

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

## ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή: Κ. Γ. Μακρῆς, Π. Δ. Μόσχης, Μ. Δ. Γεωργαλάκης, Γ. Σ. Σταθευλόπουλος  
 Ο. Ι. Στεφανόπουλος, Δ. Α. Καραθανάσης, Θ. Α. Μαυρειδίου

### ΜΙΑ ΑΠΛΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΑΚΡΙΣΕΩΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΟΣ ΥΔΡΟΞΥΛΙΟΥ

UNE MÉTHODE SIMPLE POUR LA DISTINCTION DES SELS BASIQUES  
 ET DE L'ION HYDROXYLE DES SELS COMPLEXES

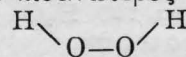
ὑπὸ Δρος ΚΩΝΣΤ. Γ. ΜΑΚΡΗ, χημικοῦ.

Εισήχθη τῆ 15 Ἰουνίου 1939.

Ὅς εἶναι γνωστόν, τὰ διαλύματα τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ἐν ἀλκαλικῷ περιβάλλοντι ὑφίστανται ἀσθενεστέρην ἢ ἐντονωτέραν διάσπασιν αὐτοῦ, ἐξαρτωμένην ἐκάστοτε ἐκ διαφόρων παραγόντων καὶ συνθηκῶν. Τὰ ἰόντα  $\text{OH}$  ἀσκοῦν ἐκδηλον ἐπιταχυντικὴν δρᾶσιν ὡς πρὸς τὴν σημειωθείσαν διάσπασιν, ἢ δὲ ταχύτερης τῆς διασπάσεως τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$  εἰς ἀλκαλικά διαλύματα ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων  $\text{OH}$ . Ἐξαίρεσιν ἀποτελοῦν τὰ σχετικῶς ἰσχυρὰ ἀλκαλικά διαλύματα τοῦ πυροφωσφορικοῦ νατρίου, ἅτινα δρᾶσι σταθεροποιητικῶς ἐπὶ τῶν διαλυμάτων τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ἀλλὰ καὶ ἡ προστασία τούτων παρατηρεῖται μόνον ἐντὸς ὁρίων τινῶν, καθόσον διὰ τῆς προσθήκης μικρῶν ποσοτήτων  $\text{N}/_{20}$   $\text{KOH}$  παρεμποδίζεται ἡ προστατευτικὴ δρᾶσις αὐτῶν. Ἡ κατάλυσις ὅθεν διὰ τῶν ἰόντων  $\text{OH}$  ἐμφανίζει ἐξαιρετικὴν σημασίαν διὰ τὴν διατήρησιν διαλυμάτων  $\text{H}_2\text{O}_2$  ἐντὸς ὑαλίνων δοχείων, ὡς καὶ εἰς τὴν ἐφαρμογὴν αὐτῶν πρὸς λευκαντικὸς σκοποὺς. Πολὺ ἐντονωτέρα ἐμφανίζεται ἡ καταλυτικὴσχάσις τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$  εἰς ἑτερογενῆ συστήματα, ὡς εἶναι π.χ. τὰ κολλοειδῆ διαλύματα μετάλλων ἢ ὑδροξειδίων.

**Ἑρμηνεία τῆς δρᾶσεως τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$  εἰς ἀλκαλικά διαλύματα.** Ἐκ τῶν μέχρι σήμερον δεδομένων ἡ σύνταξις τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$  ἐμφανίζεται διάφορος εἰς τὰ ἀλκαλικά διαλύματα ἢ εἰς τὰ ὀξείνα. Ἰδιαιτέρως ἀξιοσημεῖωτα εἶναι τὰ ἀποτελέσματα τῶν παρατηρήσεων τοῦ φαινομένου Raman ἐπὶ διαλυμάτων  $\text{H}_2\text{O}_2$  εἰς διαφόρους τιμὰς  $\text{pH}$ . Οὕτως ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι ἐξαφανίζεται καθ' ὅλοκληρίαν ἢ εἰς διάλυμα 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  ἔτι καλῶς ὁρατὴ γραμμὴ εἰς  $877 \text{ cm}^{-1}$ , ἐνῶ εἰς ἀλκαλικά διαλύματα δὲν δύνανται νὰ καθορισθῶσιν ἄλλαι ἀπὸ τὰς ταινίας τοῦ ὕδατος. Εἰς διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}_2$  10% περιέχον εἰς 90 gr  $\text{H}_2\text{O}_2$  περίπου 50 gr  $\text{NaOH}$ , ἢ γραμμὴ  $877 \text{ cm}^{-1}$  γίνεται ἐκ νέου μόλις ὁρατὴ, κατόπιν ὀξίνισεως ὅμως ἐμφανίζεται αὕτη ὡς ἰσχυροτάτη γραμμὴ. Φαίνεται ὅθεν ἐκ τῶν ὡς ἄνω παρατηρήσεων τοῦ φαινομένου Raman

ἐπὶ διαλυμάτων  $\text{H}_2\text{O}_2$  εἰς ἀλκαλικά διαλύματα, ὅτι δὲν ἐμφανίζεται μόνον σχάσις τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$  εἰς ἰόντα  $\text{H}^{\cdot}$  καὶ  $\text{HO}\text{O}^{\cdot}$ , ἀλλὰ καὶ χαλάρωσις τοῦ δεσμοῦ  $\text{—O—O—}$ . Τοῦτο ἐπιβεβαιοῦται καὶ ἐκ τῶν ἐρευνῶν τῶν G. Bredig, H. L. Lehmann καὶ W. Kuhn (1), τῶν ἀναφερομένων ἐπὶ τῶν παρατηρήσεων αὐτῶν ὡς πρὸς τὴν ἀπορρόφησιν διαφόρου μήκους κύματος φωτός. Οἱ συγγραφεῖς οὗτοι ἀναφέρουν ὅτι ὑπὸ τῶν οὐδετέρων ἢ ὀξίνων διαλυμάτων τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$  παρατηρεῖται ἀπορρόφησις φωτός βραχυτέρου μήκους κύματος ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἀλκαλικά διαλύματα αὐτοῦ καὶ ὅτι εἰς ἀλκαλικά διαλύματα λαμβάνει χώραν χαλάρωσις δεσμοῦ, ἣτις εἶναι συνδυασμένη μὲ διάσπασιν εἰς ἰόντα. Τὸ ἰὸν  $\text{HO}\text{O}^{\cdot}$  ἐμφανίζει ἔναντι τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$  ἰσχυρὰν ἀπορρόφησιν μεγαλυτέρου μήκους κύματος φωτός. Ἡ μετάβασις ὅθεν εἰς τὴν κατάστασιν τῶν ἰόντων συνεπάγεται εἰς τὸ  $\text{H}_2\text{O}_2$  οὐσιώδη μεταβολὴν τῶν σχέσεων τοῦ δεσμοῦ. Μολονότι αἱ σχέσεις τῆς συντάξεως καὶ τῆς ἀφετεριώσεως τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$  δὲν ἔχουν εἰσέτι πλήρως διευκρινισθῆ, κατὰ τὰς σημερινὰς ἀντιλήψεις μας ἐν οὐδετέρῳ ἢ ὀξίνῳ διαλύματι φαίνεται πιθανώτερος ὁ τύπος



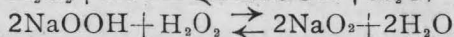
Ἡ δόμησις ὅθεν τοῦ μορίου τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$  δὲν εἶναι ἐν ἐπιπέδῳ.

Ἀμφότεραι αἱ ὁμάδες  $\text{OH}$  εἶναι ἐστραμμέναι ἐν τῷ χώρῳ ἔναντι ἀλλήλων κατὰ  $90^\circ$  καὶ καταλαμβάνουν ἔναντι τοῦ ἄξονος  $\text{—O—O—}$  γωνίαν  $110^\circ$ . Ἰσχυρὸν ἔρεισμα τῆς ἐκδοχῆς ταύτης δίδει ὁ προσδιορισμὸς τῆς κρυσταλλικῆς κατασκευῆς τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$  ὑπὸ τῶν F. Fehér καὶ K. Klötzer διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen.

Μεταξὺ τῶν δύο ἀτόμων  $\text{O}$  εἶναι πιθανώτερον ὅτι δρᾷ μία μόνον μονὰς συγγενείας. Ἐπειδὴ ὅμως συνηγοροῦν διάφοροι ἐνδείξεις, ὅτι ὑφίσταται ἰσχυρότερος σύνδεσμος μεταξὺ τῶν δύο ἀτόμων  $\text{O}$  ἢ εἰς τὰ ἄτομα  $\text{H}$  καὶ  $\text{O}$ , περαιτέρω δὲ ὅτι ὁ χαρακτήρ τοῦ μορίου  $\text{O}_2$  ἐκδηλοῦται

ισχυρότερον εις τὸ  $H_2O_2$  ἢ π.χ. εις τὸ  $H_2O$  καὶ τέλος λόγῳ τοῦ ὅτι εἶναι λίαν σπάνια ἀντιδράσεις προσθήκης δύο ομάδων  $OH$ , φαίνεται ἀντιστοιχῶν ὁ τύπος  $H-OO-H$ , εις ὃν μόνον μεταξὺ τῶν ἀτόμων  $H$  καὶ  $O$  διακρίνονται μονάδες συγγενείας.

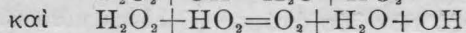
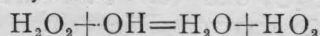
Ὑπὸ τῶν Bredig καὶ Calvert (2) διὰ ποσοτικῶν ἐρευνῶν καθωρίσθη ἡ ἰδιότης τοῦ  $H_2O_2$  ὡς ὀξέος. Κατὰ τὴν δρασίν του ταύτην δίδει ἰόντα  $H'$  καὶ  $HOO'$ . Οἱ ἐρευνηταὶ οὗτοι εὗρον κατόπιν ὅτι τὸ  $H_2O_2$  εἰς ὕδατικά διαλύματα  $NaOH$  ἐμφανίζεται χημικῶς ἠνωμένον, σχηματίζον ἄλατα τοῦ τύπου  $MeHOO$ , ἅτινα ἰσχυρῶς ὑδρολύονται ἐν τῷ διαλύματι. Διὰ προσθήκης πλείονος  $H_2O_2$  ἡ ὑδρόλυσις περιορίζεται μέχρις ὅτου σχηματισθῇ ὑπεροξειδίου τοῦ τύπου  $MeO_2$ .



Ἐπίσης οἱ Carara καὶ Brighenti (3) ἐκ τῶν ἐρευνῶν των κατέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι τὸ  $H_2O_2$  ἐμφανίζεται ὡς μονοσθενὲς ὀξύ, δίδον τὰ ἰόντα  $H'$  καὶ  $OOH'$ . Οἱ ἐρευνηταὶ οὗτοι περαιτέρω παραδέχονται ὅτι δρᾷ καὶ ὡς δισθενὲς ὀξύ, διασπώμενον εἰς τὰ ἰόντα  $H'$  καὶ  $O''$ . Διὰ τὴν λίαν ἀπίθανον ἐκδοχὴν τῆς σχάσεως τοῦ  $H_2O_2$  εἰς τὸ μονοσθενὲς ἰόν  $O_2$  δὲν ὑπάρχουν ἔτι ἐπιβεβαιωτικαὶ ἔρευναι. Ἐπ' ἐναντίας οἱ J. D'Ans καὶ W. Friederich (4) παραδέχονται ὅτι εἰς τὰ ὕδατικά ἀλκαλικά διαλύματα τοῦ  $H_2O_2$  ἐμφανίζονται τὰ ἰόντα  $(O_2)''$  καὶ  $HOO'$ .

Κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς ἀφαιροιώσεως τοῦ  $H_2O_2$  κατὰ τὴν σχάσιν εἰς  $H'$  καὶ  $OOH'$  ὑπὸ τοῦ R.A. Joynes (5), ἥτις εὐρέθη ὑπ' αὐτοῦ ἔχουσα εἰς  $0^\circ$  διὰ  $K$  τιμὴν  $6.7 \times 10^{-13}$  καὶ εἰς  $25^\circ$   $2.4 \times 10^{-12}$ , διεπιστώθη, ὅτι πρακτικῶς ὑπολογισμὸς εἶναι μόνον ἡ σχάσις εἰς  $H'$  καὶ  $OOH'$ . Κατὰ τὴν σχάσιν:  $H_2O_2 \rightleftharpoons H' + OOH'$  καταναλίσκονται κατὰ τὸν Joynes ἀνά μοριογράμμον  $8.6 \cdot 10^3$  cal. ὡς θερμότης ἐξιονισμοῦ. Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σημειωθείσης ἀνωτέρω σχάσεως τοῦ  $H_2O_2$  δύνανται νὰ θεωρηθοῦν τὰ ὑπεροξειδία ὡς ἄλατα τοῦ  $H_2O_2$ , ἐκ τῶν ὁποίων δι' ἀραιοῦ διαλύματος ἀνοργάνου ὀξέος ἐλευθεροῦται τὸ  $H_2O_2$  κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ὡς ὑποκαθίσταται ἀσθενέστερον ὀξύ ὑπὸ ἰσχυροτέρου.

Κατὰ τὸν Haber (6) καὶ τοὺς συνεργάτας του ἡ ἐξωθέρμως διατρέχουσα σχάσις τοῦ  $H_2O_2$  ἀποτελεῖ ἀλυσωτὴν ἀντίδρασιν, ἧς οἱ φορεῖς τῆς ἀλύσεως εἶναι αἱ ρίζαι  $OH$  καὶ  $HO_2$ . Αὐτὰ ἀντιδρῶν μετὰ τοῦ μὴ διασπασθέντος  $H_2O_2$  κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



ὅπου τὸ  $H_2O$  καὶ τὸ  $O_2$  ἀποτελοῦν τοὺς φορεῖς τῆς ἀλύσεως, ἥτις ἀνασχηματίζεται. Ἡ εἰσαγωγὴ τῆς ἀντιδράσεως ἐπιτυγχάνεται διὰ καταλυτῶν, μεταξὺ τῶν ὁποίων ἰδιαίτερος δραστικὰ εἶναι τὰ βαρῆα μέταλλα.

Ἐπίδρασις τοῦ  $H_2O_2$  ἐπὶ τῶν διαλυμάτων τῶν ὑδροξειδίων καὶ τῶν βασικῶν ἀλάτων. Λίαν χαρακτηριστικῆ, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, εἶναι ἀπὸ πρακτικῆς ἀπόψεως ἡ δι'  $OH$  ἰόντων καταλυτικὴ σχάσις τοῦ  $H_2O_2$  κατὰ τὴν διατήρησιν τούτου εἰς ὑάλινα δοχεῖα, ὡς καὶ εἰς τὰς ἐφαρμογὰς του πρὸς λευκαντικούς σκοποὺς εἰς ἀλκαλικά διαλύματα.

Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα, ὅστις δίδεται ὑπὸ τοῦ V. Makow (7), παρουσιάζεται ἡ ἐπίδρασις διαφόρων ἀλκαλικῶν διαλυμάτων εἰς τὴν διάσπασιν διαλύματος  $H_2O_2$  4,2 ὄγκων % κατὰ τὴν διατήρησιν ἐπὶ ὥραν εἰς θερμοκρασίαν  $72^\circ$ .

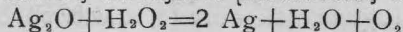
Προσθήκη	Ἀλκαλικότης		Ἀπώλεια $O_2$ %
	ἄνευ $H_2O_2$	μετὰ $H_2O_2$	
$H_2O_2$ μόνον	—	—	36
$NaOH$	n/53.5	n/55.5	81.0
$NH_3$	n/55	n/59	42.0
$Na_2CO_3$	n/52	n 54	77.0
$NaHCO_3$	n/44.5	n 50	63.0
Πυριτικού $Na$	n/55.5	n/58	26.0
$Na_2P_4O_7$	n/45.5	n/49	60
$Na_3PO_4$	n/52	n/58	180
Σάπωνος	n/48	n/52	7.3
Βόρακος	n/50	n/55	32.0

Εἰς ὅλα τὰ διαλύματα ἐμφανίζεται ἡ σχάσις μεγαλύτερα ἢ εἰς τὰ καθαρὰ διαλύματα  $H_2O_2$ , ἰσχυροτάτη δὲ εἶναι παρουσία  $NaOH$  καὶ ἀσθενεστάτη παρουσία τοῦ πυροφωσφορικοῦ νατρίου.

Ἰδιαίτερος ἐνδιαφέρουσα ἐν προκειμένῳ εἶναι ἡ ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ σημειουμένη ἐπίδρασις τοῦ  $H_2O_2$  ἐπὶ τῶν ὑδροξειδίων καὶ τῶν βασικῶν ἀλάτων, ἰδίᾳ τῶν βαρῶν μετάλλων, ὡς καὶ ἐπὶ συμπλόκων τινῶν ἐνώσεων τούτων, εἰς ἃς ἐμφανίζεται ἀντιδρῶν ὑδροξύλιον. Διὰ τῆς ἐπιδράσεως διαλυμάτων  $H_2O_2$  ἐπὶ ἀλκαλικῶν διαλυμάτων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν ἀποβάλλεται τὸ ὑπεροξειδίου αὐτῶν ἢ μίγματα μετὰ ὀξειδίου. Ὅμοιος διὰ τῆς ἐπιδράσεως διαλυμάτων  $H_2O_2$  ἐπὶ διαλυμάτων ψευδαργυραλκαλίων ἢ μετὰ τῶν ἐναμμωνίων ἀλάτων τοῦ ψευδαργύρου ἀποβάλλεται ἴζημα ἐκ μίγματος ὑπεροξειδίου καὶ ὀξειδίου αὐτοῦ.

Ἀναλόγως, τῇ ἐπιδράσει διαλυμάτων  $H_2O_2$  ἐπὶ ὕδατικῶν διαλυμάτων ἢ ἀπαιωρημάτων τῶν ὑδροξειδίων: ἀσβεστίου, μαγνησίου, βαρίου καδμίου καὶ ψευδαργύρου σχηματίζονται τὰ ὑπεροξειδία τῶν ἀντιστοιχῶν μετάλλων, ἅτινα καθίζανουν ὡς ἀδιάλυτα ἴζηματα. Τὰ σχηματιζόμενα ὑπεροξειδία ἀνάγονται κατὰ τὸ πλεῖστον ὑπ' αὐτοῦ τοῦ  $H_2O_2$  ἐν τῷ διαλύματι πρὸς ὀξειδία ἢ κατώτερα ὀξειδία, ἐξικνουμένης ἐνίοτε τῆς ἀναγωγῆς ἐπὶ ἀλάτων τινῶν καὶ μέχρις ἀποβολῆς τοῦ μετάλλου, ὡς συμβαίνει π.χ. μετὰ ἄλα-

τα του άργύρου. Ούτω προσθήκη  $H_2O_2$  εις διάλυμα νιτρικού άργύρου και εΐτα διαλύματος καυστικού κάλεως καθιζάνει μεταλλικός άργυρος :

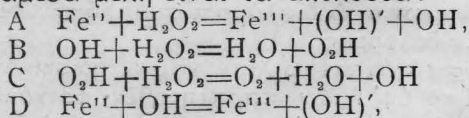


Όμοίως ύφίσταται άναγωγών υπό  $H_2O_2$  διάλυμα  $KAuCl_4$ , άποβαλλομένου  $Au$ . Κατά την πρώτην φάσιν τó άλας του χρυσοϋ ύδρολύεται προς  $Au(OH)_3$ , όπερ άνάγεται άκολουθως, άποβαλλομένου τελικώς  $Au$ . Επίσης τó  $Pt(OH)_4$  δέν διασπá μόνον τó  $H_2O_2$ , άλλ' ύφίσταται άναγωγών προς  $Pt$ . Έξ άμμωνιακών διαλυμάτων τά άλατα του μαγγανίου καθιζάνουν προσθήκη  $H_2O_2$ . Όμοίως έν άλκαλικώ διαλύματι διασπá τó  $H_2O_2$  και τó βασικόν νιτρικόν βισμούθιον άποβαλλομένου  $Bi_2O_3$ .

Τήν άποψιν τής καταλυτικής διασπάσεως του  $H_2O_2$  υπό τών ύδροξειδίων τών άλκαλίων δέν έδέχετο ó Tamman, θεωρών ως αίτιον τής διασπάσεως του  $H_2O_2$  υπό άλκαλικών διαλυμάτων τήν προσβολήν ύπ' αυτών του τοιχώματος τής ύάλου, ήτις συνεπάγεται και τήν διάλυσιν μεταλλοξειδίων, ως ύδροξειδίου του σιδήρου, μεθ' όν άντιδρά τó  $H_2O_2$ .

Ό C. Pina (8) κατέδειξεν, ότι ή καταλυτική σχάσις του  $H_2O_2$  εις άλκαλικά διαλύματα όφείλεται άποκλειστικώς εις τά  $OH$  ίόντα και ούχι εις τήν τυχόν άναπόφευκτον παρουσίαν ύδροξειδίου σιδήρου. Διά τής προσθήκης ποικιλουσών ποσοτήτων ύδροξειδίου σιδήρου εις διαλύματα  $NaOH$  έμφανίζεται σαφώς άρνητική ή καταλυτική δράσις αυτού. Άσυγκρίτως μεγαλυτέρα είναι ή καταλυτική σχάσις του  $H_2O_2$  εις έτερογενή συστήματα, ως εις μεταλλικάς έπιφανείας ή τή έπιδράσει όξειδίων και ύδροξειδίων τών μετάλλων. Εις άλκαλικά διαλύματα δρá καταλυτικώς 1 Mol  $MnO_2$  εις 10 έκατομ. L, 1 Mol.  $Co_2O_3$  εις 2 έκατομ. L, 1 Mol.  $CuO_2$  εις 1 έκατομ. L και 1 Mol  $PbO_2$  εις 1000 L ύδατος, έμφανίζοντα άξιοσημείωτον σχάσιν του  $H_2O_2$ . Άπ' έναντίας εις όξινά διαλύματα ή δράσις τών ουσιών αυτών είναι πολύ μικροτέρα. Κολλοειδές ύδροξειδιον σιδήρου δρá βραδύτερον ή ίση ποσότης θεικού ύποξειδίου του σιδήρου, διά του όποιου σχηματίζεται βασικόν άλας θεικού σιδήρου.

Οί F. Haber και J. Weiss (9) διά τήν καταλυτικήν δράσιν του  $FeSO_4$  επί του  $H_2O_2$  δέχονται ότι πρόκειται περι άλυσωτής άντιδράσεως, περι ής ήδη έλέχθη άνωτέρω και τής όποιας τά ένδιάμεσα μέλη είναι τά άκόλουθα :



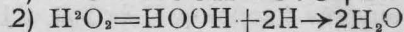
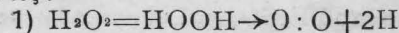
όπου  $FeOH$  σημαίνει άδιάλυτον μορφήν πιθανώς του  $Fe(OH)SO_4$ .

Κατά τους J.S. Teletow και N. Simonowa (10) ή ταχύτης σχάσεως του  $H_2O_2$  υπό διαλυμάτων σιδηριαλάτων άποτελει και έμμεσον μέτρον του βαθμού ύδρολύσεως τούτων. Εις άλκαλικά διαλύματα  $MnO_2$  ή  $Co(OH)_2$  άρχικώς έπέρχεται

άναγωγή διά του  $H_2O_2$  τών μαγγανι- και κοβαλτιαλάτων προς μαγγανο- και κοβαλτοάλατα, άμέσως διά νέου  $H_2O_2$  όξειδούνται ταυτα προς ένώσεις άνωτέρου σθένους, αίτινες μετά του  $H_2O_2$  δίδουν έλεύθερον όξυγόνον, τó δέ φαινόμενον τοϋτο έπαναλαμβάνεται έφ' όσον ύπάρχει  $H_2O_2$  προς διάσπασιν. Άνάλογον φαινόμενον με ρυθμικήν έναλλαγήν έμφανίζεται διά τής καταλυτικής δράσεως  $H_2O_2$  επί μεταλλικού  $Hg$  εις άσθενώς άλκαλικόν διάλυμα.

