

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή :

Άναστ. Σ. Κώνστας, Ε.Γ. Σκυλακάκης, Γ.Μ. Δρίκος, Ι.Α. Κατράκης, Θ.Γ. Κουγιουμτζέλης, Α.Γ. Δημητρίου, Θ.Α. Μαυριδέπουλος

## ΣΥΜΒΟΛΗ ΕΙΣ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΝ ΤΟΥ ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΟΥ $C_a$ ΕΝ ΤΩ ΕΔΑΦΕΙ

Υπό ΙΩΑΝΝΟΥ Α. ΚΑΤΡΑΚΗ, Χημικού  
Υποδ/τοῦ τοῦ Ἐδαφολογικοῦ Ἐργαστηρίου

Εἰς τὴν καθόλου ἔρευναν τοῦ ἐδάφους, ἐνέχει μεγάλην σημασίαν τὸ εἶδος καὶ τὸ ποσὸν τῶν κατιόντων, ἅτινα εἶναι προσροφημένα, ὑπὸ τοῦ κολλοειδοῦς μέρους αὐτοῦ.

Ἰδιότητας κολλοειδοῦς κατέχουν τὰ λεπτότερα κοκκία τούτου, ἰδίᾳ δὲ τὰ ἀποτελοῦντα τὴν καλουμένην, ἐν τῇ φυσικῇ τοῦ ἐδάφους, ἀργίλλον, ὡς καὶ μέρος τῆς χουμάδος αὐτοῦ.

Τὰ δύο ταῦτα, ἀργίλλος καὶ χουμάς, παρυσιάζουν ἰκανότητα προσροφήσεως (adsorption) καὶ ἀνταλλαγῆς κατιόντων.

Ἡ προσρόφησης, σύγκειται εἰς τὸ ὅτι τῇ ἐπιδράσει διαλύματος κατιόντος τινὸς (ἁλατὸς τινος) ἐπὶ τοῦ ἐδάφους, προσροφᾶται ποσὸν τι ὑπ' αὐτοῦ, καταλαμβάνον τὴν θέσιν ἰσοδύναμου ποσοῦ κατιόντος ἤδη προσροφημένου καὶ ὅπερ νῦν ἐξέρχεται ἐν τῷ διαλύματι ἐπερχομένης οὕτω ἀνταλλαγῆς κατιόντων μεταξὺ ἐδάφους καὶ διαλύματος.

Χαρακτηρίζοντες ὡς Α τὴν ὀλικὴν προσρόφησιν, τότε :

$$A = \alpha + B \cdot \beta + c \cdot H \quad \text{ὅπου :}$$

A = τὸ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν μερῶν τοῦ ἐδάφους προσροφούμενον ποσὸν κατιόντων ἢ κατιόντος τινός.

$\beta$  = προσρόφησης κατὰ μονάδα βάρους ἀργίλλου

B = % ἀργίλλος.

c = προσρόφησης κατὰ μονάδα βάρους χουμάδος

H = % χουμάς

$\alpha$  = προσρόφησης διὰ τοῦ ὑπολοίπου ἐδάφους.

Τὸ ποσὸν καὶ τὸ εἶδος τῶν κατιόντων ἅτινα εἶναι προσροφημένα ὑπὸ τοῦ κολλοειδοῦς ἀργίλλοπυριτικοῦ ἢ χουμικοῦ συμπλόκου παίζουν ἐξαιρετικὸν ρόλον εἰς τὰς καθόλου φυσικὰς καὶ χημικὰς ἰδιότητας τοῦ ἐδάφους.

Αἱ μέθοδοι προσδιορισμοῦ τῶν κατιόντων τούτων στηρίζονται εἰς τὰ προηγουμένως περὶ ἀνταλλαγῆς λεχθέντα.

Αὗται διακρίνονται :

Α) Εἰς ἐκεῖνας, καθ' ἅς, μικρὸν ποσὸν ἐδάφους, ἐκχυλίζεται ἐπὶ ἡθμοῦ, διαδοχικῶς διὰ διαλύματος N/1 ἁλατὸς τινος μονοσθενοῦς κατιόντος (KCl, NaCl,  $NH_4Cl$ ) μέχρι πλήρους ἀντι-

καταστάσεως τῶν κατιόντων αὐτοῦ διὰ τοῦ κατιόντος δι' οὗ ἐπιδρῶμεν (Na, K,  $NH_4$ ).

Δι' ἀναλύσεως τοῦ διηθήματος προσδιορίζομεν τὸ εἶδος καὶ ποσὸν τῶν ἐκτοπισθέντων κατιόντων.

Β) Εἰς τὰς στηριζόμενας ἐπὶ μαθηματικῶν νόμων ἐκφραζόντων τὰ φαινόμενα προσροφήσεως τοῦ ἐδάφους.

Κατὰ ταύτας ἐπὶ δύο ἴσων ποσῶν ἐδάφους ἐπιδρῶμεν διάφορον ὄγκον N/10 ἢ N/5 διαλύματος ἁλατὸς τινος ( $NH_4Cl$ ) ὑπὸ σχέσιν :

Ἐδαφος : Διάλυμα ὡς 1 : 5 ἢ 1 : 10, καὶ προσδιορίζομεν εἰς ἕκαστον τῶν διηθημάτων εἰς χιλιοστοῖσδύναμα :

α) Τὸ ὑπολειφθὲν ποσὸν  $NH_4$  καὶ ἐκ τῆς διαφορᾶς ἀπὸ τοῦ προστεθέντος τὸ προσροφηθὲν ποσὸν τούτου ὑπὸ τοῦ ἐδάφους.

β) Τὸ ἰσοδύναμον εἶδος καὶ ποσὸν τῶν ἐκτοπισθέντων κατιόντων.

Διὰ καταλλήλων μαθηματικῶν ὑπολογισμῶν ἐξευρίσκομεν τὴν μεγίστην τιμὴν τῶν κατιόντων ἅτινα ἦσαν προσροφημένα, ὡς καὶ τὸ ποσοστὸν ἐνὸς ἐκάστου ἐπὶ τοῦ συνόλου αὐτῶν.

Γ) Εἰς ἐκεῖνας καθ' ἅς ἐπὶ ποσοῦ τινος ἐδάφους ἐπιδρῶμεν πυκνὸν διάλυμα 2N (εἰς σχέσιν ἔδαφος : διάλυμα ἢ 1 : 2 ἕως 5) κατιόντος τινός ἐν θερμῷ ἢ μετὰ θέρμανσιν καὶ ἐν τῷ διηθηματι προσδιορίζομεν τὰ ἐκτοπισθέντα κατιόντα.

Δ) Εἰς τὰς ἐπὶ τῆς ἠλεκτροσμώσεως βασιζόμενας.

Εἰς τὰς μεθόδους Α ἀνήκουν αἱ μέθοδοι Gedroiz, Tiurin, Hissink (').

Εἰς τὰς μεθόδους Β ἀνήκουν αἱ μέθοδοι Vageler—Alten καὶ Alten (').

Εἰς τὰς μεθόδους Γ ἀνήκουν αἱ μέθοδοι Kelley, Βασιλειάδη (').

Εἰς τὰς μεθόδους Δ ἀνήκει ἡ μέθοδος Kötgen (').

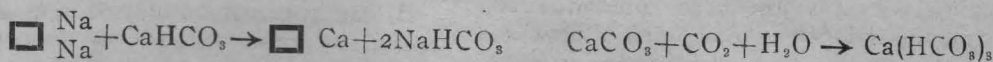
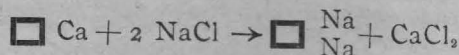
Κατὰ τὴν μέθοδον Gedroiz (μέθοδοι Α), ὡς αὕτη ἐφαρμόζεται ἐν τῷ Κεντρ. Ἐδαφ. Ἐργαστηρίῳ, ἡ ὄλη ἐργασία γίνεται ὡς ἑξῆς : 10 γραμ. ἐδάφους τίθενται ἐν ἡθμῷ, ἐκπλύνονται δι' ἀλκοόλης 60° πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ὕδατοδιαλυτῶν καὶ μετ' αὐτὴν διὰ διαλύματος N/1 NaCl μέχρι συμπληρώσεως 2 λίτρων διηθήματος. Ἐπὶ

200 κ. ε. του διηθήματος (1 gr. έδάφους) προσδιορίζεται το Ca κατά την όξαλικήν μέθοδον.

Έν mgr. του ζυγιζόμενου CaO αντίστοιχει πρὸς 3.57 χιλιοστοῖσοδύναμα άσβεστίου δι' 100 γραμμάρια έδάφους.

Έκ τής ικανότητος τής αναλυτικῆς ζυγοῦ καὶ τοῦ αναλύτου, δύναται τις νά εἴπῃ ὅτι τὸ σφάλμα παρατηρήσεως κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ Ca θά κυμαίνεται περὶ τὰ 3 χιλιοστοῖσοδύναμα.

Θά ἠδυνάμεθα διὰ συμπυκνώσεως μεγαλυτέρου ὄγκου διηθήματος νά προβῶμεν εἰς ἀκρίβεστερον προσδιορισμὸν, πλὴν ὅμως δι' ἐργασίας ἐν σειρᾷ τοῦτο συνεπάγεται μεγάλην ἀπώλειαν χρόνου.

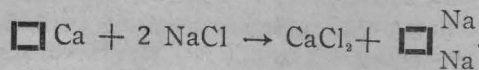


προσδιορίζεται εἰς τὸ διήθημα τὸ σύνολον τοῦ τε ἀνταλλαξιμοῦ καὶ τοῦ διαλυομένου CaCO<sub>3</sub>.

Έπομένως τὸ εὑρισκόμενον ποσὸν Ca πρέπει νά ἐλαττωθῇ δι' ἀφαιρέσεως ποσοῦ Ca ἰσοδυναμοῦ πρὸς τὴν ὀλικὴν ἀλκαλικότητα τοῦ διηθήματος.

Διὰ τὴν μέθοδον Gedroiz, ἐν τῷ διηθήματι εἶναι δυνατόν νά περιέχεται μεγαλύτερον ποσὸν ἀνθρακικοῦ νατρίου τῶν ἄλλων μεθόδων αἵτινες ἐργάζονται μὲ τὸ αὐτὸ ἄλας, διότι ἐκτὸς τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ὄγκου τοῦ χρησιμοποιουμένου διαλύματος NaCl τὸ σχηματιζόμενον κατὰ τὴν ἐκπλυσιν τοῦ έδάφους NaHCO<sub>3</sub> καὶ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> κατέρχεται ἅμα τῷ σχηματισμῷ εἰς τὸ διήθημα, ἐνῶ κατὰ τὴν μέθοδον Βασιλειάδη τοῦτο παραμένει ἐν τῷ ὑγρῷ ἀνακινήσεως, εἶναι δὲ γνωστὸν ὅτι τὸ CaCO<sub>3</sub> δὲν διαλύεται αἰσθητικῶς εἰς διαλύματα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Κατὰ τὴν μέθοδον Vageler Alten ἡ παρουσία τοῦ CaCO<sub>3</sub> ἐπίσης ἐπιδρᾷ ἄλλ' εἰς ταύτην, τὸ σύνολον τῶν ἐν προσροφήσει κατιόντων, εὑρίσκεται ἀπ' εὐθείας ἐκ τῆς ἰσοδυναμοῦ προσροφήσεως τοῦ κατιόντος NH<sub>4</sub> ὑπὸ τοῦ έδάφους (S), τὸ δὲ πραγματικὸν ποσὸν τοῦ ἀνταλλαξιμοῦ



Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἡ ἀνταλλαγή θά ἦτο τελεία, καταπίπτοντος ἅπαντος τοῦ ἀνταλλαξιμοῦ Ca ὡς CaCO<sub>3</sub> καὶ παραμένοντος ἴσως ἐλαχίστου ὡς ἐκ τῶν κανόνων τῆς διαλυτότητος.

Εἰς τὰς μεθόδους Β, οἱ προσδιορισμοὶ δύνανται νά γίνουν μετὰ μεγαλυτέρας ἀκριβείας, διότι, τὸ πρὸς ἀνάλυσιν λαμβανόμενον διήθημα, ἀντιστοιχεῖ πρὸς 15 - 30 γρ. έδάφους.

Εἰς τὰς μεθόδους Γ, 10 γρ. έδάφους ἀνακινῶνται ἢ θερμαίνονται μετὰ 250 κ.ε. 2N NaCl ἢ 2N NH<sub>4</sub>Cl λαμβάνονται πρὸς ἀνάλυσιν 100 ἢ πλεον κ.ε. διηθήματος, ὅτε καὶ ἐπιτυγχάνονται ἀποτελέσματα ἀπὸ ἀπόψεως ταχύτητος καὶ ἀκριβείας ἱκανοποιητικώτατα, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ταῦτα εἶς τινὰς περιπτώσεις ὑπολείπονται κατὰ τὴν μεθόδου Gedroiz.

Κατὰ τὰς μεθόδους Α, Β καὶ Γ ἐπὶ ἀβεστούχων έδαφῶν λόγῳ τῶν κάτωθι ἀντιδράσεων(\*) εἰς ἅς τὸ προσροφῶν σύμπλοκον παρῆσθήθῃ ὡς □

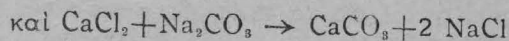
Ca ἐξάγεται ἐκ τοῦ τύπου  $\text{Ca} = \text{S} - [\text{Mg} + \text{Na} + \text{K}]$ .

Ἡ παρουσία ὅμως ἐν τῷ έδάφει MgCO<sub>3</sub>, δὲν ἐπιτρέπει τὴν ἐξεύρεσιν τοῦ ἀκριβοῦς ποσοῦ τοῦ ἀπερροφημένου Ca λόγω τοῦ σχηματισμοῦ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> καὶ NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> ἐν τῷ διαλύματι καὶ συγχρόνῳ καταπτώσεως τοῦ Ca ὡς CaCO<sub>3</sub>(<sup>5</sup>).

Έκτὸς τῶν μεθόδων τούτων, θά ἦτο δυνατὴ ἡ χρησιμοποίησις καὶ ἄλλων, καθ' ἅς, ἡ ἀνταλλαγή καὶ ἡ ἀντίδρασις ἐφ' ἧς ὁ προσδιορισμὸς τοῦ κατιόντος βασίζεται, συμβαίνουν κατὰ τὴν κατεργασίαν τοῦ έδάφους διὰ τοῦ διαλύματος ἄλατος.

Οὕτω εἰς τὸ αὐτὸ διάλυμα ἢ μὲν ἀνταλλαγή θά ἐγίνετο δι' ἄλατος π. χ. NaCl, ἢ δὲ κατακρήμνισις τοῦ ἀνταλλαξιμοῦ Ca θά ἐγίνετο διὰ τῆς παρουσίας ἐν τῷ διαλύματι ὀρισμένου ποσοῦ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ἢ ὀξαλικοῦ νατρίου, ὁπότε ἡ μέτρησις τοῦ ὑπολειπομένου ποσοῦ, μετὰ τὴν κατακρήμνισιν τοῦ Ca, θ' ἀπετέλει τρόπους προσδιορισμοῦ τοῦ ἀνταλλαξιμοῦ Ca.

Αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις θά ἦσαν αἱ ἀκόλουθοι προκειμένου περὶ NaCl + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ἀντίστοιχοι δὲ προκειμένου περὶ ὀξαλικοῦ νατρίου.



Πράγματι, δι' ἀνακινήσεως 10 γρ. έδάφους καὶ 100 κ.ε. διαλύματος 2N NaCl + N/20 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> εὔρομεν ἐν τῷ διηθήματι χιλιοστοῖσοδύναμα Ca δι' 100 γρ. έδάφους (πίναξ 1).



Πίναξ 1

Αριθ. έδάφ.	Ca	Αριθ. έδάφ.	Ca	Αριθ. έδάφ.	Ca
1959	0,52	2420	0,50	2422	0,42
1867	0,45	1922	0,40	2421	0,50
2034	0,75	1892	0,55	2430	0,37

Έκ τούτου πιστοποιούνται τὰ προηγουμένως λεχθέντα.

Παρασκευάσαντες διάλυμα 2N NaCl και προσθέσαντες εις τοῦτο τόσον  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ὥστε νά ἀντιστοιχῇ εις N/20  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Διάλυμα Α) ἀνεκινήσαμεν 100 κ. ε. αὐτοῦ μετὰ 10 γρ. έδάφους και προσδιώρισamen ἐν τῷ διηθήματι τὴν ὀλικὴν ἀλκαλικότητα.

Ἡ διαφορά μεταξὺ τοῦ ἐν τῷ ἀρχικῷ διαλύματι ὑπάρχοντος ποσοῦ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και τοῦ μετὰ τὴν ἀνακίνηση ἐν τῷ διηθήματι εὑρισκομένου, θά παρίστα τὸ ἀπερροφημένον ἐν τῷ έδάφει Ca.

Πλὴν ὅμως τὰ ἀποτελέσματα διέφερον κατά τι τῶν εὑρισκομένων διὰ τῆς μεθόδου Gedroiz. Παρατηρήσαμεν ὅμως ὅτι ἐν τῷ διηθήματι ἐνεφανίζοντο πολλὰ διττανθρακικά, ἅτινα κατόπιν τῶν λεχθέντων περὶ τῶν ἐν τῷ διηθήματι ὑπαρχόντων ἐλαχίστων ποσῶν Ca, ἀποτελοῦνται κυρίως ἐκ διττανθρακικοῦ νατρίου. Συνεπῶς, διὰ τὸν ὑπολογισμόν τοῦ ἀνταλλαξίμου Ca, θά ἔδει νά ἀναφερθῶμεν μόνον εις τὸ διὰ τοῦ διαλύματος Α ἐπιδρὸν ποσὸν  $\text{CO}_2$  και εις τὸ μετὰ τὴν διήθησιν εὑρισκόμενον, ὅποτε ἡ διαφορά θά παριστᾶ τὸ διὰ τοῦ ἀνταλλαξίμου Ca δεσμευθὲν ποσόν.

Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα παρουσιάζονται, εις χιλιοστοῖσοδύναμα ἐπὶ 100 έδάφους, τὰ ἐν τῷ διηθήματι τῆς κατεργασίας αὐτοῦ διὰ διαλύματος Α εὑρισκόμενα ποσὰ  $\text{NaHCO}_3$  (πίναξ 2).

Πίναξ 2

Αριθμὸς έδάφους	$\text{NaHCO}_3$ εις χιλιοστοῖσοδύναμα
1959	5
1867	3.6
2034	3.2
2420	6.2
1922	4.6

Σημειωθήτω ὅτι τὸ ποσὸν τῶν διττανθρακικῶν κυμαίνεται ἐκ τοῦ ὑπάρχοντος ἐν τῷ έδάφει  $\text{CaHCO}_3$  ἢ  $\text{CO}_2$  και τῆς ὑδρολυτικῆς ὀξύτητος αὐτοῦ.

Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον καθ' ὄν ἐπὶ τοῦ θέ-

ματος εἰργαζόμεθα (1937) ἤλθε εις ἐπίρρωσιν τῶν σκέψεών μας και ἡ ἀνάγνωσις ὁμοίας ἐργασίας δημοσιευθείσης ὑπὸ τοῦ Α.Ν. Puri πολὺ πρότερον τοῦ χρόνου τῆς ἀναγνώσεως εις τὸ περιοδικὸν Soils Science (1936) ὅστις και εἰργάσθη (\*) μόνον ἐπὶ ἀλκαλικῶν έδαφῶν.

Ὁ Α. Ν. Puri ἐργάζεται ὡς ἀκολούθως: 10 γρ. έδάφους, ἀνακινοῦνται μετὰ 200 κ.ε. διαλύματος N/1 NaCl περιέχοντος τόσον  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ὥστε ν' ἀντιστοιχῇ πρὸς N/10  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ἐπὶ μίαν ὥραν. Ἀφίενται ἐπὶ 4-5 ὥρας και διηθοῦνται. Λαμβάνονται 50 κ. ε. και προσδιορίζονται τὰ διττανθρακικά κατὰ Winkler. Εἰς ἕτερα 50 κ.ε. προσδιορίζεται ἡ ὀλικὴ ἀλκαλικότης με δεικτὴν πορτοκαλιόχρου τοῦ μεθυλλίου.

Τὰ ἀποτελέσματα ἀνάγομεν εις 200 κ. ε. και προσθέτομεν διττανθρακικά και ὀλικὴν ἀλκαλικότητα, διπλασιάζομεν τὸ σύνολον και ἐκφράζοντες εις χιλιοστοῖσοδύναμα  $\text{CO}_2$ , ἀφαιρούμεν ἀπὸ τῶν περιεχομένων χιλιοστοῖσοδύναμων  $\text{CO}_2$  εις τὰ 200 κ.ε. διαλύματος.

Ἡ διαφορά  $\times 10$  ἀντιστοιχεῖ εις χιλιοστοῖσοδύναμα ἀνταλλαξίμου Ca.

Ἡμεῖς εἰργαζόμεθα ἔτι ἀπλούστερον.

10 γρ. έδάφους ἀνακινοῦνται ἐπὶ 1 ὥραν εις κοινὰς φιάλας λεμονάδας μετ' αὐτομάτου πώματος μετὰ 100 κ. ε. NaCl + N/20  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Διάλυμα Α).

Μετὰ τρίωρον ἡ καλύτερον τὴν ἐπομένην, διηθοῦμεν, λαμβάνομεν 50 κ. ε. προσθέτομεν 8 κ.ε. NaOH N/10 και 10 κ.ε. BaCl<sub>2</sub> πυκνοῦ με δεικτὴν δὲ φαινολοφθαλεΐνην (1 κ.ε. 1% ἀλκοολικὸν διάλυμα) ἐπιστρέφομεν διὰ HCl N/10 μέχρισ ἀποχρώσεως (Winkler). Ἡ διαφορά [κ.ε. N/10 NaOH—κ.ε. HCl N/10]=κ.ε. N/10 διαλύματος, ὡς διττανθρακικά.

Ἐξακολουθοῦμεν προσθέτοντες HCl N/10 μέχρι διαλύσεως τοῦ σχηματισθέντος προηγουμένως Ba CO<sub>3</sub> βοηθούμενοι ἐν ἀνάγκῃ με μίαν σταγόνα πορτοκαλ. μεθυλλίου και μέχρως ἐρυθρᾶς χροιάς αὐτοῦ, βράζομεν και μετὰ ἐλαφρὰν ψύξιν ἐπανερχόμεθα διὰ NaOH N/10 μέχρως ἐρυθρᾶς χροιάς φαινολοφθαλεΐνης.

[Ὀλικὸν ποσὸν HCl N/10 — ὀλικὸν ποσὸν NaOH N/10]=ὀλικὴ ἀλκαλικότης εις κ.ε. N/10 διαλύματος. Τὰ αὐτὰ ἐκτελοῦμεν και διὰ τὸ διάλυμα Α, ὅποτε:

κ.ε. N/10 ἐκ διττανθρακικῶν και ὀλικῆς ἀλκαλικότητος 100 κ.ε. διαλύματος Α μετὸν κ.ε. N/10 ἐκ διττανθρακικῶν και ὀλικῆς ἀλκαλικότητος 100 κ.ε. διηθήματος, ἀνταποκρίνονται εις χιλιοστοῖσοδύναμα ἀνταλλαξίμου Ca δι' 100 γρ. έδάφους. Παράδειγμα ἀναλύσεως:

Ἔστω ὅτι εις τὸ τυφλὸν πείραμα, διὰ 50 κ.ε. διαλύματος Α ἐχρησιμοποίησαν διὰ μὲν τὰ διττανθρακικά 8κ.ε. N/10 NaOH και ἐξουδετερώθησαν διὰ 7.95 κ.ε. N/10 HCl, διὰ δὲ τὴν ὀλικὴν ἀλκαλικότητα ἐχρησιμοποίησαν πρὸς διάλυσιν τοῦ BaCO<sub>3</sub> 29 κ.ε. N/10 HCl και ἐξουδετερώθησαν, μετὰ βρασμόν, διὰ 4 κ.ε. N/10 NaOH.

$$\begin{aligned} & 8 - 7.95 = 0.05 \\ (29 + 7.95) - (8 + 4) &= 24.95 \\ 2 \times (24.95 + 0.05) &= 50 \end{aligned}$$

Ἐλήφθησαν κατόπιν κατεργασίας 10 γρ. ἐδάφους δι' 100 κ. ἐ. διαλύματος Α, 50 κ. ἐ. διηθήματος.

Ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν διττανθρακικῶν 8 κ. ἐ. N/10 NaOH, ἐξουδετερώθησαν δὲ διὰ 3 κ. ἐ. N/10 HCl. Διὰ δὲ τὴν ὀλικὴν ἀλκαλικότητα ἐχρησιμοποιήθησαν 14 κ. ἐ. N/10 HCl, μέχρι διαλύσεως τοῦ BaCO<sub>3</sub> καὶ ἐξουδετερώθησαν μετὰ βρασμὸν διὰ 3 κ. ἐ. N/10 NaOH.

$$\begin{aligned} 8 - 3 &= 5 \\ (14 + 3) - (8 + 3) &= 6 \\ (5 + 6) \times 2 &= 22 \end{aligned}$$

50 - 22 = 38 χιλιοστοῖσοδύναμα Ca, δι' 100 γρ. ἐδάφους.

Ἡ ὀγκομέτρησις δέον νὰ γίνῃ εὐθὺς μετὰ τὴν διήθησιν διότι μακρὰ παραμονὴ τοῦ διηθήματος εἰς τὸν ἀέρα ἀλλοιοῖ τ' ἀποτελέσματα ὡς ἐν τῷ κατωτέρῳ πινάκι 3.

ΠΙΝΑΞ 3

Ἔδαφος	Ἀμεσοδιήθησις	Ἀφαιρῆσις ἐπὶ μίαν νύκτα εἰς τὸν ἀέρα
2430	13.10	13.20
2420	9.03	7.12
1828	23.9	20.8
1913	19.05	16.56

Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι ἐν τῇ περιγραφῇ τῆς μεθόδου δὲν ἐγένετο λόγος περὶ τῶν ὑδατοδιαλυτῶν τοῦ ἐδάφους.

