῆς.

Συνήθεις μέθοδοι κατεργασίας όρυκτελαίων. Ἡ κυριώτερα πηγή τών λιπαντικῶν εἶναι, ως γνωστόν, τὸ φυσικόν πετρέλαιον και έξ αὐτοῦ όνομάζονται και όρυκτά έλαια. Τά έλαια ταύτα αποτελοῦν τά βαρύτερα άποστάγματα τών πετρελαίων και λαμβάνονται έξ αὐτῶν δι' άποστάξεως έν κενῷ δι' ύπερθέρμου άτμοῦ. Ἡ βιομηχανία αὐτῆ έχει επιτελέσει τεραστίας προόδους. αἱ χρησιμοποιούμεναι δέ έγκαταστάσεις συνδυάζουν τῆν τελειότητα με τῆν μεγάλην παροχήν. Τὸ σχ. 3 παρουσιάζει έγκατάστασιν συνεχοῦς λειτουργίας εύρισκαμένην έν Καλιφορνίᾳ και άποστάξουσαν 100 τόννους έλαίου ανά 24ωρον. Ἐλάχιστα τών άποσταγμάτων αὐτῶν δύναται νά χρησιμοποιηθούν ως έχουν, διότι περιέχουν οργανικά όξέα, άσφαλτικά και ρητινικά σώματα, έπίσης O, N, S ἢ και άσταθη προϊόντα πυρόλυσεως δημιουργηθέντα κατά τῆν άπόσταξιν, τά όποια πρέπει νά άπομακρυνθούν. Ἡ έργασία τῆς άπομακρύνσεως τών έπιβλαβῶν αὐτῶν συστατικῶν, ὁ καθαρισμός, λέγεται έξευγενισμός (ραφινάρισμα).

Ὁ κλασσικὸς τρόπος έξευγενισμοῦ έγκειται εις κατεργασίαν με  $H_2SO_4$  και άλκαλικά μέσα. Τά ύγιᾶ συστατικά τών όρυκτελαίων δηλαδῆ οἱ παραφινικοί και ναφθενικοί ύδρογονάνθρακες δέν προσβάλλονται εις τῆν θερμοκρασίαν έργα-

σίας από τὸ  $H_2SO_4$ , ένῶ αἱ όξυγονοῦχοι και θειοῦχοι ένώσεις έχουναι χαρακτηριστικά οργανικῶν όξέων, αἱ ύποκείμεναι εις πολυμερισμὸν καθῶς και αἱ άσφαλτικῆς φύσεως μεγαλομοριακαὶ ένώσεις, προσβάλλονται ύπό τοῦ όξέος. Εἰς ώρισμένες περιπτώσεις γίνεται χρῆσις και καπνίζοντος  $H_2SO_4$  και όξειδωτικῶν μέσων. Ἐπακολουθεῖ κατεργασία δι' άλκαλικῶν μέσων πρὸς άπομάκρυνσιν τῆς περισεύσεως τοῦ όξέος, τών προϋπαρχόντων ἢ γεννηθέντων κατά τῆν επίδρασιν τοῦ



Σχ. 3.

$H_2SO_4$  ναφθενικῶν όξέων, σουλφοξέων, φαινολικῶν ούσιων κ.λ. Μετὰ ταύτα έπακολουθεῖ συνήθως πλύσις δι' ύδατος. Ἐάν τὸ χρῶμα τοῦ έλαίου δέν εἶναι ἱκανοποιητικόν, έκτελεῖται και άποχρωματισμὸς διά τών συνήθων άποχρωστικῶν γαιῶν. Εἰς νεωτέρας μεγάλας έγκαταστάσεις έπετεύχθη ἡ έκτέλεισις τών άνωτέρω κατεργασιῶν διά συνεχοῦς ροῆς και εις συνεχῆ λειτουργίαν.

Ἐάν τά παραχθέντα όρυκτέλαια εἶναι πλού-

<sup>11)</sup> Kolloid. B. hefte 34, 1-79 (1931)

σια εις κρυσταλλουμένας παραφίνας, τότε πρέπει να υποβληθούν εις κρυστάλλωσιν προς απομάκρυνσιν αυτών.

Εις μερικάς περιπτώσεις εκτελείται κατ' ευθείαν παραγωγή ορυκτελαίου από πετρέλαια άπηλλαγμένα των έλαφρών μόνον άποσταγμάτων. Η κατεργασία των εκτελείται δια  $H_2SO_4$ , άλκαλιών κ.λ., αλλά αι μεσολαβοῦσαι άπώλειαι είναι πολυ μεγάλαι.

Γενικώς η άνωτέρω εργασία άφ' ενός άπαιτεί πολλά υλικά κατεργασίας και άφ' έτέρου συνοδεύεται από μεγάλας άπώλειας, διότι και τα δξίνα υπολείμματα και τα άλκαλικά τοιαῦτα παρασύρουν σημαντικά ποσά υγιών συστατικών, τα όποια χάνονται όριστικώς εκτός τούτου η κατεργασία δια  $H_2SO_4$  άποστερεί τὸ ορυκτέλαιον πολλών υγιών συστατικών περιεχόντων ενεργούς ομάδας, δηλαδή με ίσχυράν διπολικήν ροπήν, μειώνει έπομένως τας λιπαντικές ιδιότητες τούτων<sup>13)</sup>. Προς άποφυγήν τούτων έπροτάθησαν διάφοροι μέθοδοι διαχωρισμοῦ των ορυκτελαίων δια διαλυτικών μέσων.

Χρησιμοποίησις διαλυτικών υγρών. Πρώτη τοιαύτη υπήρξεν η περίφημος μέθοδος Edeleanu, βασιζομένη εις την ιδιότητα του υγροῦ  $SO_2$  να διαλύη μόνον τας άκορέστους και άρωματικού χαρακτήρος ένώσεις. Η μέθοδος αύτη έδημιουργήθη δια την βενζίνην και τὸ φωτιστικόν πετρέλαιον άλλ' έφηρμόσθη εις τὸ ραφφινάρισμα και ώρισμένων τύπων ορυκτελαίου.

Κατόπιν έπροτάθησαν και έφηρμόσθησαν βιομηχανικώς διάφορα όργανικά διαλυτικά υγρά.

Η σκέψις τής άπομακρύνσεως των άχρήστων και έπιβλαβών συστατικών δια φυσικής όδοῦ αντί τής χημικής τοιαύτης δέν είναι πολυ νέα, αλλά έλειπον τα κατάλληλα διαλυτικά υγρά. Αι νεώτεροι εργασίαι προσέθεσαν νέα διαλυτικά και συστηματικά έρευναι απέδειξαν ποια τα καταλληλότερα δι' έκάστην περίπτωση.

Αι άναγκαίαι ιδιότητες ενός διαλυτικοῦ υγροῦ δια να είναι κατάλληλον δια κλασματικήν εκχύλισιν υδρογονάνθρακων είναι περίπου αι εξής:

- 1) Να μη άντιδρά με τούς υδρογονάνθρακας υπό τας συνθήκας τής εργασίας.
- 2) Να παρουσιάζη σαφώς καθωρισμένην εκλεκτικήν διαλυτικότητα δια τας διαφόρους ομάδας υδρογονάνθρακων.
- 3) Να έχη μεγάλην διαλυτικήν ικανότητα, ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός με σχετικώς μικρά ποσά διαλύτου.
- 4) Να είναι εύχερης η άνάκτησις τούτου.
- 5) Να έχη καταλλήλους φυσικὰς σταθεράς και σχετικώς χαμηλήν τιμήν.

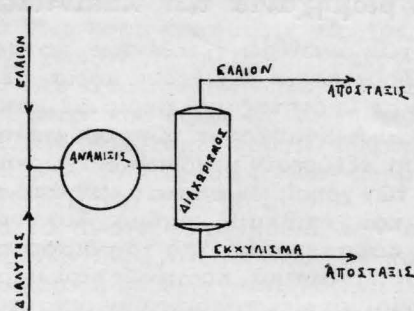
Ίδιαίτερα προσοχή έπιβάλλεται επί τής φυσιολογικής έπιδράσεως των διαλυτικών υγρών,

<sup>13)</sup> Leo Gurwitsch, Les bases scientifiques du traitement des huiles minerales. 1925. Σελ. 480·481.

διότι δλαι σχεδόν αι προταθεισαι ένώσεις έχουν τοξικὰς ιδιότητες.

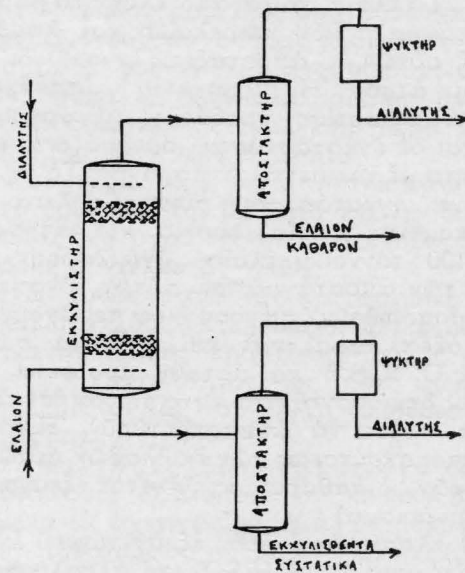
Ως εκχυλιστικά υγρά εκτός του  $SO_2$ , έφηρμόσθησαν ακόμη τὸ βενζόλιον, τὸ νιτροβενζόλιον, διάφοροι φαινόλαι, διχλωροδιαιθυλαιθήρ (Chlorex), φουρφουρόλη και άλλα είτε άπλά είτε εις μίγματα. Η αρχή τής έφαρμογής τής μεθόδου είναι άρκετά άπλη και είναι η ίδια σχεδόν με την αρχικήν μέθοδον Edeleanu.

Εις δοχείον αναμίξεως τροφοδοτουνται συ-



Σχ. 4.

νεχώς τὸ προς καθαρισμὸν έλαιον και ο διαλύτης και αναμιγνύονται είτε δι' άναταράξεως είτε δια ψεκασμοῦ του διαλύτου εις τὸ έλαιον. Έν συνεχείαι τὸ μίγμα φέρεται εις άλλο δοχείον όπου διαχωρίζονται δύο στοιβάδες, έξ ων η μία άποτελείται κυρίως από διαλύτην και τα προς απομάκρυνσιν συστατικά, ένω η άλλη από τούς υγιεις υδρογονάνθρακας και όλίγον διαλύτην (σχ. 4).



Σχ. 5.

Αντι τής αναμίξεως αύτης εφαρμόζεται πολυ η άνάμιξις κατ' αντίστροφον πορείαν, εις συνεχή λειτουργίαν (σχ. 5).

Το άρχικως χρησιμοποιηθέν  $SO_2$  είχε το μειονέκτημα τής μικρής διαλυτικής ικανότητας και άπότη μεγάλα ποσά. Αί πρώται προσπάθειαι έτειναν εις το να αύξησουν τήν διαλυτικότητα του  $SO_2$  δι' αναμίξεως με έν άλλο διαλυτικόν ύγρον και ως τοιοϋτον έχρησιμοποιήθη το βενζόλιον εις αναλογίας 20-50%, αναλόγως του είδους των κατεργαζομένων ελαίων, έπετεύχθη δέ οϋτω μικτός διαλύτης κατάλληλος διά τήν απομάκρυνσιν μεγάλων ποσών ναφθενίων καθώς και των θειούχων ένώσεων.

Όμοίως έμελετήθη το νιτροβενζόλιον και ή φαινόλη, άπεδείχθησαν δέ και τά δύο ως έχοντα μεγάλην έκλεκτικότητα διά τους άκορέστους και τους άρωματικούς υδρογονάνθρακας, ως και τας θειούχους ένώσεις. Σημειωτέον ότι ή μεταβολή τής θερμοκρασίας μεταβάλλει πάρα πολύ τας διαλυτικές ιδιότητες των ύγρων αυτών και άπαιτείται προσεκτική παρακολούθησις ταύτης.

Τά δια φαινόλης καθαρισθέντα έλαια δεικνύουν πολύ καλήν καμπύλην ιζότητος, άνοικτόν χρώμα και ή κατεργασία δέν είναι δαπανηρά, διότι αί άπώλειαι διαλύτου είναι έλάχιστοι και ή άπόδοσις πολύ καλή, ώστε το κόστος των προϊόντων να καταλήγη πολύ μικρότερον του των παραγομένων διά τής συνήθους μεθόδου του  $H_2SO_4$ .

Πρό πενταετίας μόλις έφηρμόσθη βιομηχανικώς ή κατεργασία διά του β-β' διχλωροαιθυλιθέρος (Chlorex)  $(CH_2Cl-CH_2)_2O$ .

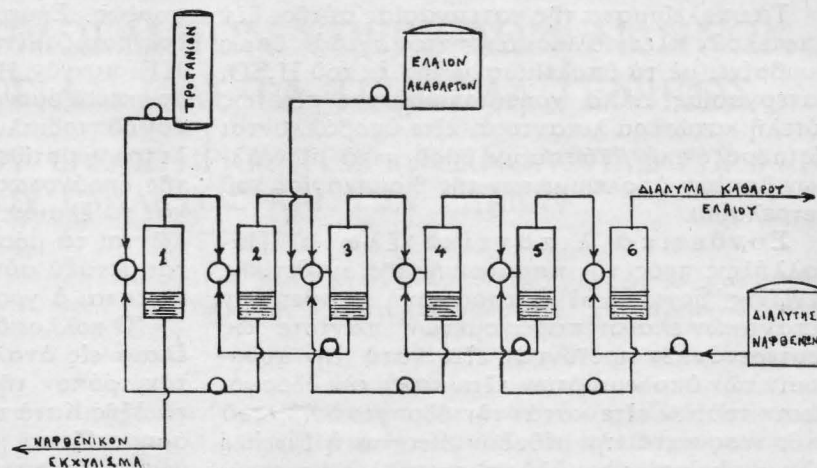
Οϋτος εκτός των καλών διαλυτικών του ιδιοτήτων παρουσιάζει μέγα είδος βάρος (1,222), το όποϊον διευκολύνει τόν διαχωρισμόν των στοιβάδων. Το χαμηλόν σημείον πήξεως έπιτρέπει εργασίαν εις χαμηλάς θερμοκρασίας (-1 μέχρι 25°), ένω το ύψηλόν του σημείον βρασμού (178°) άποκλείει τας άπωλείας κατά τήν κατεργασίαν.

Άκόμη νεωτέρα είναι ή βιομηχανική έφαρμογή τής φουρφουρόλης. (σ. β. 162°, σ. τ.—34°). Αναλόγως του είδους των ελαίων και του έπιδιωκομένου αποτελέσματος αί θερμοκρασίαι κυμαίνονται μεταξύ 70° και 100°. Άρχικως είχαν έκφρασθή φόβοι μεγάλων άπωλειών, λόγω τής τάσεως τής φουρφουρόλης προς πολυμερισμόν, αλλά έν τή πράξει άπεδείχθη ότι αί άπώλειαι κυμαίνονται από 0,05—0,1% επί του κατεργαζομένου άκαθάρτου ελαίου.

Όπως άνέφερα και προηγουμένως τά διάφορα διαλυτικά ύγρὰ δέν είναι κατάλληλα δι' όλα τά είδη των προς κατεργασίαν ελαίων και αί μελέται προς έξεύρεσιν καταλληλοτέρων διαλυτικών ύγρων άπλών ή αναμίκτων εξακολουθοϋν.

Παραλλήλως όμως προς ταϋτα έφηρμόσθη το 1935 νέον σύστημα βασιζόμενον εις τήν χρήσιν δύο διαλυτικών ύγρων, έξ ών το έν χρησιμεύει ως διαλύτης των ύγιων και το άλλο των έπιβλαβών συστατικών. Ός καλύτερος διαλύτης των καλών συστατικών φέρεται το ύγροποιημένον τεχνικόν προπάνιον. Σκοπός του συστήματος τούτου του όνομασθέντος Duo-Sol, είναι 1) να αύξηση τήν έκλεκτικότητα του ναφθενικού διαλύτου, 2) να άποφύγη τόν σχηματισμόν ένδιαμέσου στοιβάδος και να έπιτύχη σαφέστερον διαχωρισμόν των δύο στοιβάδων και 3) να έπιτύχη τόν έξευγενισμόν παντός είδους ελαίων άνεξαρτήτως του χαρακτήρος των και του είδους των άκαθαρσιών. Το σχ. 6 παριστάνει σχηματικώς τόν τρόπον εργασίας.

Η εισαγωγή του ελαίου γίνεται εις το 3. Εις το 4 και 5 και 6 πλύνεται το έξερχόμενον προπανικόν διάλυμα με τόν νέον διαλύτην, ένω εις



Σχ. 6.

το 1 και 2 πλύνεται το ναφθενικόν εκχύλισμα με νέον προπάνιον. Ός καταλληλότερος διαλύτης των άσφαλικών και έν γένει των έπιβλαβών συστατικών εύρέθη το άκάθαρον φαινικόν όξύ, το άποτελούμενον ως γνωστόν από φαινόλην, κρεσόλας κ λ. και παραγόμενον εκ τής άποστάξεως τής πίσσης των λιθανθράκων. Τά λαμβανόμενα διαλύματα υποβάλλονται εις χωριστάς ειδικάς άποστάξεις προς άνάκτησιν των διαλυτικών ύγρων.

Η πρώτη ιδέα τής χρησιμοποιήσεως δύο διαλυτικών ύγρων έρρίφη το 1930. Το 1933 έτέθη εις λειτουργία μία μικρά δοκιμαστική εργαστηριακή έγκατάστασις και το 1935 έτέθησαν έν λειτουργία πολλαί έγκαταστάσεις εις Άμερικήν και ήσαν υπό κατασκευήν εις τήν Άγγλίαν. Ήδη δέ λειτουργοϋν περι τας 20 έγκαταστάσεις εις τήν Άμερικήν και τήν Εϋρώπην. Άπεδείχθη πράγματι ότι το σύστημα τούτο είναι, λόγω τής δυνατότητος τής μεταβολής των αναλογιών των δύο διαλυτών, καταλληλότερον διά παντός εί-

λύ-  
ως  
ον.  
δο-  
ών  
τά  
πό  
δια-

ζεται  
εις

δους έλαια οίασδήποτε προελεύσεως και οίασδήποτε πυκνότητας, έλαφρά ή βαρέα. Απεδείχθη επίσης ότι διά καταλλήλου μεταβολής των συνθηκών έργασίας είναι δυνατόν από έν άκατέργαστον έλαιον να εξαχθούν διά κλασματικής διαλύσεως έλαια διαφόρων πυκνοτήτων και ιδιοτήτων έν γένει, ως τούτο γίνεται διά της κλασματικής αποστάξεως.

Τά ποσά διαλυτικών ύγρων τά χρησιμοποιούμενα είτε εις την άπλην είτε εις την διπλην έκχύλισιν είναι ίσα, διπλάσια ή τριπλάσια, ένιοτε δέ και τετραπλάσια του κατεργαζόμενου έκάστοτε ελαίου, αναλόγως του διαλύτου και των συνθηκών έργασίας.

Η ταχεία διάδοσις των μεθόδων αυτών αποδεικνύει ότι διά της έκλεκτικής διαλύσεως προσεφέρθη εις την βιομηχανίαν των όρυκτελαίων έν νέον σπουδαιότατον μέσον βελτιώσεως της ποιότητος και αύξήσεως της αποδόσεως των προϊόντων της.

Τά υπολείμματα της κατεργασίας αυτής, δέν αποτελούν πλέον ύλικόν άχρηστον σχεδόν, όπως συμβαίνει με τά υπολείμματα της έκ του  $H_2SO_4$  κατεργασίας, αλλά χρησιμοποιούνται είτε ως εύτελη κατώτερα λιπαντικά, είτε υποβάλλονται εις πυρολυτικήν διάσπασιν όμοι μετá των άλλων βαρέων υπολειμμάτων της βιομηχανίας του πετρελαίου.