Έκ τών μετρήσεων τής ταχύτητος διασπάσεως του  $H_2O_2$  τής προκαλουμένης υπό τής έπιφανείας ύαλοβάμβακος, έπαυξανομένης τή προσθήκη άλάτων βαρέων μετάλλων, ως θεικού μαγγανίου, θεικού χαλκού, όξικου μολύβδου, νιτρικού άργύρου κ.λ., ό A.C. Robertson (11) κατέληξεν εις τó συμπέρασμα, ότι ή έμφανιζομένη έπιτάχυνσις τής διασπάσεως δέν δύναται νά άποδοθη εις τήν συνεπεία άπλης προσροφήσεως προκαλουμένην ένεργοποίησιν του ύαλοβάμβακος, αλλά μάλλον πρέπει νά παραδεχθη τις, ότι αύτη όφείλεται εις μεταβολήν του μηχανισμού τής άντιδράσεως, συνεπεία του σχηματισμού βασικών άλάτων του μαγγανίου ή όξειδίων του χαλκού επί τής έπιφανείας του ύαλοβάμβακος.

Κατά τον H. Wieland (12) ή καταλυτική διάσπασις του  $H_2O_2$  είναι άντιδράσις πρώτης τάξεως, λαμβάνουσα χώραν εις τās άκολουθους δύο φάσεις :



Η πρώτη φάσις βαίνει με μετρητήν ταχύτητα, ένφ ή μέτρησις τής ταχύτητος τής άντιδράσεως εις τήν δευτέραν φάσιν δέν είναι έφικτή. Εις όλας τās καταλυτικάς άντιδράσεις αί ένδιάμεσα άντιδράσεις του καταλύτου μετά του ύποκειμένου έπαυξάνουν τήν ταχύτητα του φαινομένου.

**Πειραματικά παρατηρήσεις.** Η παρατηρηθείσα τυχαιώς ύφ' ήμών χαρακτηριστική άντιδράσις διαλυμάτων βασικού όξικου μολύβδου μετά  $H_2O_2$ , καθ' ήν προκαλείται άμεσος έντονος διάσπασις τούτου μετ' άθρόας έκλύσεως όξυγόνου, μεταβολής του χρώματος του διαλύματος και άποβολής τελικώς ίζήματος παρουσία έπαρκούς ποσότητος  $H_2O_2$ , έν άντιθέσει προς τά διαλύματα ούδετέρου όξικου μολύβδου, τά όποια δέν άντιδρουν μετά του  $H_2O_2$ , ήγαγεν ήμās εις τήν σκέψιν νά διερευνήσωμεν τήν γενικότητα του διακριτικού τούτου φαινομένου μεταξύ ούδετέρων και βασικών άλάτων και άλλων μετάλλων. Έν τή βιβλιογραφία, ως άνωτέρω έκτενώς έκτίθεται, αναφέρονται άντιδράσεις διασπάσεως του  $H_2O_2$  υπό ύδροξειδίων και βασικών άλάτων. Η μετά του βασικού όξικου μολύβδου άντιδράσις παρατηρήθη ήδη τó πρώτον υπό του Gawalowski (13) τῷ 1890 και ύπό του Schönbein, ως έπίσης παρατηρήθη και ή άντιδράσις του  $H_2O_2$  μετá του βασικού θεικού χαλκού. Έξ όσων

άνεζητήσαμεν, ούδαμου άνεύρομεν εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀναφερομένην τὴν δυνατότητα τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ  $H_2O_2$  ὡς ἀναλυτικοῦ μέσου πρὸς διάκρισιν τῶν βασικῶν ἀπὸ τῶν οὐδετέρων ἀλάτων ἢ πρὸς ἀναζήτησιν ἀντιδρώντος  $OH$  εἰς τὰς ἐνώσεις τῶν βαρέων ἰδίᾳ μετάλλων.

Ἀντιθέτως εἰς τὴν βιβλιογραφίαν τὴν ὁποίαν συνεβουλεύθημεν, άνεύρομεν ἀναγεγραφομένην τὴν χρησιμοποίησιν βασικῶν μεταλλοξειδίων ἢ βασικῶν ἀλάτων διὰ τὴν ἀναζήτησιν τοῦ  $H_2O_2$ , παρουσίᾳ καὶ καλιοϊωδιούχου ἀμύλου.

Οὕτως ὁ Schönbein (14) ἀναφέρει, ὅτι διὰ τῶν βασικῶν ὀξειδίων τῶν μετάλλων Ni, Co, Pb, Bi καὶ Mn εἰς διαλύματα περιέχοντα  $H_2O_2$ , ἐμφανίζεται κυανῆ χροιά προσθήκῃ καλιοϊωδιούχου ἀμύλου, σταγόνων τινῶν καυστικοῦ ἀλάλεως ἢ ἀμμωνίας καὶ εἶτα ὀξινίσεως δ' ἀραιοῦ θεικοῦ ἢ ὀξικοῦ ὀξέος. Ἀναλόγως δρᾷ καὶ ὁ βασικὸς ὀξικὸς μόλυβδος. Περαιτέρω ὁ Struve (15) συνιστᾷ διὰ τὸν αὐτὸν σκοπὸν τὴν χρησιμοποίησιν ἀλκαλικῶν διαλύματος ὀξειδίου τοῦ μολύβδου καὶ βασικοῦ ὀξικοῦ μολύβδου. Ἐπιτάχυνσις τῆς ἐμφανιζομένης κυανῆς χροιάς ἐπιτυγχάνεται προσθήκῃ σταγόνος ἀραιοῦ ὀξικοῦ ὀξέος. Κατὰ τὸν A. Gawalowski (13), διαλύματα βασικοῦ θεικοῦ χαλκοῦ μετὰ τοῦ  $H_2O_2$  δίδουν μέλαν ἰζημα, τὸ ὁποῖον εἶτα γίνεται κυανομέλαν καὶ τελικῶς ἀνοικτῶς κυανοῦν. Ἐνταῦθα δέον νὰ σημειώσωμεν καὶ τὴν χαρακτηριστικὴν ἀντίδρασιν τοῦ  $H_2O_2$  μετὰ KJ καὶ  $FeSO_4$ . Τὰ διαλύματα τοῦ  $FeSO_4$  καὶ εἰς μικρὰν ποσότητα ἐπιταχύνουν τὴν ἀποβολὴν J ἐκ τοῦ KJ καὶ δι' ἀραιοῦ ἔτι  $H_2O_2$ . Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ  $H_2O_2$  καὶ εἰς ἀναλογίαν ἀκόμη 1 μ. εἰς 25 ἑκατομ. ἢ ἀντίδρασις αὕτη ἐκτελεῖται ὡς ἀκολούθως:

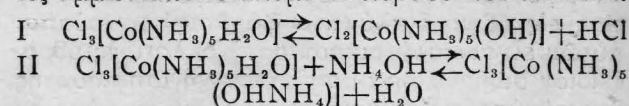
Εἰς 2 ccml μίγματος τρυγικοῦ ὀξέος 5% καὶ KJ προστίθενται δύο σταγόνες διαλύματος 5%  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$  καὶ μετὰ τὴν μίξιν προστίθενται 5-6 σταγόνες διαλύματος NaOH, ὅτε παρουσίᾳ  $H_2O_2$  ἐμφανίζεται ἰώδης χροιά. Προφανῶς ἐνταῦθα σχηματίζεται μετὰ τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος σύμπλοκος ἔνωσις τοῦ ἄλατος τοῦ σιδήρου μετὰ τοῦ OH ἰόντος, ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει ἢ ὡς ἄνω χαρακτηριστικὴ ἀντίδρασις.

Ἐκτὸς τῆς ἐπιδράσεως τοῦ  $H_2O_2$  ἐπὶ διαλυμάτων βασικῶν ἀλάτων περὶ ὧν ἄνωτέρω ἀνεφέρομεν, ἐδοκιμάσαμεν τὴν ἐπίδρασιν τοῦ  $H_2O_2$  ἐπὶ τῶν χαλκαμμωνιακῶν ἐνώσεων, περὶ τῆς γίνεσθαι λόγος καὶ ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ὑπὸ τῶν S. Teletow καὶ Weleschinetz (16). Ὑφ' ἡμῶν ἐδοκιμάσθη καὶ ἡ ἀντίδρασις τοῦ φελλιγγείου διαλύματος μετὰ τοῦ  $H_2O_2$ , καθ' ἣν ἐμφανίζεται ἀνάλογος ἀποβολὴ καστανοκιτρίνου ἕως καστανομέλανος ἰζήματος.

Χαρακτηριστικὴ εἶναι ἐνταῦθα ἡ γενομένη ὑφ' ἡμῶν παρατήρησις, καθ' ἣν διὰ τῆς ἐπιδράσεως διαλύματος θεικοῦ ἀμμωνίου μεταβάλλονται τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀντιδράσεως ἐπὶ συμπλόκων τινῶν ἐνώσεων. Οὕτως, ἐνῶ διὰ διαλύματος  $H_2O_2$  30% ἐπέρχεται ἀποβολὴ ἰζήματος

ἐκ διαλυμάτων χαλκαμμωνιακῶν ἐνώσεων ἢ φελλιγγείου ὑγροῦ, τῇ προσθήκῃ θεικοῦ ἀμμωνίου παρατηρεῖται μὲν ἡ βίαία διάσπασις τοῦ  $H_2O_2$  με ἰσχυρὰν ἐκλυσιν O, ἀλλὰ τὸ διάλυμα δὲν ἀλλοιοῦται. Ἀντιθέτως τῇ προσθήκῃ διαλύματος NaOH εἰς διαλύματα χαλκαμμωνίας καὶ φελλιγγείου ὑγροῦ ἐπιταχύνεται ἔτι μᾶλλον ἡ διάσπασις καὶ ἀποβάλλεται ἰζημα. Τὸ φαινόμενον τοῦτο παρετηρήθη ὑφ' ἡμῶν καὶ ἐπὶ συμπλόκων τινῶν ἐνώσεων τοῦ κοβαλτίου. Οὕτω παρεσκευάσαμεν ἀναλόγως εἰς τρεῖς δοκιμαστικούς σωλῆνας διάλυμα κοβαλτιαμίνης. Ἀκολουθῶς δὲ ἐγένετο ἡ ἐπίδρασις τοῦ  $H_2O_2$ , ἀφοῦ εἰς τὸν ἕνα ἐξ αὐτῶν προσθέσαμεν διάλυμα θεικοῦ ἀμμωνίου καὶ εἰς τὸν ἕτερον διάλυμα NaOH. Μετὰ τὴν προσθήκην διαλύματος  $H_2O_2$  παρετηρήσαμεν ὅτι ἡ διάσπασις τοῦτου προκαλεῖται μὲν καὶ εἰς τοὺς τρεῖς σωλῆνας, ἀλλὰ εἰς τὸν σωλῆνα εἰς ὃν προσετέθη διάλυμα θεικοῦ ἀμμωνίου δὲν ἀποβάλλεται ἰζημα, ἐνῶ τούναντίον εἰς τὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα εἰς ὃν προσετέθη διάλυμα καυστικοῦ νάτρου ἐπέρχεται διὰ τοῦ  $H_2O_2$  ἀποβολὴ μέλανος ἰζήματος.

Προφανῶς εἰς τὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα εἰς ὃν προσετέθη τὸ διάλυμα τοῦ θεικοῦ ἀμμωνίου μετεβλήθη τὸ σύμπλοκον ἄλας, δὲν ἐμφανίζεται δὲ ἀντιδρῶν ὕδροξυλίον. Ἐπὶ τῆς περιπτώσεως ταύτης τῶν κοβαλτιαμινῶν ἢ διδομένη ὑφ' ἡμῶν ἐρμηνεία ἐνισχύεται καὶ ἐκ τῶν ἐρευνῶν τοῦ Nakatsuka (17) ἐπὶ τῶν κοβαλτιαμινῶν τεταγμένων εἰς τετραπεγεῖς ἀμμωνιοβάσεις. Ὁ ἐρευνητὴς οὗτος εὑρεν ὅτι αἱ κοβαλτιαμῖναι ἐν ἀμμωνιακῷ διαλύματι ἔχουν φάσμα ἀπορροφῆσεως λίαν διάφορον τοῦ παρατηρουμένου εἰς διάλυμα καυστικοῦ νάτρου. Εἰς αὐτὴν σχηματίζεται νέον εἶδος ἀμέσως καὶ οὐχὶ ὕδροξυλιακόν ἄλας. Εἰς διάλυμα καυστικοῦ νάτρου ἐμφανίζονται αἱ ὡς ἄνω κοβαλτιαμῖναι ἀντίδρασιν τοῦ τύπου I καὶ εἰς ἀμμωνιακόν διάλυμα ἀντίδρασιν τοῦ τύπου II.