Δύο ὁδοὶ ὑπάρχουν πρὸς λήψιν ἀποτελεσμάτων ἀνευ συνυπολογισμοῦ τῶν ὑδατοδιαλυτῶν ἢ νὰ γίνῃ ἰδιαιτερός προσδιορισμὸς τοῦ ὑδατοδιαλυτοῦ ἀσβεστίου καὶ νὰ ἀφαιρεθῇ τὸ ποσὸν τούτου ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ συνόλου ἢ νὰ γίνῃ ἡ ἀκόλουθος προεργασία :

Τὸ ζυγισθὲν ποσὸν ἐδάφους θέτομεν ἐπὶ ἡθμοῦ ἐντὸς χωνίου καὶ ἐκπλύνομεν ἐν ἀρχῇ δι' οἶνοπνεύματος 60°, κατόπιν τρεῖς δι' ἀκετόνης. Θέτομεν εἰς πυριατήριον εἰς 70° ἐπὶ 10' καὶ εἰσάγομεν εἰς τὴν φιάλην μετὰ τοῦ ἡθμοῦ κατεργαζόμενοι ἀκολούθως ὡς συνήθως.

Τὴν μέθοδον, ἐφηρμόσαμεν τόσον ἐπὶ ἐδαφῶν περιεχόντων CaCO<sub>3</sub> ὡς ἀνεκοίνωσε ὁ Puri, ὅσον καὶ ἐπὶ ὀξίνων, ἐφ' ὧν οὗτος δὲν εἶχεν ἐργασθῆ. Συνεκρίναμεν τ' ἀποτελέσματα τῆς προτεινομένης ταχείας μεθόδου, πρὸς τὰ λαμβανόμενα κατὰ τὰς μεθόδους Gedroiz, Hissink, Kelley, Vageler—Alten καὶ Βασιλειάδην.

Εἰς τοὺς ἀκολουθοῦντας πίνακας 4 καὶ 6, εἰς τὰ σημειούμενα δι' ἀστερίσκου ἐδάφη, ἔχει ἀφαιρεθῆ τὸ ὑδατοδιαλυτὸν Ca, εἰς τ' ἄλλα, δι' ὅλας τὰς περιπτώσεις καὶ διὰ τὰς συγκρινομένας μεθόδους, τὸ ὑδατοδιαλυτὸν ποσὸν ἀσβεστίου δὲν ἐλήφθη ὑπ' ὄψει.

ΠΙΝΑΞ 4

ἐμφαινῶν τὰ κατὰ διαφόρους μεθόδους ληφθέντα ἀποτελέσματα ἀνταλλαγίου Ca εἰς διάφορα ἀσβεστοῦχα ἐδάφη.

Ἔδαφος	pH		CaCO <sub>3</sub> % κατὰ Bernhard	κατὰ Gedroiz	κατὰ Βασι- λειάδην	κατὰ Puri	κατὰ Vageler Alten	κατὰ Kelley	κατὰ Hissink
	H <sub>2</sub> O	KCl							
A *	7	6.6	ἴχνη	23.22	23.04	23.6	18.19	—	—
Δ *	—	—	1.04	19.03	19.66	18.30	18.33	—	—
E *	7.8	7.1	11.2	23.74	23.78	24	20.74	—	—
Z *	7.7	7.3	44.8	15.4	13.58	13.10	10.32	—	—
I *	—	—	παρουσία	39.8	39.5	39.1	—	40.8	37.20
II *	—	—	παρουσία	27	23	28.2	—	—	22.38
2034 *	7.9	7.3	1.04	36.48	—	36.9	—	—	—
1059	8	7.4	7.52	19.43	—	18.7	—	—	—
1867	7.8	7.6	11.60	12.1	—	10.5	—	—	—
1891	8	7.6	18.96	13.8	—	13.9	—	—	—
1892	7.9	7.5	55.04	15.9	—	15.7	—	—	—
1922	8	7.5	17.52	32.7	—	31.40	—	—	—
577	7.5	—	1.16	—	1.75	1.12	—	—	—

Ἐκ τοῦ πίνακος 4 καταφαίνεται α) ὅτι δι' ἀσβεστοῦχα ἐδάφη ἡ μέθοδος Puri, δίδει σχεδὸν ὅμοια ἀποτελέσματα πρὸς τὴν Gedroiz

μέθόδον ἐντὸς τῶν λαθῶν τῆς ἀναλύσεως Gedroiz ὡς ταῦτα ἐν τῷ πινάκι 5 καταφαίνονται.



ΠΙΝΑΞ 5

ἀριθμός εδάφους	χιλιοστοϊσοδύναμα Ca εις 100 γρ. εδάφους κατά Gedroiz	
	ἀνάλυσις A	ἀνάλυσις B
2034	36.48	37.5
1959	19.43	20.2
1367	8.15	8.5
1891	14.31	13.8
1892	15.06	14.1
1922	32.7	32.8

β) ὅτι ἡ μέθοδος Βασιλειάδη δίδει ἐπίσης ὁμοια ἀποτελέσματα πρὸς τὴν μέθοδον Puri.

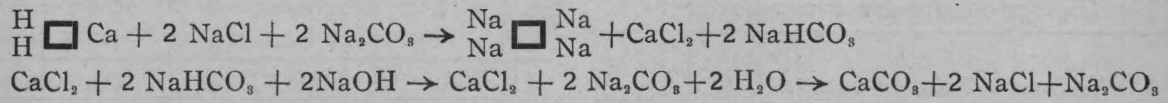
γ) Ὅτι ἡ μέθοδος Vageler Alten δίδει κατὰ τι μικρότερα ἀποτελέσματα τῶν ἄλλων μεθόδων.  
 δ) Ἐκ τῶν δειγμάτων I, II φαίνεται ὅτι ἴσως αἱ μέθοδοι Kelley καὶ Hissink δίδουν πλησιάζοντα πρὸς τὰς ἄλλας μεθόδους ἀποτελέσματα.  
 Προκειμένου περὶ ὀξίνων ἐδαφῶν ὁ πίναξ 6 δίδει τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐφαρμογῆς τῶν διαφόρων μεθόδων (\*).  
 Ἐκ τούτου, καταφαίνεται α) ὅτι τὰ ἀποτελέσματα τῆς μεθόδου Gedroiz ὁμοιάζουν πρὸς τὰ τῆς Βασιλειάδη, τῆς δευτέρας, παρεχούσης τιμὰς κατὰ τι μικροτέρας τῆς πρώτης.  
 β) Ὅτι ἐπίσης ἡ μέθοδος Vageler Alten δίδει μικρότερα ἀποτελέσματα τῆς Gedroiz καὶ τῆς μεθόδου Βασιλειάδη.

ΠΙΝΑΞ 6

Ἀριθμ. εδάφους	pH		Ὑδρο- λυτικὴ ὀξύτης H <sub>Y1</sub>	Χιλιοστοϊσοδύναμα ἀσβεστίου						Ὑδρολυτικὴ ὀξύτης XO,35 (H <sub>Y1</sub> XO,35)	Διορθωμέ- ναι τιμαὶ Ca κατὰ Puri
	H <sub>2</sub> O	KCl		κατὰ Gedroiz	κατὰ Βασι- λειάδην	κατὰ Puri	κατὰ Vageler Alten	κατὰ Kelley	κατὰ Hissink		
B *	6.7	5.7	1.25	25	25.01	23.7	20.9	—	—	0.45	24.15
Γ *	5.8	4.4	5.2	4.66	5.09	3.45	2.74	—	—	1.84	5.29
III *	—	—	2	17.6	18.98	18.1	—	16	15.35	0.70	18.80
1669 *	4.8	4.5	10.7	12.5	11.35	8.44	—	—	—	3.74	12.18
1620	5.3	4.8	12	11.3	10.55	7.70	—	—	—	4.2	11.9
2085	5.7	4.6	7.5	12.7	11.5	11.04	—	—	—	2.62	13.68
1391 *	5.3	4.8	12	6.52	6.6	0.91	—	—	—	4.20	5.11
1967	5.2	4.8	10.8	11.4	9.5	7.49	—	—	—	3.78	11.27
2430 *	5.2	4.8	5.75	13.63	15.56	11.3	—	—	—	2.01	13.31
2420	6.7	5	6.75	9.05	—	7.9	—	—	—	2.36	10.26
2421	6.8	5.9	4.2	8.06	6.1	7.8	—	—	—	1.47	9.27
2422	7	5.8	5	8.02	6.2	8.6	—	—	—	1.75	10.35
2434	5.9	5.9	10	19.52	16.62	16.4	—	—	—	3.50	19.90
2436 *	6.6	5.6	9	29.92	27.78	27.8	—	—	—	3.15	30.95
2440	6.2	5.1	9	9.6	—	4.40	—	—	—	3.15	7.55
1888	6.2	5.5	9	23.9	22.2	18.8	—	—	—	3.15	21.95
1884 *	5.8	4.7	5.87	19.95	16.56	17.9	—	—	—	2.05	19.95
2090	6.6	5.7	4.43	23.17	—	20.5	—	—	—	1.55	22.05

γ) Ὅτι τὰ ἀποτελέσματα τῆς μεθόδου Puri ὡς ἐφημέριση ὑφ' ἡμῶν εἶναι μικρότερα τῶν κατὰ Gedroiz.  
 Τὸ αἷτιον τῆς λήψεως μικροτέρων ἀποτελεσμάτων κατὰ τὴν μέθοδον Puri ἐπὶ ἐδαφῶν πε-

ριεχόντων ἐν τῷ κολλοειδεῖ των συμπλόκῳ ἰόντα ὑδρογόνου — ἐκφραζομένου τοῦ ποσοῦ αὐτῶν ὡς ὑδρολυτικὴ ὀξύτης — ὀφείλεται εἰς τὸν κατὰ τὴν ὀξύτητα, ὡς παρατίθεται ἀναλυτικῶς κατωτέρω :



Δηλαδή μέρος τοῦ προστιθεμένου N/10 NaOH κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν διττανθρακικῶν κατὰ Winkler ἀναλίσκεται πρὸς ἐξουδετέρωσιν τοῦ ἐνδιαμέσως σχηματισθέντος NaHCO<sub>3</sub> ἐκ τῆς ὑδρολυτικῆς ὀξύτητος καὶ συνεπῶς καταναλίσκονται ὀλιγώτερα κ.ε. N/10 HCl πρὸς ἐξουδετέρωσιν τοῦ προστεθέντος N/10 NaOH ὡς ἐκ τούτου δὲ ἐμφανίζονται ὡς ὑπάρχοντα μεγαλύτερα ποσὰ διττανθρακικῶν ἀπὸ τὰ πραγμα-

τικά. Ἄρα, ἀκολουθουμένου τοῦ ὑποδειχθέντος ὑπολογισμοῦ, θὰ ἐξευρισκῶνται μικρότερα ποσὰ ἀνταλλαγίμου Ca τῆς πραγματικότητος.  
 Ἐπομένως, ἡ εἰς τὰ εὐρισκόμενα ἀποτελέ-

\* Τὰ δειγμάτων I, II τοῦ πίνακος 4 καὶ τὸ III τοῦ πίνακος 6 ὡς καὶ τ' ἀναλυτικὰ ἀποτελέσματα ἔθεσε εἰς τὴν διάθεσίν μας ὁ Διευθυντὴς τῆς Γεωλογικῆς Ὑπηρεσίας τοῦ Ὑπουργείου Ἐθνικῆς Οἰκονομίας Δρ. Ν. Λιάτσικας.

σματα, προσθήκη υδρολυτικής οξύτητας — εκφραζομένης εις χιλιοστοϊσοδύναμα Η' δι' 100 γρμ. έδάφους (δηλ.  $H_1 \times 0,35$ ) — πρέπει, να μας δίδη αποτελέσματα όμοια πρὸς τὰ της Gedroiz.

Πράγματι οὗτω ένεργοῦντες λαμβάνομεν τὰς έν τῷ πίνακι 6 έν τῇ στήλῃ: Διορθωμένα ἀποτελέσματα Puri, ἀναφερομένας τιμὰς.

Δυνάμεθα έπομένως νὰ εφαρμόσωμεν τὴν μέθοδον Puri καί επί τῶν οξίνων έδαφῶν ὡς καί επί τῶν ἀσβεστοῦχων. Με τὴν διαφορὰν ὅτι, διὰ τὰ ὄξινα, εις τὰ λαμβανόμενα ἀποτελέσματα πρέπει νὰ προσθέσωμεν τὴν υδρολυτικὴν οξύτητα εκπεφρασμένην εις χιλιοστοϊσοδύναμα Η' δι' ἑκατὸν γραμμάρια έδάφους κατὰ Kappen.

Μόνον επί έδαφῶν περιεχόντων θειϊκὰ ἄλατα τοῦ ἀσβεστίου ἢ ἀνθρακικῶν μαγνήσιον δὲν λαμβάνονται ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα, ὅπως ἄλλως τε καί διὰ τὰς ἄλλας μεθόδους συμβαίνει.

Ἡ επίδρασις τῶν θειϊκῶν ἀλάτων επί τῶν ἀποτελεσμάτων καταφαίνεται ἐκ τοῦ παρατιθεμένου ἀποτελέσματος (πίναξ 7).

Πίναξ 7

Ἀριθμὸς έδάφους	Κατὰ Gedroiz	Κατὰ Puri	Διορθωμένη τιμὴ κατὰ Puri
1913	19.05	7.5	9.01

Προφανῶς καί ἡ τιμὴ Gedroiz δὲν ἔχεται ἀληθείας.

Πάντως ἡ ὕπαρξις θειϊκῶν ἀλάτων καταφαίνεται καί ἐκ τοῦ παραμένοντος ἀδιαλύτου ἰζήματος ἢ θολώματος, σχηματιζομένου κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὀλικῆς ἀλκαλικότητος, ὅποτε δὲν πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψει τὸ ἀπὸτέλεσμα τῆς ἀναλύσεως ἀλλὰ νὰ προσφύγῃ τις εις ἄλλας μεθόδους.

#### Παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς μεθόδου καθόλου. Χρόνος ἀνακινήσεως.

Ἀνεφέρθησαν προηγουμένως, τὰ ἀποτελέσματα τῆς μεθόδου, ὡς αὕτη τελικῶς διεμορφώθη δηλαδή: ἀνακινήσις ἐπὶ μίαν ὥραν, ἄφεις ἐπὶ 3 ὥρας καί πλέον.

Κρίνομεν ὁμῶς σκόπιμον έν τῷ πίνακι 8 νὰ

Πίναξ 8

## Ἐπίδρασις χρόνου ἀνακινήσεως

	1/2 ὥρα	1 ὥρα	2 ὥραι	Ἀνάδευσις 1 ὥρ. καί ἄφεις μίαν νύκτα	Κατὰ Gedroiz
A	20.10	23	23.10	23.60	23.22
B	22.20	23.45	23.48	23.59	25
Γ	2.50	3.42	3.39	3.45	4.66
Δ	18.20	19.10	19.30	19.32	19.03
E	22.90	23.10	24	23.95	23.74
Z	11.88	12.80	13.30	13.10	15.4

παραθέσωμεν ἀποτελέσματα τῆς επίδρασεως τοῦ χρόνου ἀνακινήσεως τοῦ έδάφους μετὰ τοῦ διαλύματος Α.

Ὁ προσδιορισμὸς ἐγένετο εὐθὺς μετὰ τὴν ἀνακίνησιν έν ἀναλογία Ἐδαφος: Διάλυμα Α ὡς 1:10.

Ἐκ τοῦ πίνακος καταφαίνεται ὅτι ἡ ἀνάδευσις ἐπὶ 1 ὥραν καί ἄφεις ἐπὶ μίαν νύκτα δίδει τὰ ἱκανοποιητικώτερα ἀποτελέσματα (ἀνάδευσις παλινδρομική).

## Ἐπίδρασις τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος

Ἐξητάσθη κατὰ πόσον θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἐργασθῶμεν με ἀραιὰ διαλύματα NaCl. Ἐφηρμόσωμεν τοῦτο παρασκευάζοντες διαλύματα 0,5N NaCl + N/20 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, N/1 NaCl + N/20 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2N NaCl + N/20 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ἀναδεύοντες ἐπὶ 2 ὥρας καί διηθοῦντες μίαν ὥραν μετὰ τὴν ἀνάδευσιν (πίναξ 9).

Πίναξ 9

Ἐπίδρασις τῆς πυκνότητος τοῦ NaCl  
ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ Ca

	0,5N NaCl	N/1 NaCl	2/N NaCl
A	19.13	22.25	23.52
B	19.71	22.40	23.93
Γ	1.84	2.95	3.30
Δ	10.26	10.20	10.52
E	18.94	22.70	23.85
Z	9.25	10.21	13.21

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων καταφαίνεται ὅτι με πυκνότερα διαλύματα NaCl λαμβάνομεν καλύτερα ἀποτελέσματα.

## Ἐπίδρασις ποσοῦ χώματος

Παρατηρήσεις ἡμῶν ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων ἀναδεύσεως 10 ἢ 20 γρ. έδάφους μετὰ 100 κ.έ.

Πίναξ 10

## Ἐπίδρασις ποσοῦ χώματος.

Δείγμα	1 ὥρας ἀνακινήσις ἄμεσος διήθησις		2 ὡρῶν ἀνακινήσις καί ἄμεσος διήθησις	
	Χιλιοστοϊσοδύναμα Ca δι' 100 γρ. έδάφους			
	1:10	2:10	1:10	2:10
A	23.14	17.40	23.30	19.90
B	23.4	16.60	23.50	20.40
Γ	3.5	1.50	3.35	2.13
Δ	19.10	15.53	19.30	16.26
E	23.10	19.60	24.10	20.02
Z	12.80	11.40	13.30	11.98



διαλύματος Α έδωσαν τ' ακόλουθα αποτελέσματα (πίναξ 10). Έκ τούτων καταφαίνεται, ότι ή καλύτερα αναλογία μεταξύ έδάφους και διαλύματος Α είναι ή 1:10, ένω ή αύξησις αύ της εις 2:10 δίδει όλιγώτερον ικανοποιητικάς τιμάς.

**Σταθερότης αποτελεσμάτων της ανάλυσεως**

Έκ της επαναλήψεως του ίδιου προσδιορισμού επί πολλών δειγμάτων του αυτού έδάφους, κατεφάνη, ότι τά αποτελέσματα δέν διαφέρουν πλέον των 0,8 χιλιοστοίσοδυνάμων δι' 100 γρ. έδάφους μεταξύ των, ως δεικνύουν τά έν τῷ πίνακι 11 αποτελέσματα.

Πίναξ 11

	Α	Β	Γ	Δ
1959	18.6	19.2	18.7	—
1867	10.2	10.8	10.5	—
2034	36.4	36.5	37.2	36.7
1922	31.4	30.6	31.3	31.6
1892	16.0	16.2	15.7	—
2422	8.2	8.5	8.6	—
2421	8.6	8.1	7.8	—
2430	11.6	12.	11.8	—

Ίδιαιτέρως, δι' έδάφη περιέχοντα μικρά ποσά άνταλλαξιμού Ca, ή παράλλαξις των αποτελεσμάτων, είναι μικρά.

Πρέπει όμως να έχη τις ύπ' όψιν του, ότι ύπό την σχέσιν Έδαφος: Διάλυμα Α 1:10, 100 κ. ε. διαλύματος Α άρκούν διά την έκτέλεσιν προσδιορισμού Ca επί έδάφους περιέχοντος θεωρητικώς 50 χιλιοστοίσοδύναμα Ca. Καλόν όμως είναι, όπως εις περίπτωσιν καθ' ήν εύρισκομεν ποσά Ca διαφέροντα μικρόν από του ποσοϋ τούτου, να έκτελοϋμεν τόν προσδιορισμόν με τό αυτό ποσόν έδάφους και μεγαλύτερον ποσόν διαλύματος Α ίνα ύπάρχη περίσσειά τις Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> πρὸς πλήρη άδιαλυτοποίησιν του CaCO<sub>3</sub>.

**Η εφαρμογή δευτέρου τρόπου.**

Ός έλέχθη, είναι ακόμη δυνατός ο προσδιορισμός του άνταλλαξιμού άσβεστίου διά καταβυθίσεως αυτού ως όξαλικού άσβεστίου έν τῷ αϋτῷ διαλύματι διά του όποιου γίνεται ή άνταλλαγή του Ca.

Πράγματι, δι' όξινά μόνον έδάφη, είναι τοϋτο δυνατόν. Δι' έδάφη περιέχοντα CaCO<sub>3</sub> και CaSO<sub>4</sub> ή μέθοδος δέν εφαρμόζεται.

Παρεσκευάσαμεν διάλυμα περιέχον εις 1000 κ. έ. 58 γρ. NaCl και 54 γρ. NH<sub>4</sub>Cl και 20 κ. έ. πυκνής άμμωνίας τόσον δέ όξαλικόν νάτριον

ώστε ν' άντιστοιχῆ πρὸς N/10 όξαλικόν νάτριον. (Διάλυμα Β) Ζυγίζοντες 10 γραμμ. έδάφους φέρομεν εις όγκομετρικήν φιάλην των 100 — 110 κ. έκ. προσθέτομεν 100 κ. έκ. διαλύματος Β σημειούντες τό σημείον εις ό φθάνει τό υγρόν. Θερμαίνομεν έλαφρώς μέχρις 70° επί 2ωρον, άναδεύοντες έκάστοτε επί άτμολούτρου και αφήνομεν πρὸς ψύξιν. Μετά τρίωρον συμπληροϋμεν έν ανάγκη διά σταγόνων ύδατος μέχρι της γραμμῆς και άναδεύοντες διηθοϋμεν διά ξηροϋ ήθμοϋ, άποχύνοντες τά πρώτα διηθήματα. Λαμβάνομεν 30 κ.έ. έκ του διηθήματος, φέροντες εις φιάλην 2 λίτρων περιέχουσαν 1,5 λίτρον ύδατος κοινοϋ θερμοκρασίας 45° C εις ό προσετέθησαν 20 κ. έκ.θεικόν όξύ 1:3 και 40 κ. έ. διαλύματος Zimmermann · Manchot εις τό όποιον επίσης προσετέθησαν σταγόνες KMnO<sub>4</sub> N/10 ώστε να παραμένη έλαφρά ροδίνη χροιά, και έκτελοϋμεν ταχέως τόν προσδιορισμόν του όξαλικού διά KMnO<sub>4</sub> N/10 μέχρι λήψεως μόλις παραμενούσης ροδίνης χροιάς.

Έκτελείται όμοίως τυφλόν με 50 κ.ε. του έκτεθέντος διαλύματος.

Η διαφορά εις κ.έκ. N/10 KMnO<sub>4</sub> μεταξύ του ύπάρχοντος όξαλικού νατρίου έν τῷ διαλύματι και του έναπομένοντος διπλασιαζομένη παριστᾷ τά χιλιοστοίσοδύναμα άνταλλαξιμού άσβεστίου έν τῷ έδάφει.

Η μέθοδος αϋτη παρέχει, ως ταχεία, ικανοποιητικά μάλλον άποτελέσματα, ύπολειπόμενα πάντως κατά τι των εύρισκομένων κατά την προηγουμένως έκθεθείσαν Puri ή κατά την μέθοδον Gedroiz.

Ο πίναξ 12 παρουσιάζει τοιαϋτα αποτελέσματα.

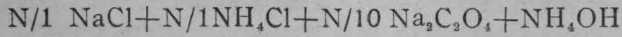
Πίναξ 12

Αριθμός έδάφους	Κατά Gedroiz χιλιοστοίσοδύναμα Ca	Κατά όξαλικήν μέθοδον χιλιοστοίσοδύναμα Ca
2421	8.06	7.86
2420	9.05	8.44
2430	13.63	11.64
2434	19.52	18.22
2422	9.02	8.44
2423	8.68	8.44
2440	9.06	7.18
1894	19.95	17.16
1988	23.9	22.14
2436	29.92	27.44

**Σύνοψις**

Έξηλέγχθη ως πρὸς τάς μεθόδους Gedroiz, Vageler Alten, Βασιλειάδη κλπ. ο κατά την μέθοδον Puri προσδιορισμός του άνταλλαξιμού Ca εις άσβεστοϋχα έδάφη και έτροποποιήθη αναλυτικώς επί τό εύκολώτερον.

Ἐφημερίσθη ἡ μέθοδος αὕτη καὶ ἐπὶ ὀξίνων ἑδαφῶν, ὑποδεικνυομένης τῆς προσθήκης εἰς τὰ κατὰ Puri λαμβανόμενα ἀποτελέσματα, τῆς ὑδρολυτικῆς ὀξύτητος κατὰ Karpen ἐκπεφρασμένης εἰς χιλιοστοῖσοδύναμα. Ὑπεδείχθη δι' ὅξιν εἰς ἑδάφη καὶ ἑτέρα μέθοδος διὰ τὸν αὐτὸν προσδιορισμὸν διὰ διαλύματος



δίδουσα σχετικῶς ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα.

Θεωροῦμεν τὸν ἑαυτὸν μας ὑποχρεωμένον ὅπως ἐκφράσωμεν τὰς εὐχαριστίας μας καὶ ἐνταῦθα εἰς τὸν συνάδελφον κ. Χ. Βασιλειάδην, ὅστις ἐνδιαφερόμενος κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἐργασίας ἐνήργησε τοὺς διὰ τὴν μέθοδόν του προσδιορισμοὺς τοῦ ἀσβεστίου τῶν κάτωθι ἑδαφῶν: Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, 573, 659, 716, 737, 575.

Ὅμοιος τὴν χημικὸν Δὸς Γ. Οἰκονομίδου δι' ὅσιν βοήθειαν μᾶς παρέσχεν εὐχαριστοῦμεν καὶ ἐνταῦθα.

Τὰ pH καὶ οἱ προσδιορισμοὶ τοῦ  $\text{CaCO}_3$  τῶν ἑδαφῶν 577, 597, 659, 716, 737 καὶ 575 εἶχον ἐνεργηθῆ ὑπὸ τοῦ Πεδολογικοῦ τμήματος τοῦ Κ. Ε. Ε.

(Ἡ ἐργασία αὕτη ἐξετελέσθη ἐν τῷ Κεντρ. Ἐδαφ. Ἐργαστηρίῳ κατὰ τὸ 1937-8. Διευθυντῆς † Ι Παπουτσόπουλος).

## ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser kontrollierte und vereinfachte die Puri'sche Methode für die Bestimmung des adsorbier-ten Ca in karbonathaltigen Böden.

Die Arbeitsweise ist folgende.

10 gr Boden werden durch 60° Alkohol auf dem Filter von wasserlöslichen Salzen ausgewaschen und danach zweimal mit Azeton, wobei der Boden im Trockenschrank bei 70° C während 10' abgetrocknet sein soll.

Man bringt Filter und Boden in eine gewöhnliche Limonadenflasche ein und schüttelt mit 100 cc einer Lösung A, d. h.  $2N \text{ NaCl} + N/20 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ , 1 Stunde lang.