Συνθετικά λιπαντικά έλαια. Παραλλήλως πρòς την παραγωγή της συνθετικής βενζίνης ήρχισε και ή παραγωγή συνθετικών λιπαντικών ελαίων παραγομένων πάντοτε ως δευτερευόντων προϊόντων είτε κατά την πυρόλυσιν των υπολειμμάτων είτε κατά την ύδρογόνωσιν τούτων είτε κατά την ύδρογόνωσιν του άνθρακος κατά την μέθοδον Bergius ή Fischer-Tropsch και τας άλλας παραλλαγάς τούτων, είτε τέλος διά καταλυτικού πολυμερισμού ή διά συμπυκνώσεως έλαφρών ύδρογονανθράκων. Λέγεται μάλιστα ότι διά καταλλήλου καθοδηγήσεως του πολυμερισμού επέτυχον εις την Γερμανίαν την παρασκευήν συνθετικών λιπαντικών ελαίων πολύ άνωτέρων των φυσικών<sup>13)</sup>.

Μίγματα μετá φυτικών ελαίων. Όπως άνεφερα και έν αρχή, τά φυτικά έλαια έχουν καλύτερας λιπαντικές ιδιότητες των όρυκτελαίων, μετáξυ δέ των φυτικών ελαίων ιδιαίτέρως έκτιμώνται τό κικινέλαιον, και τό ελαιόλαδον. Η έκτίμησις αύτη όφείλεται άφ' ένòς εις την όμαλωτέραν καμπύλην ίζότητος και άφ' έτέρου εις την μεγαλυτέραν πρόσφυσιν, ιδιότητας προερχόμενας από τό μέγα μοριακόν βάρος (περί τά 900) και από τας ενεργούς ομάδας τούτων. Τό κικινέλαιον χρησιμοποιείται πολύ διά τούς κινητήρας άεροπλάνων λόγω και της δυσδιαλυτότητος αυτού εις την βενζίνη. Λόγω της μεγάλης τιμής των φυτικών ελαίων έρχονται ήδη εις τό εμπόριον μίγματα

χουν πολύ καλύτερας ιδιότητας των άπλων όρυκτελαίων. Διά τά μίγματα αυτά χρησιμοποιούνται ένιοτε και φυτικά έλαια πολυμερισμένα δι' ήλεκτρικών έκκενώσεων (βολτοέλαια).

Η χρήση κολλοειδούς γραφίτου. Η λιπαρά άφή του κολιοποιούμενου γραφίτου είχε προκαλέσει αρχικώς την ιδέαν της προσθήκης τούτου εις προστριβομένης άνωμάλους έπιφανείας, άλλ' έπρόκειτο περί χονδροειδών κατασκευών όπου ή κόνις του γραφίτου έπλήρωνε τας ύπαρχούσας άνωμαλίας.

Εις έπιμελώς κατεσκευασμένης έπιφανείας ό κοινός γραφίτης έβλαπτεν άντι να ώφελή λόγω των περιχομένων σκληρών άνοργάνων συστατικών. Η ιδέα της χρησιμοποιήσεως κολλοειδούς γραφίτου όφείλεται εις τόν Αμερικανόν Acheson, ό όποιος και πρώτος παρεσκεύασε τό 1901 κολλοειδή γραφίτην διά κατεργασίας κοινού γραφίτου με φυτικά και ίδίως δεσικά έκχυλίσματα, τά όποια παίζουν τόν ρόλον του φορέως. Σήμερον χρησιμοποιείται και μία μέθοδος βασιζόμενη εις κατεργασίαν γραφίτου με  $HF$ , πυκνόν  $H_2SO_4$  και  $K_2Cr_2O_7$ . Οί ούτω παρασκευαζόμενοι κολλοειδείς γραφίται είναι μόνο ύδατοδιαλυτοί. Διά να καταστούν έλαιοδιαλυτοί προστίθεται εις τά διαλύματα τούτων πρò της ξηράσεως ούσία διαλυομένη εις τό ύδωρ και τό έλαιον. Κατά την ξήρανσιν δέν συγκολλώνται τά μόρια του γραφίτου, διότι παρεντίθεται μετáξυ αυτών ή τρίτη ούσία και ούτω καθίσταται ό γραφίτης έλαιοδιαλυτός.

Ο κολλοειδής γραφίτης προστίθεται εις τά έλαια εις αναλογίαν 0,1—0,3%. Όσον άφορά τόν τρόπον της έπενεργείας του είναι γνωστά τά έξηξ. Κατά την λίπανσιν με γραφίτουχα έλαια σχηματίζεται με τόν καιρόν επί των λιπανομένων έπιφανειών λεπτότατον στρώμα γραφίτου διακρινόμενον και από τό φαιόν χρώμα. Τό χρώμα αυτό δέν απομακρύνεται διά πλύσεως άλλά μόνον δι' άποξέσεως, διότι είναι προσροφημένον υπό του μετάλλου. Η έξέτασις της θερμότητος διαβροχής διά λιπαντικών ελαίων απέδειξεν ότι γραφιτωμένος χαλκός έκλύει 7—10 φορές περισσοτέραν θερμότητα από στυλπνόν τοιοϋτον, έπομένως αύξάνεται ή προσροφητική ικανότης του μετάλλου. Συνεπεία τούτου ό έξ έλαίων ύμην άντέχει εις πολύ μεγαλυτέρας πιέσεις και θερμοκρασίας και εις περιπτώσιν διακοπής της λιπάνσεως τό ύπάρχον έλαιον δύναται να παρατείνη την όμαλήν λειτουργίαν επί πολύ περισσότερο χρόνον. Εκτός τούτου ό κολλοειδής γραφίτης φράσσει τούς μικροσκοπικούς πόρους του μετάλλου και καθιστá τελείως λείας τας προστριβομένης έπιφανείας. Γενόμενα έπιμελη πειράματα έπεβεβαίωσαν τά άνωτέρω και έξηκρίβωσαν ότι ή χρήση του κολλοειδούς γραφίτου υποβιβάζει την θερμοκρασίαν λειτουργίας, έλαττώνει την κατανάλωσιν του όρυκτελαίου και παρατείνει την ζωήν όρυκτελαίων και φυτικών ελαίων, τά όποια έ-

<sup>13)</sup> Χημ. Χρονικά Β' 19 (1937).



των τριβομένων επιφανειών, επιτρέπει δὲ τὴν υποκατάστασιν πολυτίμων ἐλαίων δι' ἄλλων κατωτέρας ποιότητος

Τὰ συνεκτικὰ λιπαντικά. Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ὑπάγονται λιπαντικά πηκτωματώδους συστάσεως παρασκευαζόμενα διὰ διαλύσεως διαφόρων σαπώνων ἐντὸς ὀρυκτελαίων<sup>14)</sup>. Τὰ συνήθη ὀρυκτὰ λίπη περιέχουν κατὰ τὸ πλεῖστον ἀβεστοσάπωνας εἰς ἀναλογία 10-20 %. Δι' εἰδικούς σκοπούς χρησιμοποιῶνται νατριοσάπωνες, ἀργιλλοσάπωνες, μολυβδοσάπωνες ἢ καὶ μίγματα τούτων, ὡς καὶ ρητινοσάπωνες διάφοροι. Αἱ ἰδιότητες τῶν λιπαντικῶν αὐτῶν (λιπαντικότης, σημεῖον σταγόνος, ἀντοχὴ εἰς τὴν θερμοκρασίαν, συνοχὴ,

ύψη, σκληρότης κ.λ.) ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὸ εἶδος τοῦ ὀρυκτελαίου, ἀπὸ τὰ λίπη ἢ τὰ λιπαρὰ ὀξέα, ἐξ ὧν παρεσκευάσθησαν οἱ σάπωνες, ἀπὸ τὸ εἶδος τῶν σαπώνων, ἀπὸ τὰς συνθήκας τῆς παρασκευῆς καὶ ἀπὸ τὴν περιεχομένην ὕγρασιν (συνήθως 0,5-3%) Ἡ παρασκευὴ των βασίζεται κυρίως εἰς ἐμπειρικούς μεθόδους καὶ μόνον κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἔγιναν μερικαὶ θεωρητικαὶ ἔρευναι ἐπ' αὐτῶν καὶ κατεδείχθη ὅτι τὰ λίπη ταῦτα εἶναι κολλοειδῆ διαλύματα ἐνύδρων σαπώνων εἰς τὸ ἔλαιον. Ἡ παρουσία τοῦ ὕδατος εἶναι ἀπαραίτητος καὶ ἐξαμιζομένου τούτου διὰ θερμάνσεως, τὰ λίπη χάνουν τὴν συνοχὴν των καὶ διαρρέουν. Ἡ συμπαγῆς σύστασις τούτων ὀφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν σκελετοῦ ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ ἐλαίου ἀποτελουμένου ἐκ τῶν μακροσχημῶν μορίων τοῦ σάπωνος.

<sup>14)</sup> E. N. Klemgard, Lubricating greases. New-York 1937.

## ΝΕΩΤΕΡΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΩΝ ΥΠΕΡΙΩΔΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ ΕΙΣ ΤΗΝ ΓΕΩΡΓΙΑΝ ΚΑΙ ΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ ΓΕΝΙΚΩΣ

ΣΧΕΤΙΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΙ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΓΕΩΡ. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΕΠΙ ΤΩΝ  
ΩΩΝ ΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

Υπό ΣΩΚΡΑΤΟΥΣ Α. ΚΑΛΟΓΕΡΕΑ Διευθυντοῦ Σταθμοῦ  
Ἐρεῦνης Γεωργ. Τεχνολογίας Ὑπουργείου Γεωργίας,

Εἰσήχθη τῇ 1η Ἰουνίου 1938.

Αἱ ὑπεριώδεις ἀκτίνες, ὡς γνωστόν, ἐκτείνονται μεταξύ 136 καὶ 4000 Angström καὶ διακρίνονται εἰς ἐγγύς καὶ ἄπω ὑπεριώδεις. Ἐγγύς εἶναι ἐκεῖναι τῶν ὁποίων τὸ μῆκος κύματος εἶναι σχετικῶς μεγαλύτερον. Συνήθους χρήσεως εἶναι αἱ ἀκτίνες μήκους 3650 Å, αἱ ἄλλως γνωσταὶ ὡς ἀκτίνες Wood, χάρις εἰς τὸ ὄνομα τοῦ ἡθμοῦ, ὁ ὁποῖος χρησιμοποιεῖται. Ὁ τρόπος τῆς παραγωγῆς τῶν ἀκτίνων εἶναι διάφορος, ὁ μᾶλλον συνήθης ὅμως εἶναι ἡ λυχνία ὑδραργύρου, ἥτις δοχεῖον ἐκ χαλαζίου, ὅπου τὸ ὑπεριώδες φῶς παράγεται διὰ τόξου ἐντὸς ἀτμῶν ὑδραργύρου. Αἱ ὑπεριώδεις ἀκτίνες ἀπὸ ἀπόψεως θέσεως εὐρίσκονται μεταξύ τῶν μικροτέρου μήκους κύματος ὄρατῶν ἀκτίνων καὶ τῶν ἀκτίνων X, ἐπομένως καὶ ὡς πρὸς τὰς ἰδιότητας διεισδύσεως πρέπει νὰ καταταχθοῦν μεταξύ τῶν δύο. Αἱ ὑπεριώδεις ἀκτίνες ἐν τούτοις ἔχουν καὶ ἄλλην ἰδιότητα, ἐξαρτωμένην ἐκ τῆς ἰκανότητος μερικῶν σωμάτων νὰ ἀπορροφῶσιν ὑπεριώδεις ἀκτινοβολίας καὶ νὰ ἐκπέμπωσιν ἢ νὰ ἐπανεκπέμπωσι μᾶλλον τοιαύτας. Τὸ φαινόμενον τοῦτο τῆς ἐκπομπῆς καλεῖται φωτολαμπυρισμός. Τὸ ἐκπεμπόμενον φῶς δυνατὸν νὰ εἶναι ὄρατοῦ μήκους κύματος, ὅποτε γίνεται ἀντιληπτὸν διὰ τῶν ὀφθαλμῶν, ἢ

καὶ ἄορατον, ὅποτε ἀπαιτοῦνται εἰδικὰ ὄργανα διὰ νὰ καταστῇ ἀντιληπτόν. Ὁ φωτολαμπυρισμός διακρίνεται εἰς φθορισμόν, ἐφόσον διαρκεῖ κατὰ τὴν περίοδον τῆς ἀκτινοβολίας καὶ εἰς φωσφορισμόν, ὅταν ἐξακολουθῇ καὶ μετὰ τὴν παύσιν αὐτῆς ἐπὶ τινα χρόνον.

Ὡς πρὸς τὸν τρόπον τῆς ἐξηγήσεως τοῦ φαινομένου θὰ ἀνατρέξωμεν εἰς τὴν θεωρίαν τοῦ Bohr περὶ ἀτόμου. Ἐάν παραδεχθῶμεν ὅτι ἡ ὑπεριώδης ἀκτινοβολία, καθὼς καὶ πᾶσα ἀκτινοβολία, ὀφείλεται εἰς διατάραξιν τῆς ἐσωτερικῆς διατάξεως τῶν ἀτόμων, ἀποτελουμένων, ὡς γνωστόν, ἐξ ἐνὸς θετικοῦ πυρήνος (πρωτονίου) καὶ διαφόρου ἀριθμοῦ ἠλεκτρονίων, φερόντων ἀρνητικὸν φορτίον, καὶ κινουμένων εἰς ὠρισμένας τροχιάς ἕκαστον, τότε τὸ φαινόμενον ἐξηγεῖται εὐκόλως. Πολλὰ οὐσίαι ἐκτιθέμεναι εἰς τὰς ὑπεριώδεις ἀκτίνες ἀπορροφῶν ἐνέργειαν. Κατ' ἀκολουθίαν ἠλεκτρονία τινα μετακινουνται ἀπὸ τὰς τροχιάς των εἰς ἄλλας πιθανόν μᾶλλον ἀπομεμακρυσμένας τοῦ πυρήνος (ὅπως καὶ κατὰ τὸ φωτοηλεκτρικὸν φαινόμενον, ὅποτε ἀποσπῶνται ἠλεκτρονία), δημιουργεῖται δ' οὕτω ἀσταθὴς κατάστασις, τὴν ὁποίαν τείνει νὰ διορθώσῃ ἢ ἐπιστροφῇ τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὴν προτέραν των θέσιν ἢ ἄλλων παρακειμένων ἠλεκτρονίων ὅποτε γίνεται ἐκπομπὴ ἀκτινοβολίας. Ἐκαστον μετακινούμενον ἠλεκτρόνιον

\* Ὁμιλία γενομένη ἐν τῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημείου κατὰ τὴν 91ην συνάθροισιν τῶν Ὁμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων Χημείας, Φυσικῆς καὶ Φυσικοχημείας.

χάνει ἕν ποσὸν ἐνεργείας, ἕν κουάντον, τὸ ὁποῖον ἐπανευρίσκειται ὑπὸ μορφὴν ἀκτινοβολίας. Ἡ συχνότης τῆς ἐκπεπομένης ἀκτινοβολίας ἰσοῦται πρὸς τὴν προσπίπτουσαν ἀκτινοβολίαν ἠλαττωμένην κατὰ τὴν ἐνέργειαν, ἣτις ἀπαιτεῖται διὰ νὰ ἀποσπάσῃ τὸ ἠλεκτρόνιον καὶ συνεπῶς θὰ εἶναι μικρότερα ταύτης καὶ ἐπομένως μήκους κύματος μεγαλύτερου, ἐξ οὗ καὶ τὸ φαινόμενον τοῦ φθορισμοῦ. Ὅπου ὁ φθορισμὸς εἶναι χαρακτηριστικὸς διὰ τὸ ἀκτινοβόλουμενον σῶμα δύναται οὗτος νὰ χρησιμεύσῃ ὡς μέσον πρὸς ἀνάλυσιν τοῦ σώματος. Διὰ συνήθεις ἐργασίας ἢ ἐξέτασις περιορίζεται εἰς τὸ χρῶμα τοῦ φθορισμοῦ οὗ ἦτοιν ὅμως εἰς μεγάλον ἀριθμὸν ὕλικῶν ἐξετάζεται τὸ φάσμα τοῦ ἐκπεπομένου φωτός. Ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἢ ἔντασις φθορισμοῦ εἶναι ἀνάλογος τῆς ἐνεργοῦ οὐσίας καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐμελετήθησαν ποσοτικαὶ μέθοδοι προσδιορισμοῦ τοῦ φθορισμοῦ.

Ἐχομεν λοιπὸν ποιοτικὰς καὶ ποσοτικὰς μεθόδους ἐξετάσεως τοῦ φθορισμοῦ ἑνὸς σώματος. Εἰς τὰς πρώτας ὑπάγονται :

- 1) ὁ ἀπ' εὐθείας φθορισμὸς.
- 2) ὁ κατόπιν σχετικῆς ἀντιδράσεως.
- 3) ὁ μικροσκοπικὸς φθορισμὸς.
- 4) ἡ τριχοειδῆς ἀνάλυσις.

Εἰς τὴν ποσοτικὴν ἐξέτασιν τοῦ φθορισμοῦ ἐνεργοῦμεν :

- 1) διὰ δοκιμῶν καὶ συγκρίσεων μὲ δειγμάτων γνωστῆς περιεκτικότητος.
- 2) φωτομετρικῶς.
- 3) διὰ τῆς τριχοειδοῦς ἀναλύσεως.
- 4) διὰ τῶν φθορίζοντων δεικτῶν.

Κατὰ τὴν πρώτην ἢ οὐσία ἐξετάζεται ὑπὸ τὸ φῶς ὡς πρὸς τὸ χρῶμα καὶ τὴν ἔντασιν ἕν συγκρίσει πρὸς γνήσια δειγμάτων. Ἡ ἐξέτασις γίνεται εἰς διάλυμα ὄξινον, ἀλκαλικὸν ἢ οὐδέτερον.

Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν κατεργαζόμεθα τὴν ὑποθετικὴν οὐσίαν μὲ διάφορα ἀντιδραστήρια πρὸς παραγωγὴν φθορίζουσῶν ἐνώσεων ἢ πρὸς ἐξαφάνισιν ὑπαρχουσῶν τοιούτων.

Ἡ μικροσκοπικὴ ἐξέτασις δι' ὑπεριώδους φωτός ἀποτελεῖ νέαν μεγάλου ἐνδιαφέροντος ἐφαρμογὴν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων εἰς τὴν ἀνίχνευσιν μικροδιαφορῶν, ὅπως ἀκριβῶς καὶ εἰς τὴν μικροσκοπικὴν ἐξέτασιν ἢ χρησιμοποίησις ἐξ ἄλλου φθορίζουσῶν χρωστικῶν οὐσιῶν τῶν κυττάρων καὶ ἰστῶν (ἀκριδίνη, φλαβίνη κ.λ.) ἀνοίγει νέον πεδῖον ἐρεύνης εἰς τὰς μικροσκοπικὰς ἐξετάσεις (δευτερογενῆς φθορισμὸς). Κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων εἰς τὸ μικροσκόπιον θὰ πρέπει νὰ ἔχωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ πηγὴ τοῦ φωτός δέον νὰ εἶναι ὅσον τὸ δυνατόν ἰσχυρά, ἐπίσης δὲ καὶ ὅτι ὅλα τὰ σχετικὰ ὄργανα διόδου τοῦ φωτός (ἠθμοί, κάτοπτρα, συγκεντρωτὰ κ.λ.) νὰ εἶναι ἀπὸ ὑλικόν, τὸ ὁποῖον δὲν ἀπορροφῇ τὰς ὑπεριώδεις ἐκτὸς τῆς καλυπτρίδος, ἣτις ἀντιθέτως πρέπει νὰ τὰς ἀπορροφῇ διὰ νὰ μὴ βλάπτωνται οἱ ὀφθαλμοὶ (ἀντὶ κεδρελαίου χρησιμοποιεῖται γλυκερίνη εἰς ἐξετάσεις ἐμβαπτίσεως). Τὰ αὐτὰ ἰσχύουν καὶ διὰ τὴν μικροφωτογραφίαν. Πολλάκις γίνονται καὶ ὀγκομετρήσεις ὑπὸ τὸ ὑπεριώδες φῶς εἰς τὸν

σκοτεινὸν θάλαμον διὰ νὰ εἶναι δυνατὴ ἢ εὐχερῆς ἀνάγνωσις ἐφαρμόζονται διάφορα συστήματα, ὅπως λ.χ. ὁ πλωτὴρ Grand, ὁ ὁποῖος περιέχει διάλυμα κινίνης εἰς ἀραιὸν θεικὸν δξύ.