Διὰ τὸ νικέλιον δὲν ἐμφανίζονται ἀνάλογοι ἀντιδράσεις. Οὕτως ὁ G. Watson (18) εὑρεν ὅτι ἐν ἀμμωνιακῷ διαλύματι τὰ ἄλατα τοῦ νικελίου διασποῦν τὸ  $H_2O_2$  με ζωηρὰν ἐκλυσιν ὀξυγόνου, ἐνῶ τὸ διάλυμα τοῦ ἄλατος μένει ἀμετάβλητον. Ἡ κατασκευὴ τῶν σχηματιζομένων ἐν τῷ ἀμμωνιακῷ διαλύματι συμπλόκων φαίνεται ὅθεν διάφορος.

Πρὸς τὰ ἄνωτέρω λίαν χαρακτηριστικὸν εἶναι καὶ τὸ ὑφ' ἡμῶν παρατηρηθὲν φαινόμενον τῆς διαφόρου ἐπιδράσεως τοῦ  $H_2O_2$  ἐπὶ διαφόρου βασικότητος ἀλάτων ἐνὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ μετάλλου. Οὕτω διὰ τῆς ἐπιδράσεως διαλύματος  $H_2O_2$  εἰς διάλυμα μονοβασικοῦ ἢ διβασικοῦ ὀξικοῦ μολύβδου ἐμφανίζεται διαφορὰ ὡς πρὸς τὴν προκαλουμένην ὑπὸ τοῦ  $H_2O_2$  ἀντίδρασιν. Διὰ τῆς ἐπιδράσεως  $H_2O_2$  εἰς διάλυμα φαρμα-

κευτικόν βασικού οξεικού μολύβδου εμφανίζεται ή μεταβολή του χρώματος με έκλυσιν οξυγόνου, απαιτείται δε προσθήκη μεγαλύτερας σχετικώς ποσότητος  $H_2O_2$ , διὰ τὴν ἀποβολὴν τελικῶς κροκιδώδους ιζήματος, ἐνῶ ἐπὶ διαλύματος παρασκευασθέντος προσφάτως ἐκ μονοβασικοῦ οξεικού μολύβδου ἡ ἀποβολὴ τοῦ ιζήματος εἶναι ἄμεσος.

Τὰς ἐπὶ τοῦ ἄνω θέματος ἐργασίας ἡμῶν θέλομεν συνεχίσῃ.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ἐν συμπεράσματι δύναται ὅθεν νὰ λεχθῇ ὅτι ἡ προκαλουμένη ὑπὸ τῶν διαφόρων βασικῶν ἀλάτων χαρακτηριστικὴ διάσπασις τοῦ  $H_2O_2$ , μετ' ἀποβολῆς ιζήματος εἶτε καὶ παρουσίᾳ καλιοϊωδιούχου ἀμύλου, ἀναλόγως πρὸς τὸν τρόπον καθ' ὃν γίνεται ἡ ἀναζήτησις τοῦ  $H_2O_2$ , δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὡς κριτήριον εἰς τὴν διαπίστωσιν τῆς βασικότητος τῶν διαφόρων ἀλάτων, ὡς ἐπίσης καὶ τῆς παρουσίας ἀντιδρώντος  $OH$ . Ἐὰν π. χ. προστεθῇ διάλυμα  $H_2O_2$  εἰς διάλυμα οξεικού μολύβδου, ἐφ' ὅσον τὸ διάλυμα τοῦτο περιέχει βασικὸν ἄλας, ἐμφανίζεται χαρακτηριστικὴ διάσπασις τοῦ  $H_2O_2$ , μετ' ἀποβολῆς ιζήματος κιντρίνου ἢ καστανοκιντρίνου, ἐνῶ μετὰ τοῦ οὐδετέρου ἄλατος δὲν ἐμφανίζεται τὸ φαινόμενον τοῦτο. Ὁμοίως ἐφ' ὅσον σύμπλοκον ἄλας ἐμφανίζει ἀντιδρῶν  $OH$  κατὰ τὴν ἐπίδρασιν διαλυμάτων  $H_2O_2$ , ἡ διάσπασις τοῦτου συνοδευομένη

(Ἐκ τῶν ἐργαστηρίων Ἀθηνῶν τοῦ Χημικοῦ καὶ Μικροβιολογικοῦ Ἰνστιτούτου)

μετ' ἀποβολῆς ιζήματος ἀποτελεῖ ἀσφλές κριτήριον τῆς ὑπάρξεως ἐν τῷ μορίῳ τοῦ ἄλατος αὐτοῦ ἀντιδρώντος  $OH$ . Εἶναι προφανές ὅτι ἐκ τῆς θέσεως τοῦ  $OH$  εἰς τὰς συμπλόκους ἐνώσεις ἐξαρτᾶται καὶ ἡ ἀποβολὴ ιζήματος, προκειμένου ἰδίᾳ περὶ βαρέων μετάλλων, ἢ ἡ ἄνευ ἀποβολῆς ιζήματος διάσπασις τοῦ  $H_2O_2$ . Περαιτέρω εἶναι δυνατόν διὰ τοῦ  $H_2O_2$  νὰ διαπιστώσωμεν τὴν ὑδρόλυσιν, τὴν ὁποίαν ὑφίστανται ἄλατά τινα, σχηματιζομένων βασικῶν ἀλάτων.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Zeitschr. anorg. Allg. Chem. **218**, 16, 1934.
- (2) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 513, 1901 καὶ Zeitschr. Elektroch. **7**, 622, 1901.
- (3) Gazz. Chim. Ital. **33**, 362, 1903.
- (4) Zeitschr. anorg. allg. Chem. **73**, 325, 1912.
- (5) Zeitschr. anorg. allg. Chem. **77**, 103, 1912.
- (6) Naturw. **23**, J. Weiss Elektronenübergangsprozesse und Mechanismus von Oxydation- und Reduktionsreactionen in Lösungen.
- (7) Chim. et Ind. **28**, 785, 1932.
- (8) Trans. Faraday Soc. **24**, 486, 1928.
- (9) Naturw. **20**, 948, 1932.
- (10) Chem. Ztrbl. 1815 II, 1931.
- (11) Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 382, 1931.
- (12) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2353, 1921.
- (13) Chem. Zbl. 730, I, 1890.
- (14) Journ. f. prakt. Chem. **93**, 59 καὶ 60, 1864.
- (15) Zeitschr. anal. Chem. **8**, 317, 1869 καὶ **11**, 28, 1872.
- (16) Liebigs Ann. **434**, 185, 1923.
- (17) Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 629-642, 1936.
- (18) Chem. News **46**, 9, 1882.

## ΕΠΙ ΤΗΣ ΚΑΤΑ ΗΟFΜΑΝΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΕΩΣ ΤΩΝ ΑΜΙΔΩΝ

Ἀπάντησις εἰς τὸν κ. Κ. Βασιλειάδην

Ἐπὶ Δρος ΙΩΑΝ. ΜΗΛΙΩΤΗ, χημικοῦ.

Εἰσήχθη τῇ 6ῃ Νοεμβρίου 1939.

Καίτοι μετὰ μεγάλης προσοχῆς ἀνέγνωσα τὸ ὑπὸ μορφήν ἐπιστολῆς δημοσίευμα τοῦ κ. Κ. Βασιλειάδη, λυποῦμαι ἐν τούτοις, διότι δὲν ἠδυνήθηνα νὰ ἐνοήσω τὸ περιεχόμενον τῆς ἀπαντήσεώς του καὶ διὰ τοὺς κατωτέρω λόγους:

Ἐρωτῶ: Εἶναι γεγονός, ὅτι ἡ ὑπὸ τινος γενομένη διατριβὴ παρά τινι καθηγητῇ πρὸς ἀπόκτησιν τοῦ διδακτορικοῦ διπλώματος φέρει τὴν σφραγίδα καὶ τὴν ἔγκρισιν αὐτοῦ τοῦτου τοῦ καθηγητοῦ ἢ οὐ;

Ἀσφαλῶς πάντες θὰ ἀναφωνήσωσι μετὰ βεβαιότητος ναί, τοῦθ' ὅπερ ἄλλως τε καὶ αὐτὸς ὁ κ. Βασιλειάδης παραδέχεται γράφων ἐν σελ. 35 τῆς διατριβῆς του: «Καθῆκον θεωροῦμεν, ὅπως καὶ ἀπὸ τῆς θέσεως αὐτῆς ἐκφράσωμεν τὰς ἀπείρους ἡμῶν εὐχαριστίας πρὸς τὸν Διευθυντὴν τοῦ ἐργαστηρίου Γενικῆς Χημείας, καθηγητὴν κ. Καραντάσην, διὰ τὰς παρασχεθείσας ἡμῖν πολυτίμους συμβουλὰς καὶ ὑποδείξεις κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἐργασίας αὐτῆς».

Πῶς λοιπὸν ἰσχυρίζεται τώρα ἐν τῇ ἐπιστολῇ τοῦ ὁ κ. Βασιλειάδης ὅτι ἡ ἀνάμιξις τοῦ ὀνόματος τοῦ καθηγητοῦ κ. Καραντάση δὲν ἦτο ἐμπρέπουσα, προκειμένου περὶ δημοσιεύματος καθαρῶς προσωπικοῦ του;

Μήπως ἄλλως τε δὲν εἶναι εἰς ὄλους γνωστὸν ὅτι ὁ κ. Καραντάσης κατὰ τὴν τελευταίαν ἐκλογὴν του ὡς καθηγητοῦ τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν ὑπέβαλε καὶ τὴν πραγματείαν αὐτήν;

Ὡστε ὀρθῶς ἔπραξα ἀπευθύνας τὰς ἐπιστημονικὰς παρατηρήσεις μου οὐχὶ μόνον πρὸς τὸν κ. Βασιλειάδην ἀλλὰ καὶ πρὸς τὸν διδάσκαλόν του.

Ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον μοὶ προξενεῖ ἔτι μεγαλύτεραν κατάπληξιν εἶναι, ὅτι ὁ ἀπαντῶν πρὸς ἐμὲ διερωτᾶται ἱνα μάθῃ τὸν σκοπὸν τοῦ δημοσιεύματός μου.

Νομίζω, ὅτι εἶναι πρωτοφανές νὰ θεωρῇ τις, ὅτι ὑφίσταται προσωπικὴν ἐπίθεσιν ὅταν κρίνεται ἡ ἐργασία αὐτοῦ, ἐνῶ τοῦναντίον πρέπει νὰ χαίρῃ ὡς ἀληθῆς ἐπιστήμων, διότι τῷ δίδεται ἡ εὐκαιρία ἀφ' ἐνὸς μὲν νὰ πείσῃ καὶ τὸν ἄλλον περὶ τῆς θέσεως τὴν ὁποίαν ὑποστηρίζει ἐν τῷ ἐπιστημονικῷ ζητήματι, ἀφ' ἑτέρου δέ, ἐν περιπτώσει ἀδυναμίας, νὰ ἐμπλουτίσῃ τὰς γνώσεις αὐτοῦ. Φαίνεται ὅτι ὁ γράψας τὴν ἐπιστολήν ἀγνοεῖ τὴν ἱστορίαν τῆς Χημείας, ἢ ὁποῖα βρήθει διαμαχῶν, αἵτινες διεξήχθησαν μεταξύ μεγάλων διδασκάλων καὶ ἐξ ὧν διαμαχῶν προέκυψεν ἡ ἐπιστημονικὴ ἀλήθεια. Βεβαίως δὲν πρόκειται ἐν