Nach 3 stündigem oder Übernachten wird abfiltriert.

In 50 cc des Filtrats werden 8 cc NaOH  $N/10$  und 10 cc  $\text{BaCl}_2$  conc zugegeben und mittels HCl  $N/10$  neutralisiert. (Phenolphthalein)

cc  $N/10$  NaOH — cc  $N/10$  HCl = cc  $N/10$  Lösung als Bikarbonate.

Man giesst weiter HCl  $N/10$  bis zur sauren Reaktion (Methylorange), es wird gekocht und warm mit NaOH

$N/10$  zurücktitriert bis Phenolphthaleinrosafärbungseintritt  
Gesamte cc  $N/10$  HCl — Gesamte cc  $N/10$  NaOH  
= cc  $N/10$  Lösung als totale Alkalinität.

Denselben Weg geht man für die Lösung A (Blindversuch).

Bikarbonate + Totale Alkalinität als cc  $N/10$  Lösung für 100 cc der Lösung A minus Bikarbonate + Totale Alkalinität als cc  $N/10$  Lösung für 100 cc des Filtrats = M. E. adsorbiertes Ca für 100 gr Boden.

Die Resultate der Puri'schen Methode wurden mit der nach Gedroiz, Vageler Alten, Vassiliadis, Hissink und Kelley kontrolliert.

Es hat sich gezeigt, dass sie auf dem Gebiet des wahrscheinlichen Fehlers absolut mit denen nach Gedroiz stimmen, sie sind manchmal höher als diejenigen nach Vassiliadis und stets höher denjenigen nach Vageler Alten (Tafel 4).

Für saure Böden, wo Puri nicht gearbeitet hatte, gibt der Verfasser an, dass wegen der H Ionen und der beispielenden Reaktionen die Resultate der Methode oft unbrauchbar sind.

Durch Addierung aber, der Resultate nach Puri und der Hydrolytischen Azidität des Bodens als M. E. % H ausgedrückt ( $\text{Hy}_1\text{XO}_{35}$  nach Kappen) erhält man Werte, die vollständig der totalen Menge des adsorbierten Kalziums nach Gedroiz und Vassiliadis entsprechen und höher als die nach Vageler liegen (Tafel 6).

Vom Verfasser wird auch, für saure Böden, eine einfache Methode vorgeschlagen, welche sich auf die Zurücktitration der übriggebliebenen Oxalate einer Lösung B.  $N/1 \text{ NaCl} + N/1 \text{ NH}_4\text{Cl} + N/10 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$  mit welchem 10 gr Bodens und 100 cc der Lösung B geschüttelt und erwärmt sind, gründet.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind um 1 — 2 M. E. niedriger als die nach Gedroiz (Tafel 11) und stimmen mehr zu den Vagelerschen. Sie sind aber gut brauchbar und die Methode ist viel einfacher.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Λιάτσικας καὶ Μουραμπᾶς : Πειραματικὰ ἔρευνα ἐπὶ τῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ τῶν ἀνταλλακτικῶν κατιόντων τοῦ ἑδάφους (Βιβλιογραφία). Πρακτικὰ Α' Πανελληνίου Χημικοῦ Συνεδρίου 1938.
- 2) Lemmermaun und Fresenius: Methoden für die Untersuchung des Bodens.
- 3) Christ. Vassiliadis Schnellverdrängungsmethode u s.w. Zeitschrift für Pflanzenernährung Düngung und Bodenkunde 1933 B. 53 H. 5—6 Bodenkunde und Pflanzenernährung 1937 3/48 B. 3/48 H. 5—6.
- 4) Sir John Russel Boden und Pflanze :
- 5) Ι. Α. Κατράκη: Ἐπίδρασις τοῦ  $\text{MgCO}_3$  κλπ. Πρακτικὰ Α' Πανελληνίου Χημικοῦ Συνεδρίου 1938.
- 6) Amar. N Puri Estimating exchangeable Calcium and other cations in Soils. Soils Science 1936 V. 42.



# ΟΙ α- ΚΑΙ β-ΦΩΣΦΟΡΟΓΛΥΚΟΖΙΤΑΙ ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΤΩΝ ΦΩΣΦΑΤΑΣΩΝ

I. - ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΕΩΣ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΟΓΛΥΚΟΖΙΤΩΝ ΥΠΟ ΖΩΪΚΩΝ ΦΩΣΦΑΤΑΣΩΝ

Υπό ΚΙΜΩΝΟΣ ΑΛ. ΠΑΝΑΓΟΠΣΥΛΟΥ

(Έκ του Βιοχημικού Έργαστηρίου του Θεραπευτηρίου «ΕΥΑΓΓΕΛΙΣΜΟΣ». Καθηγήτης Γ. Ίωακείμωγλου).

Η απομόνωσις ενός νέου έστέρου του α-d-γλυκοζο-1-φωσφορικού (1) όξέος, υπό του Cori και των συνεργατών του έπέβαλε την ανάγκην της ανάθεωρήσεως των αντίληψεων ήμων διά τὰ πρώτα στάδια της γλυκογονόλυσεως και της αλκοολικής ζυμώσεως. Ο σχηματισμός του έστέρου τούτου του Cori απέδόθη εις ειδικόν ένζυμον, την φωσφορυλάσην, ή όποία συνθέτει τουτόν διά φωσφορυλιωτικής ρήξεως του γλυκογόνου. Ο ούτω σχηματισθείς έστήρ τη έπιδράσει άλλου ειδικού ένζύμου, μουτάσης τινός, μετατρέπεται δι' ένδομοριακής μεταθέσεως εις τον 6-έσ-έρα του Robison (2) συμπληρουμένης ούτω της πρώτης φάσεως της βιολογικής χρησιμοποίησησεως της γλυκόζης.

Ο έστήρ Cori απέμονώθη δι' ειδικής φυραματικής μεθόδου από τον Kiessling (3) εις καθαράν κατάστασιν, παρεσκευάσθη δέ και συνθετικώς. Κατά την διάρκειαν έργασιων μας εις τό Έργαστήριον Έργανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών επί μιās νέας μεθόδου φωσφορυλιώσεως (4) έπετύχομεν την παρασκευήν ενός ίσομερούς παραγώγου β-συντάξεως, του β-d-γλυκοζο-1-φωσφορικού όξέος (5). Διά της νέας ταύτης μεθόδου λαμβάνονται τόσον τὰ ένδιάμεσα όσον και τὰ τελικά προϊόντα, εις κρυσταλλικήν κατάστασιν σαφώς καθωρισμένης συστάσεως και στερεοχημικής διατάξεως. Τουτό άποτελεί σπουδαίον παράγοντα διά την διερεύνησιν της βιολογικής χρησιμότητος άσυμμέτρων ένσεων, δεδομένου ότι τὰ πλείστα ένζυμα είναι τελείως ειδικευμένα δρώντα μάλιστα μόνον επί της μιās μορφής.

Τό β-d γλυκοζο-1-φωσφορικό όξύ είναι β-γλυκοζιτικής διατάξεως, πρέπει συνεπώς νά διασπᾶται από την β-d-γλυκοζιδάσην, εάν βεβαίως δεχθῆ τις ότι τό άγλυκον δέν έπηρεάζει την ειδικότητα του ένζύμου. Πράγματι, εις σχετικά πειράματά μας, παρατηρήσαμεν σχετικήν ύδρόλυσιν του ως άνω έστέρου. Η ταυτόχρονος όμως διάσπασις και άλλων φωσφορικών έστέρων διαφορωτάτης συντάξεως, όπως του γλυκερινοπαραγώγου και του φαινυλοφωσφορικού έστέρου, έπεισεν ήμάς ότι την διάσπασιν ταύτην έπιφέρει άλλο φυραματικό σύστημα, αί φωσφατάσαι.

Έκ της άνωτέρω παρατηρήσεως ήχθημεν εις την πρόθεσιν νά μελετήσωμεν την δράσιν των φωσφατάσων επί των α- και β-γλυκοζο-1-φωσφορικών έστέρων. Σκοπός λοιπόν της παρούσης μελέτης είναι α) ή διευκρίνισις της συμπε-

ριφοράς των φωσφομονοεστερασών ζωϊκής προελεύσεως και δή, νεφροῦ, όστῶν, όρρου και έρυθρών αιμοσφαιρίων. β) Ο ρόλος της στερεοχημικής διατάξεως του C<sub>1</sub> ατόμου άνθρακος της γλυκόζης επί της ένζυματικής ένεργείας και γ) ή σύγκρισις της ταχύτητος ύδρόλυσεως των νέων τούτων ύποστρωμάτων έναντι του συνήθως χρησιμοποιουμένου β-γλυκερινοφωσφορικού όξέος.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1) Ένζυματικά έκχυλίσματα. α) Φωσφατάση νεφροῦ: Η φωσφατάση αύτη παρεσκευάσθη από νεφρούς χοίρου, κατά Armstrong (6) με τινάς τροποποιήσεις. 100 γρ. νεφρών χοίρου προσφάτως σφαγέντος, πολτοποιούνται έντός μηχανής κρέατος. Ο πολτός έναιωρείται έντός 20 κ.ε. διαλύματος άμμωνίας 2% έντός της όποιας έχουσι προστεθῆ 5 κ.ε. τολουολίου. Τό μίγμα φέρεται εις άναταρακτικήν μηχανήν επί τετράρων και αφήνεται κατόπιν εις την θερμοκρασίαν του δωματίου επί 48ωρον πρὸς αύτόλυσιν. Κατόπιν φυγοκεντρείται και τό υπερκείμενον ύγρόν, άσθενώς κιτρίνου χρώματος, ψύχεται εις 2°C., προστίθεται έν ψυχρῷ CH<sub>3</sub>-COOH 33% μέχρι άσθενώς όξίνου άντιδράσεως (pH 6,5) αφήνεται επί μιαν ώραν και κατόπιν διηθεΐται. Εις τό διήθημα προστίθεται άμμωνία μέχρι pH 9.0 και τό διάλυμα διηθεΐται εκ νέου. Εις τό νέον διήθημα προστίθεται στερεόν θεικόν άμμώνιον μέχρι κορεσμοῦ και κατόπιν αλκοόλη 95% εις τό διπλάσιον του όγκου. Μετά 24ωρον παραμονήν εις ψυγεΐον καταπίπτει τεφρόφαιον ίζημα. Αποχύνεται τό υπερκείμενον ύγρόν, φυγοκεντρείται τό ύπόλοιπον, πλύνεται με αλκοόλην 95% τρίς και κατόπιν με αϊθέρα, τέλος δέ ξηραίνεται εις ξηραντήρα κενου.

Τό παρασκεύασμα δέν έχει ιδιότητας β-γλυκοζιδάσης, διατηρείται δέ άπεριορίστως.

β) Φωσφατάση όστῶν: αύτη παρεσκευάσθη εκ μηριαίων όστῶν κονίκλου κατά την μέθοδον Kay, τροποποιηθείσαν υπό του Bodansky (7).

γ) Φωσφατάση όρρου: ως παρασκεύασμα έθεωρήθη ό όρρος αίματος άνθρώπου άνευ ουδεμιās κατεργασίας.

δ) Φωσφατάση έρυθρών αιμοσφαιρίων: έρυθρά αιμοσφαίρια άνθρώπου ληφθέντα διά άπινιδώσεως, πλύνονται δις με NaCl 0,9% και προστίθεται ύδωρ εις διπλάσιαν ποσότητα. Τό

ούτως ληφθέν αιμοδιάλυμα χρησιμοποιείται μετά 24ωρον από της παρασκευής του.

2) **Υποστρώματα (Substrats)** έχρησιμοποίηθησαν τα μετά νατρίου άλατα των α- και β-γλυκοζο-1-φωσφορικών όξέων και τα αντίστοιχα α- και β-γλυκερινοφωσφορικά παράγωγα. Τα άλατα ταύτα παρεσκευάσθησαν έκ των αντίστοιχων μετά βαρίου άλάτων (<sup>1,5</sup>) διά κατεργασίας με θειϊκόν νάτριον, εις τα διαλύματα ταύτα προστίθεται 1 κ. ε. τολουολίου και φυλάσσονται εις ψυγεϊον.

3) **Κανονιστικά διαλύματα:** παρεσκευάσθη κατά L. Michaelis (<sup>6</sup>) διαιθυλοβαρβιτουρϊκόν νάτριον.

4) **Ο προσδιορισμός της φωσφατάσης** γίνεται κατά την νέαν μέθοδον έπεξεργασθείσαν από ήμας (<sup>9</sup>). Ο προσδιορισμός του σακχάρου γίνεται κατά Hagedorn - Jensen, των δέ φωσφορϊκων κατά Briggs.

**Καθορισμός του βελτίστου pH δράσεως.**

Εις σειράν εύρέων δοκιμαστικων σωληνων 160X90mm, φέρονται 3 κ. ε. κανονιστικου διαλύματος, 2 κ. ε. διαλύματος υποστρωμάτων (0,0082 Mol) και 0,5 κ.ε. διαλύματος MgCl<sub>2</sub> (0,02 M). Οι σωληνες τίθενται επί 10' εις θερμοκρασίαν 37° και κατόπιν προστίθεται 0,5 κ.ε. ένζυματικου έκχυλίσματος προθερμανθέντος και τούτου εις 37°, αναμιγνύονται καλώς, συμπληροῦνται εις όγκον 7 κ.ε. και τίθενται εις θερμοστάτην 37° Λαμβάνονται δείγματα εις χρόνον 0' και 120' και άμέσως προσδιορίζεται σάκχαρον και φωσφορικά όπου δεί. Αί τιμαί του σακχάρου και των άνοργάνων φωσφορϊκων αί εύρισκόμεναι εις χρόνον 0' παριστούν τó σύνολον των άναγωγικων ούσιων και των έλευθερων φωσφορϊκων τα όποια άπαντούν εις τó ένζυμον διότι τόσοι τα υποστρώματα όσον και τα κανονιστικά διαλύματα, ούδεμίαν αντίδρασιν δίδουν κατά τόν έλεγγον τοίτον άνευ ένζυμου.

Τó pH προσδιορίζεται πρό και μετά την έπάσιν. Τούτο δέν έπηρεάζεται αισθητώς από τó ποσόν των έλευθερουμένων άνοργάνων φωσφορϊκων.

Έκ των πειραματικων άποτελεσμάτων τα όποια έκτίθενται εις τόν πίνακα I φαίνεται ότι τó βέλτιστον pH διά την φωσφατάσην του νεφροῦ, όστων και όρροῦ επί άμφοτέρων των φωσφορογλυκοζιτων κυμαίνεται μεταξύ 8,8-9,2. Η αύτη τιμή εύρίσκεται και διά τó πρόσ σύγκρισιν χρησιμοποίηθέν β-γλυκερινοφωσφορϊκόν νάτριον. Η τιμή αύτη συμφωνεί πρός την εύρεθείσαν υπό των πλείστων άσχοληθέντων με τó φυράματικόν τοῦτο σύστημα (<sup>10</sup>). Επίσης τó βέλτιστον pH της φωσφατάσης των έρυθρων έναντι τόσοι των φωσφορογλυκοζιτων όσον και των γλυκερινοφωσφορϊκων παραγώγων κυμαίνεται μεταξύ 5,8-6,2. Τήν αύτην τιμήν δίδει και ό Roche (<sup>11</sup>) διά την φωσφατάσην ταύτην.

Πίναξ I

Δραστικότητα των φωσφατασων συναρτήσει του pH  
Θερμοκρασία 37°, χρόνος 120', ένζυματικόν μίγμα  
7 κ.ε., σάκχαρον: 29,2 mg, P: 4,96 mg.

pH	a-d-έστηρ Cori	β-φωσφο- ρογλυκο- ζιτης	α-γλυκε- ρινοφωσφο- ρϊκός έστηρ	β-γλυκερι- νοφωσφορι- κός έστηρ
	Σάκχαρον	Σάκχαρον	P	P
φωσφατάση	7.6 0.498 mg	0.504 mg	0.12	0.09 mg
νεφροῦ	8.0 0.193	1.242	0.12	0.19
	8.4 3.00	3.170	0.47	0.61
	8.8 5.47	5.44	0.61	0.97
	9.2 5.87	5.79	0.64	1.04
	9.6 5.19	5.33	0.50	0.87
	10.0 4.07	3.79	0.26	8.73
φωσφατάση	7.6 1.51 »	1.43 »	0.24 »	0.31 »
όστων	8.0 3.60	3.19	0.49	0.72
	8.4 5.13	4.86	0.61	0.96
	8.8 5.74	5.84	0.84	1.09
	9.2 6.37	6.41	0.82	1.14
	9.6 4.51	4.49	0.53	0.82
	10.0 2.00	2.14	0.18	0.37
φωσφατάση	5.0 0.38 »	0.50 »	0.10 »	0.07 »
έρυθρων	5.4 0.80	0.96	0.43	0.16
	5.8 1.44	1.44	0.79	0.28
	6.2 1.89	1.89	0.94	0.34
	6.4 1.69	1.69	0.91	0.31
	6.8 1.38	1.41	0.42	0.23
	7.2 0.77	0.79	0.30	0.14
	8.0 0.50	0.52	0.16	0.09
φωσφατάση	7.6 0.10 »	0.10 »	— »	0.027 »
όρροῦ	8.0 0.23	0.24	—	0.083
	8.4 0.57	0.60	—	0.110
	8.8 0.96	0.96	—	0.134
	9.2 1.06	1.04	—	0.138
	9.6 1.00	0.98	—	0.121
	10.0 0.70	0.68	—	0.096

**Προσδιορισμός της βελτίστης πυκνότητας μυχνησίου.**

Τα πειράματα ταύτα έγέγοντο κατά τόν αύ τόν τρόπον όπως και τα προηγούμενα με την διαφοράν ότι τó κανονιστικόν διάλυμα έχει pH άντιστοιχούν πρός την βελτίστην δραστικότητα του ένζυμου ήτοι 9,0-9,1. Κανονικώς ό χρόνος έπάσεως ήτο 60' ούχ ήτιον όμως διά τα παρόντα πειράματα έλάβομεν δείγματα μετά 120' και μετά 180'.

Έκ των κατωτέρω έκτιθεμένων άποτελεσμάτων έμφαίνεται ότι τα ίόνια Mg<sup>++</sup> έπιδρώνει επί των φωσφατασων κατά τρόπον διάφορον, ποικίλοντα δέ αναλόγως του χρησιμοποιουμένου υποστρωματος. Η μέγιστη ύδρόλυσις του β-γλυκερινοσφωφορϊκου όξέος παρατηρείται εις πυκνότητα Mg<sup>++</sup> κυμαινομένη μεταξύ qMg 2,5 διά την νεφρϊκήν φωσφατάσην και μεταξύ qMg 3-4 διά την των όστων. Η ενεργοποίησις των ένζυμων τούτων έναντι των φωσφορογλυκοζιτων τούτων είναι επίσης μεγάλη, έχουσα τó μέγιστόν της εις qMg 3-4.



Πίναξ II.

Δραστικότητα των φωσφατασών επί των φωσφορογλυζιτών παρουσία ιόντων  $Mg^{++}$  επί εις διαφόρους πυκνότητας. T: 37°, t: 180'.

pH	qMg	β-γλυκερινοφωσφ.		α-έστηρ		β-έστηρ		
		mg. P.	Διάσπ. %	mg. Σάκ	Διάσπ. %	mg. Σάκ	Διάσπ. %	
φωσφατάση νεφροῦ	9.1	1	0.18	+120 %	1.62	+130 %	1.24	+100 %
	»	2	0.28	+240 %	1.94	+170 %	1.69	+170 %
	»	3	0.27	+230 %	2.04	+180 %	1.77	+180 %
	»	4	0.27	+150 %	2.04	+180 %	1.77	+180 %
	»	5	0.21	+150 %	1.41	+100 %	1.69	+170 %
»	0	0.82	0 %	0.70	0 %	0.62	0 %	
φωσφατάση ὀστών	»	1	0.22	30 %	1.06	28 %	1.22	27 %
	»	2	0.30	80 %	1.59	96 %	1.78	86 %
	»	3	0.38	120 %	1.77	110 %	2.04	110 %
	»	4	0.33	95 %	1.95	140 %	2.27	130 %
	»	5	0.23	30 %	1.95	140 %	2.04	110 %
	»	6	0.21	24 %	1.41	70 %	1.69	72 %
»	0	0.17	0 %	0.82	0 %	0.97	0 %	

qMg = ἀρνητικός λογάριθμος τῆς πυκνότητος τῶν  $Mg^{++}$  κατὰ Kay.

**Ἐπίδρασις τῆς πυκνότητος τοῦ ἐνζύμου**

Ἡ πορεία τῶν πειραμάτων ἐγένετο ὡς καὶ εἰς τὰ προηγούμενα εἰς θερμοκρασίαν 37°, μὲ κανονιστικὸν Michaelis εἰς pH 9.1 διὰ τὴν φωσφατάση τῶν ὀστῶν καὶ τοῦ νεφροῦ. Πρὸς τοῦτοις παρεσκευάσθησαν διαλύματα ἐνζύμου διαφόρου πυκνότητος. Ὁ πίναξ III δεικνύει τὰ ἀποτελέσματα. Αἱ ἐκτιθέμεναι τιμαὶ εἶναι αἱ αὐταὶ ὡς διὰ τὰς φωσφατάσας νεφροῦ καὶ ὀστῶν.

Πίναξ III.

Τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται ἐπὶ ὄλου τοῦ φυραματικού μίγματος T: 120°, Σάκχαρ.: 5,94 mg, P: 1,00 mg.

φωσφατάση νεφροῦ	α-έστηρ	β γλυκοζο-1-φωσφορικός έστηρ	β γλυκερινοφωσφορικός έστηρ
0,1 %	Σάκχαρον mg.	Σάκχαρον mg	P mg
0.25	0.250	0.230	0.051
0.50	0.543	0.476	0.091
0.75	0.794	0.766	0.134
1.00	1.060	1.112	0.176
1.50	1.224	1.230	0.204
2.00	1.260	1.270	0.210
3.00	1.260	1.270	0.210
Προσθήκη διπλασίας ποσότητος υποστρώματος			
3.00	1.98	1.90	0.358
4.00	2.32	2.30	0.401
4.50	2.34	2.30	0.463

Ἐκ τῆς διερευνήσεως τῶν ἄνω ἀποτελεσμάτων ἐμφαίνεται ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ὑδρολύσεως εἶναι, μέχρι τινὸς ὀρίου, ἀνάλογος πρὸς τὸ ποσὸν τοῦ ἐνζύμου, πέραν τοῦ ὀρίου τούτου ἡ ταχύτης εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πυκνότητος τοῦ ἐνζύμου. Ἐὰν ὁμως προστεθῇ νέον ποσὸν υποστρώματος, τότε ἡ ταχύτης ἐπανερχεται περὶ πού εἰς τὴν προηγουμένην τιμὴν καὶ τοῦτο πάλιν μέχρι τινὸς ὀρίου. Τὸ φαινόμενον τοῦτο συμφωνεῖ ἀπολύτως πρὸς τὴν θεωρίαν τῶν Michaelis-Menten τῆς ἐνώσεως τοῦ υποστρώματος μὲ τὸ ἐνζύμον. Κατ' ἀρχὰς ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν πυκνότητα τοῦ ἐνζύμου καὶ τοῦτο μέχρι τινὸς ὀρίου, ὁπότε ἐπέρχεται ὁ κορεσμὸς τούτου μὲ τὸ ὑπόστρωμα, ὁπότε αὐξήσις τοῦ ἐνζύμου οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἔχει ἐπὶ τῆς ταχύτητος ὑδρολύσεως.

**Συμπεράσματα**

Συγκρίνων τὴν ταχύτητα ὑδρολύσεως τῶν χρησιμοποιηθέντων υποστρωμάτων, εὐρισκομένων εἰς τὴν αὐτὴν πυκνότητα καὶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας, πείθεται ὅτι τὴν ὑδρολύσιν ταύτην ἐπιφέρει ἔν καὶ τὸ αὐτὸ σύστημα φυραμάτων καὶ διὰ τὰς φωσφατάσας. Τὰ υποστρώματα ταῦτα διασπῶνται εἰς τὸ αὐτὸ βέλτιστον pH, ὅπως καὶ οἱ πλείστοι φωσφορικοὶ ἑστέρες.

Τὸ γεγονός ὅτι τὰ υποστρώματα ταῦτα διασπῶνται μὲ τὴν αὐτὴν ταχύτητα ὑπὸ τὰς περισσότερας πειραματικὰς συνθήκας μᾶς πείθει ὅτι τὸ φάρμακον ἔχει ἐιδικότητα μόνον ἀπέναντι τῆς ομάδος —O—PO(OH), μὴ ἐπιπηρεαζόμενον ἀπὸ

την στερεοχημικήν διάταξιν τοῦ C<sub>1</sub> ἀτόμου τῆς γλυκόζης. Ἐάν ὁμοῦς τὸ —OH τὸ ὁποῖον εἶναι εἰς τὸ C<sub>1</sub> εἶναι πρωτοταγὴς ἢ δευτεροταγὴς, τοῦτο εἶναι ἄλλο ἐρώτημα, εἰς τὸ ὁποῖον ἡ παροῦσα μελέτη δὲν ἀπαντᾷ. Ὅτι ὁμοῦς τὸ ἄλκοῦλιον ἐπηρεάζει σαφῶς τὴν δράσιν τοῦ ἐνζύμου ἢ ὅπως σαφέστερον δύνανται τις νὰ εἴπῃ, ὅτι ὑπάρχει σχετικὴ εἰδικότης τοῦ ἐνζύμου ἐναντι τοῦ ἄλκοῦλιου, ἐξάγεται ἐκ τῆς συγκρίσεως τῆς ὑδρολύσεως τῶν φωσφορογλυκοζιτῶν μετὰ τῶν γλυκερινοφωσφορικῶν ἀλάτων, ἔνθα σαφῶς καταδεικνύεται ὅτι τὰ α— καὶ β— γλυκερινοπαράγωγα διασπῶνται ἕκαστον μετὰ διάφορον ταχύτητα ἀπὸ τὴν αὐτὴν ποσότητα ἐνζύμου.

#### α— et β— phosphoglucosides comme substrats aux études des phosphatasea.

Par Kimon Panagopoulos.