Εἰς τὴν λεγομένην τριχοειδῆ ἀνάλυσιν χρησιμοποιοῦνται ταινίαι διηθητικοῦ χάρτου 2×30 ἐκ., τῶν ὁποίων τὸ ἕν ἄκρον βυθίζεται ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ κατὰ 5 χιλστμ. καὶ κρεμάται καθέτως ἐπὶ 24 ὥρας μὲχρις ὅτου ἐπιτευχθῇ κατάστασις ἰσορροπίας. Αἱ ταινίαι ἐξετάζονται εἰς τὰς ἀκτίννας κατόπιν ἕν συγκρίσει μὲ δειγμάτων γνωστῆς συστάσεως καὶ ποιότητος. Εἰς ποσοτικὰς ἐξετάσεις δέον νὰ λαμβάνηται ὑπ' ὄψιν ἢ θερμοκρασία, ὑγρασία, ρεύματα ἀέρος κ.λ. Ἐάν ἐκτὸς τοῦ χρώματος, τοῦ μήκους καὶ τῆς ἐκτάσεως τῶν διαφόρων ζωνῶν μετρηθῇ καὶ ἡ ἔντασις τῶν δὲν φωτομέτρου, τὰ ἀποτελέσματα δύνανται νὰ χρησιμεύσουν διὰ τὴν χάραξιν καμπύλων δι' ἐκάστην οὐσίαν ὅπου αἱ ἐντατικῶς φθορίζουσαι ζῶναι κατέχουν εἰδικὴν θέσιν. Εἶναι φανερόν ὅτι τὰ χρησιμοποιούμενα ὑγρά ὡς διαλυτικά δέον νὰ μὴ ἔχουν ἴδιον φθορισμόν.

Διὰ ποσοτικούς προσδιορισμούς χρησιμοποιοῦνται διάφορα εἶδη φωτομέτρων τῶν ὁποίων τὸ ὀπτικὸν πεδῖον χωρίζεται εἰς δύο. Εἰς τὸ ἕν μέρος φθάνει ὁ φθορισμὸς τοῦ ἐξεταζομένου ἀντικειμένου εἰς τὸ ἄλλο ἤμισυ ἐπιτυγχάνομεν διὰ συνδυασμοῦ διαφόρων χρωμάτων συνδυασμόν, ὁ ὁποῖος ὁμοιάζει πρὸς τὸν πρῶτον. Ἐνίοτε ἐξετάζεται τὸ φάσμα φθορισμοῦ. Τὸ μήκος κύματος καὶ ἡ ἔντασις τοῦ φθορισμοῦ διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων ἔχουν μελετηθῇ, ἐχαράχθησαν δὲ καὶ αἱ σχετικαὶ καμπύλαι.

Κατὰ τὴν φωτογράφησιν διακρίνονται δύο περιπτώσεις τὰ λεγόμενα luminographs, τὰ ὁποῖα εἶναι φωτογράφησις διὰ τοῦ φθορίζοντος φωτός τῆς οὐσίας καὶ φωτογράφησις δι' ὑπεριώδους φωτός. Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν μᾶς χρειάζονται δύο ἠθμοί, εἰς πρὸ τῆς ἀκτινοβολήσεως τῆς οὐσίας διὰ τὴν ἀπορρόφησιν τῶν λοιπῶν ἀκτίνων ἐκτὸς τῶν ὑπεριωδῶν καὶ εἰς πρὸ τῆς προσπτώσεως τοῦ φθορίζοντος φωτός ἐπὶ τῆς πλακῶς διὰ τὴν ἀπορρόφησιν τῶν ἀνακλωμένων ὑπεριωδῶν ἀκτίνων. Τὸ ὑπεριώδες φῶς εἰς τὴν φωτογράφησιν μικροβίων ἕν γένει παρέχει ὑπηρεσίας διότι καθιστᾷ δυνατὴν εἰς πολλὰς περιπτώσεις τὴν φωτογράφησιν μικροοργανισμῶν ζωντῶν ἄνευ τεχνητῆς χρώσεως. Κατὰ τὰ ἄλλα ἢ τεχνικὴ ὁμοιάζει πρὸς τὴν συνήθη μέθοδον φωτογραφίσεως μὲ σχετικὰς πάντοτε διαφορὰς ὡς πρὸς τὸ εἶδος τῶν πλακῶν, τὸν χρόνον ἐκθέσεως κ.λ.

Ἐνίοτε ἀπαιτεῖται νὰ μετρηθῇ ἡ ἔντασις ὑπεριώδους φωτός μιᾶς λυχνίας, τοῦτο δὲ εἶναι δυνατόν νὰ γίνῃ κατὰ διαφόρους τρόπους 1) χημικῶς, ἀπὸ τὰ ἀποτελέσματα δηλ. τῆς χημικῆς μεταβολῆς τῆν ὁποῖαν προκαλοῦν, 2) ἠλεκτρικῶς μὲ τὸ φωτοηλεκτρικὸν κύτταρον, 3) φωτογραφικῶς.

#### Τεχνικὴ τῶν μεθόδων ἐξετάσεως τοῦ φθορισμοῦ.

Κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν γενικῶς τῆς μεθόδου πρέπει νὰ ἐκλέξῃ τις καταλλήλως τὴν λυχνίαν, τὰ δοχεῖα ἐντὸς τῶν ὁποίων τίθενται αἱ οὐσίαι, τὴν κατὰ

στασιν αὐτῶν (ἐὰν δηλ. εἶναι στερεαί, ὑπὸ μορφῆν κόνεως, ἐν διαλύσει κ.λ.), ὡσαύτως τὰ διαλυτικά ὕγρα τὰ ὁποῖα δὲν πρέπει νὰ ἔχουν ἴδιον φθορισμὸν (τελειῶς καθαρὰ), τὴν θερμοκρασίαν ἐξετάσεως, τὴν συγκέντρωσιν. Ὡς πρὸς τὸ τελευταῖον ὁ P. Perrin ὅστις ἐξηρέυνησε τὸ θέμα, διετύπωσε τὴν σχέσιν  $\phi = \phi_0 e^{-kc}$  ὅπου  $\phi_0$  καὶ  $\phi$  εἶναι ἡ ἀρχικὴ καὶ ἡ παρατηρηθεῖσα ἔντασις φθορισμοῦ,  $c$  ἡ ἀντίστοιχος μεταβολὴ συγκεντρώσεως τῆς φθοριζούσης οὐσίας καὶ  $k$  σταθερὰ χαρακτηριστικὴ τῆς τελευταίας.

Ὡσαύτως δέον νὰ λαμβάνηται ὑπ' ὄψιν ἡ τυχὸν μεταβολὴ φθορισμοῦ, ἣτις παρατηρεῖται εἰς ὠρισμέναν οὐσίαν κατὰ τὴν ἐξέτασιν (fading) καὶ ἣτις ὑποτίθεται ὅτι ὀφείλεται εἰς ὀξειδῶσιν. Ἐπίσης ἡ ὑπαρξίς προσμίξεων ἐντὸς οὐσίας τινὸς δυνατὸν νὰ ἐπιδράσῃ μεγάλως ἐπὶ τῆς φύσεως καὶ τῆς ἐντάσεως τοῦ φθορισμοῦ καὶ τοῦτο ἀποτελεῖ ἕν ἀπὸ τὰ πλεονεκτῆματα ἀλλὰ καὶ μειονεκτῆματα τῆς μεθόδου φθορισμοῦ.

Ἐπίσης κατὰ τὴν ἐξέτασιν εἰς τὸν σκοτεινὸν θάλαμον πρέπει νὰ δίδεται καιρὸς ὥστε ὁ ὀφθαλμὸς τοῦ παρατηρητοῦ νὰ δυνηθῆ νὰ προσαρμοσθῆ εἰς τὸ σκοτεινὸν περιβάλλον.

Προκειμένου περὶ στερεῶν πρέπει νὰ ἐξετάζεται πρόσφατος τομῆ. Ἐὰν πρόκειται περὶ κόνεως ἐξετάζεται ἀπ' εὐθείας καὶ κατόπιν ἀνακινήσεως με ὕγρον μὴ φθορίζον.

Προκειμένου περὶ ὑγρῶν δέον νὰ ἐξετάζεται ὁ φθορισμὸς εἰς τὴν ἐπιφάνειαν καὶ τὴν μάζαν, ὁμοίως πρέπει νὰ ἀνακινήται τὸ ὕγρον κατὰ τὴν ἐξέτασιν με ἄλλο ὕγρον μὴ φθορίζον, διότι ἐνίοτε ἐπέρχεται ἀλλαγὴ. Τὸ χρῶμα φθορισμοῦ ἐξετάζεται μέσῳ ὑάλων διαφόρου χρώματος (καὶ οὕτω κατανοεῖται καλύτερον ἢ σύνθεσις τοῦ φθορισμοῦ), ὁμοίως ἐξετάζεται τὸ βάθος μέχρι τοῦ ὁποίου φθάνει ὁ φθορισμὸς, μέχρις ὅτου δι' ἀραιώσεως φθάσωμεν εἰς σημεῖον ὅπου ὀλόκληρον τὸ ὕγρον τοῦ σωλήνος φθορίζει καθ' ὅλον τὸ μήκος αὐτοῦ.

#### Μέτρησις τῆς ἐντάσεως λυχνίας ὑπεριωδῶν ἀκτίνων.

Ἡ μέτρησις τῆς ἐντάσεως πηγῆς ὑπεριωδῶν ἀκτίνων δύναται νὰ γίνῃ χημικῶς ἢ φυσικῶς.

Κατὰ τὴν πρώτην μέθοδον μετροῦμεν τὸ ἀποτέλεσμα χημικῶν ἀντιδράσεων προκαλουμένων διὰ τῆς ἐπιδράσεως τῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων· οὕτω λ.χ. ἐκθέτομεν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἀκτίνων διηθητικὸν χάρτην ὕγρανθέντα διὰ διαλύματος 20%  $K_4Fe(CN)_6$  καὶ συγκρίνομεν τὸν ἐπερχόμενον ἀποχρωματισμὸν με σειρὰν προτύπων χρωμάτων, ἄλλοτε μετροῦμεν συγκριτικῶς με πρότυπα τὸν ἀποχρωματισμὸν, ὁ ὁποῖος ἐπέρχεται εἰς διαλύματα κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου εἰς ἀκετόνην. Ἡ ἀποχρωματιζομένη διὰ τῆς ἀναγωγῆς χρωματικῆ δρᾶ ὡς δείκτης ὑδρογόνου εἰς τὴν σύνθετον ἀντίδρασιν, ἡ ὁποία ἐπιτελεῖται διὰ τῆς ἀκτινοβολίας.

Ἄλλη μέθοδος στηρίζεται ἐπὶ τῆς ἀποσυνθέσεως τετραχλωράνθρακος εἰς χλώριον καὶ ἐξαχλωραιθάνιον δι' ἐπιδράσεως ἀκτίνων ὁπότε διὰ τῆς ἐλευθερώσεως ἰωδίου ἐκ διαλύματος ἰωδιούχου καλίου, τὸ ὁποῖον ἔχει προστεθῆ, παράγεται χρῶσις, ἡ ὁποία συγ-

κρίνεται πρὸς σειρὰν προτύπων χρωμάτων παραγομένων διὰ διαλύσεως γνωστῶν ποσῶν ἰωδίου εἰς τετραχλωράνθρακα.

Εἰς τὰς φυσικὰς μεθόδους ὑπάγονται φασματοσκοπικαὶ τοιαῦται δι' ἐξετάσεως τοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως διαλύματος κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου λ.χ. πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἀκτινοβολίαν.

Ἐτέρη μέθοδος στηρίζεται εἰς τὴν χρῆσιν τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ κυττάρου ὅπου, ὡς γνωστὸν, χρησιμοποιεῖται ἡ ἰδιότης τὴν ὁποῖαν ἔχουν αἱ ἀκτίνες μικροῦ μήκους κύματος προσπίπτουσαι ἐπὶ πεφορτισμένης μεταλλικῆς πλακὸς νὰ μεταβάλλουν τὸ φορτίον διὰ τῆς ἐκπομπῆς ἠλεκτρονίων ἀναλόγως τῆς ἐντάσεως τῆς προσπιπτούσης ἀκτινοβολίας. Τέλος χρησιμοποιοῦνται φωτογραφικαὶ μέθοδοι καθ' ὅς μετρεῖται τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ἀκτινοβολίας ἐπὶ φθοριζούσης οὐσίας διὰ τῆς ἐπιδράσεως ταύτης ἀντιστοίχως ἐπὶ φωτογραφικῆς πλακὸς ἢ εἰς ἄλλας περιπτώσεις διὰ μετρήσεως τοῦ φθορισμοῦ.

#### Ποσοτικαὶ μετρήσεις δι' ὑπεριωδῶν ἀκτίνων.

Ὁ ἀπλούστερος τρόπος ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ἐντάσεως τοῦ φθορισμοῦ γίνεται διὰ τῆς τριχοειδοῦς λεγομένης μεθόδου κατὰ τὴν ὁποῖαν ἐξετάζονται αἱ διάφοροι ζῶναι τοῦ χάρτου ὡς πρὸς τὸ χρῶμα, τὴν ἔκτασιν καὶ τὴν ἔντασιν ἀκόμη τῆ βοηθεῖα φωτομέτρου πρὸς χάραξιν σχετικῶν καμπύλων.

Δευτέρα μέθοδος εἶναι ἡ φασματοσκοπικὴ κατὰ τὴν ὁποῖαν τῆ βοηθεῖα φακοῦ ἐκ χαλαζίου τὸ ὑπεριωδῆδες φῶς προσπίπτει ἐπὶ τοῦ σώματος τὸ ὁποῖον τοποθετεῖται ἔμπροσθεν τῆς σχισμῆς τοῦ φασματοσκοπίου καὶ ἐξετάζεται οὕτω τὸ φάσμα. Ἐὰν πρόκειται νὰ ληθῆ καὶ φωτογραφία τοῦ φάσματος, τότε θὰ πρέπει μεταξύ σχισμῆς καὶ σώματος νὰ τοποθετηθῆ ἠθμὸς διὰ τὴν ἀπορρόφησιν τῶν τυχῶν ἀνακλωμένων ὑπεριωδῶν ἀκτίνων διὰ τοῦ συστήματος τούτου. Τῆ βοηθεῖα φασματοφωτομέτρου οἱ Bayle καὶ Fabre ἐξήτασαν πολλὰς ὀργανικὰς οὐσίας καὶ συνέταξαν εἰδικὰς καμπύλας δι' ἐκάστην ἐξ αὐτῶν βάσει τοῦ μήκους κύματος καὶ τῆς ἐντάσεως φθορισμοῦ. Διὰ τῶν καμπύλων αὐτῶν ἐξακριβοῦται καὶ ἡ καθαρότης οὐσίας τινὸς δεδομένου ὅτι τὰ μέγιστα τῶν καμπύλων ἐπηρεάζονται πολὺ ἀπὸ τὴν παρουσίαν προσμίξεων.

Ἡ ἔντασις τοῦ φθορισμοῦ δύναται νὰ μετρηθῆ καὶ διὰ χρωματομέτρων. Τὸ μᾶλλον ἐν χρήσει σύστημα εἶναι τοῦ Guild κατὰ τὸ ὁποῖον τὸ ὑπεριωδῆδες φῶς διερχόμενον διὰ σκοτεινοῦ ἠθμοῦ καὶ κατόπιν τοιοῦτου ἐκ χαλαζίου πρὸς ἀπορρόφησιν τῶν θερμαντικῶν καὶ φωτεινῶν ἀκτίνων προσπίπτει ἐπὶ τοῦ ἀντικειμένου τοῦ ὁποῖου ὁ φθορισμὸς ἀνακλᾶται διὰ κατόπτρου καὶ εἰσέρχεται εἰς τὸν συγκριτὴν (comparateur) φωτίζον τὸ ἥμισυ τοῦ ὀπτικοῦ πεδίου, ἐνῶ τὸ ἕτερον ἥμισυ τοῦ ὀπτικοῦ πεδίου φωτίζεται διὰ φωτὸς προερχομένου διὰ καταλλήλου συνδυασμοῦ τῶν τριῶν χρωμάτων ἐρυθροῦ, κυανοῦ καὶ πρασίνου.

#### Ἐνίσχυσις καὶ ἀπόσβεσις φθορισμοῦ.

Παρατηρήθη πολλάκις ὅτι οὐσίαι τινὲς ἔχουν τὴν ἰδιότητα νὰ ἐνισχύουν ἢ νὰ ἐξασθενοῦν τὸν φθορι-

σμών άλλης τινός ουσίας. Τοῦτο παρατηρήθη ἰδίως μὲ τὸ οὐράνιον. Οὕτως οἱ Volmer καὶ Mathy ἐχρησιμοποίησαν δι' ἀνίχνευσιν ὀρισμένων ἰόντων τὴν ἰδιότητα τούτων νὰ ἀποσβεννύουν τὸν φθορισμὸν ἑνὸς προτύπου διαλύματος 6 γραμμ. δεξικοῦ οὐρανοῦ εἰς 200 κ. ἔ. 0,03 N θειικοῦ δεξέος. Ἀλκαλοειδῆ, ἀνιλίνη, ταννίνη, φαινόλη, κρεσόλη, καὶ ἰόντα S' CNS', J', NO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'', S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'', A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'', ἔχουν τὴν ἰδιότητα νὰ σβεννύουν τὸν φθορισμὸν (inhibitors). Ἡ ἰκανότης τῶν ἀλογόνων ἀπὸ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς βαίνει ἀναλόγως πρὸς τὸ ἀτομικὸν τῶν βάρους.

Ἀναφορικῶς μὲ τὴν ἐνίσχυσιν τοῦ φθορισμοῦ παρατηροῦμεν ὅτι τὰ ἅλατα τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ μαγγανίου ἐνισχύουν τὸν φθορισμὸν τοῦ θειοῦχου ψευδαργύρου. Πολλάκις ἐπίσης τὸ ὕδωρ δίδει κυανοῦν φθορισμὸν. Μικραὶ ποσότητες φλουορεσκεϊνης θερμαίνονται μετὰ βορικοῦ δεξέος δίδουν ζωηρῶς φθορίζουσαν οὐσίαν. Σπάνια γαῖαι διαλύονται εἰς βόρακα ἢ φωσφορικὸν μαργαρίτην ἀποκτοῦν σημαντικὸν φθορισμὸν.