ταῦθα περί τοιούτων ἀγώνων, διότι τὸ περί οὗ πρόκειται ζήτημα εἶναι λελυμένον καὶ δὴ κατὰ τρόπον ἀναμφισβήτητον, ἀλλὰ πρόκειται περί τοῦ ὅτι δὲν πρέπει οἱ ἀναγνώσται τοῦ νεοσυστάτου περιοδικοῦ μας νὰ ἀναγινώσκωσι πράγματα μὴ ἀνταποκρινόμενα πρὸς τὴν ἀλήθειαν. Καὶ ἡ ἀλήθεια εἶναι, ὅτι ὁ μὲν κ. Βασιλειάδης ἐν τῇ διατριβῇ του ἦν ἐδημοσίευσεν τὸ 1935, χρησιμοποιοῖ βιβλιογραφίαν ἀναφερομένην μέχρι τοῦ ἔτους 1897, ἐγὼ δὲ ἀναφέρωμαι εἰς πραγματείας δημοσιευθεῖσας ἐν ἔτει 1911. Ὄταν δὲ ἔγραφα, ὅτι ἡ ἐρμηνεία τῆς κατὰ Hofmann ἀντιδράσεως εὐρίσκεται εἰς πάντα τὰ βιβλία, τοῦθ' ὅπερ δέχεται ἐν τῇ ἐπιστολῇ του καὶ ὁ κ. Βασιλειάδης, εἶχον ὑπ' ὄψει μου καὶ τὴν ὑπὸ τοῦ Mauguin δημοσιευθεῖσαν τῷ 1911 ἐργασίαν, ἣν ὁμως δὲν εἶχεν ὑπ' ὄψιν αὐτοῦ ὁ κ. Βασιλειάδης καὶ ἐπομένως ἔγραψεν ἐσφαλμένως τὰ περί τῆς ἥς πρόκειται ἀντιδράσεως. Οὕτως, εἰς τὰς σελ. 3 καὶ 4 τῆς διατριβῆς του ἀναφέρει ὅτι: «Κατὰ τὴν τρίτην φάσιν, ἣτις δὲν ἐπεξηγήθη μέχρι τῆς στιγμῆς ἐπακριβῶς, ὑποτίθεται ὅτι ἐπέρχεται ἀμοιβαία μετατόπισις τῆς ρίζης ἀλκύλιον καὶ τοῦ ἀτόμου τοῦ βρωμίου», «ἡ δσάκις εὐρισκόμεθα πρὸ περισεύας ἀλκάλειος, δὲν ἀποβάλλεται NaBr, ἀλλ' ἐπέρχεται ἀντικατάστασις τοῦ ἀτόμου τοῦ βρωμίου ὑπ' ἐνὸς ὑδροξυλίου ἢ ομάδος ONa», κατόπιν δ' ἐν σελ. 7 διὰ νὰ δικαιολογήσῃ τὴν μὴ σταθερότητα τοῦ ἁλτος  $\text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{NBr} \end{matrix}$  γράφει: «Ἡ μὴ σταθερότης τοῦ ἁλτος τούτου ὀφείλεται λίαν πιθανῶς εἰς λαμβανούσας χώραν ὡς κάτωθι ἀντιδράσεις. . . Ἐπειδὴ τὸ τελευταῖον τοῦτο ἔχει δύο σθένη ἐλεύθερα, ὑφίσταται νέαν ἀμοιβαίαν μετατόπισιν τῆς ρίζης ἀλκύλιον καὶ ἀζώτου». Δηλαδή τὴν μοναδικὴν μετάθεσιν, ἣτις λαμβάνει χώραν ἐν τῇ κατὰ Hofmann ἀντιδράσει ὁ κ. Βασιλειάδης θεωρεῖ πολλαπλῆν, ἔρχεται δὲ διὰ τῆς ἐπιστολῆς του νὰ μὲ ψέξῃ διότι ὑπέδειξα αὐτῷ τὰ βασικά ταῦτα σφάλματα. Ἐπίσης ἐν σελ. 6 παρουσιάζεται ἀγνοῶν τὴν ἀπομόνωσιν ὑπὸ τοῦ Mauguin τῷ 1911 τῶν κατὰ τὴν ἐν λόγω ἀντίδρασιν ἐνδιαμέσως σχηματιζομένων ἀλάτων τῆς μορ-

φῆς  $\text{RCON} \begin{matrix} \text{Br} \\ \text{Na} \end{matrix}$  καθόσον γράφει: «Τὰ ἀλογονοπαράγωγα τῶν ἀμιδῶν ἀντιθέτως θερμαινόμενα μετ' ἰσχυροῦ τινος ἀλκάλειος σχηματίζουσι κατ' ἀρχὰς ἀλκάλικά ἅλατα, τὰ ὁποῖα εἶναι δύσκολον νὰ ἀπομονωθοῦν καθ' ὅτι ἀποσυντίθενται εὐκόλως».

Αὐτὸ ἀκριβῶς μοὶ δίδει νὰ πιστεύσω, ὅτι ὁ κ. Βασιλειάδης δὲν κατενόησεν εἰσέτι τὸ ἀκριβὲς πνεῦμα τοῦ μηχανισμοῦ τῆς κατὰ Hofmann ἀντιδράσεως.

Ἄλλως τε, ἐὰν ὁ ἰσχυρισμὸς τοῦ κ. Βασιλειάδης ἦτο ἀληθής, ὅτι δηλ. τὸ ζήτημα ἦτο λελυμένον μέχρι τοῦ 1897, τότε θὰ ἐπερίττευν ἡ ὅλη ἐργασία τοῦ Mauguin, ἡ ὁποία ὁμως, ὡς εἶναι γνωστὸν τοῖς πᾶσιν, εἶναι ἐκείνη ἡ ὁποία καθώρισε πειραματικῶς τὴν θέσιν τοῦ ζητήματος, εἰς τρόπον ὥστε νὰ μὴ ὑπάρχωσι πλέον «φάσεις μὴ ἐπεξηγηθεῖσαι εἰσέτι καὶ ἅλατα μὴ σταθερὰ διότι λίαν πιθανῶς κλπ...», ὡς ἰσχυρίζεται ἐν τῇ διατριβῇ του ὁ κ. Βασιλειάδης.

Ἴδου δὲ ἐπὶ λέξει τί ἔγραψεν ὁ Mauguin περί τῶν ἐν λόγῳ πραγμάτων, ὅταν ἀνέλαβε τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἀξιοσημειώτου ἐργασίας του πρὸς τελείαν ἐρμηνείαν τῆς κατὰ Hofmann ἀντιδράσεως: «Il reste maintenant à expliquer cette transformation de l'acétamide bromée en éther isocyanique. Par quel mécanisme le premier corps peut-il fournir le second où l'enchaînement des atomes est tout différent? Il y a là une lacune importante dans les recherches d'Hofmann».

Πῶς λοιπὸν ἰσχυρίζεται ὁ κ. Βασιλειάδης ὅτι τὸ ἄρθρον μου, «τὸ εἰς περιφανῆ μάλιστα θέσιν τοῦ περιοδικοῦ δημοσιευθέν», περιέχει πράγματα γνωστά καὶ οὐδόλως ἐξυηρητοῦντα τὴν ἐπιστημονικὴν ἀλήθειαν;

Καὶ νῦν ἐρωτῶ τοὺς κ.κ. συναδέλφους. Ἐπερίττευν ἡ δημοσίευσίς τοῦ ἰδικοῦ μου ἄρθρου ἢ τῆς ἀπαντήσεως αὐτῶν; Καὶ εἶχον δίκαιον ἀναγράφων ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον εἶπεν ὁ H. Poincaré, ὅτι ὁ ἐπιστήμων ὀφείλει νὰ ἀναζητῇ τὴν ἀλήθειαν καὶ νὰ τὴν λέγῃ ἀπεριφράστως;

Αὐτὸ καὶ ἐγὼ ἀπλῶς ἔπραξα.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

### ΓΕΝΙΚΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ἐπαύξεισις τῆς φωτοπαθείας τῶν ἀρνητικῶν πλακῶν διὰ τοῦ ὑδραργύρου. Ὑπὸ V. Schmiescheck. (Ἀνοκοίνωσις εἰς τὸ Colloquium τοῦ Ἰνστιτούτου τῆς ἐφηρμοσμένης φωτοχημείας τοῦ Πολυτεχνείου τοῦ Βερολίνου). Angew. Chemie 52, 42, 638 (1939).

Ὁ ὁμιλητὴς ἀναφέρει, ὅτι παρὰ τὰς συνεχεῖς πρόσδους ὄλων τῶν εἰς τὴν φωτογραφικὴν μετεχουσῶν βιομηχανικῶν ὑφίσταται ἔτι, παρ' ὅλην τὴν ἐπιτευχθεῖσαν μεγάλην φωτοπάθειαν τῶν φωτογραφικῶν πλακῶν, ἡ ἀνάγκη τῆς περαιτέρω ἐνισχύσεως αὐτῆς δι' εἰδικὰς τινὰς περιπτώσεις, ὡς π. χ. εἰς τὴν ἀστροφωτογραφίαν, εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς βλητικῆς καὶ τῆς ἀεροδυναμικῆς φωτογραφίας. Ὑπερευαίσθητο-

ποίησις τῶν ἐν τῷ ἐμπορίῳ φερομένων φωτογραφικῶν πλακῶν δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ διὰ περαιτέρω ἐξεργασίας αὐτῶν. Ὁ ὁμιλητὴς ἀνέφερε τὰς ὑγρὰς μεθόδους, καθ' ἃς διὰ τῆς ἐμβαπτίσεως τῶν πλακῶν εἰς κατάλληλα λουτρά ἐπιτυγχάνεται ἐπαύξεισις τῆς εὐαισθησίας. Δύο γνωστὰ μέθοδοι εἶναι πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτόν: 1) Ἡ κατεργασία εἰς βασικά λουτρά (ὑδροξειδία, ἀνθρακικά, ἀμμωνία καὶ ὀργανικὰ ἀμμωνιακὰ ἐνώσεις). 2) Ἡ ἐπεξεργασία διὰ προσθήκης ἰόντων βαρέων μετάλλων ὑπὸ ὀρισμένον pH, ὡς π. χ. δι' ἰόντων Ag (ἐνταῦθα δὲν ἀναφέρονται τὰ ἰόντα Hg). Διὰ τῶν ὀργανικῶν χρωστικῶν εὐαίσθητοποιεῖται πάντοτε εἰς τὸ ὀπτικὸν μέρος ἢ χρωμοπάθεια τῆς πλακῶς. Παγχρωματικὸν στρώμα ἐνισχύει τὸ ἐρυθρὸν ἐπαυξάνον τὴν εὐαίσθησίαν πρὸς τὰς ὑπερύθρους

άκτινας του φάσματος. Η αρχική ευαισθησία προς το κυανούιν (χημική φωτοπάθεια) παραμένει ουσιαστικώς ανεπηρέαστος. Η επαύξησις της ευαισθησίας ανέρχεται περίπου εις 100%. Αί καμπύλαι της διαβαθμίσεως δεικνύουν μετά την κατεργασίαν μεγαλύτεραν κλίμακα, ό κόκκος δέν μεταβάλλεται. Η συντήρησις των πλακών αυτών είναι όλως περιωρισμένη. Ο όμιλητής ανέφερε την επιτυγχανομένην διά του Hg επαύξησιν της φωτοπαθείας, ήτις περιεγράφη τό πρώτον υπό του Baukloh. Η ξηρά αύτη ευαισθητοποίησις εμφανίζεται και επί έξαιρετικώς μικρών συγκεντρώσεων Hg. Κατά τας εργασίας των Dersh και Dürr είναι αρκετή συγκέντρωσις  $1.3 \times 10^{-8}$  g/ccm εις τόν άέρα τόν περιβάλλοντα τό φωτοπαθές στρώμα. Η συγκέντρωσις αύτη αντιστοιχεί προς την τάσιν των άτμών του Hg εις 20 C ( $=1.2 \times 10^{-8}$  mm). Τοιαύτη επίδρασις επί 2-3 ήμέρας έπαυξάνει την ευαισθησίαν της πλακός κατά 50-100%. Και τά άμαλλάματα έτι του Hg (ιδίαι τά μετά του Ag και Zn) ένδεικνυνται προς τόν σκοπόν αυτόν. Αμάλλαμα περιέχον έτι 0.0001% Hg δεικνύει αύξησιν της ευαισθησίας κατά την επί 20ήμερον επίδρασιν κατά 25%. Η θεωρητική παρατήρησις της ξηράς υπερευαισθητοποίησης συμφωνεί προς τας σημερινάς αντίληψεις περι της ευαισθησίας των φωτοπαθών γαλακτωμάτων και περι της λανθανούσης εικόνας.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

## ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Έκτιμήσις της ηλικίας των μελανών των χρησιμοποιηθεισών επί διαφόρων έγγραφων διά της μεθόδου των χλωριούχων.** Υπό J. Fuin Jr και R. E. Cornish. Ind. Eng. Chemistry. Anal. Edit. 10, 524-525 (1938).