I. Études comparatives de la vitesse d'hydrolyse des phosphoglucosides par phosphatases animales.

Conclusions et sommaires. Il y a plusieurs combinaisons phosphoriques qui sont utilisées comme substrats aux études des phosphatases. L'auteur rapporte de nouveaux substrats les phosphoglucosides et spécialement l'éther α—d—glucoso—1—phosphorique (ester de Cori) et β—d—glucoso—1—phosphorique qui ont été préparés par lui (5). Ces substrats libèrent par l'hydrolyse de la glucose qui est dosée par titrage. La quantité de glucose mise en liberté mesure l'activité enzymatique.

La phosphoglucomutase transforme l'ester de Cori en ester de Robison tandis que le même enzyme n'agit pas à l'acide β—d—glucoso—1—phosphorique. C'est le principe d'une nouvelle méthode de dosage de la phosphatase.

La comparaison de la vitesse d'hydrolyse enzy-

matique de ces substrats démontre que la structure stéréochimique de ces substrats ne joue aucun rôle dans l'activité de ces enzymes.

L'optimum pH est le même pour les deux substrats et s'élève à 9,0—9,2 pour la phosphatase de reins, des os et du sérum et 6,0—6,2 pour la phosphatase des erythrocytes.

A la concentration optimum de Mg<sup>++</sup> l'activité enzymatique est 2—3 fois supérieure qu'en absence de Mg<sup>++</sup>. Il n'y a pas de différence apparente aux exigences en Mg<sup>++</sup> entre ces phosphoglucosides et l'éther β—glycérophosphorique qui est utilisé pour le contrôle. Ce signifie que c'est le même enzyme qui hydrolyse ces substrats.

Ces résultats suggèrent que l'utilisation du β—d—phosphoglucoside comme substrat aux études des phosphatases pourrait avoir une importance à la distinction des enzymes de différentes provenances et au dosage exact par titrimétrie ceci en comparaison avec les méthodes colorimétriques.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) C. Cori, S. Colowick, G. Cori: J Biol. Chem. 121, 465 (1937).
- 2) C. Cori, S. Colowick, G. Cori: Ibid 124, 543. (1938).
- 3) R. Kiessling: Biochem Zeit 298, 421. (1939).
- 4) L. Zervas: Naturwischensch. 27, 317. (1939).
- 5) Κ. Παναγόπουλος: Ὁργανικοί ἐστέρες φωσφορ. ὀξέος. Διατρ. ἐπὶ διδακτορία. Ἀθῆναι 1940.
- 6) R. Armstrong: Biochem Journ. 29, 2020. (1935).
- 7) O. Bodansky: J. Biol. Chem. 114, 243. (1936).
- 8) L. Michaelis: Biochem. Zeit. 234, 199. (1931). Ἀναφέρεται εἰς Γ. Ἰωαννίμογλου: Στοιχειώδεις μέθοδοι προσδιορισμοῦ τοῦ pH. Ἀθῆναι 1939.
- 9) Κ. Παναγόπουλος: Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθῆνῶν. 10 Nord Weidenhagen. Handbuch der Enzymologie I 408 (1940).
- 11) J. Roche: Bull. Soc. Chim. Biol. 13, 841. 1931. Enzymologia 7, 278 (1939).

## ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΑΝΘΡΑΚΟΣ, ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ, ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΥΔΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑΙ ΑΥΤΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ

Ἰπὸ Δρος ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑ, Χημικοῦ.

Αἱ ἀντιδράσεις μεταξὺ ἀνθρακος, ὑδρογόνου, ὀξυγόνου καὶ ὕδατος, καθὼς καὶ αἱ συνθέσεις ἐκ CO καὶ ὑδρογόνου εἶναι ὅλαι ἀντιδράσεις μετὰ ἀπείρους τεχνικὰς ἐφαρμογὰς καὶ μετὰ συνεχῶς ἀύξανόμενον ἐνδιαφέρον, περιλαμβάνουν δὲ τὴν καθῆσιν τῶν διαφόρων ἀνθράκων καὶ τῶν ὑδρογονανθράκων, τὴν παραγωγὴν τοῦ πτωχοῦ ἀερίου, τοῦ ὕδραερίου, τῶν διαφόρων μικτῶν ἀερίων, τὴν παραγωγὴν H<sub>2</sub> ἐξ H<sub>2</sub>O ἢ ἐκ διασπάσεως ὑδρογονανθράκων καὶ, τέλος, τὰς νεωτέρας συνθετικὰς μεθόδους παρασκευῆς ὑδρογονανθράκων καὶ μεθανόλης.

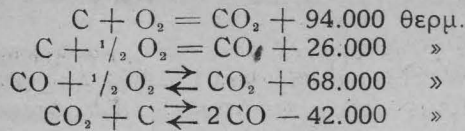
1) Ὁμιλία γενομένη τὴν 6 Μαρτίου 1940 εἰς τὸ μικρὸν ἀμφιθέατρον τοῦ Χημείου.

Ἡ κυριώτερα πρώτη ὕλη διὰ τὰς ἀντιδράσεις αὐτὰς εἶναι ὁ ἀνθρακὸς ὑπὸ τὰς διαφόρους μορφὰς γαιανθράκων, τὸ κῶκ καὶ οἱ φυσικοὶ ὑδρογονανθράκες. Κατὰ πόσον ὑφίσταται ἀνθρακὸς στοιχειακὸς, ὑπὸ τὴν ἄμορφον μορφήν εἰς τοὺς διαφόρους ἀνθράκας, δὲν εἶναι ἐξηκριβωμένον, εἶναι ὁμοῦς βέβαιον ὅτι οἱ διάφοροι γαιανθράκες καὶ ὁ καθαρώτερος ξυλάνθραξ καὶ τὸ σκληρότερον κῶκ καὶ ἡ αἰθάλη, περιέχουν πάντοτε ἓνα ποσοστὸν ὑδρογόνου καὶ ὀξυγόνου, εἶναι δηλαδὴ καὶ αὐτὰ μεγαλομοριακαὶ ἐνώσεις τοῦ ἀνθρακος μετὰ ὀλίγον ὑδρογόνον καὶ ὀξυγόνον. Εἰς τὰ πλεῖστα εἶδη τῶν ἀνωτέρω ἀνθράκων ἐξηκριβώθη ἡ ὑπαρξίς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος τοῦ γραφίτου.



**Καύσις άνθρακος, ύδρογόνου και καυσίμων.**

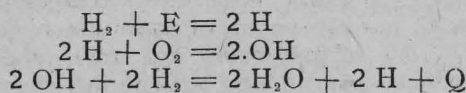
Κατά την καύσιν του άνθρακος είναι δυνα-  
ται αί κάτωθι αντιδράσεις:



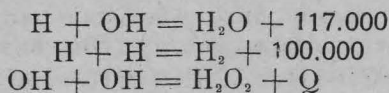
Ποία έκ των αντιδράσεων αυτών λαμβάνει  
χώναν κατά προτίμησιν εξαρτάται από τας  
συνθήκας της έργασίας. Είναι γνωστόν ότι το  
CO<sub>2</sub> εις ύψηλοτέρας θερμοκρασίας διασπάται  
εις CO και O<sub>2</sub>. Είς 1500° ή διάσπασις φθάνει  
μόνον μέχρις 1 %, ένω εις 2500° ή διάσπασις  
φθάνει μέχρι 36 %, άνερχομένη ταχύτητα εις  
ύψηλοτέρας θερμοκρασίας. Η έλάττωσις της  
πίεσεως ύποβοηθεί αισθητώς την διάσπασιν.

Η καύσις κρυσταλλικού άνθρακος είναι  
έξαιρετικά δύσκολος. Η διάσπασις του κρυ-  
σταλλικού πλέγματος του γραφίτου και του  
άδάμαντος άπαιτεί πολύ ύψηλάς θερμοκρασίας  
και μεγάλα ποσά θερμότητος. Διά τον γραφί-  
την ύπελογίσθη ή άπαιτουμένη θερμότης έξαε-  
ρώσεως εις 140.000 θερμ. κατά γραμμοάτομον.  
Η καύσις του άνθρακος ύποβοηθείται διά της  
παρουσίας ύδατος, όποτε προηγείται ή παρα-  
γωγή ύδραερίου κατά την αντίδρασιν C+H<sub>2</sub>O  
↔ CO+H<sub>2</sub>. Ακόμη και το CO εις άπολύτως  
ξηράν κατάστασιν καίεται δυσκολώτατα, αλλά  
άρκουν ίχνη H<sub>2</sub> ή H<sub>2</sub>O διά να έπιταχυνθη ή  
καύσις διά της ένδιαμέσου αντιδράσεως CO+  
H<sub>2</sub>O=CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>.

Η καύσις του ύδρογόνου βαινουσα κατά  
την αντίδρασιν H<sub>2</sub>+½ O<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>O + 57,800 δέν  
είναι και αυτή τόσον άπλουν φαινόμενον. Ός  
φαίνεται, ή ένέργεια, ή προσφερομένη διά την  
έναρξιν της καύσεως, προκαλεί διάσπασιν του  
μορίου του ύδρογόνου εις δύο άτομα, και ή  
αντίδρασις βάλνει περαιτέρω κατά τας έπομέ-  
νας αντιδράσεις (δπου E = 100.000 cal.), δια-  
κλαδιζομένη πρός πολλάς διευθύνσεις και βαι-  
νουσα με ταχύτητα μέχρι 2800 μ. ανά 1".



Ο Haber κατέδειξεν ότι ή εισαγωγή ατομι-  
κού ύδρογόνου εις κροτούν άέριον προκαλεί  
την αντίδρασιν τούτου, άκόμη και έν ψυχρῶ. Η  
πρόοδος της αντιδράσεως δύναται να διακοπη  
έν ένωθουν τά διάφορα ένδιάμεσα προϊόντα  
μεταξύ των κατά τας κατωτέρω αντιδράσεις:



και ληφθη μέριμνα διά την άπαγωγήν της έκ-  
λυομένης θερμότητος. Τουτό έπιτυγχάνεται είτε

διά μεταλλικών παρειών, είτε διά έντονωτέρας  
ψύξεως επί πάγου, είτε και διά κονιορτού. Ούτω  
κατά την καύσιν ύδρογόνου έναντι πάγου άνευ-  
ρίσκεται ύπεροξειδιον του ύδρογόνου. Επίσης  
διά φασματοσκοπικής έξετάσεως της φλογός  
του ύδρογόνου έξηκριβώθη ή έν αυτή παρουσία  
ύδροεσουλίων.

Είς ύψηλοτέρας θερμοκρασίας διασπάται  
και το ύδωρ πρός ύδρογόνον και όξυγόνον. Η  
διάσπασις αυτή είναι περίπου 4 φορές μικρο-  
τέρα από την διάσπασιν του CO<sub>2</sub> ύπό τας αυ-  
τάς συνθήκας.

Η θερμοκρασία της φλογός εξαρτάται ώς  
γνωστόν από την θερμότητα της αντιδράσεως  
και από την είδικήν θερμότητα των παραγομέ-  
νων ούσιών. Αί άναφερθείσαι άνωτέρω διασπά-  
σεις των προϊόντων της αντιδράσεως ύδατος  
και διοξειδίου του άνθρακος αντιδρῶσιν εις την  
άνύψωσιν της θερμοκρασίας. Ούτω ή καύσις  
ύδρογόνου με το θεωρητικόν ποσόν του άέρος  
ώφειλε να δώση θερμοκρασίαν φλογός 2260°  
ένω εις την πραγματικότητα δέν ύπερβαίνει  
τους 2170°. Όμοίως ή καύσις του CO άντι των  
2400° παρέχει μόνον 2050° και ή καύσις του με-  
θανίου άντι 2060 μόνον 1960°. Αί άνωτέρω θερ-  
μοκρασίαι ύποβιβάζονται άκόμη περισσότερον  
άπό την άκτινοβολουμένην θερμότητα και ή  
πραγματική θερμοκρασία εξαρτάται πολύ από  
τόν χῶρον της καύσεως, από την θερμοκρασίαν  
της έστίας κ.λ.π.

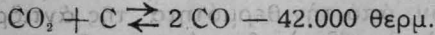
Η καύσις των διαφόρων άνθράκων και ύδρο-  
γονανθράκων είναι άκόμη πολυπλοκώτερον φαι-  
νόμενον διότι πλην των άνωτέρω παρεμβαίνουν  
και αντιδράσεις μεταξύ των προϊόντων της  
πρώτης καύσεως και δη μεταξύ CO και H<sub>2</sub>O.  
Κατά την καύσιν γαιάνθρακος επί έσχάρας  
έχομεν άνομοιόμορφον κατανομήν του άέρος  
και εις άλλα σημεία ταύτης θα παράγεται CO  
εις άλλα CO<sub>2</sub> εις άλλα συνυπάρχουν άέρια της  
ξηρῆς άποστάξεως κλπ. Διά τουτό διδουν τοι-  
ούτον σχήμα και τοιαύτην έκτασιν εις τόν θά-  
λαμον της καύσεως ώστε να έπιτυγχάνεται  
ανάμιξις των άρχικῶν προϊόντων και να άπο-  
φεύγεται ή άπαγωγή πρός την καπνοδόχον  
άκαύστων άερίων.

Κατά την καύσιν των ύδρογονανθράκων εις  
τούς κυλίνδρους των κινητήρων έχομεν έκκρη-  
κτικόν μίγμα από άέρα και από άτμούς ή από  
νέφος ύδρογονανθράκων, το όποιον αναπτόμε-  
νον δι' ήλεκτρικού σπινθηρος ή δι' άλλου τρό-  
που καίεται συνήθως με μίαν ταχύτητα 10—20  
μ. ανά 1" κατά άλυσσωτήν αντίδρασιν άνάλο-  
γον πρός την καύσιν του ύδρογόνου. Συμβαίνει  
δμως πολλάκις να έπιταχυνθη ή ταχύτης της  
καύσεως μέχρις έκκρήξεως όποτε παρατηρου-  
μεν ταχύτητας μέχρι 1500 μέτρων κατά δευτε-  
ρόλεπτον. Το φαινόμενον αυτό, το γνωστόν ως  
κτύπημα των κινητήρων, προλαμβάνεται είτε  
με άρωματικούς ύδρογονάνθρακας είτε με όρ-  
γανομεταλλικάς ένώσεις εις μικράς αναλογίας.

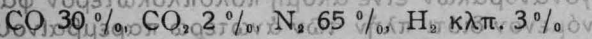
Τὸ φαινόμενον δύναται νὰ συγκριθῆ μετὰ τὴν ὁμαλὴν κάθισιν ἢ μετὰ τὴν ἔκρηξιν τῶν συνήθων ἔκρηκτικῶν ὑλῶν.

### Παραγωγή πτωχῶν ἀερίων, ὑδραερίου καὶ ἀναλογῶν ἀερίων.

Τὸ ἀρχαιότερον γνωστὸν τοιοῦτον ἀέριον εἶναι τὸ πτωχὸν ἀέριον, παραγόμενον, ὡς γνωστὸν, δι' ἀτελοῦς καύσεως τοῦ ἄνθρακος κατὰ τὴν ἐπομένην ἀντίδρασιν, ὀνομαζομένην ἀντίδρασιν ἀεριογόνου:

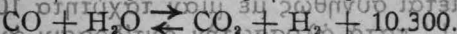
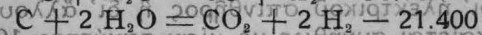
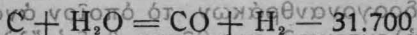


Παρουσία ἄνθρακος τὸ διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος διασπᾶται εἰς ποσοστὸν ἐξαρτώμενον ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Ἡ διάσπασις ἀρχίζει εἰς 300° περίπου, εἰς 650° ἔχομεν περίπου ἴσα ποσὰ CO καὶ CO<sub>2</sub>. Ἄνω τῶν 1000° ὑπάρχει μόνον CO. Ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρασις ἐπιταχύνεται καταλυτικῶς ὑπὸ Ni, Co, Fe, ὁπότε εἶναι καταφανῆς ἀπὸ 200° καὶ ἄνω. Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως καὶ τῆς ἀποκαταστάσεως τῆς ἰσορροπίας ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἐπιφανειακὴν σύστασιν τοῦ ἄνθρακος καὶ ἀπὸ τὰ συστατικά τῆς τέφρας τὰ ὁποῖα φαίνεται ὅτι παίζουν καταλυτικὸν ρόλον. Κατὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ πτωχοῦ ἀερίου, ἡ κάθισις ἐκτελεῖται εἰς θερμοκρασίαν 1300 — 1500° καὶ τὸ παρεχόμενον ἀέριον ἔχει τὴν κάτωθι σύνθεσιν:



καὶ παρέχει καίομενον 950 θερμίδας περίπου κατὰ μ<sup>3</sup>. Τὸ πάχος τοῦ στρώματος τοῦ ἄνθρακος ὀφείλει νὰ μὴ εἶναι μικρότερον τῶν 0,70 μ., συνήθως δὲ κυμαίνεται μεταξύ 1 καὶ 2 μέτρων, διὰ νὰ ἐπιτευχθῆ ἐπαφή μακρᾶς διάρκειας καὶ νὰ ἀποκατασταθῆ κατὰ τὸ δυνατόν ἡ ἰσορροπία τῆς ἀντιδράσεως. Ὡς πρώτη ὕλη χρησιμοποιεῖται συνήθως κῶκ, παράγονται δὲ περίπου 5 κυβικὰ μέτρα ἀερίου κατὰ χιλιόγραμμον κῶκ.

Ἀκόμη μεγαλύτεραν σημασίαν ἔχει ἡ παραγωγή τοῦ ὑδραερίου, ἐκτελουμένη διὰ διοχετεύσεως ὑδρατμοῦ ἐπὶ διαπύρου ἄνθρακος κατὰ τὰς κάτωθι ἀντιδράσεις:



Ἡ τελικὴ σύνθεσις τοῦ ἀερίου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἰσορροπίαν τῆς τελευταίας ἀντιδράσεως, τὴν γνωστὴν ὡς ἀντίδρασιν ὑδραερίου. Εἰς θερμοκρασίαν γύρω τῶν 800° ἡ ἀντίδρασις βαίνει μετὰ τὴν αὐτὴν ταχύτητα καὶ πρὸς τὰς δύο διευθύνσεις, ἐνῶ εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας βαίνει κατὰ προτίμησιν πρὸς τὰ ἀριστερά.

Ἡ ἐξοικωτέρα θερμοκρασία εἶναι μεταξύ

850 καὶ 1000°. Ἡ θεωρητικὴ σύνθεσις τοῦ ὑδραερίου ὀφείλει νὰ εἶναι 50 % CO καὶ 50 % H<sub>2</sub>, ἀλλὰ εἰς τὴν πραγματικότητα ἔχομεν περίπου 45 % CO, 5 % CO<sub>2</sub>, 50 % H<sub>2</sub> καὶ 3 — 5 % N<sub>2</sub> κ.λ.π.

Ἐνα χιλιόγραμμον κῶκ καὶ 1 χιλιόγραμμον ὑδρατμοῦ δίδουν περίπου 1,5 ἕως 2 μ<sup>3</sup> ὑδραερίου θερμοκρασίας ἱκανότητος 1800 θερμίδων κατὰ μ<sup>3</sup>.

Πρὸς ἀποφυγὴν τῆς διαδοχικῆς εἰσαγωγῆς ἀέρος καὶ ὑδρατμοῦ καὶ πρὸς αὐξησιν τῆς ἀποδόσεως εἰς ὑδραερίον ἐπενοήθησαν διάφοροι τρόποι ἐργασίας, συνιστάμενοι εἴτε εἰς ἰσχυρὰν ὑπερθερμανσιν τοῦ ὑδρατμοῦ, εἴτε εἰς σύγχρονον εἰσαγωγὴν μικροῦ ποσοῦ ἀέρος, εἴτε εἰς σύγχρονον εἰσαγωγὴν καθαροῦ ὀξυγόνου. Ἡ τελευταία αὕτη μέθοδος, ἐφαρμοζομένη σήμερον κατὰ τὴν παραγωγὴν ἀερίου ἐκ λιγνιτῶν, ἐκτελεῖται ὑπὸ πίεσιν καὶ παρέχει ἀέριον, τὸ ὁποῖον διὰ περαιτέρω καθαρισμοῦ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παρασκευὴν συνθετικῶν καυσίμων ὑδρογονάνθρακων. Εἰς τὰ ἀεριογόνα ταῦτα ἐπιτυγχάνεται συνδυασμὸς τῆς ξηρᾶς ἀποστάξεως καὶ τῆς παραγωγῆς ὑδραερίου, χωρὶς νὰ συλλέγωνται προϊόντα τῆς ἀποστάξεως, τὰ ὁποῖα ἀντιθέτως ὑπερθερμαίνονται μέχρι πλήρους πυρολύσεως τούτων πρὸς μεθάνιον καὶ ἄλλους κατωτέρους ἀέριους ὑδρογονάνθρακας.

Ἡ τελευταία ἐπιτυχία εἶναι ἡ ἀνάκτησις τοῦ C ἀπὸ καυσαέρια ἢ ἕλλα ἀέρια πλούσια εἰς CO<sub>2</sub> διὰ διοχετεύσεως τούτων μετὰ ἀέρος ἢ O<sub>2</sub> ἐπὶ διαπύρου ἄνθρακος, ὁπότε μέρος C καίεται πρὸς CO, τὸ δὲ CO<sub>2</sub> ἀνάγεται ἐπίσης πρὸς CO χρησιμοποιούμενον περαιτέρω.

Αἱ κατασκευαστικαὶ λεπτομέρειαι τῶν διάφορων ἀεριογόνων ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν ἐκάστοτε χρησιμοποιουμένην πρώτην ὕλην, ἐδημιουργήθησαν δὲ ἀπειρίαί τύπων διαφερόντων κατὰ τὴν μορφήν, κατὰ τὴν ἐσχάραν κ.λ.π. Αἱ μονάδες παραγωγῆς τούτων κυμαίνονται ἀπὸ ἀεριογόνων παραγόντων ὀλίγα κυβικὰ μέτρα μέχρι 40.000 κ.μ. τὴν ὥραν. Ἀξιοσημείωτος εἶναι ἡ τάσις πρὸς δύο ἐντελῶς διαφόρους κατευθύνσεις, δηλαδή πρὸς τὴν κατασκευὴν ἀφ' ἑνὸς πολὺ μικρῶν φορητῶν ἀεριογόνων διὰ τὴν κίνησιν τῶν αὐτοκινήτων καὶ τῶν τεραστίων ἀεριογόνων τῶν προοριζομένων διὰ τὴν παραγωγὴν ἀερίων πρὸς παρασκευὴν συνθετικῆς βενζίνης. Δηλαδή καὶ αἱ δύο κατευθύνσεις ἀποβλέπουν εἰς τὴν ἐξυπηρέτησιν τοῦ ἰδίου σκοποῦ.

### Παραγωγή ὑδρογόνου.

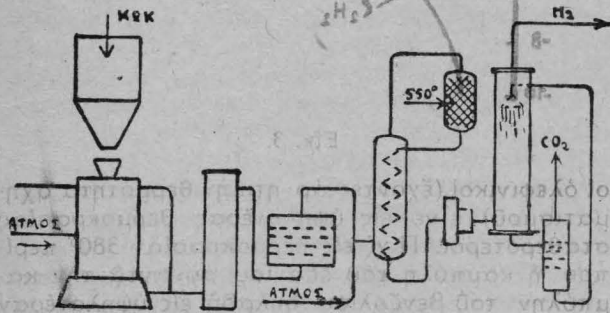
Τὸ ὑδρογόνον εἶναι σήμερον ἐν ἑκ τῶν χρησιμωτάτων ἀερίων διὰ συνθετικούς σκοπούς.

Κατὰ τὴν ἀναφερθεῖσαν ἤδη ἀντίδρασιν ὑδραερίου  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  εἶναι δυνατὴ ἡ παραγωγή ὑδρογόνου διὰ μεταθέσεως ταύτης πρὸς τὰ δεξιά. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιεῖται ποσότης ὑδρατμοῦ δεκαπλάσια περίπου τοῦ θεώ-



ρητικού, προθέρμανσις τοῦ μίγματος αὐτοῦ εἰς 450° περίπου καὶ διοχέτευσις αὐτοῦ ἐπὶ καταλυτικῆς μάζης ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν. Ὡς καταλληλότερος καταλύτης χρησιμοποιεῖται σήμερον ὀξειδίου σιδήρου. Ἡ ἐκλυομένη θερμότης τῆς ἀντιδράσεως ἀναβιβάζει τὴν θερμοκρασίαν εἰς 550°, ἔνθα ἡ ἀντίδρασις ἐκτελεῖται μὲ τὴν καλλιτέραν ἀπόδοσιν. Εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν γίνεται ἡ ἀντίδρασις  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$  καὶ ὁ ἀποβαλλόμενος ἄνθραξ καλύπτει τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ καταλύτου καὶ καθιστᾷ τοῦτον ἀδρανῆ. Τὸ ἐξερχόμενον ἀέριον περιέχει κανονικῶς περὶ τὸ 1,5%  $\text{CO}$ . Ἐσχάτως χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν αὐτὸν σκοπὸν εἰς νέος καταλύτης, γνωστὸς ὑπὸ τὰ στοιχεῖα M.M.C., ὁ ὁποῖος ἔχει τὸ πλεονέκτημα νὰ ἐργάζεται εἰς 350° ὑπὸ πίεσιν 10—20 ἀτμοσφαιρῶν.

Τὸ περιεχόμενον εἰς τὰ παραγόμενα ἀέρια  $\text{CO}_2$  ἀπομακρύνεται συνήθως διὰ πλύσεως τούτων δι' ὕδατος ψυχροῦ ὑπὸ πίεσιν 30 ἀτμοσφαιρῶν. Τελευταίως χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν Ἀμερικὴν διὰ τὸν αὐτὸν σκοπὸν τριαθανολαμίνη  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3$ , εἰς διάλυσιν 50% ἐν ὕδατι. Ἡ διάλυσις αὕτη ἀπορροφᾷ 70 ὄγκους  $\text{CO}_2$ , ἀναγεννᾶται δὲ δι' ἀπλῆς θερμάνσεως εἰς 100°. Ἐπίσης ἔχει τὸ πλεονέκτημα νὰ διαλύη συγχρόνως καὶ τὸ ὑδροθείον. Ἡ παρατιθεμένη εἰ-

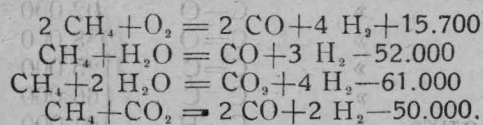


Eik. 1.

κὼν παριστᾷ σχηματικῶς μίαν ἐγκατάστασιν παραγωγῆς ὑδρογόνου ἀπὸ ὑδραέριον.