#### Φθορισμὸς καὶ χημικὴ σύστασις.

Κατὰ τὸν R. Tomaschek αἱ ρίζαι —OH, —OCH<sub>3</sub>, —CH<sub>2</sub>, —NH<sub>2</sub> καὶ —CN ἐντείνουν τὸν φθορισμὸν καὶ μετατοπίζουν αὐτὸν πρὸς μακρότερα μήκη κύματος ἐνῶ αἱ C=C, >CO καὶ —COOH τὸν ἐξασθενοῦν. Ἡ συνήπαρξις >CO καὶ —OH ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀμοιβαίαν ἐξουδετέρωσιν. Ἡ παρουσία ἀλογόνων ἐξασθενεῖ τὴν ἔντασιν χωρὶς νὰ ἀλλοιώνῃ τὴν θέσιν τῶν κυρίων ταινιῶν τοῦ φάσματος καὶ ἡ παρουσία ἀκορέστων ριζῶν εἰς πλευρικὴν ἄλυσον τείνει νὰ ἐνισχύσῃ τὸν φθορισμὸν. Οἱ Henrich καὶ Braun εἶρον ὅτι ἡ παρουσία —OH πλησίον ἀζώτου ὡς καὶ ἡ ἀντικατάστασις τοῦ H ἠνωμένου πρὸς ἄτομον ἀνθρακος ἐνδρισκομένου εἰς μ- θέσιν ὑπὸ ἀρυλίου εἶναι οὐσιώδη στοιχεῖα διὰ τὴν ἀνάπτυξιν φθορισμοῦ. Ὁ Allen εἶρεν ὅτι ὅταν μία ρίζα μετακινήται ἀπὸ τὴν α εἰς β θέσιν, τὸ μήκος κύματος τῆς μεγαλύτερας ἐντάσεως μετατοπίζεται. Ἐπίσης τὰ π- παράγωγα φθορίζουν ἰσχυρῶς καὶ δύνανται νὰ χωρισθῶσιν ἀπὸ τὰ ο- καὶ μ- παράγωγα. Ἡ παρουσία τῆς ριζῆς τοῦ μεθυλοῦ εὐρέθη ὅτι ἐλαττώνει ἢ καὶ ἐξαφανίζει τὸν φθορισμὸν. Ὁ Moir νομίζει ὅτι ἐκ τῶν ὀργανικῶν σωματίων φθορίζουν μόνον τὰ περιέχοντα ἄρωματικὸν δακτύλιον. Σπουδαῖον ἐπίσης στοιχεῖον εἶναι ἡ φύσις καὶ διάταξις τῶν ὑποκαταστατῶν. Εἰς μονοκυκλικὰ ἄρωματικὰ συστήματα δέον εἰς τῶν ὑποκαταστατῶν νὰ εἶναι ἀξόχρωμος ὁμάς, ἐνῶ εἰς δακτυλιακὰ συστήματα ὡς καὶ τοιαῦτα μετὰ δύο δακτυλίων ἠνωμένων μετὰ τῶν διὰ δύο οἰωνδήποτε ὁμάδων ἢ τοιαύτη ὁμάς περιττεύει. Ὁμάδες εἰς ο- καὶ π- θέσιν αὐξάνουν τὸν φθορισμὸν, ἐνῶ εἰς τὴν μ θέσιν ἐλαττοῦν αὐτόν.

Ἀπὸ μὴ φθορίζοντα ὀργανικὰ δεξέα σχηματίζονται πολλάκις φθορίζοντα ἅλατα. Ὅταν ἤδη φθορίζῃ τὸ δεῦ, ἡ ἔντασις αὐξάνει διὰ τοῦ σχηματισμοῦ ἁλατος.

Ὁ Pincussen ἀναφέρει τὸ σημαῖνον γεγονός ὅτι τὸ μήκος κύματος τοῦ χρώματος φθορισμοῦ μιᾶς οὐσίας εἶς τινὰς περιπτώσεις αὐξάνει μὲ τὴν αὐξησιν

τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς τοῦ διαλύτου εἰς τὰς περιπτώσεις τῶν ὑδρογονανθράκων μὲ δύο βενζολικοὺς πυρήνας. Ὅσον μεγαλύτερον εἶναι τὸ μοριακὸν βάρος ἐπὶ τοσοῦτον εἶναι μεγαλύτερα ἢ μετατόπισις τοῦ φθορισμοῦ πρὸς τὸ ὄρατὸν φάσμα.

#### Φυσικαί, χημικαὶ καὶ φυσιολογικαὶ ἰδιότητες τῶν ὑπεριώδων ἀκτίνων.

Ὅσον μικροτέρου μήκους κύματος (μεγαλύτερας διαθλαστικότητος) εἶναι μία ἀκτίς, ἐπὶ τοσοῦτον ἀπορροφεῖται εὐκολώτερον ὑπὸ τῶν διαφόρων σωμάτων. Ἐλάχισται οὐσίαι ἔχουν τὴν ἰδιότητα νὰ ἀφίνουν ἐλευθέραν δίοδον εἰς τὰς ὑπεριώδεις ἀκτίνες, ὅπως ὁ χαλαζίας, ἢ ὕαλος Ὑνιοί (περιέχουσα δεξείδιον νικελίου.) Αἱ ὑπεριώδεις ἀκτίνες ἔχουν ἐπίσης τὴν ἰδιότητα νὰ προκαλοῦν ἰονισμὸν τῶν ἀερίων καὶ προκαλοῦν γενικῶς τὸ λεγόμενον φωτοηλεκτρικὸν φαινόμενον, διὰ τῆς ἐκπομπῆς ἰόντων. Τὸ φαινόμενον τοῦτο παρατηρεῖται ὄχι μόνον μὲ τὰ μέταλλα ἀλλ' ἀκόμη καὶ μὲ τὴν ζώσαν ὕλην, ὡς ἀπέδειξαν τὰ πειράματα τοῦ Pech εἰς καρόττα καὶ λαγούς ἢ τοῦ Saidmann εἰς ἀνθρώπους. Οὕτως ἐξηγεῖται ἡ ἐπίδρασις τῶν ὑπεριώδων ἀκτίνων εἰς τὴν κατάπαυσιν τῶν κινήσεων Brown τῶν λευκωματοειδῶν μορίων, καθὼς ἡ ἐξασθένησις ἢ καταστροφή τῆς δυνάμεως τῶν διαστασῶν in vitro.

Ἄλλαι ἰδιότητες τῶν ὑπεριώδων ἀκτίνων εἶναι ὁ φθορισμὸς, διάφορα φαινόμενα φωτολύσεως καὶ φωτοσυνθέσεως κ. ο. κ. Ὅταν πέριξ πηγῆς ὑπεριώδους φωτὸς κυκλοφορήσωμεν ὕγρον ἄερα πλούσιον εἰς CO<sub>2</sub>, τότε οὗτος καθαρίζεται διὰ τῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ CO<sub>2</sub> καὶ ἐλευθερώσεως O. Ἡδυνήθησαν μάλιστα ἀναχωροῦντες ἀπὸ CO<sub>2</sub> καὶ ὕδατμοῦς νὰ πραγματοποιήσονται ἐνῶσις ἐξ C, H καὶ O, τὸς πρώτους ὕδατάνθρακας, οἵτινες διὰ συμπυκνώσεως δίδουν σάκχαρα, ἄμυλον, κυτταρίνην, ἐπομένως ἄνευ χλωροφύλλης καὶ μακρὰν τῆς ζώσης ὕλης ἠδυνήθησαν νὰ ἀναπαραγάγουν in vitro ὅλας τὰς χλωροφυλλικὰς ἀντιδράσεις τῶν πρασίνων φυτῶν. Ἐν συνεχείᾳ τούτων ἠδυνήθησαν τῇ παρουσίᾳ ἀμμωνίας νὰ παρασκευάσουν τὸ φορμαμίδιον σχετιζόμενον πρὸς τὰ λευκάματα. Ἡ ἐπίδρασις τῶν ὑπεριώδων ἀκτίνων εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῶν φυτῶν ἐμελετήθη παρὰ διαφόρων καὶ ἰδίως τοῦ Popp, τοῦ Boyce Thompson Institut N.Y., ὅστις ἐκαλλιέργησε φυτὰ εἰς φῶς διαφόρου μήκους κύματος. Τὸ συμπέρασμά του εἶναι ὅτι αἱ ὑπεριώδεις ἀκτίνες δὲν εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ φυτοῦ κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς κυανοϊώδεις ἀκτίνες, αἵτινες εἶναι ἀναγκαῖαι. Οὕτω κατεδείχθη ἀβάσιμος ἡ γνώμη ἄλλων ἐρευνητῶν οἵτινες ἐθεώρουν τὰς ὑπεριώδεις ὡς ἐπιβλαβεῖς. Εἶναι γεγονός ὅτι φυτὰ φύομενα εἰς φῶς στερούμενον ὑπεριώδων γίνονται ὀλίγον ὕψηλότερα καὶ ἀνθίζουν προῖμότερα. Ὁ Green ἐξ ἄλλου ἀπέδειξεν ὅτι αἱ ἰώδεις καὶ ὑπεριώδεις ἀκτίνες εἶναι ἐπιβλαβεῖς εἰς τὰς διαστάσεις, ἀντιθέτως δὲ αἱ ἐρυθραί. Παρ' ἄλλων (Eltzinge) εὐρέθη ὅτι ἀκτινοβόλησις δι' ὑπεριώδων ἀκτίνων εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα μικρὰν αὐξησιν τῆς ἀνθοφορίας. Εἶναι γνωστὴ ἐπίσης ἡ δεξιδωτικὴ ἐνέργεια τῶν ὑπεριώδων ἀκτίνων. Ὁ Svedberg κατῶρθωσε δι' ἀκτι-

νοβολίας μετάλλων (μολύβδου, άργύρου) έντός ὕδατος νά παρχάγη κολλοειδή διαλύματα. Ἀποτέλεσμα τῶν φυσικῶν καί χημικῶν ιδιοτήτων εἶναι καί αἱ βιολογικαί ιδιότητες τῶν ακτίνων, ἡ ἐπίδρασις ἐπὶ τῶν μικροβίων κ.λ. Αἱ ὑπεριώδεις ακτίνες ἀπορροφούνται σχεδόν ὀλοκληρωτικῶς ἀπὸ τὸν πυρήνα καί τὸ κυτταρικὸν πρωτόπλασμα καί οὕτως ἐξηγεῖται ἡ ἔντονος ἐπίδρασις τῶν ἐπὶ τῶν μονοκυττάρων μικροοργανισμῶν.

Ὅπως εἰς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις ἔχομεν τοὺς καταλύτας θετικούς ἢ ἀρνητικούς, ἀνοργάνους (σίδηρος, ψευδάργυρος, μαγγάνιον, ἀσβέστιον, κάλιον, νάτριον κ.λ.), ἢ ὀργανικοὺς (διαστάσας, φυράματα), οἷτινες ἐπιταχύνουν ἢ ἐπιβραδύνουν μίαν ἀντίδρασιν, οὕτως ἔχομεν οὐσίας τῶν ὁποίων ἡ παρουσία προκαλεῖ μικράν ἢ μεγάλην εὐχισθησίαν τοῦ σώματος ἢ ὀργανισμοῦ εἰς τὸ φῶς. Αἱ οὐσίαι αὗται μεταξύ τῶν ὁποίων ὑπάγονται ἡ φλουορεσκεΐνη, ἑωσίνη, ἐρυθροσίνη κ.λ., χρωστικαὶ ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, ἔχουν τὴν ιδιότητα νά ἀπορροφῶν τὸ φῶς ὠρισμένου μήκους κύματος μετατρέπουσαι οὕτω τὴν ακτινοβολουμένην ἐνέργειαν εἰς βιοχημικὴν τοιαύτην. Ἡ ἐπίδρασις τῶν ἐπὶ τῶν ἀνοργάνων οὐσιῶν (εὐαισθητοποιήσις ζελατινοβρωμιούχου γαλακτώματος άργύρου δι' ἑωσίνης) ἦτο πρὸ μακροῦ γνωστὴ, ἐπεξετάθη δὲ καί ἐπὶ τῶν φυτῶν καί ζῴων, χάρις εἰς τὰ πειράματα τοῦ Hertel διὰ τὴν εὐαισθητοποίησιν βακτηρίων δι' ἑωσίνης, τοῦ Silvio Rebello διὰ τὴν αὐξήσιν τῶν βολβῶν ὑακίνθου εἰς περιβάλλον ἑωσίνης, κατὰ τὰ ὁποῖα ἀπεδείχθη ὅτι ἡ ἑωσίνη πρέπει νά ἔλθῃ εἰς στενὴν ἐπαφὴν μὲ τὸ πρωτόπλασμα τοῦ φυτοῦ διὰ νά ἐπιδράσῃ εἰς τὴν ἀνάπτυξίν του. Ἀνάλογα πειράματα ἐπὶ τῶν ζῴων καί τοῦ ἀνθρώπου ἐγένοντο ὑπὸ τοῦ Henri, Prime, Zausion καί ἄλλων. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὑπεριωδῶν ακτίνων ἐπὶ ξηρῶν ὀπωρῶν παρατηρήθησαν εὐνοικὰ μὲν ἀποτελέσματα εἰς τὰ κατὰ τὸ θέρος ἀναπτυσσόμενα εἶδη, ἀντιθέτως δὲ εἰς τὰ κατὰ τὸν χειμῶνα. Ἰδιαιτέρως εὐνοικὰ ἦσαν τὰ ἀποτελέσματα διὰ τὸν ἀραβόσιτον. Ἡ ἐπίδρασις διήρκει ἀπὸ 5—60 λεπτά.

Αἱ ὑπεριώδεις ακτίνες ἀπορροφούνται ἀπὸ τὰ ἐξώτατα στρώματα τῆς ἐπιδερμίδος, μικρὸν δὲ μόνον μέρος αὐτῶν φθάνει τὰ τριχοειδῆ ἀγγεῖα τοῦ δέρματος καὶ ἐξ αὐτῶν ἐπιδρᾷ εἰς τὸ αἷμα, ἡ ἐπίδρασις ὅμως αὕτη δὲν εἶναι καλῶς καθωρισμένη καθόσον αἱ γνώμαι συγκρούονται. Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως ἡ ἐπίδρασις εἰς τὸ πλάσμα προκαλεῖ αὐξήσιν τοῦ φωσφόρου καί ἀσβεστίου, ἡ μείωσις τῶν ὁποίων προκαλεῖ δυσάρεστα συμπτώματα. Εἰς τοὺς ὀφθαλμοὺς αἱ ὑπεριώδεις ἔχουν βλαπτικὴν ἐπίδρασιν ἀπορροφούμεναι ὑπ' αὐτοῦ. Ἡ κερατίνη ἐμποδίζει μόνον τοιαύτας ὠρισμένου μήκους κύματος, ἢ κρυσταλλινὴ ἐξ ἄλλου ἀπορροφεῖ τὰς περισσοτέρας, διὰ τὸν λόγον τοῦτον ἀπαραίτητος εἶναι ἡ χρησιμοποίησις ειδικῶν διοπτρῶν, ὅπως τὰ Fieusal No 12. Κατὰ τοὺς Bryan καί Malleman αἱ ὑπεριώδεις ακτίνες αὐξάνουν τὴν φυσικὴν ιδιότητα τοῦ δέρματος νά ἀμύνεται ἐναντίον τῶν ἐξωτερικῶν μικροβίων.

Ἄλλη σπουδαία ιδιότης τῶν ὑπεριωδῶν ακτίνων εἶναι ὁ ἐμπλουτισμὸς διαφόρων τροφῶν εἰς βιταμίνας

(ἀντιραχιτικὰς). Κατὰ τοὺς Much καί Romer αὗται ἐπιδροῦν ἐπὶ τῶν πολυπλόκων μορίων τῶν λιποειδῶν. Ὁ Hess καί ἄλλοι ἐμελέτησαν τὰς οὐσίας ἐκείνας, αἵτινες εἶναι ἐπιδεικτικαὶ ἐνεργοποιήσεως καί εἶβρον ὅτι περιέχουν λιποειδῆ καί ἰδιαίτερος στερίνας. Μετὰ σχετικοὺς πειραματισμοὺς ἀπεδείχθη μᾶλλον ὅτι πρόκειται οὐχὶ πλέον περὶ τῆς χοληστερίνης ἀλλὰ περὶ προσμίξεως αὐτῆς, ἥτις ὑφίσταται τὴν ἐνεργοποίησιν. Ἐκ τῶν κατωτέρων φυτῶν ἀπεμόνωσαν τὴν ἐργοστερίνην, φυσικὸν σῶμα ἀνάλογον τῆς χοληστερίνης τῆς ὁποίας ὅμως ἡ ἐνεργοποίησις φθάνει εἰς τὸ πεντακοσιαπλάσιον αὐτῆς (εἰς τὸ διάλυμα τῆς ἐργοστερίνης προσθέτουν καί ὕδροκινόνην διὰ τὴν καλυτέραν ἐνεργοποίησιν). Τὸ γάλα ἀποκτᾷ ὁμοίως ιδιότητας ἀντιραχιτικὰς μετὰ ακτινοβόλησιν δι' ὑπεριωδῶν ακτίνων. Ἐν περιπτώσει ὅμως ἐντατικῆς ἐπίδρασεως τούτων δύνανται νά καταστραφῶν αἱ ἐν αὐτῷ βιταμῖναι C καί A. Βλαπτικὴ εἶναι ἐπίσης ἡ ἐπίδρασις τῶν ὑπεριωδῶν ἐπὶ τῆς βιταμίνης G (B<sub>2</sub>), τῆς ὁποίας ἡ ἔλλειψις προκαλεῖ δερματικὰς παθήσεις. Ἀκτινοβοληθεῖσα ἐργοστερίνη ἢ βιταμίνη E κατέχει ἐξαιρετικὴν θεραπευτικὴν ιδιότητα δι' ὃ καί πρέπει νά χρησιμοποιεῖται ἐν μέτρῳ πρὸς πρόληψιν ὑπερβιταμίνωσεως.

Ἐπάρχουν διάφοροι ὑποθέσεις ὡς πρὸς τὸν τρόπον τῆς ἐνεργείας τῶν ὑπεριωδῶν ακτίνων ἀπ' εὐθείας ἐπὶ τοῦ ὀργανισμοῦ ἄλλοι ἀποδίδουν αὐτὴν εἰς ἠλεκτρικὰς μεταβολὰς ἐντὸς τῶν κυττάρων, ἄλλοι εἰς θερμικὰς αἰτίας, ἄλλοι τέλος παραδέχονται ὡς αἰτίαν τὴν ὀξειδοαναγωγικὴν δράσιν τῶν ὑπεριωδῶν. Ἐφόσον εἰς τὴν ἐπιδερμίδα, τὸ αἷμα καί λοιποὺς ἰστοὺς ἐν γένει ὑπάρχει χοληστερίνη εἰς ἱκανὴν ποσότητα καί ἐργοστερίνη εἰς τὸ αἷμα, οὐδόλως ἄπορον εἶναι πῶς κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ακτινοβολίας ἐπὶ τοῦ δέρματος παράγεται εἰς βάρος τῶν οὐσιῶν τούτων ἀντιραχιτικὴ βιταμίνη. Ὡς γνωστὸν σήμερον ἡ μέθοδος τῆς προσθήκης βιταμινῶν εἰς τὰς τροφὰς τῶν ἀνθρώπων καί τῶν ζῴων ἐφαρμόζεται εὐρύτατα ἀμέσως ἢ ἐμμέσως, ἀμέσως μὲν δι' ακτινοβολίας τροφῶν ἢ συστατικῶν αὐτῶν, ἐμμέσως δὲ διὰ χορηγήσεως τοιούτων τροφῶν εἰς τὰ ζῶα (ἀγελάδας, ὄρνιθας κ.λ.), τῶν ὁποίων τὰ προϊόντα θά εἶναι πλουσιώτερα εἰς βιταμίνας Ὁ ἐμπλουτισμὸς τῶν τροφῶν εἰς βιταμίνας δι' ακτινοβολίας καλύτερον εἶναι νά γίνεται ἐν ἀτμοσφαιρᾷ CO<sub>2</sub> πρὸς ἀποφυγὴν ἀλλοιώσεων αἱ ὁποῖαι συνήθως παρουσιάζονται (προσβάλλονται τὰ λευκώματα, τὰ φυράματα ἢ ἀλλοιοῦται ὀλίγον ἢ γευσις).