Οί συγγραφείς έξετάζοντες την μέθοδον Türkel (Mezzer, Rall and Hess, Arch. Kriminol. 92, 108, 1933) της έκτιμήσεως του χρόνου της γραφής έκ της έξαπλώσεως διά μεταναστεύσεως των Ιόντων Cl κατά την διά μελάνης γραφήν προς την λοιπήν επιφάνειαν του χάρτου (βλέπε και Hess, Analyst, 60, 338, 1935), θεωρούν άμφίβολον την άξίαν της μεθόδου ταύτης, καθ' όσον ένδέχεται νά έχρησιμοποιήθησαν μελάναι διαφόρου συνθέσεως. Αναφέρονται συγκριτικά δοκιμαί γενόμεναι υπό των συγγραφέων επί άριθμού τινος έκ των φερομένων εις τό έμπόριον μελανών επί τη βάσει μεθόδου έπεξεργασθείσης ύπ' αυτών (Cornish, Fuin και Mc Laughlin, Ind. Eng. Chemistry News Edit. 12, 315, 1934), καθ' ός τό δοκίμιον ένεβαπίσθη εις διάλυμα 2% AgNO<sub>3</sub>, έπλύθη επί 3' δι' άπεσταγμένου ύδατος και τελικώς έγένετο εμφάνισις εις λουτρόν φωτογραφικού εμφανιστοϋ. Διά του ύγρου τούτου καταστρέφεται ή μελάνη, άλλ' έν αντιθέσει προς τό συνήθως συνιστώμενον διάλ. KMnO<sub>4</sub> δέν μελανούται ό χάρτης. Λόγω του ότι διάφοροι μελάναι εύρέθησαν έχουσαι διάφορον βαθμόν μεταναστεύσεως, συνεχίσθησαν τά πειράματα διά μελανών δεικνυσών τόν βραδύτατον βαθμόν μεταναστεύσεως από τας έξετασθείσας, έντός των όποιων προσετέθησαν ποικίλαι άνόργανοι ένώσεις. Δοκιμαί γενόμεναι μετά πάροδον ένός και δύο και ήμίσεος μηνών από

της ήμέρας της γραφής κατέδειξαν, ότι άλατα περιέχοντα Ιόντα Cl μεταναστεύουν προοδευτικώς από της ένάρξεως της έξατίμσεως της μελάνης.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Μέθοδος άπλη και ταχεία προσδιορισμού Pb εις μικράς ποσότητας ούρων.** Υπό D. O. Shiels. Journal Ind. Hyg. and Toxicol. 20, 9, 581-588 (1938).—Annales de Chimie Analytique 21, 9 (1939).

Διά της προτεινομένης μεθόδου δύναται νά γίνη ή άνάλυσις επί 20 ccm ούρων, ή δέ έργασια περατούται έντός μιās ώρας. Έάν τό δείγμα των ούρων πρόκειται νά διατηρηθί επί καιρόν τινα μέχρι της έξετάσεως, δέον νά προστίθεται εις τά ούρα όλίγον χλωροφόρμιον. Ο προσδιορισμός έκτελείται ως άκολουθως: 20 ccm ούρων φέρονται έντός διαχωριστικής χοάνης μετά 20 ccm του ύγρου δι' οϋ θα έκχυλισθί ό Pb και τό όποιον σύγκειται από 1.3% KCN και 1% κιτρικόν NH<sub>4</sub> και έίτα κατεργάζεται μετά κυβικόν τινον έκκατ. διαλ. διθειζόνης εις χλωροφόρμιον (5-20 mg/l). Η στιβάς του χλωροφορμιού χρωματίζεται πρασίνη ή κυανή. Αποχωρίζεται ή στιβάς και έπαναλαμβάνεται ή κατεργασία μετά χλωροφορμιού καθαροϋ έως ότου ληθθί τοϋτο άχρουν. Τά συγκεντρωθέντα ύγρά κατεργάσματα του χλωροφορμιού χρησιμοποιούνται διά τόν χρωματομετρικόν προσδιορισμόν του Pb. Η μέθοδος είναι λίαν ευαίσθητος. Ποσά Pb και μέχρι 0.0001 mg εις τά 20 ccm των ούρων παρέχουν σαφώς κεχρωσμένα τά κατεργάσματα του χλωροφορμιού. Δύναται νά εφαρμοσθί ή μέθοδος και παρουσίαι Bi, έάν ή έργασια γίνεται εις περιβάλλον HCl pH 2. Παρουσίαι Sn είναι προτιμώτερον νά αποχωρίζεται οϋτος. Η μέθοδος δίδει άποτελέσματα αισθητικώς όμοια προς τά επιτυγχανόμενα διά της μεθόδου Taylor επί 300-500 ccm ούρων.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Ανίχνευσις κυανιούχων, θειοκυανικών, σιδηροκαι σιδηρικοκυανικών εις μίγματα.** Υπό L. Rossi, J. Sozzi και A. Tronscoso. Ann. Farm. Bioquim. (Buenos Aires) 9, 4, 102-104 (1938).—Chimie et Industrie 42, 3 Σεπτεμβρίου 1939.

Οί συγγραφείς περιγράφουν μέθοδον άπλοποιημένης διαπιστώσεως των άνιόντων CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>IV-</sup> και [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>III-</sup>, βασιζομένην επί της δράσεως επί των άνιόντων αυτών των αντιδραστηρίων χαλκαμμωνίας, H<sub>2</sub>S και των αλάτων των Ni, Th.

**Αναζήτησις CN<sup>-</sup>.** Επί σταγόνας του προς άνάλυσιν ύγρου προστίθεται σταγών διαλ. έναμμωνίου CuSO<sub>4</sub>, παρασκευαζομένου διά προσθήκης σταγόνος πυκνου NH<sub>3</sub> εις διάλ. CuSO<sub>4</sub>. Έάν τό προς έξέτασιν ύγρον δέν περιέχη οϋτε Fe οϋτε [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>IV-</sup>, ή σταγών ήτις ένεφάνιζεν έντονον κυανήν χροιάν άποχρωματίζεται ως έκ του συμπλόκου άλατος του Cu μετά του HCN. Παρουσίαι Fe ή [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>IV-</sup> λαμβάνεται ίζημα καστανόν, όπερ προσθήκη μικράς περισείας έκ του προς άνάλυσιν ύγρου, έάν τοϋτο περιέχη κυανιούχα, αναδιαλύεται καταλείπον ύγρον άχρουν ή έλαφρώς κιτρινωπόν.

**Αναζήτησις**  $\text{CNS}^-$ . 1-2 ccml του πρὸς ἐξέτασιν ὑγροῦ δεινίζονται δι'  $\text{HCl}$  μέχρι σαφῶς δεινίου ἀντιδράσεως, προστίθεται μικρὸν ποσὸν  $\text{Zn}$ , ὅτε τὸ ἐν τῷ γεννᾶσθαι σχηματιζόμενον  $\text{H}$  σχηματίζει μετὰ τοῦ  $\text{S}$  τῶν θειοκυανικῶν  $\text{H}_2\text{S}$ , ὅπερ ἀνιχνεύεται διὰ χάρτου  $\text{Pb}$  καταστάντος ἀλκαλικοῦ (σχηματισμὸς  $\text{PbS}$  μέλανος).

**Αναζήτησις**  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{IV-}$ . Τὸ ἀνιόν  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{IV-}$  καθιζάνει μετὰ τῶν ἀλάτων τοῦ τετρασθενοῦς θορίου ἐν δξίνῳ περιβάλλοντι, ὅτε λαμβάνεται λευκὸν ζελατινωδὲς ἴζημα.

**Αναζήτησις**  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{III-}$ . Σταγῶν τοῦ πρὸς ἐξέτασιν ὑγροῦ φέρεται ἐπὶ σταγόνος αἰωρήματος  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Παρουσία  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{III-}$  τὸ ὑγρὸν γίνεται φαιομέλαν ἢ μέλαν ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Ὀγκομετρικὸς προσδιορισμὸς τῶν ὑπεροξειδίων διὰ τοῦ σουλφοκαρβαμιδίου.** Ὑπὸ *C. Mahr* καὶ *Hertha Ohle*. *Angew. Chem.* 52, 40, 618 (1939).

Οἱ συγγραφεῖς ἐν συνεχείᾳ προηγουμένης ἀνακοινώσεως ἀναφερομένης εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν χρωμικῶν ἐνώσεων διὰ σουλφοκαρβαμιδίου (*Angew. Chem.* 52, 238, 1939) ἀναφέρουν μέθοδον προσδιορισμοῦ τοῦ πυρολουσίτου, τοῦ  $\text{PbO}_2$  καὶ τῶν ὑπεροξειδίων. Τὸ πλεονέκτημα τῆς μεθόδου ἔγκειται κατὰ τοὺς συγγραφεῖς εἰς τὴν χρησιμοποίησιν σταθερῶν ὀγκομετρικῶν διαλυμάτων παρασκευαζομένων διὰ ζυγίσεως. Διὰ τοὺς προσδιορισμοὺς χρησιμοποιοῦνται τὰ ἀκόλουθα διαλύματα:  $\text{N}/_{10}$  διάλυμα σουλφοκαρβαμιδίου· τοῦτο παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως 7.612 gr θειουρίας καθαρᾶς διὰ μικροαναλύσεις καὶ συμπληρώσεως μέχρι 1 l, φυλάσσεται δὲ εἰς σκοτεινὰς φιάλας.  $\text{N}/_{10}$  διάλυμα βρωμιούχου-βρωμικοῦ. 2.784 gr βρωμικοῦ καλίου καὶ 15 gr βρωμιούχου καλίου διαλύονται εἰς ὕδωρ καὶ τὸ ὑγρὸν συμπληροῦται μέχρι 1 l. Πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ  $\text{Fe}(\text{III})$  ἐπιβάλλεται παρουσία αὐτοῦ εἰς ὅλας τὰς ὀγκομετρήσεις νὰ προστίθεται φωσφορικὸν δξύ. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ  $\text{MnO}_2$  παρασκευάζεται μίγμα 25 ccml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 5 ccml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%), 5 ccml διαλ.  $\text{KJ}$  1%, 20-25 ccml  $\text{N}/_{10}$  διαλ. σουλφοκαρβαμιδικοῦ, τὸ ὁποῖον συμπληροῦται δι'  $\text{H}_2\text{O}$  μέχρις 75 ccml. Ἀκολούθως ἢ ἀκριβῶς ζυγισθεῖσα ποσότης τοῦ  $\text{MnO}_2$  (70-80 mg) φέρεται εἰς θέρμανσιν ἐπὶ 10-15' πρὸς διάλυσιν εἰς ἀτμόλουτρον εἰς θερμοκρασίαν 70°. Μετὰ τὴν διάλυσιν τῆς οὐσίας ψύχεται τὸ ὑγρὸν εἰς 35°, προστίθενται σταγόνες διαλ. ἀμύλου καὶ γίνεται ὀγκομετρήσις τῆς περισεύσεως τοῦ σουλφοκαρβαμιδικοῦ διαλύματος διὰ τοῦ διαλ. βρωμιούχου-βρωμικοῦ μέχρι σαφοῦς κυανῆς χροιάς. Ἀκολούθως τὸ ὑγρὸν ἀραιοῦται εἰς 250-300 ccml καὶ τὸ διάλυμα ὅπερ ἐγένετο ἄχρουν ὀγκομετρεῖται στάγδην διὰ τοῦ ἀνωτέρω διαλύματος μέχρι κυανῆς χροιάς. Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν ccml τῶν καταναλωθέντων εἰς τὴν πρώτην ὀγκομέτρησιν καὶ τῶν καταναλωθέντων εἰς τὴν δευτέραν δίδει τὴν τιμὴν τῆς δξειδώσεως τοῦ  $\text{MnO}_2$ . Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ  $\text{PbO}_2$  ἡ ἐργασία γίνεται ὁμοίως. Ἀντὶ ὅμως  $\text{H}_2\text{SO}_4$  προστίθεται ὑπερ-

χλωρικὸν δξύ 15-20 ccml διαλ. 60%. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ὑπερενώσεων προστίθεται ὁμοίως μίγμα 25-30 ccml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1, 5 ccml διαλ. 1%  $\text{KJ}$  καὶ 25 ccml διαλ. σουλφοκαρβαμιδικοῦ καὶ τὸ μίγμα συμπληροῦται μέχρις 75 ccml. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$  ἡ ὀγκομέτρησις γίνεται στάγδην εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου. Τὰ ὑπερβορικά καὶ ὑπερανθρακικά ἄλατα ζυγίζονται, διαλύονται καὶ τὸ διάλυμα θερμαίνεται εἰς 35°. Τὸ μίγμα μετὰ τῶν ὑπερθεϊκῶν ἀφήνεται ἐπὶ 15' ἐπὶ ἀτμολούτρον εἰς 70° καὶ ἀκολούθως ψύχεται. Εἰς ὅλας αὐτὰς τὰς περιπτώσεις γίνεται ἡ ὀγκομέτρησις εἰς 35° κατὰ τὸν περιγραφέντα τρόπον διὰ τοῦ  $\text{N}/_{10}$  διαλ. βρωμιούχου-βρωμικοῦ. Διὰ τὸ  $\text{BaO}_2$  χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν διάλυσιν ψυχρὸν μίγμα 5 ccml πυκνοῦ  $\text{HCl}$ , 5 ccml 1%  $\text{KJ}$ , διαλ. σουλφοκαρβαμιδικοῦ καὶ ὕδωρ μέχρις 75 ccml. Μετὰ τὴν διάλυσιν τοῦ  $\text{BaO}_2$  θερμαίνεται τὸ ὑγρὸν εἰς 35°, προστίθενται ἔτι 15 ccml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  καὶ ἐπακολουθεῖ ἡ ὀγκομέτρησις.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

#### ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**Προσδιορισμὸς τῶν λιτύρων εἰς τὸν σίτον.** Ὑπὸ *R. H. Carr*. *Cereal Chem.* 15, 5, 658-662 (1938).