Ἐφ' ὅσον παρίσταται ἀνάγκη δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ καὶ ἀπομάκρυνσις τῶν παραμενόντων μικρῶν ποσοστῶν  $\text{CO}$  μὲ ἀμμωνιακὸν διάλυμα χαλκοῦ ὑπὸ πίεσιν.

Ἡ παραγωγή ὑδρογόνου ἀπὸ μεθάνιον ἢ ἀπὸ ἄλλους ἀερίους ὑδρογονάνθρακας γίνεται δι' ἀτελοῦς καύσεως τούτων μὲ ὀξυγόνον ἢ διὰ διοχετεύσεως μίγματος τούτων μεθ' ὑδρατμῶν εἰς θερμοκρασίας περὶ τοὺς 900° τῇ βοήθειᾳ καταλλήλων καταλυτῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν λαμβάνουν χώραν αἱ κάτωθι ἀντιδράσεις:



Αἱ καμπύλαι (τοῦ) λογK τῶν τριῶν τελευ-

ταίων ἀντιδράσεων συγαντῶνται εἰς τὸ αὐτὸ σημεῖον εἰς θερμοκρασίαν ὀλίγον ἀνωτέραν τῶν 800°. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὰ προϊόντα τῶν ἀντιδράσεων  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  καὶ  $\text{H}_2\text{O}$  ἀντιδρῶν μεταξύ τῶν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ ὑδραερίου, ἡ ὁποία, ὅπως εἶδομεν προηγουμένως, ἔχει τὸ σημεῖον τῆς ἰσορροπίας τῆς ὀλίγον ἀνωτῶν 800°.

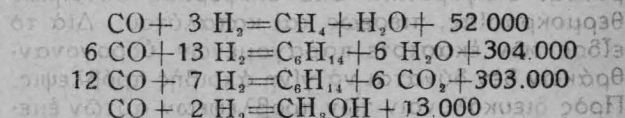
Αἱ ἀντιδράσεις αὗται εἶναι ὄλαι ἐνδοθερμικαί, ἡ θερμικὴ δὲ οἰκονομία ἐπηρεάζεται ἀκόμη δυσμενέστερον λόγω τῆς ἀπαιτουμένης μεγάλης περισσείας ὑδρατμοῦ. Διὰ τὴν ἐκτέλεσιν αὐτῶν χρησιμοποιοῦνται πύργου, φέροντες ὄπισμον ἐκ πυριμάχου ὕλικου, ἐπὶ τοῦ ὁποῦ ἔχει ἀποτεθῆ καταλυτικὴ μάζα ἐκ νικελίου καὶ ἀργιλίου. Ἡ ἀντίδρασις ἐκτελεῖται μεταξύ 900 καὶ 1200° καὶ ἐφ' ὅσον, λόγω τῆς ἀπορροφουμένης θερμότητος, πίπτει ἡ θερμοκρασία, ἀναθερμαίνομεν περιοδικῶς διὰ καύσεως μικροῦ ποσοῦ ἀερίου ἐντὸς τῶν πύργων. Τὸ παραγόμενον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν  $\text{CO}$  χρησιμοποιεῖται, ὡς ἐξετέθη προηγουμένως, ἐπίσης πρὸς παραγωγὴν ὑδρογόνου ἀλλὰ εἰς χωριστὴν κατεργασίαν εἰς 450°.

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἀνωτέρω ἀντιδράσεων εἰς καταλλήλους καμίνους, εἶναι δυνατόν νὰ λάβωμεν ἀπ' εὐθείας ἀπὸ πτώχᾳ καύσιμα, (λιγνίτας κ.λ.π.) ἀέρια πλούσια εἰς ὑδρογόνον καὶ εἰς μονοξειδιον, τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῶσιν ἀμέσως διὰ συνθετικούς σκοπούς.

Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν κατασκευάζονται εἰδικὰ ἀεριογῶνα εἰς τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατὴ εἰσαγωγή ἀέρος ἢ ὑδρατμοῦ ἢ καὶ ἡ ἀναστροφή τῶν παραγομένων ἀερίων ἄλλοτε ἐκ τῶν ἑνω πρὸς τὰ κάτω καὶ ἄλλοτε ἀντιστρόφως, ὁπότε τὸ διάπυρον κῶκ παίζει καὶ ρόλον καταλύτου.

### Συνθέσεις ἐξ ὑδρογόνου καὶ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

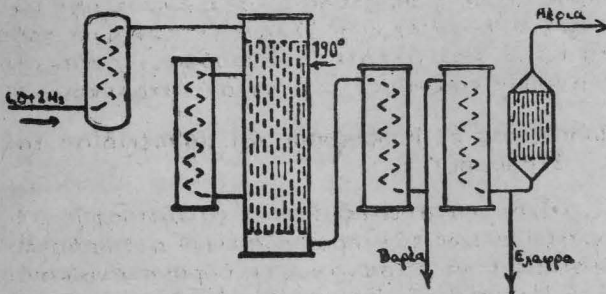
Εἶναι καταφανές ὅτι δι' ἀναστροφῆς τῆς κατευθύνσεως τῶν προηγουμένων ἀντιδράσεων δύναμεθα νὰ παραγάγωμεν ὑδρογονάνθρακας ἀπὸ  $\text{H}_2$  καὶ  $\text{CO}$ . Ἐπίσης δύναμεθα νὰ παρασκευάσωμεν καὶ ἀλκοόλας. Αἱ ἀντιπροσωπευτικότεραι ἀντιδράσεις δύνανται νὰ θεωρηθῶν ὅτι βαίνουν κατὰ τὰ ἀκόλουθα σχήματα.



Αἱ πρῶται προσπάθειαι συνθετικῆς παραγωγῆς ὑδρογονανθράκων ἐξ ὑδραερίου ἀνάγονται εἰς τὸ 1924 ὁπότε ἐνεφανίσθη ἡ μέθοδος Fischer-Tropsch. Δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὅτι ἀρχικῶς λαμβάνει χώραν ἡ ἐξῆς ἀντίδρασις  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  καὶ ὅτι τὰ παραγόμε-

υποστ. ὑοτ. εἰδ

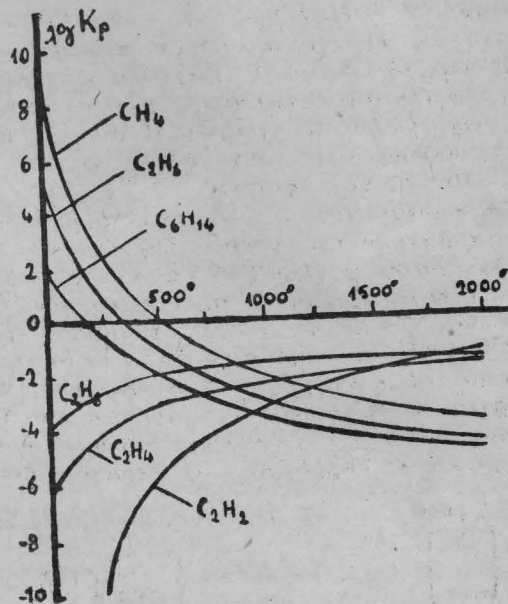
μενα μεθυλένια ένοϋνται μεταξύ των και σχηματίζουν τούς υδρογονάνθρακας εκείνους οί όποιοι εϋνοοϋνται από τας συνθήκας τής έργασίας. Η έργασία εκτελείται υπό άτμοσφαιρικήν πίεσιν εις θερμοκρασίαν 190° περίπου και με καταλύτας έχοντας ως βάσιν τό νικέλιον και τό κοβάλτιον επί διαφόρων φορέων. Ο καταλύτης θερμαίνεται άρχικώς δια κυκλοφορίας θερμοϋ έλαίου γύρω από τούς σωλήνας τούς περιέχοντας τούτον. Όταν άρχισή ή αντίδρασις τότε ή έκλυομένη θερμοτής τείνει να άναβιβάση τήν θερμοκρασίαν και ή κυκλοφορία τοϋ έλαίου συνεχίζεται όχι πλέον δια να θερμάνη άλλα δια να ψύξη τόν καταλύτην. Λόγω τής χαμηλής πίεσεως ή παροχή τών έγκαταστάσεων αυτών εΐνε πολύ μικρά, περίπου 120 γραμμάρια υγρών υδρογονανθράκων κατá κυβικόν μέτρον καταλυτικής μάζης και ώραν, αλλά αντίθετως ή άπόδοσις εις έλαφρούς υδρογονάνθρακας εΐνε πολύ ίκανοποιητική διότι έπιτυγχάνεται άπόδοσις 80% εις υδρογονάνθρακας με σημείον βρασμοϋ κάτω τών 200°. Δια μεταβολής τών άναλογίων τών αντιδρώντων αερίων και δια διαφόρων καταλυτών έπιτυγχάνονται και διάφορα προϊόντα. Η τεχνική τών καταλυτών εΐνε πολυπλοκωτάτη και έχει μεγάλην σημασίαν δια τήν διάρκειαν τούτων και δια τήν άντοχήν των εις τά διάφορα δηλητήρια. Προς παράτασιν τής ζωής αυτών εΐνε άπόλυτος άνάγκη να γίνη πλήρης άπομάκρυνσις τοϋ θείου. Η παρατιθένη εικών 2 παριστá σχηματικώς μίαν έγκατάστασιν Fischer-Tropsch.



Εικ. 2.

Οί διάφοροι υδρογονάνθρακες συμπεριφέρονται διαφορετικά υπό διαφόρους συνθήκας θερμοκρασίας, πίεσεως και καταλύτου. Δια τό είδος τών εκάστοτε παραγομένων υδρογονανθράκων δέν δύναται να γίνη άκριβής πρόβλεψις. Προς διευκόλυνσιν τών προβλέψεων αυτών έμελετήθησαν, επί τή βάσει τών θερμοδυναμικών δεδομένων, τά σημεία τής ίσορροπίας τών αντιδράσεων τής γενέσεως εκ τών στοιχείων C και H<sub>2</sub> τών διαφόρων υδρογονανθράκων εις διαφόρους θερμοκρασίας. Εις τό παρακείμενον σχήμα 3 περιέχονται αΐ καμπύλαι τής τιμής λογ Κ<sub>p</sub> δια μερικούς συνηθέστερον παραγομένους υδρογονάνθρακας. Αΐ τιμαί λογ. Κ<sub>p</sub> ύπελογίσθησαν δια τοϋ τύπου

$$\text{λογ.Κ}_p = \frac{Q}{4,57 \cdot T} - \frac{1}{4,57} \left[ S + \sum n C_p (0,0007 \cdot T - 0,20) \right]$$
 ένθα Q=θερμοτής τής αντίδράσεως, T=άπόλυτος θερμοκρασία, S=άθροισμα τών έντροπιών τών λαμβανόντων μέρος εις τήν αντίδρασιν αερίων,  $\sum n C_p$ =άθροισμα τών μέσων ειδικών θερμοτήτων. Γενικώς οί παραφφινικοί υδρογονάνθρακες γίνονται άσταθέστεροι εις ύψηλοτέρας θερμοκρασίας, ένω αντίθετως οί άρωματικοί και



Εικ. 3.

οί όλεφινικοί (έχοντας άρνητικήν θερμοτήτα σχηματισμοϋ) εΐνε εις ύψηλοτέρας θερμοκρασίας σταθερότεροι. Π.χ. εις θερμοκρασίαν 380° περίπου ή καμπύλη τοϋ έξανίου συναντá τήν καμπύλην τοϋ βενζολίου δηλαδή εις ύψηλοτέραν θερμοκρασίαν έμφανίζονται τάσεις μετατροπής τοϋ πρώτου προς τό δεύτερον.

Η θερμοτής τής αντίδράσεως δέν εΐναι δυνατόν, δια πολλές αντιδράσεις, να μετρηθί δια τοϋ θερμοδομέτρου. Εις τας περιπτώσεις αυτάς δύναται να ύπολογισθί ή θερμοτής αυτη από τούς αριθμούς τοϋ κατωτέρω πίνακος με άρκετά καλήν προσέγγισιν. Εις τόν πίνακα αυτόν περιλαμβάνεται και ή θερμοτής έξαερώσεως τοϋ άνθρακος ή όποία καταναλίσκεται πάντοτε όσάκις ό άνθραξ μεταβάλλεται εις αέρια προϊόντα.

ΠΙΝΑΞ

Θερμοτής έξαερώσεως C		150.000 θερμ.
Άλειφατική ένωσις	C—H	92.000 »
»	C—O	92.000 »
»	C=O	188.000 »
»	C=C	125.000 »
»	C≡C	166.000 »
Άρωματική	C—H	101.000 »
»	C—O	109.000 »



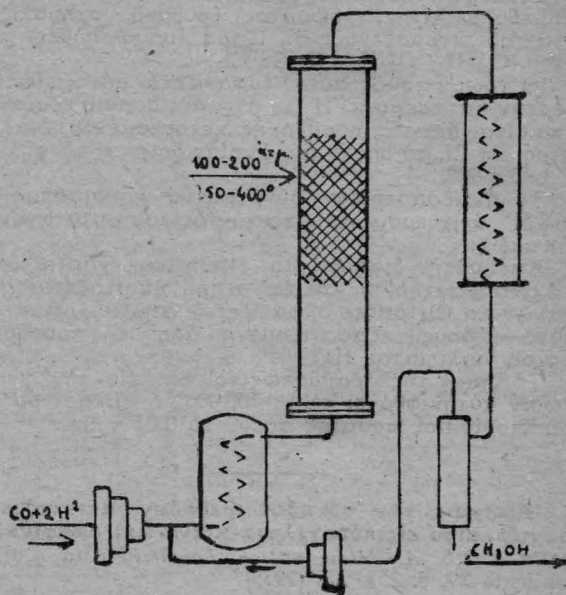
Ένωσις C άλειφ.—C άλειφατική	71.000	»
» C άρωμ.—C	80.000	»
» C άρωμ.—C άρωματική	96.000	»
» H—H	100.000	»
» O—O	162.000	»
» C=O (εις τὸ CO <sub>2</sub> )	203.000	»

Ἡ θερμότης διασπάσεως τοῦ δεσμοῦ C—C εἰς τὴν άλειφατικὴν σειρὰν ἀνέρχεται εἰς 71.000 θερμίδας, ἐνῶ εἰς τὴν άρωματικὴν εἰς 96.000 θερμίδας. Ὅμοίως ἡ θερμότης διασπάσεως τοῦ δεσμοῦ C—H ἀνέρχεται εἰς μὲν τὴν άλειφατικὴν σειρὰν εἰς 92.000 εἰς δὲ τὴν άρωματικὴν εἰς 101.000 θερμίδας. Ἀποτέλεσμα τούτου εἶνε ὅτι οἱ άρωματικοὶ ὑδρογόνανθρακες εἶνε σταθερότεροι τῶν άλειφατικῶν. Τὸν σχηματισμὸν βενζολίου ἐπακολουθεῖ διὰ περαιτέρω διασπάσεως ὑδρογόνου ἢ συμπύκνωσις περισσοτέρων πυρήνων, ὁπότε σχηματίζονται πολυπυρηνικαὶ ἐνώσεις καὶ διὰ περαιτέρω συμπυκνώσεως τούτων σχηματίζεται τελικῶς γραφίτης.

Ὡς γνωστὸν ἡ ξηρὰ ἀπόσταξις εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας δίδει κατὰ προτίμησιν άλειφατικὰς ἐνώσεις ἐνῶ εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας ὑπερτεροῦν αἱ άρωματικαὶ ἐνώσεις, αἱ δὲ πολυκυκλικαὶ καρκινογόνου ἐνώσεις αἱ περιεχόμεναι εἰς τὴν πίσσαν τῶν λιθανθράκων παράγονται εἰς θερμοκρασίαν γύρω τῶν 850°. Εὐρεῖα χρῆσις τῶν φαινομένων αὐτῶν γίνεται κατὰ τὴν πυρόλυσιν τῶν βαρέων συστατικῶν τοῦ πετρελαίου<sup>1)</sup>.

Ἐάν ἡ ἀντίδρασις τῶν CO καὶ H<sub>2</sub> γίνῃ ὑπὸ ὑψηλὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν τότε ἀντὶ ὑδρογονανθράκων λαμβάνεται μεθανόλη. Αἱ πρῶται βιομηχανικαὶ προσπάθειαι πρὸς τὴν κατεύθυνσιν αὐτὴν ἀνάγονται εἰς τὸ 1913, σήμερον ὅμως ἡ σύνθεσις αὕτη ἐκτελεῖται βιομηχανικῶς εἰς μεγάλην κλίμακα. Ἡ ἐργασία ἐκτελεῖται εἰς πιέσεις κυμαινομένας μεταξὺ 100 καὶ 200 ἀτμ. καὶ εἰς θερμοκρασίας μεταξὺ 250 καὶ 400°. Ὡς καταλύται χρησιμοποιοῦνται ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO καὶ χρωμικὰ ἄλατα ἐπὶ διαφόρων φορέων ἢ διὰ καταβυθίσεων τοῦ ἐνὸς ὀξειδίου ἐπὶ τοῦ ἄλλου. Διὰ τὴν ἀπαγωγὴν τῆς ἐκλυομένης κατὰ τὴν ἀντίδρασιν θερμότητος ἀφ' ἐνὸς μὲν εἰσάγονται τὰ ἀέρια εἰς τὸν θάλαμον τῆς καταλύσεως σχετικῶς ψυχρὰ καὶ ἀφ' ἑτέρου ἐπιδιώκεται ταχεῖα κυκλοφορία τούτων. Περαιτέρω ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας προκαλεῖ γέννησιν ὑδρογονανθράκων. Τὸ παρακείμενον σχῆμα 4 πρὸςτάνει σχηματικῶς μίαν ἐγκατάστασιν παραγωγῆς με-

θανόλης. Ὁ σωλὴν τῆς ἀντιδράσεως, διαμέτρου 210 χιλιοστῶν καὶ ὕψους 2 μ., περιέχει 2 χγρ. καταλύτου καὶ εἶνε εἰς θέσιν νὰ κατεργάζεται 125 κ. μ. αἰρίου τὴν ὥραν. Ἐνα κ. μ. ἀποδίδει περίπου ἕνα λίτρον μεθανόλης περιεκτικότητος 97—98%. Εἰς ὑψηλότερας πιέσεις ἀντὶ μεθανόλης λαμβάνεται μίγμα ἀνωτέρων άλκοολῶν.



Εἰκ. 4.

Ἡ τεχνικὴ ἐφαρμογὴ τῶν μεθόδων αὐτῶν προσέκρουσε κατ' ἀρχὰς εἰς τὴν ἔλλειψιν κατάλληλων μετάλλων δυναμένων ν' ἀνθέξωσι εἰς τὰς ὑψηλὰς αὐτὰς πιέσεις καὶ θερμοκρασίας ἐπὶ μακρόν. Ἡ πρᾶξις ἀπέδειξεν ὅτι οἱ συνήθως κατάλληλοι δι' ὑψηλὰς πιέσεις καὶ θερμοκρασίας νικελιοῦχοι χάλυβες εἶναι ἀκατάλληλοι διὰ τὰς ἀνωτέρω συνθέσεις διότι τὸ νικέλιον σχηματίζει εἰς τὰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας μὲ τὸ CO καρβονύλια, ὑποβοηθεῖ δὲ καὶ τὸν σχηματισμὸν καρβονυλίου τοῦ σιδήρου. Αἱ ἐνώσεις αὐταὶ εἶναι πηκτικαὶ καὶ ὄχι μόνον φθείρουν τὸν χάλυβα ἀλλὰ ἀποτιθέμεναι ἐπὶ τοῦ καταλύτου δηλητηριάζουν τούτον. Ἐπίσης ἀπεδείχθη ὅτι τὸ ὑδρογόνον ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ ἀνθρακος τοῦ χάλυβος διὰ σχηματισμοῦ ὑδρογονανθράκων, ἐγκαταλείπει δὲ τὸν σίδηρον ὑπὸ μορφήν σπογγώδη μὴ παρουσιάζουσαν οὐδε μίαν ἀντοχήν. Τὸ ζήτημα ἐλύθη σήμερον διὰ χρησιμοποίησεως κραμάτων μὲ περισσότερον χρώμιον καὶ ὀλιγώτερον νικέλιον (18% καὶ 8%) καὶ μικρότερα ποσὰ μαγγανίου, βολφραμίου κ.λ.π.

1) Βλ. Ὁ χημισμὸς καὶ ἡ τεχνικὴ τῆς πυροδιασπάσεως. Ὑπὸ Ν. Μπόμπου. Χημ. Χρον. 5Α σελ. 52—59.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

## ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Περί μιᾶς χρωστικής ἀντιδράσεως τοῦ τετρασθενοῦς Sn.** Ὑπό *W. I. Kusnetzow*. (J. Chim appl. 13, 769 75, 1940 Moskau) Chem. Zentr. 1 A - 410. 1941.

Διάλυμα ὑδροχλωρικής ἀνθρακίνο- (1-άζω-4) —διμεθυλανιλίνης, χρώματος ἐρυθροῦ, σχηματίζει μετὰ τοῦ τετρασθενοῦς Sn ἴζημα κυανο-ιώδες, τοῦ τύπου  $(C_{22}H_{17}O_2H_3)_2 \cdot H_2SnCl_6$ .

Ὁ χρωματισμός αὐτός ἐμφανίζεται μόνον εἰς τὴν στερεάν κατάστασιν. Ἡ ὡς ἄνω ἀντίδρασις εὐαισθητοποιεῖται διὰ τῆς προσθήκης κεκορεσμένου διαλύματος NaCl, τὸ ὅριον τῆς ὁποίας δύναται νὰ φθάσῃ τὸ 1:500.000.

Τὸ ἀντιδραστήριον δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ δι' ἀνίχνευσιν τοῦ κατιόντος τούτου σταγονοδεικτικῶς.

Κατ' αὐτὴν διαποτίζεται διηθητικὸς χάρτης ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστήριου, καὶ ἐπ' αὐτοῦ ἐπιστάζεται μία σταγὼν SnCl<sub>4</sub> ὁπότε ἐμφανίζεται κηλὶς χρώματος κυανο-ιώδους, ἐξαφανιζομένη ἄμα τῇ προσθήκῃ ἀραιοῦ διαλύματος HF.

Τὸ ὅριον τῆς ἀραιώσεως τοῦ Sn, εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν φθάνει τὸ 1:100.000, ἢ μικροτέρα δὲ προσδιορισμὸς ποσότης αὐτοῦ τὸ 0,01 γ Sn.

Γ. ΣΚΑΛΟΣ

**Ἐξέτασις τῶν συνήθων μεθόδων ἀνίχνευσεως ἀραχιδελαίου εἰς πυρηνέλαια κοινὰ καὶ ραφφιναρμένα.** Ὑπό *A. Paleni* καὶ *F. Lorentzi*. Ann Chim Applicata 29, 6, 253-271 (1939).

Οἱ συγγραφεῖς προτείνουν μέθοδον βασιζομένην εἰς τὴν κρυστάλλωσιν τῶν στερεῶν λιπαρῶν ὀξέων τῶν ἀποχωριζομένων ἐκ τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν ἐλαίου.

Ἐπὶ 20 γρμ. τοῦ ἐλαίου προστίθενται 100 κ. ἔ. ἀλκοόλης 90° ἐντός σφαιρικής φιάλης φερούσης πῶμα μὲ θερμόμετρον. Θερμαίνεται βραδέως μέχρι 60° διὰ νὰ ἐπέλθῃ διάλυσις καὶ ἀφίεται πρὸς ψύξιν. Ἐὰν τὸ ἐξεταζόμενον ἔλαιον περιέχει ἀραχιδέλαιον τότε ὅταν ἡ θερμοκρασία πέσῃ εἰς 35-38° σχηματίζεται κρυσταλλικὸν ἴζημα ἐξ ἀραχιδικοῦ καὶ λιγνοκηρικοῦ ὀξέος. Τὸ σημ. τήξεως τοῦ λαμβανομένου κατὰ τὴν πρώτην αὐτὴν κρυστάλλωσιν μίγματος τῶν ὀξέων αὐτῶν εἶναι γενικῶς 71-73°.

Ἐλαιόλαδον ἐξεταζόμενον ὑπὸ τὰς ἰδίας συνθήκας δὲν δίδει ἴζημα ἀκόμη καὶ ἂν ψυχθῇ τὸ διάλυμα μέχρι 15°.

Ἐν τοῦτοις μερικὰ ἐλαιόλαδα τῆς Τύνιδος δύνανται νὰ δώσουν ἕν ἴζημα κοκκῶδες, ἄμορφον τὴν κόμην κατὰ τῶν 70° καὶ ἐντελῶς διάφορον ἀπὸ τοῦ ἴζημα τοῦ λιγνοκηρικοῦ καὶ ἀραχιδικοῦ ὀξέος.

ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑΣ

**Ἀναλυτικὸς ἔλεγχος ἐλαιολάδου.** Ὑπό *S. Fachini* καὶ *G. B. Martinenghi*. Olii minerali, Olii Grassi, Colori, Vernici. 19, 86-88 (1939).

Κατὰ γενομένης δοκιμᾶς ἡ μέθοδος Fachini-Dorta δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ ὄχι μόνον διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ἀραχιδελαίου ἀλλὰ καὶ τοῦ πυρηνελαίου.

1 κ. ἔκ. ἐλαίου σαπωνοποιεῖται ἐν θερμῷ μὲ 5 κ. ἔκ. ἀλκοολικοῦ διαλύματος KOH 8%. Μετὰ τὴν ψύξιν εἰς 25° προστίθενται 1,5 κ. ἔκ. ἀραιοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, 3 σταγόνες πυκνοῦ ὀξικοῦ ὀξέος (περίπου 100%) καὶ 30 κ. ἔκ. ἀλκοόλης 60% καὶ ἀναμιγνύονται καλῶς. Ἐὰν τὸ ὑγρὸν θολώσῃ τότε εἶναι πιθανὴ ἡ παρουσία πυρηνελαίου. Θερμαίνεται προσεκτικὰ μέχρι 70°. Ἐὰν τὸ θόλωμα δὲν διαλυθῇ τότε ἡ παρουσία πυρηνελαίου εἶναι βεβαία, διότι εἰς τὴν πε-

ρίπτωσιν ἀραχιδελαίου τὸ θόλωμα ἢ ἴζημα διαλύεται πλήρως περὶ τοὺς 40°. Ἐπιπροσθέτως τὸ ἴζημα τὸ ὀφειλόμενον εἰς ἀραχιδέλαιον εἶναι κρυσταλλικὸν ἐνῶ τοῦ πυρηνελαίου εἶναι ἄμορφον.

ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑΣ

**Ὀγκομετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ σακχάρου.** Κατὰ τὴν μέθοδον Eynon καὶ Lane. (Μετάφρασις ἐκ τοῦ βιβλίου «Le controle chimique en Distillerie» par Ch. Mariller et J. Grosfilley, 1939, edit. Dunod).

Ἐπειδὴ πολλάκις, εἰς κεχρωσμένα, ἰδίως σακχαροδιάλυματα δὲν εἶναι εὐκόλον νὰ διακρίνωμεν ἂν ὁ χαλκὸς ἔχει ὀλοσχερῶς ἀναχθῇ ἢ ἂν ἔχομεν περᾶσθ τὸ ὀρικὸν σημεῖον τῆς τελείας ἀναγωγῆς, συνιστάται, ὡς γνωστὸν, ὡς δείκτης τοῦ τέλους τῆς ἀναγωγῆς τὸ σιδηροκυανιοῦχον κάλι.

Οἱ ἀνωτέρω Eynon καὶ Lane ἀντικαθιστοῦν τὸ σιδηροκυανιοῦχον κάλι διὰ τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου.

Ἴδου πῶς ἐργάζονται.

Εἰς κωνικὴν φιάλην τῶν 300-400 κ. ἔ. τίθενται 10 ἔως 20 κ. ἔ. διαλύματος Fehling (A+B προσφάτως ἀναμιχθέντα). Ἡ φιάλη φέρεται ἐπὶ μεταλλικοῦ πλέγματος καὶ ἀκριβῶς ἀνωθεν αὐτῆς τοποθετεῖται ἡ περιέχουσα τὸ σακχαροδιάλυμα προχοῖτος.

Προσθέτομεν ἐκ τῆς προχοῖδος εἰς τὴν περιέχουσαν τὸ διάλυμα Fehling φιάλην 15 κ. ἔ. σακχαροδιάλυματος ἐν ψυχρῷ καὶ ἀρχίζομεν εἶτα θερμαίνοντες τὴν φιάλην. Μετὰ 15 δευτερόλεπτα ἀπὸ τῆς ἐνάρξεως τοῦ βρασμοῦ δυνάμεθα νὰ ἴδωμεν ἂν ὁ χαλκὸς ἔχει σχεδὸν ἐξ ὀλοκλήρου ἀναχθῇ· ἂν τοῦτο δὲν συμβαίνει προσθέτομεν ἀκόμη 10 κ. ἔ. σακχαροδιαλύματος, ἀφίνομεν ἐκ νέου νὰ βράσῃ ἐπὶ 15 δευτερόλεπτα καὶ ἐξακολουθοῦμεν ἔτσι μέχρις ὅτου προσεγγίσωμεν ἐπαρκῶς τὸ τελικὸν σημεῖον τῆς ἀναγωγῆς.

Τὴν στιγμὴν ταύτην προσθέτομεν μερικὰς σταγόνας (3 ἔως 5) διηθηθέντος διαλύματος κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου (1 γρ. εἰς 100 κ. ἔ. ἀπεσταγμ. ὕδατος), χωρὶς νὰ διακόψωμεν τὸν βρασμόν. Ἐὰν ὑπάρχῃ ἀκόμη μὴ ἀναχθεὶς χαλκὸς τὸ διάλυμα καθίσταται ἀμέσως ἐντόνωσ κυανοῦν. Ἐξακολουθοῦμεν τότε νὰ προσθέτωμεν σακχαροδιάλυμα, σταγόνα πρὸς σταγόνα, ἔως ὅτου ὁ χρωματισμὸς τοῦ μίγματος καταστῇ ἐρυθρὸς ἢ πορτοκαλόχρους.

Ἡ ὀλικὴ διάρκεια τοῦ βρασμοῦ, μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ δείκτου δὲν πρέπει νὰ ὑπερβῇ τὰ 3 λεπτά ἢ δὲ φιάλη πρέπει νὰ παραμείνῃ συνεχῶς ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ πλέγματος.

**Σημείωσις.**—Ἡ μέθοδος αὕτη ἐφαρμοσθεῖσα παρ' ἡμῶν κατὰ τὴν σακχαρομέτρην ὑπερεκατὸ δειγμάτων σταφίδος ἔδωκεν ἄριστα ἀποτελέσματα. Τὸ ἀσθενὲς τῆς σημείου εἶναι ἡ διάρκεια τοῦ βρασμοῦ, μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ δείκτου, ἥτις ἐν οὐδεμίᾳ περιπτώσει δὲν πρέπει νὰ ὑπερβῇ τὰ 3 λεπτά, ἄλλως ἀγόμεθα εἰς ἐσφαλμένα συμπεράσματα. Ἐπίσης καλὸν εἶναι εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς νὰ μὴ ἀπομακρύνεται ἡ κωνικὴ φιάλη τοῦ πλέγματος ἀλλὰ νὰ ἀνακινεῖται μετὰ προσοχῆς ἐπ' αὐτοῦ, εὕρισκομένη πάντοτε κάτωθεν τῆς περιεχοῦσης τὸ σακχαροδιάλυμα προχοῖτος. Ἡ ὀλικὴ διάρκεια τοῦ προσδιορισμοῦ κυμαίνεται μεταξύ 5 καὶ 7 λεπτῶν. Συνιστάται ὅθεν ἡ χρῆσις τῆς μεθόδου ταύτης διότι ἐκτός τῶν ἄλλων συντομεύει μεγάλως καὶ τὸν χρόνον ἐκτελέσεως.

ΙΩ. ΦΡΑΓΚΟΥΛΗΣ

Χημικὸς

Τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους



ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Ἡ διάσπασις τῆς ἐξαμεθυλενοτετραμίνης εἰς διάφορα διαλύματα καὶ ἐδάφη διαφόρου ἀντιδράσεως.**—Υπὸ *Χριστοφ Βασιλειάδου* Διατριβὴ ἐπὶ διακτορίᾳ, Βερολίνον 1941. Inaug. Diss. Friedrich—Wilhelms Univ. Berlin.

Σκοπὸν ἡ ἔργασία εἶχε τὴν ἔρευναν τῆς διασπάσεως τῆς ἐξαμεθυλενοτετραμίνης πρὸς  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_3$  καὶ τὴν διάκρισιν τῶν αἰτίων τῆς διασπάσεως ἰδιαιτέρως εἰς ἀλκαλικά καὶ ὄξινα ἐδάφη.

Ἐξητάσθη ἐν ἀρχῇ τὸ μεθοδικόν, τοῦ μικροπροσδιορισμοῦ τῶν  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3$ , ἐν μίγματι ἐξαμεθυλενοτετραμίνης, μέρος καὶ ἐδείχθη ὅτι, ὁ προσδιορισμὸς τῆς  $\text{NH}_3$  εἶναι μετ' ἀκριβείας ἐφικτὸς δι' ἀποστάξεως μεθ' ὑδρατμῶν τοῦ περιέχοντος τὴν  $\text{NH}_3$  ὑγροῦ, χρησιμοποιομένου ὡς ἰσχυροῦ ἀλκάλεως τοῦ  $\text{NaOH}$ . Ὁμοίως τοῦ  $\text{NO}_3$  εἶναι ἐφικτὸς ὁ προσδιορισμὸς ἐν κενῷ εἰς  $50^\circ\text{C}$  μετ' ἀναγωγὴν διὰ κράματος Devarda παρουσία  $\text{NaOH}$ . Ἠλέγχθη ἡ σταθερότης διαλυμάτων ἐξαμεθυλενοτετραμίνης εἰς διάφορον πυκνότητα ἰόντων ὑδρογόνου καὶ ἐδείχθη ὅτι ἡ σταθερότης ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος, ὁπότε αὐξανόμενον τοῦ pH, αὐξάνεται καὶ ἡ διάσπασις τῆς πρὸς  $\text{NH}_3$ — $\text{N}_2$ .

Ὁμοίως ἐδείχθη ὅτι διὰ τὰ ἀλκαλικά ἐδάφη ἡ διάσπασις ὀφείλεται εἰς μικροβιακὴν δράσιν εἰς δὲ τὰ ὄξινα εἰς χημικὴν τοιαύτην.

Διὰ τὰ πρὸς τὸ οὐδέτερον τείνοντα, ἀμφότεραι αἱ δράσεις λαμβάνουν χώραν, ὑπερτερούσης ἐκάστοτε τῆς μιᾶς τούτων ἀναλόγως τοῦ χαρακτῆρος τοῦ ἐδάφους.

Ἡ ἔργασία αὕτη οὐσιώδης, ἔχει σχέσιν πολλὴν πρὸς τὴν διατήρησιν τῶν ὑπολειμμάτων τῶν οὐρῶν διὰ φορμαλίνης καὶ μελλοντικῶς, ἴσως, πρὸς τὴν χρῆσιν πυκνῶν ἀζωτούχων ἐνώσεων πρὸς λίπανσιν τοῦ ἐδάφους.

I. ΚΑΤΡΑΚΗΣ

**Συμβολὴ εἰς τὴν γνῶσιν τῶν ἀλατούχων ἐδαφῶν ἐν Ἑλλάδι.** Υπὸ *Κ. Νεύρου*, I *Σβ. γύμν.*, II. *Σαούλ.* Zeitschr. f. Bodenkunde und Pflanzenernährung 21/22 σ. 154, 1940.

Οἱ σ. ἐκ τῶν μετεωρολογικῶν δεδομένων, τῆς σχέσεως κατακρημνισμάτων: ἐξατμίσεως καὶ τῶν τοπικῶν συνθηκῶν, διακρίνουν ἐν Ἑλλάδι τοὺς κάτωθι τύπους γεννέσεως ἀλατούχων ἐδαφῶν.

1) Τύπος ἐξ ἐναλατώσεως ἐδαφῶν διὰ θαλασσίας ἐπιδράσεως,

2) Τύπος ἡπειρωτικῆς ἐναλατώσεως ἐμφανιζόμενος εἰς κλειστάς καὶ ἄνευ τεχνητῆς ἢ φυσικῆς ἀποχετεύσεως περιοχάς.

3) Τύπος ἐξ ἐναλατώσεως διὰ ἀλατούχων πηγῶν (τοπικῶς).

4) Τύπος ἐξ ἐναλατώσεως ὀφειλομένης εἰς ἀλατούχον μητρικὸν πέτρωμα (σπάνιος).

Περιγράφεται κυρίως ὁ 1ος τύπος σχηματιζόμενος κυρίως κατὰ τὰς ἀκτὰς τῆς χώρας ὅπου τὸ ἐπίπεδον τοῦ ἐδάφους ἦτο χαμηλὸν καὶ ὅπου ἡ θάλασσα εἰσῆρχετο πρὸς τὸ ἔσω περιοδικῶς. Διὰ σχηματισμοῦ ὅμως μεταγενεστέρως προφράγματος φυσικοῦ (ψαμμαθῶνες, ἀκτοταίνια) ἢ τεχνητοῦ, ἀπεκόπη τελείως ἢ μερικῶς ἡ εἴσοδος θαλασσίου ὕδα-

τος. Τῆς οὕτω πρὸς τὰ ἐνδῶ σχηματιζομένης ἀβαθοῦς λιμνοθαλάσσης ἐπακολουθεῖ πλήρως διὰ τῶν ἐκ τῆς διαβρώσεως τῶν γύρω ὑψηλοτέρων σημείων προερχομένων ἐδαφῶν ἢ διὰ τοιούτων ἐκ ποταμίων ἀποθέσεων ἐφ' ὅσον εἰς ταύτας καταλήγουν ἐκβολαὶ ποταμῶν (Ἀχελῷος) ὁπότε εἰς τὰ κατώτερα σημεῖα τῆς λίμνης ἀναπτύσσονται καὶ τυρφώδη ἐδάφη.

Ἐνταῦθα περιγράφονται τὰ παρὰ τὰς ἐκβολὰς τοῦ Ἀχελῷου (λεσίνι τομαὶ 4, 1, λέμνης 3, τυφώδη 5, 6, Βραδῶνος Ἀττικῆς (τομῆ 181) καὶ Ἀναβύσσου Ἀττικῆς (τομῆ 183), ἀναπτυσσόμενα ἐδάφη διαιρούμενα εἰς α) ὄρυκτὰ ἐδάφη καὶ β) τὰ ὄργανικῆς προελεύσεως ἢ τυρφώδη ἐδάφη.

Ὁρυκτὰ ἐδάφη (4, 1, 181, 183 3).—Δίδεται λεπτομερῆς περιγραφή τῶν ὀριζόντων. Εἰς τούτους διακρίνεται κυρίως ἡ κατὰ φύλλα ἢ βώλους με ὀξείας ἀκμάς ἢ πλίνθους διάταξις τοῦ ἐδαφικοῦ ὕλικου, σκοτεινῆς πάντοτε ἀποχρώσεως μετὰ ἢ ἄνευ ἐμφανίσεως κρυστάλλων ἀλατῶς εἰς φλέβας ἢ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας εἰς τοὺς ἀνωτέρους ὀρίζοντας μέχρι βάθους 50 70 ἐκ μ., ἐνῶ διὰ τοὺς διαφορωτάτους κατωτέρους ὀρίζοντας συγκετρώσεις ἀργίλλου ἢ ἀργιλλῶδες ὕλικόν. Καθ' ὅλους τοὺς ὀρίζοντας ἐμφανίζεται  $\text{CaCO}_3$  καὶ ἀντιδράσις ἀλκαλικῆ.

Ὁργανικῆς προελεύσεως ἐδάφη. (Ἀχελῷου 5, 6). Οἱ πρῶτοι ὀρίζοντες συνίστανται ἐκ τύρφης περισσότερον ἢ ὀλιγώτερον διεσπασμένης μετὰ ἢ ἄνευ κρυστάλλων ἀλάτων, ἐπακολουθούντων ὀριζόντων συγκετρώσεως ἀργίλλου (gley). Καθ' ὅλους τοὺς ὀρίζοντας παρουσία  $\text{CaCO}_3$  καὶ εἰς τὸ βάθος  $\text{H}_2\text{S}$ .

Τὸ ὑπόγειον ὕδωρ διὰ τε τὰ ὄρυκτὰ καὶ τὰ τυρφώδη ἐδάφη εὐρίσκειται εἰς βάθος 65,95 ἢ 150 ἐκ. μ.

Υπὸ τῶν σ. δίδονται τὰ ἀποτελέσματα τῶν κάτωθι ἀναλύσεων α) μηχανικῆς κ *Korecky*. β) τοῦ ὑπογείου ὕδατος τῶν τομῶν τοῦ ἐδάφους γ) τοῦ ὕδατικοῦ ἐκχυλίσματος τῶν δειγμάτων ἐκ τῶν ὀριζόντων καὶ δ) τῶν αὐτῶν δειγμάτων ὡς πρὸς τὰ προσροφημένα κατιόντα.

Μηχανικῶς τὰ ἐδάφη εἶναι γενικῶς πηλώδη ἄνευ χαλίκων. Ἐκ τῶν δεδομένων τῶν ὕδατ. ἐκχυλισμάτων καταφαίνεται ὅτι ἡ τομῆ I ἔχει ὑποστῆ ἐναλάτωσιν ἐκ χλωριούχων καὶ θεικῶν ἐλατουμένων κατὰ βάθος ἐνῶ εἰς τὰς 1, 181, 183 ἢ ἐναλάτωσις εἶναι ὁμοιογενῆς κατὰ βάθος, (πρωτογενῆς).

Ἐκ τῶν προσροφημένων ἐμφανίζεται πλοῦτος εἰς Mg, Ca καὶ Na με ὑπεροχὴν τῶν Mg καὶ Ca ἐναντι τοῦ Na. Τὸ τελευταῖον τοῦτο εἰς τὰς τομαὶ 1, 181, 183, ἀντιστοιχεῖ εἰς 15% τοῦ Ca ἐνῶ εἰς τὰς ἄλλας τομαὶ εἶναι κάτω τοῦ 15%. Μικροτέραν συγκέντρωσιν ἀλάτων παρουσιάζουν αἱ τομαὶ 5 καὶ 6.

Ἡ τομῆ 3 ἐμφανίζει ἐλαφρῶς ὑποβαθμισθὲν ἔδαφος. Τὸ ὑπόγειον ὕδωρ μόνον εἰς τὴν τομῆν 1 εἶναι σχετικῶς πλοῦσιον εἰς ἅλατα ἐνῶ εἰς τὰς ἄλλας εἶναι πτωχόν.

Αἱ τομαὶ 5 καὶ 6 ἐμφανίζουν μικρὸν ποσὸν ἀλάτων ὡς καὶ προσροφημένων Mg καὶ Na μέγα δὲ ποσὸν Ca.

Τὰ ἐδάφη ταῦτα κατατάσσονται εἰς τὰ Σολοντὰκ με τάσιν πρὸς τὰ Σολονιέτς ἐνῶ διὰ τινα ἔχει ἤδη ἀρχίσει νὰ ἐμφανίζεται τάσις πρὸς ἔκπλυσιν καὶ ὑποβάθμισιν (Σολοδισμός), ἢ καλυτέρευσις δὲ τῶν φυσικῶν ὄρων δύναται νὰ εὐνοήσῃ τὴν ἀφαλάτισιν ὅλων τῶν ἐδαφῶν τούτων. Εἰς τὰ τῆς ὄργανικῆς προελεύσεως ἐδάφη ἕνεκα τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν βροχῶν τὸ ἐπίπεδον τοῦ ὑπογείου ὕδατος εἶναι ὑψηλόν. τὸ ποσὸν τῶν ἀλάτων μικρόν, ἡ κίνησις τοῦ ὕδατος καὶ ἀέρος ταχεῖα, ὑποβοηθούμενης οὕτω τῆς ὀξείδωσεως τῶν θειούχων ἢ τῆς ὀξείδωσις ὑποβοηθεῖ ἐπίσης τὸν ῥόλον τοῦ Ca. Διὰ βελτιώσεως καὶ ταῦτα δὲν θὰ κινδυνεύουν ἐξ ἀλάτων.

**Μέθοδος προσδιορισμού της περιεκτικότητας εις ύδωρ του εδάφους.**—Υπό *Xρ. Βασιλειάδη*. Zeitschr. für Bodenkunde und Pflanzenernährung 1940 S. 139 147.

Κατά την μελέτην της δυναμικής του ύδατος εν τῷ εδάφει απαιτούνται ταχείς προσδιορισμοὶ τῆς ὑγρασίας αὐτοῦ εἰς τὸν τόπον τῆς ἐργασίας ἐν τῷ ἀγρῷ. Ἐχουν ὑποδειχθῆ πολλοὶ μέθοδοι. Ὁ συγγραφεὺς ὑποδεικνύει νέαν βασιζομένην ἐπὶ τῆς ἰδιότητος τοῦ νά μιν γίνεται ἡ ἀλκοόλη μεθ' ὕδατος εἰς πᾶσαν ἀναλογίαν ἐνῶ χλωροφόρμιον μίνυται μὲν μετ' ἀλκοόλης ἀλλ' οὐχὶ καὶ μεθ' ὕδατος. Ἐκτελεῖται δὲ ὡς ἀκολούθως:

50 γραμ. τοῦ ταχέως λαμβανομένου, κοσκινιζομένου καὶ ζυγισομένου, εδάφους τίθεται ἐντὸς φιάλης *Hg Ieninger* καλῶς κλειούσης καὶ περιεχοῦσης 50 κ. ε. μίγματος ἀλκοόλης 96<sup>o</sup> καὶ ὕδατος [7.3]. Ἀφίεται ἐπὶ 5' καὶ ἀνακινούνται ἐπὶ 10'—15'. Μετὰ ταῦτα διηθεῖται τὸ ὑγρὸν καὶ λαμβάνονται 10 κ. ε.

Φέρονται ἐντὸς καταλλήλου ὄργάνου, ὑποδειχθέντος ὑπὸ τοῦ συγγραφέως [ὁμοιάζοντος πρὸς οὐριόμετρον, κατασκευαστῆς *F. Hengershoff*] προστίθενται περὶ τὰ 20 κ. ε. χλωροφορμίου καὶ ἀνακινούνται τὰ δύο ὕγρα. Μετ' ἀφσιν λεπτῶν τινῶν, ἀποχωρίζεται τὸ ὕδωρ, ὡς ἡ ἀνωτέρα στοιβάς καὶ μετρεῖται ἐπὶ τοῦ ὑποδιηρημένου στελέχους.

Ἐπαναλαμβάνεται ἡ μέτρησης διὰ 10 κ. ε. τοῦ μίγματος ἀλκοόλης—ὕδατος [τυφλόν]. Ἡ διαφορά τῶν δύο μετρήσεων φερομένη ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν *y*, ἐν διαγράμματι καμπύλης διδομένου ὑπὸ τοῦ συγγραφέως, δίδει ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν *x*, τὸ ἀντίστοιχον ποσὸν τοῦ περιεχομένου ὕδατος εἰς 50 γραμ. τοῦ ἐξετασθέντος εδάφους.

Τὰ ἀποτελέσματα τῆς προτεινομένης μεθόδου ὡς πρὸς τὴν διὰ ξηράσεως εἰς 105<sup>o</sup>C εἶναι ἱκανοποιητικώτατα, τῶν ἀποκλίσεων μὴ ὑπερβαίνουσιν τὸ  $\pm 0,4\%$ .

I. ΚΑΤΡΑΚΗΣ

**Ταχεῖα ἐκτέλεσις τῆς μηχανικῆς ἀναλύσεως τοῦ εδάφους κατὰ τὴν διεθνή κλίμακα καὶ τὴν κατὰ Κορεσκὶ διὰ τοῦ πυκνομέτρου.**—Υπό *Ἰωάν. Α. Κατράκη*. Διδακτορικὴ διατριβὴ 1940.

Ὁ συγγραφεὺς στηριζόμενος ἐπὶ τῆς ἐν χρήσει ἐν Ἀμερικῇ μεθόδου τοῦ καθ. Βουγιούκου διὰ τὴν ταχεῖαν ἐκτέλεσιν τῆς μηχανικῆς ἀναλύσεως τοῦ εδάφους διὰ τοῦ πυκνομέτρου ἐπεζήτησε τὴν ἐφαρμογὴν τῆς διὰ τὰς ἐν Εὐρώπῃ κλίμακας ὑποδιαίρεσεως τῶν κλασμάτων.

Ἠλέγχθη ἡ μέθοδος ὡς πρὸς μεθόδον τῆς πιπέτας κατὰ *Krauss* καὶ εὗρεθη:

α) Ὅτι ὁ προτεινόμενος ὑπὸ τοῦ Βουγιούκου χρόνος 2 ὥρων ἀπὸ τῆς ἀναδεύσεως τοῦ αἰωρήματος πρὸς ἐμβάπτισιν καὶ ἀνάγνωσιν τῶν ἐνδείξεων τοῦ πυκνομέτρου, δὲν ἐπάρκει πρὸς λήψιν ἱκανοποιητικῶν ἀποτελεσμάτων ἢ ὅσον ὁ προτεινόμενος ὑπ' αὐτοῦ χρόνος τῶν 3 ὥρων καὶ 50'

β) Ὅμοίως ὁ χρόνος ἀναγνώσεως 40' ἀπὸ τῆς ἀναδεύσεως τοῦ αἰωρήματος πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ κλάσματος 0,05—1,1 m/m κατὰ Βουγιούκου, δὲν συμφωνεῖ πρὸς τὰ διὰ τῶν μεθόδων Κορεσκὶ καὶ διὰ κοσκινίσματος λαμβανόμενα ἀποτελέσματα.

γ) Ὅτι τροποποιούντες τοὺς χρόνους ἐμβάπτισεως καὶ ἀναγνώσεως τοῦ πυκνομέτρου εἰς 2' καὶ 10' διὰ τὸ κλάσμα 0,02 m/m, εἰς 3' ὥρ. καὶ 50' διὰ τὸ κλάσμα 0,002 m/m, καὶ 8' 15" διὰ τὰ κλάσματα 0,01 m/m καὶ κάτω καὶ ἐφαρμόζοντες τὴν μεθόδον τοῦ κοσκινίσματος διὰ τὰ χονδρὰ κλάσματα, δυνάμεθα νὰ ἐκτελέσωμεν τὴν μηχανικὴν ἀνάγνωσιν ἐντὸς 4 ὥρων περίπου καὶ τόσον κατὰ τὴν διεθνή ὅσον καὶ τὴν κλίμακα Κορεσκὶ, ὥστε ἐντὸς 6 ὥρων εἰς ἐργαζόμενος νὰ δύναται νὰ ἐκτελέσῃ 10 τουλάχιστον μηχανικὰς ἀναλύσεις εδάφους.

I. ΚΑΤΡΑΚΗΣ

**Προσδιορισμὸς τῆς ἀνάγκης τῆς λιπάνσεως τοῦ εδάφους διὰ καλίου διὰ χημικῆς ὁδοῦ.**—Υπό *H. Egner*. Zeitschr. f. Bodenkunde und Pflanzenernährung 21/22 σ. 270 1940.

Προτείνεται ἡ ἀκόλουθος μέθοδος: 5 γραμ. εδάφους ἀνακινούνται μετὰ 100 κ. ε. ρυθμιστικοῦ διαλύματος μονοχλωροξικοῦ ὀξέος pH 2 (0,1N μονοχλωροξικὸν ὀξὺ καὶ 0,01N μονοχλωροξικὸν ἀσβεστίνιον. Παρασκευαστῆς *E. Merck*) ἐπὶ δίσκον εἰς ἀνακινήτηριον μηχανικῆς κατ' *Arrhenius*. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ καλίου εἰς τὸ διήθημα γίνεται κατὰ *Cameron* καὶ *Failyer* ἢ διὰ τοῦ φλογοφωτομέτρου κατὰ *Schulhkecht* καὶ *Waibel*. Κατὰ *Cameron* κλπ. ἐνεργοῦμεν ὡς ἑξῆς: 20 κ. ε. διηθηθῆτος ἐξατμίζονται εἰς ὑαλίνην κάψαν ἴσης μέτρου ξηροῦ διαδοχικῶς. α) διὰ 5 κ. ε. μίγματος βασίλικου ὕδατος περιέχοντος 5 gr  $MnCl_2$  κατὰ λίτρον. β) διὰ 2 κ. ε. HCl. γ) βραδέως διὰ 1—2 κ. ε. HCl καὶ 3 σταγόνων  $H_2PtCl_6$  5 γραμ. Pt εἰς 100 κ. ε.).—Κατόπιν προστίθενται 2—3 σταγόνες HCl καὶ ἀφίεται ἐπὶ μίαν νύκτα. Διαβρέχεται μὲ 5 κ. ε. ἀλκοόλης ἀφίεται ἐπὶ 2 ὥρον, διηθεῖται ἀναστρόφως διὰ φραβδίου *Emich A2 B.P.M.* καὶ ἐκπλύνεται τρίς, διὰ 2—3 κ. ε. ἀλκοόλης. Τὸ ἴζημα διαλυθόμενον διαδοχικῶς διὰ HCl 0,1N, μεταφέρεται εἰς ὄγκ. φιάλην 25 κ. ε. Ψύχεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου, προστίθενται 5 κ. ε. 0,5<sup>o</sup> KJ καὶ συμπληροῦται διὰ HCl 0,1N καὶ μετὰ 40—90 λεπτά, χρωματομετρεῖται.