**Ἐπίδρασις τῶν ὑπεριωδῶν ακτίνων ἐπὶ τῶν φυσικῶν ἀσθενειῶν, ἐντόμων κ.λ. καί γενικαί ἐφαρμογαὶ αὐτῶν εἰς τὴν Γεωργίαν.**

Μὲ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ὑπεριωδῶν ακτίνων ἐπὶ τῶν διαφόρων ἀσθενειῶν ἡσχολήθησαν μέχρι τοῦδε πολλοί. Ἦδη ἀπὸ τοῦ 1912 ὁ Henri παρατήρησε τὴν ἀβιωτικὴν δύναμιν τῶν ακτίνων μικροῦ μήκους κύματος, ὁ Bonie παρατήρησε τὴν μεγαλυτέραν ἀντίστασιν τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν εἰς τὰς ακτίνας σπῆρια χρωματισμένα, οἱ Dufrenoy, Stevens καί ἄλλοι ἐμελέτησαν τόσον τὴν καταστρεπτικὴν ἐπίδρασιν τῶν

υπεριωδών ακτίνων επί των μηκύτων, όσον και την τονωτικήν τοιαύτην. Η δευτέρα αύτη επίδρασις εκτείνεται κυρίως μεταξύ 2535 και 2800 μήκους κύματος, ενώ ή μάλλον δραστική από άπόψεως άποστειρωτικής είναι αί γύρω 2400 Å μήκους κύματος ακτίνες. Οί Zohn Arthur και Newell παρετήρησαν την άποστειρωτικήν επίδρασιν των υπεριωδών επί των διηθητών ίών (virus) της τομάτας, όστις άδρανεί τελείως δι' άκτινοβολήσεως 15 δευτερολέπτων. Όταν ο ίος άπλωθη επί του φυτού, είναι εύκολον να καταστραφή με άκτινοβολήσιν την πρώτην ήμέραν, είναι όμως αδύνατον όταν εισχωρήση εις τό έσωτερικόν.

Εις τας πλείστας περιπτώσεις ή διάρκεια της άκτινοβολήσεως προς άποστείρωσιν είναι μεγαλύτερα των 4 λεπτών. Διά τό *Penicillium glaucum*, *Botrytis cinerea*, *Cladosporium lycopersici* ή διάρκεια της αναγκαίας άκτινοβολίας είναι 10 40 λεπτά. Η αντίστασις των μικροοργανισμών έξαρτάται πολύ έκ του σταδίου βλαστήσεως (τά μυκήλια φονεύονται εύκολότερον από τους σπόρους), του χρώματος κ.λ. Η επίσχεσις της ανάπτυξεως των μικροοργανισμών δύναται να διαρκέση αρκετάς ήμέρας. Η τονωτική επίδρασις των υπεριωδών επί μικροοργανισμών *Phytophthora Oenanthium* παρετηρήθη υπό του Dufrenoy, καθώς και υπό άλλων εις άλλους μύκητας· τό άποτέλεσμα της τονώσεως φαίνεται και μετά επίδρασιν 30 δευτερολέπτων, προτιμότερον όμως είναι να διαρκή αύτη περισσότερον. Γενικώς είναι προτιμότερα ή διακεκομμένη ήμερησία επίδρασις, της συνεχούς μοναδικής τοιαύτης. Ο Α. G. G. Graimoloff έξετέλεσε πειράματα άπολυμάνσεως επί τοματών και εύρεν ότι τά άποτελέσματα είναι λίαν ίκανοποιητικά όταν αί τομάται είναι τελείως πράσιναι. Έν τοιαύτη όμως περιπτώσει πρέπει ή επίδρασις να γίνεται εις θερμοκρασίαν 15° C και ούχι 4° C, διότι τότε σταματά ή ώρίμανσις των.

Όμοίως ο Scurti διεπίστωσε την επίδρασιν των υπεριωδών ακτίνων επί των έσπεριδοειδών.

Πειράματα άπολυμάνσεως έσπεριδοειδών και τοματών ένηργήσαμεν και ήμεις εις τό Έργαστήριον με εύνοϊκά άποτελέσματα, άνακοινωθέντα εις τό περυσινόν Διεθνές Συνέδριον Χημείας και Γεωργ. Βιομηχανιών της Χάγης.

Ίδιαιτέραν επίδρασιν παρουσιάζουν αί υπεριωδεις ακτίνες επί των ών και τελείων έντόμων του βρούχου, όστις προσβάλλει τά όσπρια εις τας άποθήκας.

Όμοίως ή επίδρασις των υπεριωδών ακτίνων επί των βακτηρίων του έδάφους είναι έπιβλαβής και έξαρτάται έκ του πάχους του στρώματος και της διαρκείας της άκτινοβολήσεως. Έξ άλλου παρετηρήθη ότι φως μικρού μήκους κύματος δρα εύνοϊκώς επί της άπορροφήσεως νιτρικών αλάτων υπό νεαρών φυτών.

Υπό των Owen και Mobley έμελετήθη ή επίδρασις της υπεριωδους άκτινοβολίας επί των φυραμάτων και εύρέθη ότι διά διάρκειαν ένός λεπτού είναι αύτη εύνοϊκή και ίδιως όταν ταύτα εύρίσκονται έντός του ύγρου της ζυμώσεως άνεξαρτήτως άποστείρωσεως τούτου ή μή. Επίδρασις 3 λεπτών άπεδείχθη άντιθέτως βλαπτική.

Διά την διάκρισιν των άσθενειδών και άλλωίσεων έν γένει προερχομένων έκ μικροβίων ή λυχνία του ύδραργύρου προσφέρει σπουδαιοτάτας ύπηρεσίας. Γενικώς διά τον διαφορισμόν των μικροβίων άπαιτείται όπως ή καλλιέργεια αυτών γίνεται εις θρεπτικά ύγρά, τά όποια δέν έχουν ίδιον φθορισμόν ή άλλως ή καλλιέργεια να γίνεται υπό τους αυτούς τελείως όρους. Ούτω σπόροι προσβεβλημένοι φθορίζουν διαφορετικά από τους ύγιείς, καπνός ύγιής διακρίνεται έκ του φθορισμού από εκείνον όστις φέρει βακτηριολογικάς προσβολάς ή και άλλας βλάβας ή άκαθαρσίας. Εις τά προϊόντα του κρέατος και των ίχθύων παρατηρείται φθορισμός ή άλλαγή φθορισμού όφειλομένη εις την ανάπτυξιν βακτηρίων. Προκειμένου περί βακτηρίων παρετηρήθη και τουτό ότι δηλ ή θανατηφόρος επίδρασις των υπεριωδών ακτίνων επί των βακτηρίων αυξάνει με την παρουσίαν ώρισμένων ούσιων συγκεκριμένως επί του *B. coli* εύρέθη ότι μακράι άκτινοβολία είναι άνίκανοι να τό θανατώσουν, ενώ διά της προσθήκης 1% φλουορεσκεϊνης ή έπσίνης έντός 4" δύναται να θανατώσουν 100.000 μικροβίων κατά 1 κ.έ. Έάν ή ουσία προστεθί εις μικροτέραν ποσότητα του 1 εις τά 10 έκατομ., δέν φέρει άποτέλεσμα, όμοίως και όταν προστεθί εις ποσά άνω του 1%, διότι τότε άπορροφεί τας ακτίνας και τας καθιστά άδρανεϊς. Πλήν της έ αργουής προς διάκρισιν φυτών και ίστών έν γένει προσβεβλημένων και μή, χρησιμοποιούνται αί υπεριωδεις ακτίνες και διά καθαρώς συστηματικώς έργασις ή άλλας τοιαύτας έλέγγου. Ούτω κατωρθώθη λ.χ. να γίνη διάκρισις διά των υπεριωδών ακτίνων εις είδη κριθής μη παρουσιάζοντα άνατομικήν τινά διαφοράν ούχ ήττον όμως από χημικής και βιολογικής άπόψεως διαφέροντα, κατωρθώθη δέ εις πολλάς περιπτώσεις να παρακολουθηθή και ή γενετική έξέλιξις ώρισμένης διαφοράς με τας υπεριωδεις, όπως κατά την διασταύρωσιν του *Lolium Multiflorum*, τό όποιον έχει φθορισμόν προς τό *Lolium Perenne*, τό όποιον δέν φθορίζει.

Σπόροι διαφόρων φυτών έχουν διάφορον φθορισμόν, επίσης σπόροι νωποί του αυτου φυτου παρουσιάζουν κηλίδας φθορισμού έν συγκρίσει προς παλαιούς τοιούτους ότινες έχουν μάλλον όμοιόμορφον φθορισμόν. Διά την μελέτην των σπόρων ο Linsbauer καθώρισε σύστημα έξετάσεως επί ύγρανθέντος διηθητικού χάρτου επί του όποιου έξετάζει τον φθορισμόν τον όποιον άφίνουν αί ρίζαι όταν σχηματισθούν (υποτίθεται ότι οί χυμοί της ρίζης προκαλούν ύδρόλυσιν της κυταρίνης του χάρτου κατά την όποιαν παράγονται ίχνη δεξτρίνης).

Εις την βοτανικήν γενικώς ο κύκλος έφαρμογής των υπεριωδών ακτίνων είναι εύρύτατος άνεξαρτήτως της διακρίσεως φυτών μεταξύ των, όπως λ.χ. των δηλητηριωδών άμανιτών από των μη τοιούτων των όποιων ο φθορισμός διαφέρει (των πρώτων είναι φαίός, ενώ των δευτέρων κίτρινος ή τεφρός) και φυτικών ούσιων έν γένει από τεχνικάς τοιαύτας, διάκρισις ήτις ούχι σπανίως παρουσιάζεται μετά σχετικήν έπεξεργασίαν δι' αλάλαως ή άλλως πως (όπως λ.χ. έξέτασις δεψικών ύλων και διάκρισις αυτών από

τεχνητάς τοιαύτας κ.λ.) χρήσις του υπεριώδους φωτός εις τὸ μικροσκόπιον καὶ ἡ χρήσις φθοριζουσῶν χρωστικῶν ὕλων εἰς τὰ ἀνατομικὰ παρασκευάσματα ἀνοίγει εὐρύτατον πεδῖον μελέτης καὶ ἐφαρμογῆς ὁμοῦ μὲ ἐκεῖνο τῆς μικροφωτογραφίας δι' υπεριώδων ἀκτίνων, τὰ ὁποῖα ἀσφαλῶς θὰ προαγάγουν τὴν ἐπιστήμην γενικῶς.

Ἀναφορικῶς μὲ τὰς ἐξετάσεις φυτικῶν οὐσῶν δέον νὰ μνημονευθῆ καὶ ἡ σημαντικὴ πειραματικὴ ἐργασία ἣτις ἔχει ἐπιτελεσθῆ εἰς τὴν χρήσιν υπεριώδων ἀκτίνων εἰς τὰ ἀλκαλοειδῆ καὶ φαρμακευτικὰς ἐν γένει οὐσίας. Ἡδη ἀπὸ τοῦ 1845 ἐσημειώθη ὁ φθορισμὸς τῆςθεικῆς κινίνης. Ὁ Milanesi μάλιστα παρετήρησε τὴν στενὴν σχέσιν μεταξύ τοῦ φθορισμοῦ τῶν ἀλάτων τῆς κινίνης καὶ τῆς τοξικότητος αὐτῶν ἐπὶ τῶν πρωτοζῶων, γεγονός, τὸ ὁποῖον ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν ἀπὸ τῆς ἀπόψεως ὅτι ὠρισμένοι φθορίζουσαι οὐσίαι καθ.στοῦν μᾶλλον εὐαίσθητα τὰ βακτήρια εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἀκτίνων. Γενικῶς εἰς τὴν ἐξέτασιν ἀναμίκτων ἀλκαλοειδῶν χρησιμοποιεῖται ἡ τριχοειδῆς μέθοδος. Ἡ κατάστασις ἢ ὁ χρόνος διατηρήσεως φέρει ἀλλοιώσεις εἰς τὸν φθορισμὸν καὶ δέον νὰ λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν. Εἰς τὰ αἰθέρια ἔλαια χρησιμοποιεῖται ἐνίοτε ὁ φθορισμὸς πρὸς ἐξέτασιν ποιότητος καὶ νωπότητος αὐτῶν (ἀνθοπορτοκαλόνηρο, μέντα κ.λ.).

Ἐπὶ τῶν μελισσῶν, εἴτε εἰς τὸ στάδιον νύμφης εἴτε τοῦ τελείου ἐντόμου, ἡ ἐπίδρασις τῶν υπεριώδων ὑπῆρξε μᾶλλον βλαπτικὴ, ὡς μόνον θετικὸν ἀποτέλεσμα ἔχουσα μικρὰν αὐξήσιν τῆς ὠοτοκίας τῶν βασιλισσῶν.

Ἀντιθέτως εἰς τὴν ὀρνιθοκομίαν ἡ χρησιμοποίησις τῆς λυχνίας τοῦ ὑδραργύρου τείνει νὰ λάβῃ εὐρεῖαν διάδοσιν. Ἐκεῖ τὰ ἀποτελέσματα τῶν υπεριώδων ἐξεδηλώθησαν πολλαχῶς ἐπωφελῆ. Πρῶτον ἐπὶ τῶν ὠν διὰ τὴν αὐξήσιν τοῦ βαθμοῦ ἐκκολάψεως, δεύτερον ἐπὶ τῶν μικρῶν ὀρνιθίων διὰ τὴν ἀποφυγὴν τῆς ραχίτιδος· ἐπὶ τῶν ὠοτόκων ὀρνιθίων διὰ τὴν παραγωγὴν ὠν πλουσιωτέρων εἰς βιταμίνας καὶ τέλος ἐπὶ τῶν τροφῶν τῶν ὀρνιθίων.

Εἰς τὴν σποροτροφίαν ὁμοίως ὁ φθορισμὸς εὐρίσκει ἐφαρμογὰς εἰς τὴν ἐξέτασιν ἀσθενειῶν τοῦ βόμβου καὶ εἰς τὴν διάκρισιν τῆς ζωϊκῆς μετάξεως ἀπὸ τὰ ἄλλα εἶδη.

Μία καθάρως γεωργικὴ ἐφαρμογὴ τῶν υπεριώδων ἀκτίνων εἶναι ἡ χρησιμοποίησις τῆς λυχνίας τοῦ ὑδραργύρου διὰ τὴν ἐξέτασιν τῶν καρπῶν κατὰ τὴν διατήρησιν ἢ ἐξαγωγὴν αὐτῶν καὶ ἰδίως τῶν ἐσπεριδοειδῶν. Ὡς γνωστὸν, ἡ ἐπιτυχία μιᾶς μεθόδου διατηρήσεως ἐξαρτᾶται πρωτίστως ἐκ τῆς ποιότητος τοῦ προϊόντος, τὸ ὁποῖον τίθεται πρὸς διατήρησιν. Καρπὸς λ.χ. μωλωπισμένος καὶ κακομεταχειρισμένος ἀπὸ τὴν ἀρχὴν εἶναι ἀδύνατον νὰ διατηρηθῆ καλῶς ἔστω καὶ ἂν ἀκόμη τεθῆ ὑπὸ τοὺς καλυτέρους ὁρους διατηρήσεως· τοῦτο ἰσχύει πρωτίστως διὰ τοὺς εὐπαθεῖς καρπούς, ὅπως εἶναι λ.χ. οἱ καρποὶ τῶν ἐσπεριδοειδῶν.

Εἶναι ἐν τούτοις πολὺ δύσκολον νὰ διακρίνωμεν διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ ἕαν εἰς καρπός, ἐν πορτοκάλιον λ.χ. εἶναι ἀπολύτως ὑγιὲς καὶ δὲν φέρει κανέν

ἴχνος κακομεταχειρίσεως. Ἡ ἐργασία αὕτη γίνεται πολὺ εὐκόλος μὲ τὴν βοήθειαν τῶν υπεριώδων ἀκτίνων ἢ παραμικρὰ ἀμυχή καὶ ἴχνη ἀκόμη μωλωπισμοῦ ἐμφανίζονται ὑπὸ μορφῆν ζωηρῶς κιτρίνων στιγματῶν ὀφειλομένων εἰς τὸν φθορισμὸν τῶν πτητικῶν ἔλαιων τοῦ φλοιοῦ. Μία ἐξ ἄλλου σοβαρώτερα ἀσθενῆς κατάστασις προερχομένη ἐκ τοῦ ἐσωτερικοῦ τοῦ καρποῦ καὶ ἀόρατος μὲ τὸν γυμνὸν ὀφθαλμὸν ἐμφανίζεται εἰς τὴν ἀντίστοιχον ἐπιφάνειαν ὡς κηλὶς ἰώδους χρώματος. Τὰ φαινόμενα ταῦτα παρετήρησε τὸ πρῶτον ὁ Haussman τοῦ σταθμοῦ τοῦ Τουρίνου καὶ κατόπιν ἐμελέτησεν ἐπισταμένως ὁ Bottini τοῦ ἰδίου σταθμοῦ, ὅστις προσδιώρισεν ἐπακριβῶς τὰ αἷτια καὶ τὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας ἐμφανίζεται ὁ φθορισμὸς τῶν ἐσπεριδοειδῶν εἰς ἕκαστον εἶδος χωριστά.

Ὡς. Ὁ φθορισμὸς τῶν ὠν ἐμελετήθη ἐν ἐκτάσει εἰς τὸ καθ' ἡμᾶς Ἐργαστήριον Γεωργικῆς Τεχνολογίας. Ἀφορμὴν εἰς τὴν μελέτην ταύτην ἔδωσε τὸ ζήτημα τὸ ὁποῖον ἐγεννήθη ἐκ τῆς εἰσαγωγῆς ὠν ἐκ τοῦ ἐξωτερικοῦ (Τουρκίας, Αἰγύπτου), τὰ ὁποῖα συμφῶνως τῷ νόμῳ φέρουν σφραγίδα, τὴν ὁποίαν μερικοὶ εἰσαγωγεῖς κατόπιν ἀπαλείφουν διὰ νὰ παρουσιάσουν ταῦτα ὡς ἐντόπια. Ἡ κατάχρησις αὕτη ἐγένετο ἀντικείμενον μακρᾶς ἀλληλογραφίας μεταξύ Ἐπιτελείου Γεωργίας, Γενικοῦ Χημείου καὶ Ἐπιτελείου Οἰκονομικῶν, ἡ δὲ συζήτησις περιστρέφεται πάντοτε εἰς τὸ ζήτημα ἐξευρέσεως σφραγίσεως διὰ μελάνης ἀνεξιτήλου. Ὄταν ἔλαβον γνῶσιν τοῦ ζητήματος (κατὰ τὸ 1933) ἐσκέφθην ἀμέσως νὰ δοκιμάσω ἐξέτασιν ὑπὸ τὰς υπεριώδεις καὶ τῷ ὄντι ἔφθασα ἀμέσως εἰς ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα, τὸ ὁποῖον καὶ ἀνεκοινῶσα δι' ἐγγράφου μου ἀπὸ τότε εἰς τὸ Ἐπιτελεῖον Γεωργίας καὶ Οἰκονομικῶν. Ἡ ἐπιτυχία αὕτη μὲ ὥθησε νὰ συνεχίσω περαιτέρω τὰς ἐρεῦνας μου ἐπὶ τοῦ φθορισμοῦ τοῦ ἐξωτερικοῦ καὶ ἐσωτερικοῦ τῶν ὠν, ὡς καὶ κατόπιν διατηρήσεως αὐτῶν μὲ διαφόρους τρόπους. Αἱ ἐρευναι αὗται κατέληξαν εἰς πλείστα συμπεράσματα, τὰ ὁποῖα ἀνεκοινώθησαν εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν. Ἀτυχῶς πολλὰ ἀπὸ τὰ στοιχεῖα τὰ ὁποῖα ἐμελετήσαμεν παρουσιάζονται ἐκ τῶν ὑστέρων μελετηθέντα καὶ ὑπὸ ἄλλων (Biestle, Van Oyen κ.λ.).