Εἰς 50 gr κόκκων ξηρανθέντων μέχρι σταθεροῦ βάρους προστίθενται 8 ccml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  πυκνοῦ, εἰδ. β. 1,84. Ἀναδεύονται ἐπιμελῶς μέχρις οὗ ὅλοι οἱ κόκκοι καταστοῦν μέλανες, ὅπερ ἐπιτυγχάνεται ἐντὸς 10'. Μετὰ ταῦτα προστίθενται 3 ccml πυκνοῦ  $\text{HNO}_3$  στάγδην καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν καὶ κατόπιν 300 ccml ὕδατος. Τὸ ὑπόλοιπον τοῦ πιτύρου ἀπομακρύνεται διὰ δεκατισμοῦ καὶ οἱ ἀποφλοιωθέντες σπόροι πλύνονται μέχρις οὐδετέρας ἀντιδράσεως. Ξηραίνονται μέχρι σταθεροῦ βάρους καὶ ὑπολογίζεται ἐκ τῆς διαφορᾶς τὸ ποσὸν τοῦ πιτύρου. Ἡ ποσότης τῶν σχηματισθέντων ἀναγόντων σακχάρων προσδιορίζεται εἰς τὰ ὕδατα τῆς ἐκπλύσεως, ἀλλὰ γενικῶς εἶναι πολὺ μικρά.

Θ. Λ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Ἡ δξύτης τῶν δημητριακῶν.** Ὑπὸ *L. Zeleny* καὶ *D. A. Coleman*. *Cereal Chem.* 15, 5, 580-595 (1938).

Ἡ μελέτη τῶν διαφόρων μεθόδων προσδιορισμοῦ τῆς δξύτητος εἰς τὰ δημητριακὰ καὶ τὰ ἐξ αὐτῶν προϊόντα ἀποδεικνύει, ὅτι οὐδεμία ἐξ αὐτῶν παρουσιάζει θετικότητα. Κατὰ τὴν μέθοδον τῆς Association of Official Agricultural Chemists προσδιορίζεται ἡ δξύτης ἢ ὀφειλομένη εἰς τὰ δξίνα φωσφορικά ἄλατα. Τὰ ἀμινοξέα διαφεύγουν κατὰ τὸν προσδιορισμὸν καθὼς καὶ τὰ λιπαρὰ δξέα. Κατὰ τὴν μέθοδον Greek καὶ Balland προσδιορίζονται τὰ ἐλεύθερα λιπαρὰ δξέα καὶ τὸ ὀλιγώτερον τοῦ ἡμίσεος τῶν ἀμινοξέων καὶ δξίνων φωσφορικῶν. Κατὰ τὴν μέθοδον Schulernd παραλαμβάνονται κατὰ μέγα μέρος οἱ τρεῖς οἱ τύποι δξέων, ἀλλὰ δὲν προσδιορίζονται ποσοτικῶς τὰ ἀμινοξέα. Τέλος κατὰ τὴν μέθοδον Besler καὶ Baston λαμβάνονται ἀνάλογα ἀποτελέσματα πρὸς τὰ τῆς μεθόδου Greek καὶ Balland, ἀλλὰ προσδιορίζεται καὶ μικρὸν μέρος τῶν ἀμινοξέων κυμαινόμενον. Ση'



μειοῦται ἐξ ἄλλου, ὅτι μόνον τὸ ποσὸν τῶν λιπαρῶν ὀξέων αὐξάνει εἰς τὸν σίτον κατὰ τὴν διατήρησιν αὐτοῦ. Τὸ ὄξινα φωσφορικά ἄλατα αὐξάνουν μετὰ τὴν ἔναρξιν τῆς ἀλλοιώσεως τῶν σπόρων καὶ τὰ ἀμινοξέα ἐφ' ὅσον ἡ ἀλλοίωσις αὐτῆ προχωρεῖ.

Θ. Α. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Τὰ σάκχαρα εἰς τὸν ἄρτον.** Ὑπὸ *W. Rice Cereal Chem.* 15, 5, 672-677 (1938).

Ἐκ τῆς ἀναλύσεως προκύπτει, ὅτι οἱ ζυμομύκητες χρησιμοποιοῦν κατὰ προτίμησιν τὴν δεξτρόζην, ἐξ ὧν τῶν ἄλλων σακχάρων τῶν εὐρισκομένων εἰς τὸ φύραμα. Ἡ περίπτωση αὕτη εἶναι πλεονεκτική, καθόσον ἡ γεῦσις τοῦ ἄρτου εἶναι ὀλιγώτερον εὐχάριστος παρουσίᾳ τῆς δεξτρόζης καὶ ἐφ' ὅσον ἐξ ἄλλου συγκρατεῖ ὀλιγώτερον ὕδωρ ἀπὸ τὴν λεβουλόζην. Εἶναι συνεπῶς δυνατόν νὰ ἐπιτευχθῇ ἄρτος περιέχων περισσότεραν λεβουλόζην καὶ ἔχων ἀντοχὴν μεγαλύτεραν εἰς τὴν ξήρανσιν μετὰ τὴν ξψησιν, ἐὰν προστεθῇ μικρὰ ποσότης σακχάρους κατὰ τὴν ἐξεργασίαν τοῦ ἀλευροφυράματος.

Θ. Α. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Χημεία τοῦ καφέ.** Ὑπὸ *K. H. Slotta* καὶ *K. Neisser*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 72, 1, 123-136 (1938).

Τὸ γεγονός ὅτι ἡ καφεστερόλη περιλαμβάνει τρεῖς διπλοῦς δεσμούς καὶ ὅτι τὸ προϊόν τῆς ὑδρογονώσεως αὐτῆς παρουσιάζει τὸν τύπον  $C_{20}H_{34}O_8$  ἀποδεικνύει τὴν τετρακυκλικὴν κατασκευὴν τῆς ἐνώσεως ταύτης. Ὁ εἰς τῶν δακτυλίων εἶναι ἀρωματικός. Εἶναι πολὺ πιθανόν, ὅτι ἡ καφεστερόλη παρουσιάζει κυκλικὴν σύνθεσιν, ὡς ἡ τῶν στερινῶν. Μεταξὺ τῶν ἄλλων συνθετικῶν τῶν εὐρισκομένων εἰς τὰ ἀσαπνοποίητα τοῦ καφελαίου, ἡ οὐσία Α εἶναι μοριακῆ ἔνωσις τῆς γ-σιτοστερίνης μετὰ τὴν καφεστερόλην εἰς σχέσιν 1:1. Ἡ οὐσία 1 τοῦ τύπου  $C_{27}H_{48}O$  εἶναι παραπλησίᾳ τῶν στερινῶν.

Τὸ ἔλαιον τοῦ καφέ διακρίνεται ἀπὸ τὴν μεγάλην περιεκτικότητά εἰς ἀσαπνοποίητα: 12,1% κατὰ μέσον ὄρον ἐπὶ 8 ἀναλύσεων. Ἡ φυτοστερίνη ἡ ἐνεχομένη εἶναι κυρίως γ-σιτοστερίνη καὶ ἄλλαι τινεὶ οὐσίαι μὴ διαπιστωθεῖσαι ἀκόμη.

Ἡ περιεκτικότης εἰς τριγωνελλίνην καὶ εἰς χλωρογεννικὸν ὀξύ τοῦ πεφρυγμένου καφέ εἶναι ἀσθενεστερά ἀπὸ τὸν μὴ πεφρυγμένον. Ἡ εἰς λίπος περιεκτικότης τοῦναντίον αὐξάνει ἐφ' ὅσον προχωρεῖ ἡ φρῦξις, ἡ δὲ αὐξήσις ταύτης εἶναι ἀπόλυτος.

Θ. Α. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Διάκρισις φυσικοῦ ὀποῦ πορτοκαλίων ἀπὸ τοῦ τεχνητοῦ.** Ὑπὸ *A. Schrenpf* καὶ *E. Benk*, *Zeit. Untersuch. Lebensm.* 77, 1, 39-46 (1936).

Ἐργαζόμεθα ὀγκομετρικῶς διὰ φορμόλης ὡς ἀκολούθως: Ἐξουδετεροῦμεν 10 ccml χυμοῦ διὰ πυκνῆς διαλύσεως ἀλκάλους καὶ ὀγκομετροῦμεν ταῦτα μετὰ  $N/10$  σόδας παρουσίᾳ φαινολοφθαλεΐνης μέχρι ροδίνης χροιάς. Προσθέτομεν μετὰ ταῦτα 10 ccml φορμόλης 40% ἐξουδετερωμένης καὶ ὀγκομετροῦμεν μετὰ  $N/10$

σόδας μέχρις ἐπανεμφανίσεως τῆς ροδίνης χροιάς. Ὁ φυσικὸς χυμὸς πορτοκαλίων καταναλίσκεται ὑπὸ τὰς ἐκτεθείσας συνθήκας 2,05-2,9 ccml  $N/10$  διαλύματος. Αἱ πορτοκαλάδες σιρόπια ἐκ φυσικοῦ χυμοῦ καταναλίσκουν τοῦλάχιστον 0,6 ccml διὰ 10 gr, ἐνῶ αἱ τεχνηταὶ τοιαῦται μόλις 0,1 ccml διὰ 100 ccml αὐτῶν.

Θ. Α. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Προσδιορισμὸς οἴνοπνεύματος εἰς οἴνους γλυκεῖς διὰ τοῦ βρασιμέτρου.** Ὑπὸ *E. Emiliani*, *Ann. Chim. Applicata* 28, 9, 409-412 (1938).

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ οἴνοπνεύματος διὰ τοῦ βρασιμέτρου βασίζεται ἐπὶ τοῦ γεγονότος, ὅτι μίγμα ὕδατος καὶ ἀλκοόλης ζεεῖ εἰς θερμοκρασίαν τόσον κατώτεραν ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ περιεκτικότης εἰς ἀλκοόλην. Παρατηρήθη, ὅτι τὸ συνήθως χρησιμοποιούμενον βρασιμέτρον διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ οἴνοπνεύματος εἰς τοὺς οἴνους δίδει σχεδὸν πάντοτε ηῤ-ξημένα ἀποτελέσματα.

Κατόπιν τῶν γενομένων παρατηρήσεων ὑπὸ τοῦ συγγραφέως διεπιστώθη, ὅτι πρέπει νὰ προστίθεται εἰς τὸ ληφθὲν ἀποτέλεσμα συντελεστῆς διορθώσεως λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν τοῦ ποσοῦ τῶν σακχάρων (γλυκόζης καὶ φρουκτόζης) τῶν ἐνεχομένων εἰς τὸν οἶνον καὶ τῆς σχετικῆς αὐξήσεως τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ μίγματος οἴνοπνεύματος καὶ ὕδατος, τῆς προκαλουμένης ὑπὸ τῶν ἐν λόγω σακχάρων.

Ὁ οἴνοπνευματικὸς τίτλος δίδεται διὰ τοῦ τύπου:

$$C=1.001 A+0.0263 S-0.008 AS$$

Ἐνθα C εἶναι ὁ ἀκριβὴς οἴνοπνευματικὸς τίτλος, A ὁ βῆθος ὁ εὐρεθὴς διὰ τοῦ βρασιμέτρου καὶ S τὸ ποσὸν τοῦ σακχάρου ἐπὶ 100 ccml οἴνου. Ἐὰν τὸ ποσὸν τοῦ σακχάρου εἶναι κατὰ προσέγγισιν γνωστὸν ( $\pm 0,5\%$ ), ὁ δοθεὶς τύπος εἶναι ἱκανοποιητικὸς.