Ἐκ τῆς συγκρίσεως μὲ Σουηδικὰ καὶ Γερμανικὰ δείγματα εδάφων—οὐχὶ ἀσβεστοῦχων—καὶ δι' 25 ἐκ. μ. βάθους δειγματοληψίας, ἐμφανίζεται ὅτι, ὅταν δι' 100 γραμ. εδάφους περιέχονται, mg  $K_2O$  ὁ ἐφοδιασμὸς τοῦ εδάφους διὰ καλίου ἔχει ὡς ἑξῆς: 0—3=πολὺ κακός, 3, 1—6=κακός, 6, 1—12=μέτριος, 12, 1—24=ἀρκετὸς ἄνω τῶν 24=ὑπεραρκετός.

I. ΚΑΤΡΑΚΗΣ

**Πρώτη συγκριτικὴ ἔρευνα τῆς μεθόδου Egner διὰ τὸ καλὶ ὡς πρὸς τὴν μεθόδον Neubauer ἐπὶ τῶν Γερμανικῶν εδάφων.**—Υπό *H. Riehm*. Zeitschr. f. Bodenkunde und Pflanzenernährung, 1940 σ. 277 21/22.

Ἐκ τῆς ἐξετάσεως 119 δειγμάτων εδάφους κατὰ τὴν ἄνω περιγραφείσαν μεθόδον καὶ κατόπιν παραδοχῆς τῆς ἀκολουθοῦ κλίμακος ἐκτιμήσεως τῆς ἀνάγκης λιπάνσεως ἀντὶ τῆς κατὰ Egner: κάτω τῶν 8 mg  $K_2O$  δι' 100 γραμ. εδάφους=κακῶς ἐφοδιασμένα διὰ καλίου εδάφη, 8, 1—16 mg  $K_2O$ =μετρίως ἐφοδιασμένα, 16,1 καὶ πλέον = καλῶς ἐφοδιασμένα, ἐδείχθη:

1) Ὅτι τὰ ἀποτελέσματα τῆς μεθόδου ταύτης συμπίπτουν εἰς 85<sup>o</sup> τῶν περιπτώσεων μὲ τὰ τῆς κατὰ Neubauer καὶ β) ὅτι χρειάζεται περαιτέρω ἐργασία πρὸς ἀπόδειξιν τοῦ κατὰ πόσον ἡ ἀντίδρασις καὶ ἡ μηχανικὴ σύστασις δέον νὰ λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν κατὰ τὴν ἐκτίμησιν καὶ κρίσιν τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ἀναλύσεως.

I. ΚΑΤΡΑΚΗΣ

**Ἐπίδρασις τῆς καταψύξεως τοῦ εδάφους ἐπὶ τῆς κινήσεως τοῦ εδαφικοῦ ὕδατος.** Ὑπό *A. Nömmik*. Bodenkunde und Pflanzenernährung 1940 σ. 215.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι ὅταν τὸ ἀνώτερον στρώμα τοῦ εδάφους παγώνει κατὰ τὴν νύκτα ἢ ἡμέραν—προκειμένου περὶ χωρῶν δριμύως χειμῶνος ἢ περιόδων τινῶν τοῦ χειμῶνος διὰ θερμότερας τοιαύτας—εἰς βάθος ἐκατοστῶν τινῶν, περιέχει, μετὰ τὴν ἐκ τῆς ἀνόδου τῆς θερμοκρασίας τῆξιν, περισσότεραν ὑγρασίαν. Ὁ ὄγκος τοῦ εδάφους αὐξάνει, προκαλοῦμένης ὀριζοντίας πρὸς τὰ ἄνω κινήσεως τοῦ κατεψυγμένου τμήματος αὐτοῦ, ἐπέρχεται διάθρυψις τῶν βῶλων του καὶ ἄλλα φαινόμενα. Ταῦτα, ἐμελετήθησαν ἐπὶ φυσικοῦ εδάφους εἰς *Estland*, δι' ἀνορύξεως λάκκων, ἐκ τῆς πλευρᾶς τῶν ὁποίων ἐλαμβάνοντο τὰ δείγματα καὶ οἱ ὁποῖοι, πρὸς προστασίαν τῶν



παρειών των από του ψύχους, μετά τὸ πέρας τῆς δειγματοληψίας, ἐπληροῦντο δι' ἀχύρου. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐρεύνης ἔδειξαν :

1) Ὅτι ἡ κατάψυξις τοῦ ἐδάφους προκαλεῖ ἔντονον συσσωρευθῆναι τοῦ ἐδαφικοῦ ὕδατος εἰς τὸ πεπηγμένον (κατεψυγμένον) στρώμα. Τὸ ποσὸν τοῦ οὕτω συσσωρευομένου ὕδατος ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ὑγρασίας τοῦ ἐδάφους καὶ εἶναι ἀνάλογόν πρὸς αὐτήν.

2) Εἰς τὸ σύνορον μεταξὺ τοῦ πεπηγμένου καὶ μὴ ἐδάφους παρατηρεῖται χαρακτηριστικὴ διαφορὰ ποσοστοῦ ὑγρασίας μεταξὺ τῶν δύο στρωμάτων καὶ δι' ὑπὲρ τοῦ πεπηγμένου.

3) Αὐξήσις τῆς περιεκτικότητος εἰς ὑγρασίαν τοῦ πεπηγμένου ἐδάφους γίνεται καὶ μετὰ τὴν πηξίν αὐτοῦ, ἰδίᾳ ὅταν τὸ ὅριον ψύξεως εἰς βάθος παραμένῃ ἐπὶ μακρὸν εἰς τὴν αὐτὴν θέσιν.

4) Ἡ κίνησις τοῦ ὕδατος πρὸς τὰ κατεψυγμένα στρώματα δημιουργεῖ ἐλάττωσιν τοῦ ποσοστοῦ ὑγρασίας τῶν μὴ κατεψυγμένων κατωτέρων στρωμάτων, φαινόμενον παρατηρούμενον ἰδίᾳ κατὰ τὸ δεύτερον ἡμῖσι τοῦ χειμῶνος (διὰ τὰς βορείας χώρας).

5) Ἡ πῆξις τοῦ πεπηγμένου ἐδάφους λαμβάνει χώραν καὶ ἐκ τῶν ἄνω καὶ ἐκ τῶν κάτω, ἰδίᾳ κατὰ τὰ τέλη Μαρτίου. (Estland). Κατὰ τὴν αὐτὴν περίοδον ἀρχεῖται αὐξανόμενη ἡ ὑγρασία τῶν κατωτέρων στρωμάτων ἐφ' ὅσον ἐξακολουθεῖ εἰσεῖτι στρώμα τι τοῦ ἐδάφους νὰ εἶναι κατεψυγμένον.

6) Μικροὶ νυκτερινοὶ παγετοὶ ἐπιφέρουν ἔντονον αὐξήσιν τῆς ὑγρασίας τῶν ἐπιφανειακῶν στρωμάτων τοῦ ἐδάφους εἰς βάθος τῶν κατωτέρων.

I. ΚΑΤΡΑΚΗΣ

**Περὶ τῆς χωρητικότητος τῶν ἐδαφῶν εἰς ἀνταλλκτικὰς βάσεις.** Ὑπὸ I. F. Radu. Zeitsch. f. Pflanz. und Bodenkunde σ. 574, 1940.

Ὁ συγγραφεὺς ἐκφράζει τὴν γνώμην ὅτι ἡ ἀντίδρασις τοῦ ἐδάφους ἐξαρτᾶται : α) ἐκ τῶν προϊόντων διαστάσεως τῶν συμπλόκων προσροφήσεως, αὐτοῦ β) ἐκ τῆς ὑδρολυτικῆς διασπάσεως τῶν προϊόντων προσροφήσεως αὐτοῦ γ) ἐκ τῶν ρυθμιστικῶν ἰδιοτήτων τοῦ ἐδάφους.

Ταῦτα ἐξαρτῶνται ἀντιστοίχως ἐκ τῆς χημικῆς συστάσεως καὶ τοῦ βαθμοῦ ἀποσαθρώσεως τοῦ ἐδάφους (α), ἐκ τοῦ τύπου τοῦ ἐδάφους, τῶν συνθηκῶν κλίματος καὶ καλλιεργείας καὶ τῶν προστιθεμένων λιπασμάτων (β) τῆς παρουσίας ρυθμιστικῶν ἐνώσεων ὡς  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  κλπ, κλπ.

Συνεπῶς, διὰ τὴν παροχὴν ἐκ τοῦ κολλοειδοῦς συμπλόκου τοῦ ἐδάφους, θρεπτικῶν οὐσιῶν εἰς τὸ φυτόν, ἐνδιαφέρει ἡ ἐπὶ τοῦ ἐδάφους ἐπίδρασις τῶν λιπασμάτων καὶ τῆς καλλιεργείας.

Δοθέντος ὅτι ὡς κύριον συστατικὸν τοῦ κολλοειδοῦς συμπλόκου τοῦ ἐδάφους θεωροῦνται αἱ εἰς διάφορον βαθμὸν ἐγγυδατωμένοι ἀργιλλοπυριτικαὶ ἐνώσεις δηλαδὴ ἀργίλλοι (καολλίνοι) καὶ βεντονίται, ἐκρίθη σκόπιμος ἡ ἐρευνα τῆς μεταβολῆς τῆς παροχῆς κατιόντων καὶ ἀντιστοίχως τῆς χωρητικότητος προσροφήσεως δειγμάτων ἀργίλλων (καολλίνων), βεντονίτου καὶ ἐδάφους ὑπὸ μεταβλητὴν ἀντίδρασιν (pH) τοῦ ἐκχυλιστικοῦ μέσου.

Δι' ἐπίδρασεως ἐπὶ 1 γρ. δείγματος N/1 ὀξεικοῦ ἀμμωνίου pH 4, 5, 6, 7, 8, 9, καὶ 10 (100 κ. ε. ἐν θερμῷ καὶ 900 κ. ε. δι' ἐκχυλίσεως) προσδιορίσθη ἡ χωρητικότης προσροφήσεως.

Ἐδείχθη ὅτι διὰ διαλύματος  $CH_3COONH_4$  N/1 pH 5 ὁ βεντονίτης ἐμφανίζει τὸ μέγιστον τῆς χωρητικότητος προσροφήσεως ἐνῶ εἰς τοὺς καολλίνας ἡ χωρητικότης προσροφήσεως αὐξάνεται σὺν τῇ ἀριθμητικῇ αὐξήσει τοῦ pH τοῦ διαλύματος, εἰς pH δὲ αὐτοῦ 10, μόλις φθάνει τὸ μέγιστον.

Καταφαίνεται ὅθεν ὅτι τὸ μοριακὸν πλέγμα εἶναι διαφόρου ὕψους εἰς τοὺς βεντονίτας καὶ διαφόρου εἰς τοὺς καολλίνας.

Τοῦτ' αὐτὸ ἐδείχθη ἐπὶ ἐδαφῶν, εἰς διάφορον ὅμως δι' ἕκαστον κλίμακα, τὸσον ὥστε, νὰ γίνεται σαφὴς διάκρισις μεταξὺ τῶν ἀνηκόντων, ὡς πρὸς τὸ κολλοειδὲς τῶν συμπλοκῶν, εἰς τὸν τύπον βεντονίτου καὶ τὸν τῶν καολλίνων.

Ὁ συγγραφεὺς, νομίζει, ὅτι διὰ τοῦ τρόπου τοῦ τοῦ τῆς ἐξετάσεως, θὰ εἶναι δυνατόν, νὰ ἀρθῶσι αἱ παρατηρούμεναι διαφοραὶ μεταξὺ ἀποτελεσμάτων ἐργαστηρίου καὶ πειραματικοῦ ἀγροῦ δι' ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν καλλιέργειαν, λίπανσιν κλπ. τοῦ ἐδάφους.

I. ΚΑΤΡΑΚΗΣ

**Ἡ συνδέσις τῶν κατιόντων καὶ ὁ προσδιορισμὸς τῶν φορέων προσροφήσεως ἐν τῷ ἐδαφί.** Ὑπὸ P. Schachtschadel. Bodenkunde und Pflanzenernahrung B 23. H 12—1941.

Ἡ ἐρευνα τῆς συνδέσεως τῶν κατιόντων εἰς τὸ κολλοειδὲς μέρος τοῦ ἐδάφους ἔδειξε ὅτι τὰ κατιόντα πρέπει νὰ διαιρεθῶν εἰς ἀνταλλάξιμα καὶ μὴ. Τὰ πρῶτα δύνανται, διὰ διαλύματος οὐδετέρου ἄλατός τινος νὰ ἐκτοπισθῶν τοῦ κολλοειδοῦς συμπλόκου εὐκόλως, ἐνῶ τὰ δεύτερα βραδέως καὶ μετὰ ἐπιπλοῦνται ἐκπλοῦσις. Δοθέντος ὅτι, τὰ ἐμφανίζοντα προσροφήσιν ἀνόργανα κολλοειδῆ τοῦ ἐδάφους ἔχουν κρυσταλλικὴν ὕψην, διακρίνομεν ταῦτα εἰς τὰ ἀνήκοντα εἰς τὰς ομάδας : τοῦ καολλίνου, ἡ τοῦ μοντιμοριλλονίτου ἢ τοῦ μαρμαρυγίου. Τὰ ἀνταλλάξιμα κατιόντα εὐρίσκονται παρὰ ἢ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος τῶν ὄρυκτων τοῦτων ἢ εἶναι συνδεδεμένα πρὸς τὰς καρβοξυλικὰς ομάδας τῆς χουμάδος, ἐνῶ τὰ μὴ ἀνταλλάξιμα εὐρίσκονται ἐν τῷ ἐσωτερικῷ τοῦ πλέγματος γεγονός ὅπερ ἀποδεικνύεται ἐκ τῆς αὐξήσεως τοῦ ποσοστοῦ τῆς προσροφήσεως σὺν τῇ αὐξήσει τοῦ βαθμοῦ λειοτριβήσεως τοῦ ἐδάφους. Ἡ ἀπόληψις κατιόντων ὡς θρεπτικῶν οὐσιῶν ὑπὸ τῶν φυτῶν γίνεται ἐκ τῶν ἀνταλλαξιμῶν κατιόντων ἐνῶ μόνον εἰς ἐκτάτους περιπτώσεις γίνεται καὶ ἐκ τῶν μὴ ἀνταλλαξιμῶν.

Τὰ διάφορα κατιόντα προσροφῶνται μὲ διάφορον ἔντασιν ἐπὶ τοῦ κολλοειδοῦς τοῦ ἐδάφους ὕψην ὡς καὶ διάφορον ἐκλεκτικότητα ἀναλόγως τῆς συστάσεως τοῦ. Ἐνῶ δὲ τὰ φαινόμενα ταῦτα ἔχουν σχετικῶς μελετηθῆ διὰ τοὺς καολλίνας καὶ μοντιμοριλλονίτας διὰ τοὺς μαρμαρυγίας οἵτινες ἐπίσης λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν σύστασιν τοῦ κολλοειδοῦς συμπλόκου, δὲν ὑπῆρχε ἡ δυνατότης τῆς ἀπ' εὐθείας μελέτης τῆς συμπεριφορᾶς τῶν, ὡς πρὸς τὴν προσρόφισιν κατιόντων.

Δι' ἐπίδρασεως διαλυμάτων μιγμάτων  $MgCl_2$ — $NH_4Cl$ ,  $CaCl_2$ — $KCl$ ,  $MgCl_2$ — $KCl$ ,  $KCl$ — $NH_4Cl$ ,  $CaCl_2$ — $MgCl_2$ , ἐδείχθη ὅτι, τὰ K καὶ  $NH_4$  συνδέονται κυρίως πρὸς μαρμαρυγίας, ἐνῶ τὰ Ca καὶ Mg πρὸς χουμάδα καὶ μοντιμοριλλονίτας. Εἰς ὄξινα ἐδάφη, τὰ H, Al, Fe, συνδέονται πρὸς μαρμαρυγίας καὶ χουμάδα, ἐνῶ μόνον μικρὰ ποσὰ H καὶ δι' ἐν τῇ περιοχῇ pH 5—7 συνδέονται πρὸς μοντιμοριλλονίτην καὶ καολλίτην τοῦ ποσοστοῦ φορτήσεως δι' ἰόντων ὄντος συναρτήσεως τῆς πυκνότητος τῶν ἐπιδρώντων διαλυμάτων.

Βάσει τῆς ἐκλεκτικῆς, ὡς ἐλέχθη, προσροφήσεως τῶν κολλοειδῶν τοῦ ἐδάφους διὰ τὰ διάφορα κατιόντα ἐπεξεργάσατο, ὁ συγγραφεὺς, μέθοδον δι' ἧς διακρίνονται εἰς τὸ κολλοειδὲς, τὸ εἶδος τῶν ὄρυκτων ἅτινα λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν σύστασιν τοῦ, βασιζομένην εἰς τὴν χρῆσιν διαλυμάτων μιγμάτων διὰ τῶν ὁποίων γίνεται ἡ ἐκτόπισις τῶν ἄλλων κατιόντων, ἰδίᾳ δὲ διαλύματος ἐξ ἴσων μερῶν  $BaCl_2$  καὶ  $MgCl_2$ .

Ὅτω διὰ τὸν μοντιμοριλλονίτην μετὰ τὴν ἐπέλευσιν ἰσορροπίας ἐν τῷ διαλύματι, τὸ ποσοστὸν προσροφήσεως ἀνέρχεται ἐπὶ τοῦ συνόλου εἰς 57% διὰ τὸ Ba καὶ 43% διὰ τὸ Mg, ἐνῶ διὰ τὸν μαρμαρυγίαν εἰς 91% διὰ τὸ Ba. Al κολλοειδοχημικαί

ιδιότητες του καολίνου είναι όμοιαι προς τας του μοντιοριλλονίτου. Όσον αφορά τας ιδιότητας του μαρμαρυγίου εν τῷ ἐδάφει ἐδείχθη ὅτι οὗτος εἶναι ὁ φορεὺς τῶν ἰόντων  $K$ ,  $NH_4$ ,  $H$ .— Ἡ ἔντασις προσροφήσεως τοῦ μαρμαρυγίου ὑπερέχει τῆς τοῦ χουμικοῦ καὶ ἀνοργάνου κολλοειδοῦς μέρους τοῦ ἐδάφους.

I. ΚΑΤΡΑΚΗΣ

**Ἡ συγκράτησις τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος εἰς τὰς ἀργίλλους.** Ὑπὸ *W. Laatsch*. Zeitschrift für Bodenkunde und Pflanzenernährung Bd. 23 (65) H. 1]2.

Ἡ ἔρευνα ἐγένετο ἐπὶ καθωρισμένων καθαρῶν οὐσιῶν ἀποτελουσῶν τὸ κολλοειδὲς σύμπλοκον τοῦ ἐδάφους δηλαδὴ ἀμμωνιοπερμουτίτου, ἀμμωνιομαρμαρυγίου, ἀμμωνιομοντιοριλλονίτου, ἀσβεστιομοντιοριλλονίτου κ. ἄ.

Διὰ ταύτης ἐδείχθη ὅτι οἱ ἀμμωνιοπερμουτίται, αἱ ἀμμωνιοἀργίλλοι προσροθοῦν φωσφορικά ἰόντα ἐκ διαλυμάτων φωσφορικοῦ καλίου τόσον ἰσχυρότερον ὅσον ἡ πυκνότης τοῦ ἐπιδρῶντος διαλύματος καὶ ἡ πυκνότης ἰόντων ὑδρογόνου εἶναι μεγαλύτεραι.

Ἡ προσρόφησις τῶν φωσφορικῶν ἰόντων ἐν τῷ ἀσβεστιομοντιοριλλονίτῳ ἀκολουθεῖ τὸν αὐτὸν νόμον ὡς καὶ εἰς τὰς ἀμμωνιοἀργίλλους, ἡ σύνδεσις ὁμοῦ τῶν ἰόντων ἐν αὐτῷ εἶναι ἀγανή.

Σχηματισμὸς δισδιαλύτων φωσφορικῶν ἀλάτων τοῦ ἀσβεστίου, λόγῳ τῆς μεγάλης ταχύτητος μεθ' ἧς γίνεται ἡ προσρόφησις δὲν παρατηρεῖται. Δείγματα ἐδάφους ἀκολουθοῦν τοὺς αὐτοὺς κανόνας προσροφήσεως μόνον δὲ ὄξιν τοιαῦτα ἐμφανίζουσι σχηματισμὸν ἀδιαλύτων φωσφορικῶν ἐνώσεων  $Fe$  καὶ  $Al$ , ἀντιθέτως πρὸς τὰ ἀσβεστοῦχα εἰς ἃ παρὰ τὴν ἀφθονον παρουσίαν  $CaCO_3$  δὲν παρατηρεῖται σχηματισμὸς ἀδιαλύτων ἐνώσεων φωσφορικοῦ ἀσβεστίου μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἡ προσρόφησις εἶναι ἀγανή.

I. ΚΑΤΡΑΚΗΣ

**Τὰ χουμικά ὀξέα δρῶσιν ὡς ὀρμόναι ἢ ἐνεργοῦν δι' αὐξήσεως τῆς περατότητος ἐπὶ τῆς αὐξήσεως τῶν ριζῶν τῶν φυτῶν;** Ὑπὸ *A. Käthy* καὶ *J. Pecznik*. Zeitschrift für Bodenkunde und Pflanzenernährung Bd 23 H 1/2. 1941.

Βάσει παρατηρήσεων τοῦ Niklewski. ἠρευνηθῆ, ἂν ἡ κόπρος ὑποβοηθῇ τὴν αὐξήσιν τῶν φυτῶν κατόπιν ὀρμονικῆς δράσεως ἢ ἕαν ἡ δράσις αὕτη ἐπὶ τῆς αὐξήσεως τῶν ριζῶν τῶν φυτῶν, ὀφείλεται εἰς αὐξήσιν τῆς περατότητος τῶν ριζῶν αὐτῶν.

Κατεδείχθη, ὅτι ἐκχυλίσματα κόπρου δὲν δρῶσι δι' αὐξήσεως τῆς περατότητος ἀλλὰ λόγω παρουσίας αὐξινῶν Δὲν ἐξηκριβώθη ἂν τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὰ χουμικά ὀξέα ἢ εἰς συνοδάς τούτων ὀρμόνας.

I. ΚΑΤΡΑΚΗΣ

## ΖΥΜΟΧΗΜΕΙΑ

**Ἀπομόνωσις καὶ κρυστάλλωσις τοῦ φυράματος τῆς ζυμώσεως ἐνολάση.** Ὑπὸ *O. Warburg* καὶ *W. Christian*. Naturwissenschaften 29, 589—90 (1941)

Ἡ ἐνολάση εἶναι τὸ φύραμα τὸ ὁποῖον ἐπιτελεῖ κατὰ τὴν ζύμωσιν τὴν ἀντίδρασιν  $2$ —φωσφογλυκερινικὸν ὀξύ— $H_2O$ —φωσφοπυροσταφυλικὸν ὀξύ. Ἡ ἐνολάση ἀποτελεῖται ἀπὸ πρωτεΐνην καὶ ἄλλας μετὰλλου. Μετάλλα δυνάμενα νὰ δράσουν εἶναι ὁ  $Zn^{++}$  τὸ  $Mn^{++}$  καὶ τὸ  $Mg^{++}$ . Εἰς τὴν ζῶην ἡ ἐνολάση εἶναι πιθανῶς ἠνωμένη μετὰ  $Mg$ . Ἡ ἐνολάση ἐλήφθη ὡς ἄλας τοῦ ὑδραργύρου ὑπὸ κρυσταλλικῆν μορφήν. Ἐκ τοῦ καταλυτικῶς ἀδρανοῦς ἄλατος τοῦ ὑδραργύρου ἀπομακρύνεται ὁ  $Hg^{++}$  διὰ διαπιδύσεως ἐναντι  $HCN$ , λαμβάνεται δὲ οὕτω ἡ καθαρά πρωτεΐνη τοῦ φυράματος. Ἐν  $Mol$  καθαρῶς πρωτεΐνης μετατρέπει ἐντὸς ἐνὸς λεπτοῦ καὶ εἰς  $pH=7$ , 4 εἰς τοὺς  $20^{\circ}$  10.000 καὶ εἰς τοὺς  $38^{\circ}$  30.000  $Moll$ . 2—φωσφογλυκερινικοῦ ὀξέος.

MIX. ΔΕΦΝΕΡ

**Χημικὸς μηχανισμὸς τῆς διὰ φθοριδίου χαλίνωσης τῆς ζυμώσεως.** Ὑπὸ *O. Warburg* καὶ *W. Christian*. Naturwissenschaften 29, 590 (1941).

Ἡ ἀμφίδρομος χαλίνωσις τῆς ζυμώσεως ὑπὸ τοῦ φθοριδίου ὀφείλεται κατὰ τοὺς Lohmann καὶ Meyerhoff εἰς τὴν χαλίνωσιν τῆς ἐνολάσης. Οἱ ἐρευνηταὶ ἐμελέτησαν ποσοτικῶς τὸν χημικὸν μηχανισμὸν τῆς χαλίνωσης ὑπὸ τοῦ φθοριδίου τῆς χημικῶς καθαρῶς  $Mg$ —ἐνολάσης. Ὁ βαθμὸς χαλίνωσης καθορίζεται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ φθοριδίου, τοῦ  $Mg^{++}$  καὶ τοῦ φωσφορικοῦ. Ἡ κατὰ τὴν χαλίνωσιν δρῶσα οὐσία εἶναι ἓνα σύμπλοκον μαγνησιοφθοριοφωσφορικὸν ἄλας, τὸ ὁποῖον ἀναλόγως τῆς συγκεντρώσεως του ἐνοῦται ὑπὸ μορφῆν ἰόντος μετὰ τῆς πρωτεΐνης τοῦ φυράματος καὶ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἀπομακρύνεται τὸ δρῶν  $Mg^{++}$  ἐκ τῆς πρωτεΐνης. Ἐπίσης καὶ ἡ  $Zn^{++}$ —ἐνολάση καὶ ἡ  $Mn^{++}$ —ἐνολάση χαλινώνονται ὑπὸ τοῦ φθοριδίου ἀλλὰ μόνον διὰ σημαντικῶς μεγαλύτερων συγκεντρώσεων.