Ἐπειδὴ ἡ ἀνακοίνωσις αὕτη δὲν ἐδημοσιεύθη ἀκόμη, σημειῶμεν ἐνταῦθα τὰ κάτωθι σημεῖα. Ὁ φθορισμὸς τῶν νωπῶν ὠν εἶναι ροδόχρους ἰώδης εἰς τὰ λευκὰ καὶ ἐρυθρὸς εἰς τὰ σκοτεινόχροα ὡὰ τῆς γενεᾶς Rhode Island. Ἐφ' ὅσον παρέρχεται ὁ χρόνος ὁ φθορισμὸς γίνεται κυανοῦς-λευκὸς μέχρις ὅτου τελικῶς ἐκλείπει τελείως. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν αἰματοπορφυρίνην, ἡ ὁποία περιβάλλει ἐξωτερικῶς τὸ κέλυφος τοῦ ὠοῦ καὶ ἡ ὁποία προϊόντος τοῦ χρόνου καταστρέφεται εἰς τὸν ἀέρα καὶ τὸ φῶς.

Ὁ φθορισμὸς τοῦ λευκώματος ἀνύπαρκτος εἰς τὴν ἀρχὴν ἐμφανίζεται κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον κατὰ τὴν παλαιώσιν, συνήθως ἕνα μῆνα μετὰ τὴν γέννησιν τοῦ ὠοῦ καὶ ἐξακολουθεῖ αὐξανόμενος. Ὁ φθορισμὸς ὠν διατηρηθέντων εἰς ψυγεῖον ἐμφανίζεται ἐπὶ περὶ σσότερον χρόνον ἢ ὁ τῶν νωπῶν, ἀντιθέτως κατὰ τοὺς διαφόρους τρόπους διατηρήσεως μεταβάλλεται

ἀναλόγως τοῦ χρησιμοποιηθέντος μέσου καὶ τοῦ τρόπου τῆς διατηρήσεως. Ἡ ἀπάλειψις τῆς σφραγίδος φαίνεται διὰ κηλίδος κυανῆς ἢ ἐρυθρᾶς εἰς τὸ σημεῖον τῆς ἀπαλείψεως,

Ἐναφορικῶς μὲ τὸν τρόπον τῆς διατηρήσεως εὐρομεν ὅτι ἐπάλειψις μὲ ὑδρῶλον 20% ἔδιδε καλὰ ἀποτελέσματα εἰς τὸν ἀέρα. Τὰ καλύτερα ὅμως ἀποτελέσματα ἔδωσαν ἢ διατήρησις ἐντὸς δοχείου μὲ ὑδρῶλον 10%, κατὰ δεύτερον λόγον γαλάκτωμα ἀσβέστου. Αἱ ἄλλαι μέθοδοι ἔδωσαν πολὺ κατώτερα ἀποτελέσματα. Ὅσον ἀφορᾷ τὴν διάκρισιν τῆς νωπότητος τῶν ὠδῶν, συνεκρίναμεν ὅλας τὰς μέχρι τοῦδε γνωστὰς μεθόδους, ὅπως εἶναι ὁ ἀεροθάλαμος, τὸ εἰδικὸν βᾶρος, τὸ Ph, ἢ ἀναλογία ὑγροῦ καὶ στερεοῦ λευκώματος, ὁ δείκτης τοῦ κρόκου κ.λ. Ἐπίσης ἐδοκιμάσαμεν νέους τρόπους ὅπως λ. χ. ἡ διαφορά δυναμικοῦ λευκώματος καὶ κρόκου, ἢ θερμότης τοῦ ἔσωτερικοῦ τοῦ ὠοῦ, ὁ δείκτης διαθλάσεως κρόκου καὶ λευκώματος καὶ τέλος κατελήξαμεν ὡς εὐκολώτερον εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς διαφορᾶς μεταξὺ τῶν δύο, ἥτις ἐλαττοῦται ὅσον τὸ ὠδὸν παλαιοῦται.

**Ἐλαια.** Διὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῶν ὑπεριωδῶν εἰς τὰ ἔλαια δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι ἐλέγχθη γενικῶς καὶ διὰ τὸν φθορισμὸν, ὅτι δηλαδὴ εἶναι μέθοδος ἢ ὁποία μᾶς δίδει πολλὰ στοιχεῖα, πρέπει ὅμως νὰ ἐφαρμόζηται ἐν συνδυασμῶ καὶ πρὸς ἄλλας δοκιμὰς. Ὁ φθορισμὸς τοῦ ἐλαιολάδου διαφόρων περιφερειῶν ἔχει ἐξετασθῆ ἀπὸ πολλοὺς ἐρευνητὰς τῶν ὁποίων ἄλλοι κατέγραψαν τοὺς χρωματισμοὺς τοὺς ὁποίους τοῦτο παρουσιάζει ὑπὸ τὸ φῶς τῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων καὶ ἄλλοι ἐξήτασαν τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως. Συνοψίζοντες τὰ πορίσματα τῶν διαφόρων ἐρευνητῶν βλέπομεν ὅτι τὸ φυσικὸν ἔλαιον τῆς ἐλαίας ἐμφανίζεται ὑπὸ τὰς ἀκτίνας κιτρινωπὸν, πρασινοκίτρινον, ἐρυθρὸν, πορτοκαλόχρουν, ροδόχρουν, ἰώδες. Ὁξείδωσις τοῦ ἐλαίου εἴτε λόγῳ παρατεταμένης ἐκθέσεως εἰς τὸν ἀέρα εἴτε διὰ θερμάνσεως μεταβάλλει τὸν φθορισμὸν πρὸς τὸ κυανοπράσινον ἢ πρὸς τὸ ἰώδες. Ἰσως εἰς τοῦτο νὰ ὀφείλεται ἢ διαφορὰ φθορισμοῦ τοῦ φυσικοῦ καὶ τοῦ ραφιναρισμένου ἐλαίου. Ὁ ἰώδης φθορισμὸς παρατηρεῖται ἰδιαιτέρως εἰς τὰ ἔλαια τὰ ἀνακαθαρισθέντα ὑπὸ πίεσιν.

Πυρηνέλαια ραφιναρισμένα φαίνονται ὑπὸ τὰς ἀκτίνας μὲ οὐρανοκῶλον χρῶμα.

Τὰ ἔλαια δευτέρας πίεσεως ἔχουν σκοτεινότερον φθορισμὸν ἀπὸ τὰ πρώτης. Ἐκ τῶν σπορελαίων τὸ βαμβακέλαιον καὶ ἀραχιδέλαιον ἔχουν κυανοῦν φθορισμὸν, ἐνῶ τὸ ἔλαιον σόγιας φαίνεται κυανοῖωδες.

Μέχρι πρό τινας ἐπιστεῦετο ὅτι μόνον τὰ ραφιναρισμένα ἔλαια παρουσιάζουν τὸν κυανοῦν φθορισμὸν ἢ ἐκ τῶν φυσικῶν τοιούτων ὅσα τυχὸν διετηρήθησαν ὑπὸ κακοῦς ὁρους. Ἐν τούτοις οἱ Frezzoli καὶ Nobili ἐξετάζοντες εἰς μελέτην τῶν τὰς σταθερᾶς 558 δειγμάτων ἐκ διαφόρων περιοχῶν τῆς Ἰταλίας, ἀπέδειξαν ὅτι ὁ κυανοῦς φθορισμὸς συναντᾶται ἐνίοτε καὶ εἰς φυσικὰ ἔλαια μὴ παρουσιάζοντα οὐδὲν σύμπτωμα ἀλλοιώσεως λόγῳ κακῆς διατηρήσεως ἢ ἄλλης αἰτίας.

Ἐναφορικῶς μὲ τὸ σημεῖον τοῦτο πρέπει νὰ σημειώσω ὅτι ὁ κυανοῦς φθορισμὸς παρουσιάζεται

οὐχὶ σπανίως καὶ εἰς τὰ ἑλληνικὰ ἔλαια καὶ ὄχι μόνον εἰς τὰ κακῶς διατηρηθέντα ἀλλὰ καὶ εἰς ἔλαια νωπότερα πρώτης πίεσεως καὶ ἠγγυημένης ποιότητος. Τὰ ἀποτελέσματα σειρᾶς ἐξετάσεων ἐπὶ τῶν ἑλληνικῶν ἐλαίων θέλομεν δημοσιεύσει προσεχῶς. Γενικῶς τὰ φυσικὰ ἐλαιόλαδα τῆς χώρας μας ἔχουν πολυποικίλους φθορισμοὺς ἀπὸ τοῦ κιτρίνου, πορτοκαλόχρου, κιτρινοπρασίνου, ἐρυθροῦ κοραλλοχρόου, κυανίζοντος, κιτρίνου μέχρι τοῦ καφεχρόου. Εἰς τὸ ἐργαστήριον μελετῶμεν ἤδη διὰ τῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων καὶ μίαν νέαν ἀντίδρασιν ἥτις θὰ μᾶς ἐπιτρέψῃ νὰ διακρίνωμεν τὰ ἀγνά φυσικὰ ἔλαια ἀπὸ τὰ θερμισμένα λεγόμενα ἔλαια τῆς δευτέρας ποιότητος τῶν ὁπίων ἢ διάκρισις παρουσιάζεται μέχρι σήμερον λίαν δύσκολος, ἂν μὴ ἀδύνατος.

Ὅμοι μὲ τὰ ἐλαιόλαδα ἐξητάσαμεν καὶ ἄρκετὰ δείγματα σπορελαίων ἰδίως σησαμέλαιον, βαμβακέλαιον, ἰχθυέλαιον, λίπος κοκκοῦ, λίπος γάλακτος ἀγελάδος καὶ προβάτου, ἔλαιον σόγιας, καλαμβοκέλαιον κ.λ. Τινὰ ἐκ τῶν ἐλαίων τούτων, ὅπως λ. χ. τὸ καλαμβοκέλαιον καὶ τὸ ἔλαιον σόγιας, παρατηρήσαμεν ὅτι ἀλλάζουν τὸν φθορισμὸν τῶν κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἀκτινοβολίας. Οὕτω τὸ μὲν ἔλαιον σόγιας, τὸ ὁποῖον φαίνεται κίτρινον πρὸς κυανοῦν, μεταβάλλεται περισσότερον πρὸς τὸ κίτρινον, ἐνῶ τὸ καλαμβοκέλαιον ἀπὸ κυανοῦν γίνεται κυανοῦν γαλακτώδες.

Ὁ Guillot ὅστις ἐξήτασε τὰ φάσματα φθορισμοῦ τῶν διαφόρων ἐλαίων, κατῶρθωσε νὰ ἀποδείξῃ ὅτι φυσικὰ καὶ ραφιναρισμένα ἔλαια περιέχουν ἀμφοτέρωθεν ἔνωσιν τινα ἥτις παρέχει κυανοῦν φθορισμὸν, ἀλλὰ ἡ παρουσία χρωστικῶν (χλωροφύλλης, ξανθοφύλλης, καροτινίου) αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἐρυθρὸν καὶ κίτρινον φθορισμὸν κατορθώνει εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις νὰ καλύψῃ τὸ κυανοῦν χρῶμα.

Ὁ van Raalte ὑποθέτει ὅτι τὰ φαινόμενα τοῦ φθορισμοῦ σχετίζονται μὲ τὴν παρουσίαν βιταμινῶν, γεγονός πρὸς τὸ ὁποῖον συνηγορεῖ καὶ ἡ νεωτέρα ἄποψις περὶ καροτινίων ὡς προβιταμίνης Α. Ὁ κίτρινος φθορισμὸς κατὰ τὸν Glanz ὀφείλεται εἰς τὸ καροτίνιον, τὸ ὁποῖον καταστρέφεται κατὰ τὸ ραφινάρισμα. Τὸ φάσμα τοῦ φθορισμοῦ τοῦ φυσικοῦ ἐλαιολάδου δίδει μίαν ἐρυθρὰν γραμμὴν εἰς 6690 Α, ἢ ὁποία ἐξαφανίζεται εἰς τὰ ραφιναρισμένα καὶ ἥτις ἐπανέρχεται διὰ προσθήκης χλωροφύλλης ἢ καροτινίου εἰς ραφιναρισμένα ἔλαια. Ὁ αὐτὸς παρατηρεῖ ὅτι δὲν ὑπάρχει οὐδεμία σχέσις μεταξὺ φθορισμοῦ, ἀριθμοῦ ἰωδίου, ἀριθμοῦ σαπωνοποίησεως, δείκτου διαθλάσεως, δείκτου Maumené. Μόνον αὐξήσις τῆς ὀξύτητος προκαλεῖ ἐξασθένησιν ἢ ἄλλην μεταβολὴν τοῦ φθορισμοῦ. Οὗτος ἔκαμε μετρήσεις συστηματικὰς τοῦ φθορισμοῦ τῶν ἐλαίων ἐξετάσας τὰ φάσματα φθορισμοῦ καὶ ἀπορροφήσεως τῆς βοηθείας τοῦ φασματοφωτομέτρου, εἰς τὸ ὁποῖον συγκρίνεται τὸ φάσμα φθορισμοῦ καὶ φάσμα ἀπορροφήσεως τμηματικῶς εἰς τὰ διάφορα μῆκη κύματος πρὸς τὰ ἀντίστοιχα τμήματα φάσματος πηγῆς φωτὸς τῆς ὁποίας ἢ φωτιστικῆς ἐνέργεια ἔχει μελετηθῆ ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ ἠλιακὸν φῶς. Πρὸς χάραξιν τῆς καμπύλης τῆς φασματικῆς διανομῆς τῆς ἐντάσεως τοῦ φθορισμοῦ ἐνός ἐλαίου πρέπει νὰ γνωρίζωμεν ἐπίσης τὴν καμπύλην



δρατότητος τοῦ ἀνθρωπίνου ὀφθαλμοῦ δι' ἀκτίνιας τῆς ἰδίας ἐντάσεως ἀλλὰ μήκους κύματος διαφόρου καὶ νὰ πολλαπλασιάσωμεν τότε τὸ ἀποτέλεσμα τῆς φωτομετρήσεως ἐπὶ τὸν σχετικὸν συντελεστὴν δι' ἕκαστον μήκος κύματος. Ἐκ τῆς χαράξεως τῶν καμπύλων προκύπτει μεγίστη διαφορά μεταξύ ραφιναρισμένων ἐλαίων καὶ μὴ εἰς τὴν διανομὴν τῆς φωτεινῆς ἐντάσεως εἰς τὸ φάσμα φθορισμοῦ· τὸ μέγιστον τῶν ραφιναρισμένων ὑπερβαίνει εἰς τὸ διπλάσιον τὸ μέγιστον τῶν φυσικῶν ἐλαίων· διὰ προσθήκης ὅμως χλωροφύλλης ἢ κάρωτινίου τὰ μέγιστα καθὼς καὶ αἱ καμπύλαι πλησιάζουν. Τὰ μέγιστα ταῦτα παρατηροῦνται μεταξύ 550—575 μήκους κύματος.

Ὁ Croner ἐξήτασε τοὺς φθορισμοὺς τῶν διαφόρων ἐλαίων πρὸ καὶ μετὰ θέρμανσιν καὶ κατέληξεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ὁ κυανοῦς φθορισμὸς εἰς τὴν ἐπιφάνειαν ἐνὸς ἐλαίου δεικνύει ὅτι τὸ ἔλαιον ἐθερμάνθη εἰς τοὺς 150° καὶ ἄνω ἢ ὅτι ἔχει προστεθῆ εἰς αὐτὸ ὀρυκτέλαιον. Ἀναφορικῶς μὲ τὰ σπορέλαια παρατηροῦμεν ὅτι γενικῶς ἔλαια ἐξαχθέντα διὰ πίεσεως παρουσιάζουν κίτρινον ἢ πράσινον φθορισμὸν, ἐνῶ τὰ δι' ἐκχυλίσεως τοιαῦτα ἰώδη.

Ὁ T. Pavinini ἐπεξεργάσθη μέθοδον ἀνιχνεύσεως σησαμελαίου εὐαισθησίας μέχρις 1 %. Τὸ ἔλαιον διαλύεται εἰς ἴσον ὄγκον αἰθέρος 10 κ.έ. δὲ τοῦ μίγματος προστίθενται εἰς 2 κ.έ. ἀντιδραστηρίου τοῦ ὁποῖου παρασκευάζεται ἐξ 80 γραμ. θεικοῦ ὀξέος, 10 γραμ. ἀλκοόλης 95 % καὶ 10 γραμ. ὕδατος ἀπεσταγμένου. Τὸ στρώμα τοῦ ὀξέος δεικνύει ἔντονον πράσινον φθορισμὸν. Ἡ μέθοδος δοκιμασθεῖσα δὲν ἐπέτυχεν ἀπολύτως. Ἡ μέθοδος αὕτη θὰ ἔξη σημασίαν ἐὰν ἐπιτυχάνη δεδομένου ὅτι ἡ μέχρι σήμερον μέθοδος διὰ τὴν ἀνίχνευσιν σησαμελαίου εἰς ἐλαιόλαδον (μέθοδος Maudouin) εἶναι ἐπισημῆς, ἀφοῦ ὑπάρχουν καὶ ἀγνά ἐλαιόλαδα τὰ ὁποῖα δίδουν θετικὴν ἀντίδρασιν.

Ὁ Giusa Walter προσεπάθησε νὰ ἀπομακρύνῃ τὰς οὐσίας ἐκεῖνας αἱ ὁποῖαι προσδίδουν τὸν μὴ κυανοῦν φθορισμὸν καὶ ἐπέτυχε τοῦτο διὰ τῆς χρήσεως οὐσίας ἀποχρωστικῆς, ἣν ὀνομάζει Carborafina (πρόκειται ἀσφαλῶς περὶ εἶδος ἀποχρωστικοῦ φυτικοῦ ἀνθρακός). Οὕτως ἐξετάζει τὸ ἔλαιον πρὸ καὶ μετὰ τὴν κατεργασίαν μὲ Carborafina καὶ τὰ μὲν κανονικὰ ἔλαια πίεσεως τὰ ἔχοντα διάφορον φθορισμὸν χάνουν σχεδὸν τὸ χρῶμα τῶν καὶ τὸν φθορισμὸν τῶν, ἐνῶ τὰ ραφιναρισμένα ἐξακολουθοῦν πρὸ καὶ μετὰ νὰ δίδουν κυανοῦν φθορισμὸν. Μίγματα τῶν δύο μετὰ τὴν κατεργασίαν παρέχουν φθορισμὸν κυανοῦν ἐντάσεως ἀναλόγου πρὸς τὴν ποσότητα τοῦ περιεχομένου ραφιναρισμένου ἐλαίου.