Θ. Α. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Τὰ ἔνζυμα τοῦ γάλακτος II. Προσδιορισμὸς τῆς καταλάσης.** Ὑπὸ *E. B. Anderson* καὶ *R. J. Macwalter*, *J. Soc. Chem. Ind.* 56, Trans. 270-273.—*Chem. Z.* 1081 II (1939).

20 ccml γάλακτος+10 ccml 0,2  $N/5$   $H_2O_2$  ἀνακινοῦνται ἐλαφρῶς ἐντὸς δοκιμαστικῶν σωλῆνων. εἶτα κλείονται οἱ τοῖοι διὰ βύσματος βάμβακος καὶ φέρονται εἰς θερμοκρασίαν 23°. Μετὰ 24 ὥρων ἄφεισιν τὸ περιεχόμενον τῶν σωλῆνων ἀραιοῦται μέχρις 150 ccml, προστίθενται 2 gr KJ καὶ εἶτα 30 ccml 18-N  $H_2SO_4$ . Μετὰ 30' γίνεται ὀγκομέτρησις διὰ 0,1-N  $Na_2S_2O_3$ . Εἶναι ἀναγκαῖος ἔλεγχος μετὰ γάλακτος θερμομανθέντος προηγουμένως ἐπὶ 30' ἐν ἀτμολούτρῳ. Τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται εἰς  $O_2$  διὰ ccml γάλακτος.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Ὁ σχηματισμὸς ἰνδόλης εἰς τοὺς ἰχθῦς καὶ μέθοδος προσδιορισμοῦ αὐτῆς.** Ὑπὸ *A. J. Stenberg*, *S. L. Rochlina* καὶ *Jn. J. Schilling*, *Problems Nutr. ρωσιστί:* *Woprossy Pitaniya* 7, 415, 137-147 (1938).—*Chem. Zentbl.* 1800, 1939 II.

Ἡ περιεκτικότης εἰς ἰνδόλην εἰς τοὺς ἰχθῦς εἶναι προσδιοριστεὰ μόνον ὅταν αὕτη σχηματίζεται ὡς

προϊόν διασπάσεως τῶν λευκωμάτων. Περιεκτικότης εἰς ἰνδόλην οὐχὶ ἀνωτέρα τῶν 0,02 mg/1kg μυϊκοῦ ἴστου δὲν ἐπηρεάζει τὴν ποιότητα τοῦ ἰχθύος. Περιεκτικότης 0,03 mg/1kg μαρτυρεῖ ἀλλοιώσιν. Εἰς τοὺς ἀλατιμένους ἰχθύς τοὺς ἔχοντας κανονικοὺς ὄργανοληπτικοὺς χαρακτηριστῆρας ἢ εἰς ἰνδόλην περιεκτικότης ἀνέρχεται τὸ μέγιστον εἰς 0,120 mg/1kg μυϊκοῦ ἴστου. Περαιτέρω αὐξησις τῆς περιεκτικότητος εἰς ἰνδόλην δεικνύει εἰς τοὺς ἰχθύς σημεῖα ἀλλοιώσεως. Ἐκ τῶν σχηματιζόντων τὴν ἰνδόλην μικροοργανισμῶν ἀπεμονώθησαν κατὰ τὸ πλεῖστον: οἱ *B. coli communis*, *B. Proteus vulgaris*, *B. aqualitis solidus*, *B. aqualitis communis*. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ποιότητος τῶν καπνισθέντων ἰχθύων δὲν ἐνδείκνυται ὁ προσδιορισμὸς τῆς ἰνδόλης. Ἐκ τῶν ἐλεγχθεισῶν μεθόδων ἀπεδείχθη ὡς μὴ ἀσφαλῆς ἢ καθίζησις τῶν προϊόντων σχάσεως τοῦ λευκώματος δι' ἰωδίου. Ἀπ' ἐναντίας ἀσφαλέστερος εἶναι ὁ διαφορικὸς ἀριθμὸς καὶ ἡ διὰ τῆς φωταυγείας ἀνάλυσις τῶν ἰχθύων.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

## ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Ἀντιδράσεις διὰ τὴν διάκρισιν ἀντικειμένων ἐκ γαλαλίου ἢ κέρατος.** Ὑπὸ *Al. St. Cocosinchi*. Zeitschr. Anal. Chem. 117, 103-105 (1939).

Πρὸς διάκρισιν τοῦ πραγματικοῦ κέρατος ἀπὸ τῆς ἀπομιμήσεως αὐτοῦ, τοῦ γαλαλίου, κατασκευαζομένου ἐκ καζέινης, δύνανται νὰ χρησιμεύσουν αἱ ἀκόλουθοι ἀντιδράσεις: 1) Ὁ γαλάλιος εἶναι μερικῶς διαλυτὸς εἰς διὰλ. 1% KOH καὶ τὸ διήθημα τούτου δίδει μετ' ὀξέων ἴζημα διαλυτὸν εἰς περίσσειαν ὀξέος. Ἀπ' ἐναντίας τὸ κέρας δὲν προσβάλλεται αἰσθητῶς ὑπὸ τοῦ KOH καὶ τὸ διήθημα τούτου παρουσιάζει μόνον θολρότητα προσθήκη ὀξέος. 2) Ὁ γαλάλιος εἶναι μερικῶς διαλυτὸς κατὰ τὴν μετὰ διὰλ. 1% ὀξάλικοῦ NH<sub>4</sub> κατεργασίαν καὶ ἐκ τοῦ διαλύματος ἀποβάλλεται ἴζημα προσθήκη ὀξέος, διαλυτὸν εἰς περίσσειαν τούτου. Τὸ κέρας δὲν διαλύεται αἰσθητῶς ὑπὸ τοῦ διαλύματος τούτου. 3) Ὁ γαλάλιος ἀναμιγνύμενος μὲ J<sub>2</sub> καὶ κατεργαζόμενος μὲ θερμὴν αἰθυλικὴν ἀλκοόλην δίδει διαλυτὸν προϊόν ἀποβαλλόμενον κατὰ τὴν ψύξιν. Τὸ ἴζημα διαλύεται εἰς ἀραιὸν διὰλ. KOH καὶ δίδει προσθήκη ὀξέος κίτρινον ἴζημα. 4) Ὁ γαλάλιος εἶναι αἰσθητῶς διαλυτὸς κατὰ τὴν ζέσιν μὲ διὰλ. 5% NH<sub>4</sub>Cl. 5) Ὁ γαλάλιος δὲν εἶναι πραγματικῶς διαλυτὸς εἰς διὰλ. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, καὶ ἐκ τούτου διακρίνεται ἐκ τοῦ πραγματικοῦ κέρατος.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Ἀνίχνευσις πετρελαίου εἰς φυτικά ἔλαια.** Ὑπὸ *B. Segal*. J. South Afric. Chem. Inst. 21, 58.—Fette u. Seifen 46, 360.

Ὁ συγγραφεὺς μὲ τινα μεταβολὴν τῆς μεθόδου Aida (J. Soc. Chem. Ind. 39, 1920) ἐπιτυγχάνει τὴν ἀνίχνευσιν ἰχνῶν πετρελαίου εἰς φυτικά ἔλαια. Ἡ μέθοδος εἶναι ἡ ἑξῆς: 50 gr ἔλαιου σαπωνοποιουνται

δι' ὕδατικοῦ διαλ. KOH καὶ εἶτα προστίθεται πυκνὸν διάλυμα CaCl<sub>2</sub> ἀναμιγνύμενον καλῶς δι' ἄτμοῦ.

Μέρος τούτου προστιθέμενον εἰς μίγμα 1 ccm φορμόλης καὶ 20 ccm πυκνοῦ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ἐν περιπτώσει παρουσίας ἔστω καὶ ἰχνῶν πετρελαίου σχηματίζει ἐρυθρὰν ἕως βαθέως ἐρυθρὰν ζώνην.

ANT. N. ΝΙΚΟΛΑΟΥ

**Ἐπὶ τῆς μεταβολῆς τῶν λιπῶν εἰς σάκχαρα.** Ὑπὸ *M. Haarmann* καὶ *E. Schröder*. Fette u. Seifen 46, 372.—Biochem. Z. 276, 35-46.

Οἱ συγγραφεῖς ἐργασθέντες ἐπὶ κατωτάτων λιπαρῶν ὀξέων καὶ διαφόρων κατωτάτης ποιότητος λιπῶν κατέληξαν εἰς τὴν παρασκευὴν σακχάρων. Συγκεκριμένως δὲ ἠκολούθησαν τὴν ἑξῆς πορείαν.

Βουτυρικὸν ὀξύ → κροτωνικὸν → β-δξυβουτυρικὸν → ἀκετοξικὸν ὀξύ, διοξυβουτυρικὸν → δικετοβουτυρικὸν → μεθυλογλυοξάλη → πυροσταφυλικὸν ὀξύ → γαλακτικὸν ὀξύ → σάκχαρον.

ANT. N. ΝΙΚΟΛΑΟΥ

## ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Ὁ μεταβολισμὸς τοῦ ἀσβεστίου, μαγνησίου καὶ φωσφόρου εἰς τὸν χυμὸν τῶν λεμονιῶν καὶ ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἐδάφους ἀναλόγως τῆς περιεκτικότητος αὐτοῦ εἰς ἀσβέστιον καὶ μαγνήσιον.** Ὑπὸ *N. Perciabosco*. Ann. Chim. Applicata 1938.

Ὁ συγγραφεὺς προκειμένου νὰ ἐρευνήσῃ τὴν αἰτίαν τῶν παρατηρουμένων διαφορῶν εἰς τὰ ἀναλυτικὰ ἀποτελέσματα τοῦ χυμοῦ τῶν λεμονιῶν ἀναφορικῶς μὲ τὴν περιεκτικότητα αὐτοῦ εἰς ἀσβέστιον, μαγνήσιον καὶ φωσφορικὸν ὀξύ καὶ νὰ ἀναζητήσῃ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἐδάφους ἐπὶ τῆς περιεκτικότητος τοῦ χυμοῦ τῶν λεμονιῶν εἰς Ca, Mg καὶ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, προέβη εἰς συστηματικὴν ἔρευναν καταλήξας εἰς τὰς ἀκόλουθους διαπιστώσεις. Τὸ σύνολον τοῦ μαγνησίου τοῦ ἐνυπάρχοντος εἰς τὸν χυμὸν τῶν λεμονιῶν δὲν εἶναι ὑπὸ μορφήν ἰόντων καὶ δὲν δύναται διὰ τῶν συνήθων ἀντιδραστηρίων ν' ἀποχωρισθῇ. Μέρος τοῦ μαγνησίου εὐρίσκεται ὑπὸ μορφήν τῶν ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων, ὅπερ προσδιωρίσθη ἐκ διαφορᾶς μεταξὺ τοῦ μαγνησίου τοῦ εὐρισκομένου εἰς τὴν τέφραν τοῦ χυμοῦ καὶ ἐκείνου ὅπερ προσδιωρίσθη ἀπ' εὐθείας εἰς αὐτόν. Ὁ φωσφόρος ἀντιθέτως ἐνυπάρχει εἰς τὸν χυμὸν ὀλόκληρος ὑπὸ μορφήν ἀλάτων. Εἰς τὸν χυμὸν τῶν λεμονιῶν τῶν προερχομένων ἀπὸ ἀσβεστοῦχα ἐδάφη ἡ περιεκτικότης εἰς MgO κυμαίνεται μεταξὺ 0,2117% καὶ 0,2856%. Εἰς τὸν χυμὸν τῶν λεμονιῶν τῶν προερχομένων ἀπὸ ἐδάφη ἠφαιστιογενῶν περιοχῶν πτωχοτάτων, εἰς ἀσβέστιον, ἡ περιεκτικότης εἰς MgO εἶναι περίπου διπλάσια, κυμαινομένη μεταξὺ 0,3820% καὶ 0,4713%.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων προκύπτει, ὅτι τὸ ἀσβέστιον τοῦ ἐδάφους ὑποβιβάζει εἰς ἀρκετὸν βαθμὸν τὴν ἀφομοίωσιν τοῦ μαγνησίου ὑπὸ τῆς λεμονιάς.

Γ. Σ. ΣΤΑΘΟΥΛΟΠΟΥΛΟΣ