Τὰ ἔλαια πίεσεως τὰ κακῶς διατηρηθέντα καὶ μὲ ἠλλοιωμένας σταθερὰς ὁμοιάζουν πρὸς τὰ ραφιναρισμένα. Οὗτος παραδέχεται ὅτι ὁ κυανοῦς φθορισμὸς ὁ ὁποῖος παράγεται κατὰ τὴν παλαιώσειν ὀφείλεται εἰς ἔνωσιν ἥτις σχηματίζεται εἰς βάρους τῶν ἀσαπνοποιητῶν οὐσιῶν, τῶν στερινῶν.

Τέλος οἱ Fachini καὶ Martinenchi ἐνήργησαν ἔρευναν ἐπὶ τοῦ φθορισμοῦ τῶν ἐλαίων ἐν σχέσει μὲ τὸν τρόπον τῆς παρασκευῆς (πρώτης, δευτέρας, τρίτης πίεσεως κ.λ.) καὶ καταλήγουν εἰς τὸ συμπέρασμα

ὅτι ὁ φθορισμὸς τῶν ἐλαίων διὰ πίεσεως ἐπηρεάζεται ἀπὸ παράγοντας ἀγνώστους ἀκόμη, μεταξύ τῶν ὁποίων δὲν διστάζουν νὰ κατατάξουν καὶ τὸν βαθμὸν τῆς ἐντάσεως τῶν ἠλιακῶν ἀκτίνων κατὰ τὸ τελευταῖον πρὸ τῆς συλλογῆς τῶν ἐλαίων χρονικὸν διάστημα.

Τὰ ἔλαια τῆς ἐλαίας παρουσιάζουν τρεῖς ταινίας ἀπορροφήσεως τῆς χλωροφύλλης ἀντιστοιχούσας εἰς 6650, 6050 καὶ 5350 Å. Ἐλαιον τὸ ὁποῖον ὑπεβλήθη εἰς κατεργασίαν μὲ θερμὸν ὕδωρ δίδει εἰς τὸ φασματοσκόπιον ταινίαν 5350 Å ἢ ταινία 6650 Å μετακινεῖται εἰς 6520 Å, τοῦτο δὲ εἶναι χαρακτηριστικόν. Ἐπίσης εἰς τὰς ὑπεριώδεις τὸ ἔλαιον δίδει ταινίαν 2760 Å. Ἡ φασματοσκοπικὴ ἐξέτασις τῶν ἀγνῶν ἐλαίων παρουσιάζει ταινίαν ἰώδη χαρακτηριστικὴν εἰς 6590 Å.

**Βούτυρον, γάλα, τυρὸς κ.λ.** Ὑπὸ τὰς ὑπεριώδεις τὸ βούτυρον φαίνεται κιτρινωπὸν καὶ ἡ μαργαρίνη κυανῆ. Εἰς διάλυμα πετρελαϊκοῦ αἰθέρος πρὸς μίξεις μέχρι 15 % δύναται εὐκόλως νὰ ἀνιχνευθῆ ἰδίως ὅταν ἔχωμεν πρότυπον διαλύματος καθαροῦ βουτύρου· ὅταν ὅμως εἰς τὴν μαργαρίνην προστεθῆ ἀσαπνοποίητος οὐσία μουρουνελαίου ὁ φθορισμὸς τῆς ὁμοιάζει πρὸς τὸν τοῦ βουτύρου. Μερικοὶ ἰσχυρίζονται ὅτι ἡ διαφορά φθορισμοῦ μεταξύ τῶν δύο ὀφείλεται εἰς τὴν περιεκτικότητα εἰς βιταμίνην Α ἢ κάρωτινιον. Γενικῶς εἰς τὸν φθορισμὸν τοῦ βουτύρου μαργαρίνης ἐπιδρᾷ ὁ χρόνος παραμονῆς, τὸ τάγγισμα καὶ ἡ προκατεργασία. Οὕτως εὐρέθη ὅτι εἰς διάφορα λίπη μεταβάλλεται ὁ φθορισμὸς διὰ κατεργασίας μὲ ἀλκάλια, γῆν διατόμων ἢ ἀτμόν· λαρδί λ. χ. τὸ ὁποῖον ἀρχικῶς δὲν ἐδείκνυεν ὀρισμένον φθορισμὸν, παρουσίασε λευκόν, πράσινον ἢ κυανοῦν χρῶμα τὸ ὁποῖον ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ ὅτι ἀφαιρεῖται ἡ καταστρέφεται κατὰ τὴν κατεργασίαν συστατικόν τι τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει τὴν ἐκδήλωσιν τοῦ φθορισμοῦ.

Ἐπὶ τοῦ φθορισμοῦ τοῦ γάλακτος ἠσχολήθησαν μέχρι τοῦδε πλείστοι μὲ ἀποτελέσματα κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ἀσαφῆ.

Οὕτως οἱ Both Popp καὶ I. Volmar ἰσχυρίζονται ὅτι ὁ φθορισμὸς τοῦ γάλακτος εἶναι ἀνάλογος τῆς περιεκτικότητος εἰς λίπος, γεγονόςς τὸ ὁποῖον ἀπεδείχθη βραδύτερον ὡς οὐχὶ ἀληθές ὑπὸ τῶν Schutzler καὶ Kieferle καὶ ἄλλων. Οἱ O. Gernogross καὶ M. Schultzes εὔρον ὅτι τὸ γάλα τῆς ἀγελάδος, τοῦ προβάτου, τῆς αἰγός, εἰς μικρότερον βαθμὸν τῆς γυναικός, τῆς κυνός, τῆς λεαίνης, τῆς βορβάδος καὶ τῆς ὄνου δεικνύουν κίτρινον φθορισμὸν. Ὁ ἐλαφρῶς κίτρινος φθορισμὸς τοῦ γάλακτος τῆς φορβάδος καὶ τῆς ὄνου γίνεται κυανοῦς ἐντὸς βραχείου χρόνου, μετὰ ἀνακίνησιν ὅμως γίνεται πάλιν κίτρινος διὰ νὰ ἐπανέλθῃ ἐκ νέου εἰς τὸν κυανοῦν. Κατὰ τοὺς Baker καὶ Taubes τὸ αἴτιον τῆς ἀναγεννήσεως τοῦ κιτρίνου φθορισμοῦ εἶναι τὸ ὀξυγόνον καὶ ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀλλαγῆς φαίνεται ἀνάλογος πρὸς τὴν ἀντίδρασιν τῆς ρεδουκτάσης, ὀφείλεται δὲ εἰς βακτήρια, διότι θερμανθὲν γάλα δὲν παρουσιάζει τοιαύτην ἀλλοίωσιν. Οἱ Spolverini, Tallo καὶ Albanese ἰσχυρίσθησαν ὅτι ἠδυνήθησαν βάσει τῆς ἀπ' εὐθείας ἐξετάσεως τοῦ φθορισμοῦ τῶν διαφόρων εἰ-

δων γάλακτος να διαφορίσουν ταυτα, πλην τα αποτελέσματά των ημφιοβητήθησαν βραδύτερον υπό του I. A. Radley.

Ός προς την αιτίαν του φθορισμού του γάλακτος υπό τινων απεδόθη εις την ούροβιλίνην, πράγμα τὸ ὁποῖον δὲν φαίνεται ἀληθές. Ἐφ' ὅσον ἀποκλείεται ὡς αἰτία φθορισμοῦ ἡ ούροβιλίνη, κρεατίνη, κρεατινίνη, ξανθίνη καὶ ὑποξανθίνη, ὡς μὴ παρουσιάζουσαι κίτρινον φθορισμὸν καὶ ἡ λακτόζη δεικνύουσα κυανοῦν, ἡ μεγαλυτέρα πιθανότης πίπτει ἐπὶ τῆς κίτρινοπρασίνης χρωστικῆς οὐσίας τοῦ γάλακτος ὡς φορέως τοῦ φθορισμοῦ, ἡ ἀποψις δὲ αὕτη συμφωνεῖ καὶ πρὸς τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἡλιακοῦ φωτὸς ἀφοῦ ἡ ἐξασθένησις τοῦ κίτρινου χρώματος συνοδεύεται καὶ ὑπὸ ἀλλαγῆς τοῦ χρώματος φθορισμοῦ πρὸς τὸ κυανοῦν. Κατὰ τοῦς Bleyer καὶ Kalimann ὑπάρχουν δύο χρωστικά ἐἰς τὸ γάλα, μία ὕδατοδιαλυτὴ καὶ ἄλλη λιποδιαλυτή. Ἡ ὕδατοδιαλυτὴ μᾶλλον εὐαίσθητος εἰς τὸ φῶς φαίνεται ἡ κυρία αἰτία τοῦ φθορισμοῦ. Οἱ ἀνωτέρω κατώρθωσαν νὰ ἀπομονώσουν χρωστικὴν διὰ συμπυκνώσεως καὶ κατόπιν ἐπανειλημμένης ἐκχυλίσεως μὲ οἶνόνπνευμα, ἡ ὁποία παρουσιάζει τὰ φαινόμενα φθορισμοῦ τοῦ γάλακτος, ὁμοίως ὁ I. Cvitil ἀπεμόνωσε χρωστικὴν διὰ ψύξεως, ἐνῶ ὁ Stern ἀπεμόνωσε οὐσίαν, τὴν λακτοφλαβίνην, τέλος ὁ Radley ἀπεμόνωσε χρωστικὴν μὲ φθορισμὸν πρασινοκίτρινον καὶ εἶπεν ὅτι προσθήκη ὀξειδωτικῶν οὐσιῶν ἐπισκοτίζει καὶ τέλος καταστρέφει τὸν φθορισμὸν. Ἀναγκαστικὰ οὐσίαι μετατρέπουν τὸν φθορισμὸν εἰς κυανοῦν μετὰ χρόνον 1—24 ὥρων. Κατὰ τὸν Schutlzler ἡ παρουσία μετάλλων εἰς τὸ πηγμα ἀλλάσει τὸν φθορισμὸν σίδηρος λ. χ. ὑποβοηθεῖ κυανωπὸν φθορισμὸν. Ἡ φυσικὴ κρέμα διακρίνεται ἀπὸ τὴν τεχνητὴν ἐκ τοῦ φθορισμοῦ, ὅστις εἰς τὴν πρώτην εἶναι κίτρινος, εἰς τὴν δευτέραν λευκὸς μὲ ἀπόχρωσιν πρὸς τὸ κυανοῦν. Κατὰ τὸν Volmar μόνον κρέμα νωποῦ γάλακτος φθορίζει, ὁ δὲ φθορισμὸς οὗτος ἐλαττοῦται μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου.

Κατὰ τὰ ἡμέτερα πειράματα, δημοσιευθέντα εἰς τὰ πρακτικά τοῦ διεθνοῦς συνεδρίου Χημείας καὶ Γεωργ. Βιομηχανιῶν τῆς Χάγης τοῦ 1937, δύναται νὰ γίνῃ διάκρισις μεταξὺ γάλακτος προβάτου καὶ ἀγελάδος βάσει τοῦ φθορισμοῦ τοῦ γάλακτος, τῆς καζεΐνης ἢ τοῦ λίπους δι' εἰδικῶν ἀντιδράσεων. Ἡ ἀπλουστέρα τῶν ἀντιδράσεων τούτων συνίσταται εἰς ἀπλήν ἀνάμειξιν τοῦ γάλακτος μὲ ἴσας ποσότητας διαλύματος ἄλατος ἢ ἀμμωνίας καὶ ἐξέτασιν τοῦ μίγματος εἰς τὰς ὑπεριώδεις ἀκτίνας.

Εἰς τοὺς τυροὺς ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ὑπεριώδων ἀκτίνων χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἐξέτασιν ψευδοῦς ὠριμάνσεως (Camembert), ὁπότε τοῦτο δίδει πολὺ ἀσθενῆ φθορισμὸν ἢ καὶ καθόλου.

Ἐπίσης οἱ ζῶντες μύκητες ἔχουν λαμπρὸν ἐλαφρὸν πράσινον φθορισμὸν, ἐνῶ οἱ νεκροὶ δὲν δίδουν καὶ συνεπῶς ἡ μέθοδος κρίνεται κατάλληλος εἰς τὴν ἐξέτασιν τῶν τυρῶν Roquefort, Gorgonzola κ.λ. Εἰς τὰς γεωργικὰς βιομηχανίας ἡ ἐφαρμογὴ μεθόδων εἶναι ἐπίσης εὐρεῖα.

**Ἄλευρα.** Ὑγιᾶς ἄλευρον σίτου καὶ σικάλεως φθορίζει κυανῶς, ἐνῶ παλαιὸν τοιοῦτον ἢ κατεργασμένον

μὲ ὀξεᾶ μεταβάλλεται πρὸς τὸ κίτρινον. Ὅμοίως τὰ ἄλευρα κριθῆς, γεωμήλων, πιζελίων, φασολίων σόγιας κ.λ. ἔχουν ἴδιον φθορισμὸν. Συνήθως ἐκχυλίζουν τὸ ἄλευρον μὲ ἀλκοόλην 70 % ἀποχύνουν ἐπὶ διηθητικὸν χάρτου καὶ ἐξετάζουν μετὰ ξήρανσιν. Ὁ φθορισμὸς πρὸ καὶ μετὰ προσθήκην φελλιγγείου ὑγροῦ εἶναι διάφορος εἰς τὰ ἄλευρα σίτου καὶ σικάλεως. Ὁ Capelli ἐμελέτησε τὸν τρόπον τῆς ἀνιχνεύσεως δηλητηριωδῶν σπόρων, ὀξειδίου ψευδαργύρου κ.λ. εἰς τὰ ἄλευρα βάσει τοῦ φθορισμοῦ. Τέλος, ὅπως ἐμνημονεύσαμεν καὶ προηγουμένως, διαφοραὶ κριθῆς αἱ ὁποῖαι ἦτο ἀδύνατον νὰ γίνον ἀντιληπτὰ κατ' ἄλλον τρόπον ἀνεκαλύφθησαν διὰ τοῦ φθορισμοῦ.

Σπόροι σίτου νωποὶ χαρακτηρίζονται διὰ πρασίνων κηλίδων φθορισμοῦ, ἐνῶ οἱ παλαιοὶ εἶναι μᾶλλον ὁμοιόμορφοι.

**Ζημωθέντα ὑγρά.** Ὁξος ἐκ ζυμώσεως ἢ ὄξος ἐκ κατασκευῆς διαφέρουν ὡς πρὸς τὸν φθορισμὸν. Ὅμοίως οἶνος ἐκ νωπῶν σταφυλῶν καὶ ἐκ σταφιδῶν, οἶνοι ἐκ φρούτων κ.λ. διακρίνονται κυρίως διὰ τῆς τριχοειδοῦς μεθόδου. Γενικῶς συνιστᾶται ἡ κατεργασία τοῦ οἴνου πρῶτον μὲ ζωϊκὸν ἄνθρακα (0,25 γραμ. ἄνθρακος διὰ 12 κ. ἐ. οἴνου) πρὸς ἀφαίρεσιν τῆς χρωστικῆς πρὸ τῆς ἐξετάσεως. Ἐπίσης συνιστᾶται νὰ ἀνακινήται ὁ οἶνος μὲ αἰθέρα ἢ χλωροφόρμιον καὶ νὰ γίνεαι ἐξέτασις τοῦ αἰθερικοῦ ἐκχυλίσματος ἀπὸ τοῦς λευκοῦς οἴνους ἀφαιρεῖται πρῶτον ἡ ἀλκοόλη διὰ θερμάνσεως εἰς ἀτμόλουτρον, διότι οὕτω χωρίζει καλύτερον ὁ αἰθὴρ τοῦ οἴνου. Δὲν ἔχει ἀκόμη ἐξακριβωθῆ ἡ αἰτία τοῦ φθορισμοῦ τοῦ οἴνου ξηρῶν σταφυλῶν, κατ' ἄλλους (Khouiri) ἀποδίδεται εἰς συνθέτους ὕδα τάνθρακα καὶ ρητίνας, ἄλλοι ὁμως ὅπως οἱ Genevois καὶ Espil κατώρθωσαν νὰ ἀπομονώσουν φθορίζουσαν φλαβίνην.

Ἐνίοτε οἶνοι νωπῶν σταφυλῶν δίδουν ἀντιδρασιν ξηροσταφιδιτῶν καὶ τοῦτο ἀποδίδεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι εἰς τὰ θερμὰ κλίματα κατὰ τὸν τρυγητὸν πολλὰ ρᾶγες εἶναι ἤδη ξηραί.

Ἐπίσης εἰς τὴν ζυθοποιίαν οἱ Baestle καὶ Wener ἐχρησιμοποίησαν εὐρέως τὰς ὑπεριώδεις ἀκτίνας διὰ τὴν ἀνιχνεύσιν ἀντισηπτικῶν ἐπίσης κατὰ τὰ διάφορα στάδια τῆς κατεργασίας τῶν πρώτων ὕλων κ.λ.

**Σάκχαρα, γλυκερίνη, μαρμελάδες κ.λ.** Εἰς τὰ προϊόντα τῶν ἐργοστασίων σακχάρους ἢ φθορίζουσα οὐσία φαίνεται νὰ ὀφείλεται μᾶλλον εἰς προϊόντα καρραμελλοποιήσεως τοῦ σακχάρου ἢ καταστροφῆν τοῦ ἱμβαρτοσακχάρου. Ὁ Badlay εἶπεν μέθοδον ἀνιχνεύσεως σακχαρόζης εἰς τὸ γάλα. Εἰς 15 κ. ἐ. γάλακτος προστίθενται 0,1 γραμ. ρεσορκίνης καὶ 1 κ. ἐ. πυκνοῦ HCL καὶ τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐντὸς ζέοντος ὕδατος· παρουσιάζει σακχαρόζης σχηματίζεται ἐρυθρὸς χρωματισμὸς ἐνῶ γνήσιον γάλα δίδει ὑπόφαιον χρώμα· ὅταν ἡ ποσότης εἶναι μικρὰ καὶ ἡ ἀντιδρασις ἀμφίβηλος, τότε ἐξέτασις εἰς τὰς ὑπεριώδεις ἐμφανίζει τὸ ἄνω στρώμα τοῦ λίπους μὲ πολὺ ὠχρὸν ἰώδη φθορισμὸν ὁμοῖον πρὸς τὸν τῶν ὀρυκτελαίων, ἐνῶ τὸ φυσικὸν γάλα ἔχει τὸν σύνηθη κίτρινον φθορισμὸν.

Εἰς τὰς μαρμελάδας χρησιμοποιεῖται δι' ἀνιχνεύσιν μήλων, ἐκ τοῦ μηλικοῦ ὀξέος, σακχαρόζης ἢ μελάσσης κ.λ.

Ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ὑπεριωδῶν εἰς τὸ μέλι γίνεται διὰ τῆς τριχοειδοῦς μεθόδου πρὸς διάκρισιν τοῦ φυσικοῦ ἀπὸ τοῦ τεχνητοῦ μέλιτος. Εἰς τὸ μέλι ἡ ἔντασις τοῦ φθορισμοῦ φαίνεται ὅτι ἔχει σχέσιν μὲ τὸ ἰξῶδες.

**Μέσα διατηρήσεως.** Βορικὸν δξύ, σαλικυλικόν, βενζοϊκόν κ.λ. ἔχουν διαφόρους φθορισμοὺς καὶ δοκιμάζονται διάφοροι τρόποι ἀνιχνεύσεως των (εἰς τὴν τέφραν τοῦ γάλακτος λ.χ. διὰ προσθήκης φλουροσκεΐνης καθὼς καὶ εἰς ἄλλα τρόφιμα). Μία μέθοδος ἀνιχνεύσεως τοῦ  $SO_2$  ἐφαρμοσθεῖσα ὑπὸ τῶν Grant καὶ Booth βασιζέται ἐπὶ τοῦ φθορισμοῦ τῆς κινίνης. Μικρὸν μέρος τῆς οὐσίας βράζεται μὲ 10 κ. ἐ. ὕδατος καὶ ὀλίγον HCL εἰς σωλῆνα μέχρις ἀποστάξεως 3 κ. ἐ. εἰς ἕτερον σωλῆνα περιέχοντα 5 κ. ἐ. ὕδατος 1 κ. ἐ.  $H_2O_2$  (40 ὄγκων) καὶ 0,5 κ. ἐ. κεκορεσμένου διαλύματος κινίνης εἰς ὕδωρ. Τυχὸν ἐνυπάρχον  $SO_2$  δξειδοῦται εἰς  $H_2SO_4$  τὸ ὅποιον προκαλεῖ φθορισμὸν τῆς κινίνης. Ἀπαιτεῖται ἐκ παραλλήλου τυφλὸν πείραμα ὅπως καὶ ἐξέτασις τοῦ  $H_2O_2$  διὰ τυχὸν φθορισμὸν. Ὁμοίως εἰς τὸν ἔλεγχον τῆς μουστάρδας καὶ ἄλλων εὐφραντικῶν χρησιμοποιοῦν τὰς ὑπεριώδεις.

Μεγάλῃ πειραματικῇ ἐργασίᾳ ἔχει γίνει ἀναφορικῶς μὲ τὴν χρῆσιν τῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων εἰς φαρμακευτικὰς οὐσίας καὶ ἀλκαλοειδῆ. Ἡδη ἀπὸ τοῦ 1845 ἐσημειώθη ὁ φθορισμὸς τῆς θειϊκῆς κινίνης, ὁ Milanese μάλιστα παρετήρησεν στενὸν παραλληλισμὸν μεταξὺ τοῦ φθορισμοῦ τῶν ἀλάτων τῆς κινίνης καὶ τῆς τοξικότητος αὐτῆς ἐπὶ τῶν πρωτοζῶων, γεγονόςς τὸ ὅποιον ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν καὶ ἀπὸ τῆς ἀπόψεως ὅτι ὠρισμένοι φθορίζουσαι οὐσίαι καθιστοῦν μᾶλλον εὐαίσθητα τὰ βακτήρια εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἀκτίνων. Γενικῶς εἰς τὴν ἐξέτασιν τῶν ἀναμίκτων ἀλκαλοειδῶν χρησιμοποιεῖται ἡ τριχοειδῆς ἐξέτασις.

Πρέπει νὰ σημειωθῇ ἐξ ἄλλου ὅτι καὶ ἡ κατάστασις καὶ ὁ χρόνος διατηρήσεως φέρει ἀλλοιώσεις εἰς τὸν φθορισμὸν. Ἡ εἰσαγωγή τῶν ριζῶν  $CH_3OCH_3$  αὐξάνει τὸν φθορισμὸν, ὁ ἔντονος ἐρυθρὸς φθορισμὸς τῆς χλωροφύλλης χρησιμεύει ἐνίοτε πρὸς ἀνίχνευσιν φαρμάκου προερχομένου ἐκ φύλλων ὅπως ἐπίσης διὰ τὸν διαφορισμὸν τῆς χλωροφύλλης διὰ φαρμακευτικοῦ

σκοποῦς ἀπὸ τὰ εὐθηνὰ εἶδη τῆς χλωροφύλλης τὰ χρησιμοποιοῦμενα διὰ τὴν σαπωνοποιάν

Εἰς τὰ αἰθέρια ἔλαια ὁ φθορισμὸς ἔχει διαφόρους ἐφαρμογὰς· οὕτω κατορθοῦται λ.χ. ἡ ἐκτίμησις τῆς νωπότητος καὶ τῆς ποιότητος τοῦ πορτοκαλονέρου κ.ο.κ.

Ἡ χρησιμοποίησις τῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων εἰς τὴν μελέτην τῆς διεισδύσεως ὠρισμένων συνδετικῶν ὑλῶν γίνεται δι' ἐμποτίσεως μὲ φθορίζουσας οὐσίας καὶ ἐξετάσεως τῆς θραυσθείσης ἐπιφανείας. Ὁμοίως πολλὰ ἐργαστάσια ὑάλου χρησιμοποιοῦν τὰς ὑπεριώδεις ἀκτίνας διὰ τὴν ἀναγνώρισιν τῶν προϊόντων τῶν ἐργουστάσιων των ἀπὸ ἀπομιμήσεις, δεδομένου ὅτι παρετηρήθη ὅτι ὀπτικά εἶδη ὑάλων τοῦ αὐτοῦ τύπου ἀλλὰ διαφόρων ἐργουστάσιων ἔχουν πάντοτε σχετικὴν διαφορὰν εἰς τὸν φθορισμὸν ὀφειλομένην πιθανῶς εἰς ἴχνη σπανίων γαιῶν.

**Ἐγκληματολογία κ.λ.** Εἶναι γνωστὴ ἤδη εἰς ὄλους ἡ χρῆσις τῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων εἰς τὴν σφαίραν τῆς ἐγκληματολογίας.

Κηλίδες αἵματος, δακτυλικά ἀποτυπώματα καὶ παντὸς ἄλλου εἴδους καταδολιεύσεις, ἐξαλειφθέντα σήματα ἀσθενειῶν ἢ ἄλλων αἰτίων ἐπὶ τοῦ σώματος ἀκόμη δὲ καὶ ἡ χρῆσις ὠρισμένων φαρμάκων (κινίνης, ἀσπιρίνης, δηλητηρίων διαφόρων) ἀφίνουν ἴχνη τοιαῦτα ὥστε νὰ εἶναι δυνατὴ ἡ ἐξακρίβωσις θετικῶν στοιχείων ὀδηγούντων τὴν ἀνάκρισιν εἰς τὴν ἀνακάλυψιν τῆς ἀληθείας καὶ τὸ σπουδαῖον εἰς τὴν περιπτῶσιν αὐτὴν χωρὶς οὐδεμίαν ἀλλοίωσιν ἢ βλάβην τῶν ἐξεταζομένων ἀντικειμένων.

**Ὀρυκτὰ, πολυτίμοι λίθοι κ.λ.** Εἰς τὴν ἐξέτασιν τῶν ὀρυκτῶν καὶ τῶν πολυτίμων λίθων εἶδρον ἐπίσης ἐφαρμογὴν αἱ ὑπεριώδεις. Οὕτω διακρίνονται σάπφειροι φυσικοὶ ἀπὸ τεχνητῶν, μαργαρίται καλλιεργημένοι καὶ τεχνητοὶ τοιοῦτοι διακρίνονται ἐκ τοῦ φθορισμοῦ. Τὰ μάρμαρα διακρίνονται ἀναλόγως τῆς ἐσωτερικῆς ὕφης καὶ ἡλικίας, ἐξ οὗ καὶ ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ὑπεριωδῶν εἰς ἀρχαιολογικοὺς σκοποὺς, ἐξέτασιν ἀπολιθωμάτων, πινάκων ζωγραφικῆς, γραμματοσῆμων, εἰδῶν κεραμικῆς κ.λ. Εἰς τὴν ζωγραφικὴν καὶ τὰ χρώματα ἐφαρμόζονται αἱ ὑπεριώδεις εἰς τὴν ἐξέτασιν τῶν ρητινῶν, διαλυτικῶν μέσων, ξηραντικῶν ὑλῶν, ἐλαίου, χρωστικῶν κ.λ.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

### ΞΕΝΟΣ ΤΥΠΟΣ

**Προσδιορισμὸς τοῦ ἀργύρου διὰ τῆς ὑδραργυρομετρίας.** Ὑπὸ *J. V. Dubskey* καὶ *F. Titilek*.—*Journal de Pharmacie* 8, (1936).

Τὸ διφαινυλοκαρβαζίδιον καὶ ἡ διφαινυλοκαρβαζόνη εἶναι δεῖκται, οἱ ὅποιοι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῶσιν ἐπιτυχῶς ἐν τῇ ὑδραργυρομετρίᾳ, καθότι ἐν ἀσθενεῖ ὀξίνῳ μέσῳ (0,2 καν. διάλ.  $HNO_3$ ), ἀποτελοῦσιν εἰδικὰ ἀντιδραστήρια τῶν ὑδραργυρικῶν ἰόντων, ὡς παράγοντα χροιάν ἢ ἴζημα ἀναλόγως τῆς πυκνότητος τοῦ ἐξεταζομένου διαλύματος. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀργύρου γίνεται τῇ προσθήκῃ, εἰς 10 κ. ἐ. δια-

λύματος περίπου  $\frac{1}{10}$  καν. νιτρικοῦ ἀργύρου, 2 ἕως 3 κ. ἐ. 0,2 καν. διαλύματος νιτρικοῦ ὀξέος· ὁ ἄργυρος καθιζάνεται δι' 20 κ. ἐ. διαλύματος  $\frac{1}{10}$  καν. διαλ. χλωριούχου νατρίου ἢ δὲ περίσσεια τοῦ NaCl προδιορίζεται  $\frac{1}{10}$  καν. διαλ.  $Hg(NO_3)_2$  μετὰ τὴν ἐν τῷ διαλύματι προσθήκην 2 ἕως 7 σταγόνων οἰνοπνευματικοῦ διαλύματος 2 % διφαινυλοκαρβαζόνης.

Θ. Γ. Σ.

**Τὸ ἔλαιον ἐξ ἁώρων ἐλαίων (ἄγουρέλαιον).** Ὑπὸ *G. Lucente* καὶ *Maria Barnaba*.—*Annali di Chimica Applicata* 27, 102 - 104 (1937).

Εἰς τὴν μελέτην ταύτην ἐξετάζονται αἱ διάφοροι

σταθεραί και αί κυριώτεροι χρωστικοί αντιδράσεις έλαιων παραχθέντων δι' έκθλιψεως άώρων έλαιών Ιταλικής προελεύσεως, με τὰ κάτωθι άποτελέσματα:

• Αντίδρασις Villavecchia: άρνητική.

• Αντίδρασις Heydenreich: άρνητική. Έλήφθησαν άνοικτοί κίτρινοι χρωματισμοί πολύ άνοικτότεροι τών λαμβανομένων διά συνήθων έλαιών.

• Αντίδρασις Hauchecorne: άπολύτως άρνητική.

• Άνοικτός κίτρινος χρωματισμός εις όλην τήν μάζαν.

• Αντίδρασις Bellier: όλα τὰ δείγματα δεικνύουν σημαντικήν άνωμαλίαν. Χρώσις ιωδέρυθρος, όχι πολύ έντονος αλλά διάφορος του συνήθους και ύπενθυμίζουσα τήν του μη ραφιναρμένου κραμβελαίου.

• Αντίδρασις Kreis διά τήν τάγγισιν: άρνητική.

• Αντίδρασις Bellier διά τήν άνίχνευσιν άραχιδελαίου: Τό άλκοολικόν διάλυμα άρχίζει νά θολούται μεταξύ 15,3° και 15,6°. Εις ύψηλοτέρας θερμοκρασίας τό διάλυμα είναι διαυγές τούτο δε είναι χαρακτηριστικόν τής άπουσίας ξένων έλαιών.

Φθορισμός: Έξέτασις εις τό φώς του Wood δίδει χρωματισμούς κυμαινόμενους από του άνοικτου μέχρι του ζωηρού έντόνου κιτρίνου. Πάντως τὰ χρώματα ταύτα είναι πολύ άδιαφανέστερα τών διδομένων από συνήθη έλαια.

A. Σ. Κ.

#### Προσδιορισμός βισμούθιου εις βιολογικά ύλικά.

Υπό Sidney Lionel Tompsett.—The Analyst 63,250-2 (1938).

Τό βισμούθιον, ως γνωστόν, δέν άποτελεί κανονικόν συστατικόν τών ιστών και έκκριμάτων του ανθρώπου, παρέχεται όμως τούτο είτε ήνωμένον, είτε ως μεταλλικόν προς θεραπείαν τής συφιλίδος εις ένδομιακές ένέσεις. Ο προσδιορισμός του βισμούθιου καθίσταται ούτως ένίοτε άναγκαίος, καθ' όσον ή δράσις τών σκευασμάτων αυτού φαίνεται έξαρτωμένη, μέχρι βαθμού τινος, έκ τής άπορροφήσεως τούτων υπό του μέρους ένθα έγένητο ή ένέσις.

Η περιγραφόμενη μέθοδος αναφέρεται εις τόν προσδιορισμόν έλαχίστων ποσοτήτων βισμούθιου εις βιολογικά τινα ύλικά, ως τὰ ούρα, τὰ κόπρανα, οί ζωικοί ιστοί κ.λ. Ο συγγραφεύς διεμόρφωσε χρωμομετρικήν ποσοτικήν μέθοδον του Βι επί τη βάσει του έντόνου κιτρίνου χρώματος, τό όποιον παρέχουν αί ένώσεις του βισμούθιου μετά τής θειουρίας κατά τήν υπό τών Senzi και Seglezzo (Annali Chim. Applic. 19, 392, 1929) περιγραφείσαν αντίδρασιν. Αρχικώς έμελετήθη υπό του συγγραφέως ή εύαισθησία και ή τάξις τής αντιδράσεως. Προς τόν σκοπόν τούτον παρεσκευάσθησαν διαλύματα περιέχοντα από 0,0005 - 1 χιλ. γρ. βισμούθιου εις 5 κ.έ. διαλύματος 20% θειικού όξεός. Έκαστον τών διαλυμάτων τούτων έμίχθη μετά 5 κ.έ. διαλύματος θειουρίας και έγένητο παραβολή του χρώματος τών διαφόρων διαλυμάτων, καθ' ήν παρετηρήθη άναλογία τούτου προς τό περιεχόμενον ποσόν του βισμούθιου, διά ποσά κυμαινόμενα από 0,0005-0,8 χιλ.γρ. Μεγαλύτερα ποσά δέν έμφανίζουν σαφείς διαφοράς, είναι όθεν επάναγκες ό προσδιορισμός νά γίνεται επί ποσοτήτων κυμαινόμενων από 0,005-0,05 χιλ. γρ. ότε ή έμφανιζόμενη διαφορά χρώματος δύναται νά παραβληθί χρωμομετρικώς. Εύνόη-

τον είναι ότι τό ποσόν του βισμούθιου, τό όποιον πρόκειται νά προσδιορισθί εις βιολογικά προϊόντα, είναι έλάχιστον και συνεπώς άπαιτείται μέγα σχετικώς ποσόν τούτων.

Έκτελέσις τής μεθόδου. Ο προσδιορισμός του βισμούθιου εις τὰ ούρα διά τής προτεινομένης μεθόδου εκτελείται ως άκολουθως: 100-500 κ.έ. ούρων κατεργάζονται μετά θειικού και ύπερχλωρικού όξεός εις φιάλην Kjeldhal. Μετά τήν πλήρη καταστροφήν τής οργανικής ούσιαις έκδιώκεται ή περίσσεια του ύπερχλωρικού όξεός και άραιούται τό κατέργασμα μέχρι όγκου 150 κ.έ. δι' ύδατος, προστίθενται 100 κ.έ. διαλύματος 20% κιτρικού νατρίου και τό διάλυμα καθίσταται άλκαλικόν προσθήκη άμμωνίας (Ph=8). Άκολουθως προστίθενται 10 κ.έ. 20% διαιθυλοκαρβαμιδικού νατρίου και εκχυλίζεται τό μίγμα δι' αιθέρος. Τό αιθερικόν κατέργασμα έξατμίζεται μέχρι ξηρού εις φιάλην Kjeldhal και ή οργανική ούσια καταστρέφεται διά θερμάνσεως μεθ' ένός κ.έ. πυκνού θειικού όξεός και ένός κ.έ. ύπερχλωρικού όξεός. Μετά τήν ψύξιν άραιούται τό κατέργασμα μέχρι 5 κ.έ. δι' ύδατος προστίθενται 5 κ.έ. διαλύματος θειουρίας 10% και παραβάλλεται τό χρώμα προς πρότυπα Standard διαλύματα Βι εις θειικόν όξύ 20% διά μίξεως 5 κ.έ. εκάστου έξ αυτών μετά 5 κ.έ. διαλύματος θειουρίας 10%. Αναλόγως προσδιορίζεται τό Βι εις τὰ κόπρανα και τούς ιστούς. Διά τήν παρασκευήν του προτύπου διαλύματος του Βι κατεργάζεται 1 γρ. καθαρού βισμούθιου διά θερμάνσεως με 20 κ.έ. πυκνού θειικού όξεός, προσθήκη και νιτρικού όξεός μέχρι διαλύσεως, έκδιώκεται ή περίσσεια του νιτρικού όξεός και τό κατέργασμα άραιούται μέχρις 100 κ.έ. δι' ύδατος 1 κ.έ. του διαλύματος τούτου περιέχει 10 χιλ. γρ. Βι. Δι' άραιώσεως διά διαλύματος θειικού όξεός 20% παρασκευάζεται ή όλη πρότυπος σειρά τών διαλυμάτων τής άνωτέρω σημειωθείσης τάξεως.

Δρ. Κ. Γ. Μ.

#### ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

Τό πρόβλημα τής ύλης χθές και σήμερα. Υπό Α. π. Α. ποσό του Χημικού, καθηγητού Πρακτικού Λυκείου. Σχ. 8ον, σελ. 75. Μυτιλήνη 1938.

Τό άνωτέρω βιβλίον άποτείνεται κυρίως προς τούς τελειοφοίτους τών Πρακτικών Λυκείων και Γυμνασίων. Ο συγγραφεύς κατώρθωσεν εις τας 75 σελίδας του νά περιλάβη μίαν ώραιότητα συντόμου άνασκόπησιν τών περι τής ύλης θεωριών από τής άρχαιότητας εποχής μέχρι σήμερα. Εις τό πρώτον μέρος περιγράφονται αί θεωρίαι τών αρχαίων Έλλήνων, τών Άλεξανδρινών, τών Άράβων και τών άλχημιστών και χημικών τής Δύσεως μέχρι του παρελθόντος αιώνος. Τό δεύτερον μέρος περιέχει τας μετέπειτα έρευνας μέχρι και τής ανακαλύψεως του Ραδίου και εις τό τρίτον μέρος περιγράφονται με άπλότητα και σαφήνεια τὰ συμπεράσματα τών τελευταίων έρευνών. Παρ' όλον ότι άποτέίνεται προς τελειοφοίτους τών σχολείων δέν παραλείπει τίποτε τό ουσιαστές. Αποφεύγει τούς μαθηματικούς τύπους και τας λεπτομερείς περιγραφάς τών πειραμάτων, κατορθώνει όμως νά δώση πλήρη αλλά και εύληπτον εικόνα τής σημερινής θέσεως του ζητήματος, και αξίζει νά άναγνωσθί από πολλούς τών συναδέλφων.

Γένεσις, χημισμός και κατάταξις τών όρυκτών άνθράκων.—Υπό Ι. ω. Δ. Κανδής, Διδάκτορος τών Φυσικών επιστημών. Σχ. 8ον, σελ. 22 (άνατύπωσις έκ του «Δελτίου Φυσικών Έπιστημών» τεύχος Φεβρουαρίου - Μαρτίου 1938).

Ο συγγραφεύς μετά έξαιρετικής σαφηνείας αναπτύσσει εις τήν λίαν ένδιαφέρουσαν ταύτην μελέτην του τας τελευταίας θεωρίας και έρευνας περι του τρόπου του σχηματισμού τών διαφόρων κατηγοριών όρυκτών άνθράκων και του χημισμού τών άπαρτιζόντων αυτών πολυπλόκων οργανικών ένώσεων. Η έν λόγω μελέτη, ήτις άποτελεί άπαραίτητον βοήθημα διά τούς ασχολουμένους εις τήν έρευναν τών καυσίμων, συμπληρούται διά λεπτομερών πινάκων τών διαφόρων συστημάτων κατατάξεως τών άνθράκων.

Δ. Α. Κ.