MIX. ΔΕΦΝΕΡ

## ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΩΜΗΧΑΝΙΑ

**Συμβολὴ εἰς τὴν θεωρίαν τῶν ἀντιδράσεων τῆς σαπωνοποιήσεως.** Ὑπὸ *L. Lascaray*. Fette u. Seifen. 46, 531—536 (1939).

Εἰς τὴν σαπωνοποιεῖαν ἀκολουθοῦνται δύο διάφοροι μέθοδοι: ἡ σαπωνοποίησις ἐν βρασμῷ καὶ ἡ ψυχρὰ σαπωνοποίησις. Κατὰ τὴν ἐν βρασμῷ σαπωνοποίησιν, ἡ πρώτη περίοδος ἀποβλέπει εἰς τὸν σχηματισμὸν ἐμουλγώματος, ἐπιτυγχανομένου εἰς τὸ ἀρχικῶς ἑτερογενὲς περιεχόμενον τοῦ σαπωνολέβητος διὰ σαπωνοποιήσεως ἐνὸς ποσοστοῦ τῶν λιπαρῶν οὐσιῶν (10—20%). Ἡ μᾶζα καθίσταται ὁμοιογενῆ καὶ ἡ σαπωνοποίησις συνεχίζεται εἰς τὸ ἐμούλγωμα. Διὰ νὰ ἐπιτευχθῇ ὁμοιογένεια ἀπαιτεῖται τοιαύτη χαμηλὴ πυκνότης τῶν χρησιμοποιουμένων ρυμμάτων, ὥστε νὰ εἶναι εἰς ταῦτα διαλυτὸς ὁ παράγομενος σάπων. Ἡ ἐπακολουθοῦσα δευτέρα περίοδος τῆς ταχείας σαπωνοποιήσεως χάρκτηρίζεται ὑπὸ μεγάλης ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως καὶ συνοδεύεται ὑπὸ ἐκλύσεως θερμότητος (65 θερμίδες ἀνὰ 1 γρμ. σαπωνοποιουμένης λιπαρῶς οὐσίας). Ἐάν συνυπάρχουν μεγάλα ποσὰ λίπους καὶ ἀλκάλεως, τότε ἡ ἐκλυομένη θερμότης δύναται νὰ προκαλέσῃ ὑπερχείλισιν τοῦ περιεχομένου. Κατὰ τὴν περίοδον αὕτην ἀφθονότερα προσθήκη ἀλκάλεως δυνατὸν νὰ προκαλέσῃ διαχωρισμὸν τοῦ σάπωνος (ἐξαλάτωσιν) διορθούμενον διὰ νέας προσθήκης λιπαρῶν οὐσιῶν (ἢ ὕδατος). Ὑπερβολικὴ προσθήκη λιπαρῶν οὐσιῶν προκαλεῖ συσσωμάτωσιν τοῦ σάπωνος. Τὰ παραχθέντα συσσωμάτωματα ἀναδιαλύονται διὰ παρατεταμένου βρασμοῦ καὶ προσθήκης ἀλκάλεως. Ἀφοῦ προστεθῇ ὅλη ἡ ποσότης λιπαρῶν οὐσιῶν καὶ ἀλκάλεως ἐπακολουθεῖ ἡ τελευταία περίοδος τῆς ἀποπερατώσεως τῆς σαπωνοποιήσεως ἢ ὁποία εἶναι βραδεία λόγω τῆς μικρᾶς συγκεντρώσεως τοῦ ὑπολοιπομένου λίπους. Μακρὸς βρασμὸς πρὸς πλήρη σαπωνοποίησιν εἶναι περιττὸς διότι κατὰ τὴν παραμονὴν τοῦ σάπωνος εἰς τὸν λέβητα θὰ σαπωνοποιηθῇ τὸ ὑπολειφθὲν λίπος.

Κατὰ τὴν ψυχρὰν σαπωνοποίησιν ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν εἰς ἐμούλγωμα τοῦ τύπου «ὑδρὸς εἰς ἔλαιον». Ἐναντι τῆς ἐν βρασμῷ σαπωνοποιήσεως ὀφίσταται μία βασικὴ διαφορὰ. Ἐμουλγώματα τοῦ τύπου «ὑδρὸς εἰς ἔλαιον» σχηματίζονται μόνον με πυκνὰ διαλύματα σάπωνος ἢ μεταλλικῶν σαπῶνων ἐνῶ ὅταν ἔχομεν ἀραιὰ σαπωνοδιαλύματα σχηματίζεται ἐμούλγωμα τοῦ τύπου «ἔλαιον εἰς ὑδρὸς». Εἰς τὴν ψυχρὰν σαπωνοποίησιν χρησιμοποιοῦνται μόνον πυκνὰ διαλύματα ἀλκάλεως. Ἀρχικῶς παράγεται ἐμούλγωμα ἐλαίου εἰς ὑδρὸς, ἀσταθῆ, τὸ ὁποῖον με



την πρόοδον τῆς σαπωνοποιήσεως καὶ τὴν διάλυσιν τοῦ παραγομένου σάπωνος εἰς τὸ ἔλαιον μεταπίπτει εἰς τὸν σταθερώτερον τύπον «ὕδωρ εἰς ἔλαιον» ἢ μάλλον «διάλυμα ἀλκάλειος εἰς ἔλαιον». Ἡ μεταπτώσις αὕτη συνεπάγεται αὐξησιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως καὶ ἀρχίζει ἡ περίοδος τῆς ταχείας σαπωνοποιήσεως. Ἡ διάρκειά ἐστὶν πάντως μεγαλύτερα ἀπὸ τὴν θερμὴν σαπωνοποίησιν. Ἡ τελευταία περίοδος τῆς ψυχρᾶς σαπωνοποιήσεως βαίνει βραδέως διότι συγχρόνως λαμβάνει χώραν ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν.

ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑΣ

**Συνθετικὴ παρασκευὴ λιπαρῶν ὀξέων ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ.** Ὑπὸ *S. Limbach*: Zeitschr. f. Phys. u. Chem. Unterricht 54, 135 1941.

Ἀναφέρεται εὐκόλος συνθετικὴ παρασκευὴ λιπαρῶν ὀξέων καὶ σαπωνοποίησιν αὐτῶν μετὰ βάσιν τῆν παραφφίνην δι' ὀξειδώσεως αὐτῆς ὑπὸ ρεύματος ἀέρος. Ἡ μέθοδος ἔχει ὡς ἑξῆς: Ἐντὸς ἀεροφυλακίου 200 λίτρων πιέζεται ἀήρ ὑπὸ πίεσιν 6 ἀτμοσφαιρῶν. Ὁ ἀήρ διαβιβάζεται εἰς ὑαλίνην συσκευὴν τύπου πλυντρίδος ἐχοῦσης εἰς τὸ ἄκρον τοῦ μακροῦ τῆς σωλῆνος ἠθμόν Schott ἐκ λεπτοπόρου ὑάλου οὕτως ὥστε νὰ ἐξέρχονται φουαλλίδες μικραὶ διὰ νὰ γίνονται ἡ ὀξειδωσις ὑπὸ μεγάλῃ ἐπιφάνειαν ἀέρος.

Ἐντὸς τῆς ὀξειδωτικῆς πλυντρίδος ἔχομεν τὴν παραφφίνην (σ. τηξ. 51), ὡς καταλύτην στεατικὸν μαγγάνιον (0,6 γρ. διὰ 240 γρ. παραφφίνης) καὶ ἐλάττωσιν καθαρὸν ἀνθρακικὸν νάτριον (0,360 γρ.). Κατ' ἀρχὰς τίκομεν μέρος τῆς παραφφίνης (50 γρ.) καὶ ἀναμιγνύομεν αὐτὴν καλῶς μετὰ τὸν καταλύτην καὶ τὴν σόδαν. Κατόπιν προσθέτομεν τὴν ὑπόλοιπον παραφφίνην καὶ τὸ μίγμα τίθεται ἐντὸς τῆς ὀξειδωτικῆς πλυντρίδος ἥτις θερμαίνεται ἐντὸς λουτροῦ γλυκερίνης ἐπὶ 12 ὥρας καὶ δὴ κατὰ τὰς πρώτας 6 ὥρας εἰς 125°, ἔπειτα ἐπὶ μίαν ὥραν εἰς 120° ἔτερον ὥραν εἰς 115° κ.ο.κ. εἰς 12ῃς ὥρας ὁπότε ἔχομεν 95°. Ὁ διερχόμενος ἀήρ φθάνει τὰ 54 λίτρα ὥραν.

Ὁ ἀπαγωγὸς σωλῆν τῆς ὀξειδωτικῆς πλυντρίδος συγκοινωνεῖ μετὰ δύο συνθήκας πλυντρίδας διὰ σχετικῶς μεγάλῃ διαμέτρῳ σωλῆνος καὶ τοῦτο διότι ἡ παραφφίνη ἀφρίζει πολὺ καὶ δὲν πρέπει νὰ διακοπῇ τὸ κανονικὸν ρεῦμα τοῦ ἀέρος. Ἐκ τῶν δύο πλυντρίδων ἡ μὲν πρώτη εἶναι κενὴ ἡ δὲ δευτέρα περιέχει ἄμμον.

Κατ' ἀρχὰς τὸ ἄχρουν ὑγρὸν τῆς ὀξειδωτικῆς πλυντρίδος θὰ λάβῃ χρῶμα ἀνοϊκτὸν ροδόχρουν ἔπειτα, μετὰ τὴν πρόοδον τῆς ὀξειδώσεως, τὸ χρῶμα γίνεταί βαθυτέρον καὶ τέλος καταπίπτει μίαν μάζαν ἡμίρρευστος, κιτρίνη, ἀρωματικῆς ὁσμῆς.

Ἐὰν ἡ ὀξειδωσις γίνῃ κατὰ τὰ προσαναφερθέντα καὶ προσεκτικὰ, ἡ ἀπόδοσις εἰς κιτρίνην μάζαν φθάνει τὰ 87% μετὰ σημ. τηξ. 48°.

Ἡ ἀνάλυσις τῆς κιτρίνης μάζης δίδει ἀρ. ὀξύτητος 66 καὶ ἀριθμὸν σαπωνοποιήσεως 108.

Διὰ ποσοτικὸν διαχωρισμοῦ (πλῆσις τοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος τῶν σαπωνοποιηθέντων λιπαρῶν ὀξέων δι' αἰθέρος καὶ διάσπασις τοῦ σάπωνος) προέκυψαν ἀπὸ 240 γρμ. παραφφίνης 52 γρμ. λιπαρῶν ὀξέων. Ταῦτα δύνανται νὰ καθαρισθοῦν περαιτέρω δι' ἀποστάξεως ἐν κενῷ ἢ διὰ  $H_2O_2$ .

Ὁ συγγραφεὺς περιγράφει ἐπίσης τὴν παρασκευὴν σάπωνος ἐκ τῶν ληφθέντων λιπαρῶν ὀξέων.

Θ. Γ. ΚΟΥΓΙΟΥΜΤΖΕΛΗΣ

**Τὸ κικινελαῖον ὡς λιπαντικόν.** Ὑπὸ *D. Rossetti*. Olli Minerali 19, 9, 129—132 (1939).

Διάφορα δειγμάτων κικινελαίου ὑπεβλήθησαν εἰς τὴν δοκιμασίαν τῆς παλαιώσεως μετὰ τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα.

Αἱ χαρακτηριστικαὶ λιπαντικαὶ ιδιότητες δειγμάτων ἐκ πρώτης ἢ δευτέρας πίεσεως εἶναι ἐξ ἴσου καλὰ πλὴν τῆς ὀξύτητος ἢ ὁποῖα εἶναι ἠϋξημένη εἰς τὰ ἔλαια τῆς δευτέρας πίεσεως. Τὸ ἔλαιον τὸ ληφθὲν δι' ἐκχυλίσεως τῶν πλακούντων τῆς πίεσεως ἔχει μεγάλῃν ὀξύτητα καὶ εἶναι ὡς ἐκ τούτου ἄκατάλληλον ὡς λιπαντικόν.

Ἐλαιον χρησιμοποιηθὲν εἰς κινητήρας ἀεροπλάνων καὶ ἀνακαθαρισθὲν ἔχει ὅλας τὰς χαρακτηριστικὰς ιδιότητας ἀπολύτως κανονικάς.

ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑΣ

**Κατεργασία ἀκαθάρτων ζωϊκῶν λιπῶν εἰς τὴν σαπωνοποίησιν.** Ὑπὸ *H. Zilske*. Allgemeine Oel- und Fettzeitung 36, 189—93 (1939).

Πρὸς καθαρισμὸν τῶν ἀκαθάρτων λιπῶν θερμαίνονται ταῦτα μετὰ διάλυμα μαγειρ ἄλατος καὶ μετὰ τὴν ἀπόθεσιν τούτου, ἐκπλύνονται μετὰ θερμὸν ὕδωρ. Τὰ ἐλεύθερα λιπαρὰ ὀξέα ἀπομακρύνονται μετὰ πικρὸν διάλυμα  $NaOH$  καὶ τὸ οὐδέτερον λίπος λευκαίνεται κατὰ προτίμησιν μετὰ διάλυμα  $H_2O_2$  30%. Ἡ λεύκανσις μετὰ  $H_2SO_4$  δὲν ἐνδείκνυται πάντοτε διότι πολλάκις παράγονται ἐμουλγώματα δυνάμενα νὰ προκαλέσουν ἀπωλείας λίπους μέχρι 50%.

Διὰ σκληροῦς κοινούς σάπωνας δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν μίγματα λιπαρῶν οὐσιῶν περιέχοντα μέχρι 50% καθαρισμένου ζωϊκοῦ λίπους καὶ διὰ ἀρωματικῶν σάπωνας μέχρι 30%.

Ὁ συγγρ. περιγράφει τὴν σαπωνοποίησιν τοιούτων μιγμάτων.

ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑΣ

**Μελέται ἐπὶ τῆς παραγωγῆς γιγαρτελαίου.** Ὑπὸ *H. P. Kaufmann* καὶ *H. Fiedler*. Forschungsdienst 8, 346—365 (1939).

Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν δοκιμῶν εἰς μεγάλῃν κλίμακα ἐξηκριβώθη ὅτι κατὰ τὴν ἐναποθήκευσιν γιγαρτων κατὰ τρόπον ἀποκλείοντα τὴν εἰσοδὸν ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος ἐπιτυγχάνεται μεγαλειτέρα ἀπόδοσις εἰς ἔλαιον ἢ ἀπὸ γιγαρτα μὴ ἀποθηκευθέντα. Τὴν αὐξησιν τῆς ἀποδόσεως δὲν ἀποδίδουν εἰς γένεσιν ἐλαίου ἐκ τῶν ὑδατανθράκων ἀλλὰ εἰς καλλιτέραν ἐκχύλισιν τοῦ ἐνυπάρχοντος ἐλαίου λόγω χαλαρώσεως τοῦ κυτταρικοῦ ἴστού τοῦ γιγαρτου συνεπεία δράσεως ἀναεροβίων βακτηρίων. Διὰ παρατεταμένης ἐκχυλίσεως ἢ διὰ ἐκχυλίσεως εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας ἐπιτυγχάνεται ἡ ἐκχύλισις τοῦ ὑπὸ τὰς συνθήκας συνθήκας διαφευγόντος ἐλαίου εἰς τοὺς μὴ ἀποθηκευθέντας σπόρους. Κατὰ τὴν ἀποθήκευσιν ὑπὸ δυσμενεῖς συνθήκας, δηλαδὴ δίοδος ἀέρος, μεγάλη ὑγρασία καὶ θερμότης, παρατηρεῖται ἐλάττωσις τοῦ ὑπάρχοντος ἐλαίου.

Τὸ γιγαρτέλαιον δὲν περιέχει ἀρχικῶς ὀξυοξέα. Οἱ παρατηρηθέντες ὑψηλοὶ ἀριθμοὶ ἀκετυλλίου, ὀφειλόμενοι εἰς περιεκτικότητα ὀξυοξέων, προκαλοῦνται ἀπὸ κακὴν ἐναποθήκευσιν τῶν σπόρων.

ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑΣ

**Ἐκχύλισις γιγαρτων.** Ὑπὸ *J. Gavrilenko*. Maslob. Jir Delo. 15, 33—5 (1939).

Ἡ ἐκχύλισις τῶν γιγαρτων διὰ βενζίνης εἰς ἐγκαταστάσεις μετὰ συστοιχίας ἐκχυλιστήρων δίδει θετικά ἀποτελέσματα.

Πρὸς μείωσιν τῶν ἀπωλειῶν εἰς ἔλαιον καὶ καλλιτέρευσιν τῆς ποιότητος τούτου ὑποδεικνύεται ἐπιμελής ἀφαίρεσις τοῦ φλοιοῦ τοῦ καλύπτοντος τὰ γιγαρτα καὶ ξήρασις τούτων μέχρις ὑγρασίας 8—9%.

ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑΣ

**Ὁ ἀποχρωματισμὸς τῶν λιπαρῶν οὐσιῶν καὶ ἡ ἀνάκτησις τοῦ ἐλαίου ἐκ τῶν ἀποχρωστικῶν χρωμάτων.**

των με τὰς καλύτερας δυνατὰς ἀποδόσεις. Ὑπὸ *F. Wittka*. *Fette u. Seifen* 46 6. 344-345 (1939).

Διὰ νὰ αὐξηθῇ κατὰ τὸ δυνατόν ἡ ἀπόδοσις εἰς βρώσιμον λίπος ἢ ἔλαιον κατὰ τὸ ραφφινάρισμα, ἐνδείκνυται μείωσις εἰς τὸ ἐλάχιστον τῆς διαρκείας φουσησεως τῶν πλακούντων ἐξ ἐλαίου καὶ χρώματος τῶν παραμενόντων εἰς τὸ φίλτροπιεστήριον.

Παρατεταμένον φύσημα προκαλεῖ ὀξείδωσιν τῆς λιπαρᾶς οὐσίας τοῦ πλακοῦντος καὶ καθιστᾷ τὸ περαιτέρω ραφφινάρισμα ἀδύνατον. Ἀντιθέτως ἐλαφρὸν φύσημα καὶ ἄμεσος κατεργασία τῶν πλακοῦντων πρὸς ἀνάκτησιν τοῦ ἐλαίου δίδει ἔλαια καλῆς ποιότητος ραφφιναριζόμενα εὐκόλως.

ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑΣ

**Ὑγιεινὴ τῶν ἐργαστηρίων ἐνθα χρησιμοποιοῦνται διαλυτικὰ ὑγρά.** Ὑπὸ *René Barthe* *Chimie et Industrie* 43, 3 Σελ. 259-269 (1940).

Οἱ κίνδυνοι ἐκ τῆς χρήσεως τῶν διαλυτικῶν ὑγρῶν κατατάσσονται ὡς ἑξῆς:

- 1) Ἐκκρηξις ἢ πυρκαϊά.
  - 2) Δηλητηριάσεις ὀξείαι τυχαῖαι λόγω ἀφθόνου εἰσπνοῆς.
  - 3) Δηλητηριάσεις χρόνιαι, λόγω συχνῆς εἰσπνοῆς μικρῶν ποσοτήτων.
  - 4) Προσβολαὶ δερματικαὶ ἐξ ἀμέσου ἐπαφῆς.
- Πρὸς πρόληψιν τούτων ἀπαιτεῖται ἡ συνεργασία μετὰ τοῦ μηχανικοῦ, ἀρχιτέκτονος καὶ ἱατροῦ καὶ συνεχῆς ἐπίβλεψις τῶν ἐργαστηρίων καὶ τοῦ προσωπικοῦ.
- Αἱ δυνάμεναι νὰ προκληθοῦν ἀσθένειαι δύνανται νὰ κατανεμηθοῦν ὡς ἑξῆς:
- 1) Βενζίνη ἀπληλαγμένη βενζολίου. Ὁξείαι προσβολαὶ τοῦ κεντρικοῦ καὶ περιφερικοῦ νευρικοῦ συστήματος.
  - 2) Μεθανόλη Κεφαλαλγία, ἱλιγγοί, προσβολὴ ὀπτικοῦ νεύρου.
  - 3) Διθειάνθραξ. Εἰς ὀξείας περιπτώσεις διθειανθρακική μέθη. Ἐπακόλουθα νευρικά, ὀπτικά, ἀκουστικά, πολυνευριτικά.
  - 4) Τριχλωραιθυλένιον. Δερματίτιδες, εἰς ὀξείας προσβολὰς ἐγκεφαλίτιδες, παράλυσις τοῦ τριδύμου, ὀπτικαὶ διαταραχαί.
  - 5) Τετραχλωράνθραξ. Ἰκτερος, νεφρίτις, ἐγκεφαλίτις.
  - 6) Τετραχλωραιθάνιον. Ἰκτερος, κίρρωσις ἥπατος, διέγερσις, πολυνευρίτις.
  - 7) Βενζόλιον καὶ ὁμόλογα Βενζολικῆ μέθη, σύσπαισις, σύνδρομα νευροαιμικά, ἀναιμία, αἱμορραγικά ἐρυθριάσεις.
- Ὡς προφυλακτικὰ μέτρα ἐνδείκνυνται τὰ κάτωθι:
- 1) Πλήρης γνῶσις τῶν χρησιμοποιουμένων διαλυτικῶν. Εἴτε λόγω περιεκτικότητος τοξικῶν οὐσιῶν (π. χ. βενζόλιον εἰς βενζίνη), εἴτε λόγω ἀγνοίας τῶν συστατικῶν διαλυτικῶν ὑγρῶν με ἐμπορικᾶς ὀνομασίας ἔχουν παρατηρηθῇ συχνὰ κρούσματα.
  - 2) Ὑπαρξίς μέσων παροχῆς ἀμέσου βοηθείας. Πυροσβεστικὰ μέσα. Ἀναπνευστικὰ συσκευαί. Ὁξυγόγον. Ἱατρικὴ περίθαλψις.
  - 3) Προστασία τῶν ἐργαζομένων. Προσωπίδες, χειρόκτια. Ἀφθονος ἀερισμὸς τῶν χώρων τῆς ἐργασίας, γενόμενος κατὰ κανόνα ἐκ τῶν ἄνω πρὸς τὰ κάτω. (Ἀτμόσφαιρα περιέχουσα 10 γρμ βενζολίου ἀνὰ κυβ. μέτρον, δημιουργεῖ ἐλαφρὰ συμπτώματα δηλητηριάσεως μετὰ τινὰς ὥρας. Μὲ 24 γρμ. ἀνὰ κυβ. μέτρον εἶναι ἐπικίνδυνος πέραν τῆς ἡμισείας

ὥρας. Μὲ 60 γρμ. εἶναι θανατηφόρος μετὰ τινὰ λεπτά.) Συχνὴ ἱατρικὴ ἐπιθεώρησις τῶν ἐργαζομένων. Λουτρόν. Ἀλλαγὴ ἐνδυμάτων κατὰ τὴν ἀναχώρησιν.

- 4) Διαπαιδαγωγίσις τῶν ἐργαζομένων.
- 5) Ὁργάνωσις τῆς ἐργασίας διὰ μείωσεως τῶν ὥρων ἐργασίας, ἰδίως κατὰ τὰς θερμὰς ἐποχὰς καὶ ὥρας, ἀπαγόρευσις τῆς ἐργασίας εἰς ὀρισμα ἐργαστήρια εἰς ἐργάτας κάτω τῶν 18 ἐτῶν καὶ εἰς γυναίκα. Περιοδικὴ ἐναλλαγὴ τῶν ἐργαζομένων εἰς ἐπικινδύνους χώρους.

ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑΣ

**Περὶ τῆς καταλυτικῆς ἐπιδράσεως τοῦ Ni καὶ Cu—Th κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ μεθανίου καὶ τῆς συνθετικῆς βενζίνης** Ὑπὸ *A. van Itterbeck* καὶ *W. van Dingen*. *Zits für Phys. Chem.* B. 50 σ. 341 (1941).

Ἐμετρήθη ἡ προσρόφισις τοῦ  $H_2$  καὶ  $CO$  ἐπὶ πλακιδίων Ni καὶ μάλιστα μεταξὺ θερμοκρασίας δωματίου καὶ  $500^\circ C$  εἰς χαμηλὴν πίεσιν περίπου 2 m m. Ἡ μέτρησις ἐγένετο διὰ συσκευῆς στηριζομένης ἐπὶ τῆς μεθόδου τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ  $H_2$  εἶναι γνωστὸν ὅτι μέχρι τῆς θερμοκρασίας τοῦ δωματίου πρόκειται περὶ ἐνεργοῦς προσροφήσεως, περαιτέρω ἐδείχθη ὅτι ἡ προσρόφισις αὕτη εἰς τοὺς  $50^\circ$  διέρχεται δι' ἑνὸς ἐλαχίστου καὶ ὑψοῦται ἀνοψουμένης τῆς θερμοκρασίας. Καθ' ὅμοιον τρόπον διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ  $CO$  ἡ προσρόφισις διέρχεται δι' ἑνὸς ἐλαχίστου εἰς τοὺς  $250^\circ$ .

Ἐὰν συγκρίνωμεν τὰς ἰσοβαρεῖς καμπύλας διὰ τὸ  $H_2$  καὶ  $CO$  βλέπομεν ὅτι αἱ καμπύλαι τέμνονται εἰς δύο θερμοκρασίας ( $167$  καὶ  $329^\circ C$ ) ὅπου ἡ ἀναλογία τῶν προσροφηθέντων ἀερίων  $H_2$  καὶ  $CO$  εἶναι 3:1. Ἐπίσης δύνανται νὰ παρουσιασθοῦν καὶ ἄλλα δύο σημεῖα εἰς τὰς θερμοκρασίας ( $125^\circ$  καὶ  $378^\circ$ ) ὅπου ἡ ἀναλογία  $H_2$  πρὸς  $CO$  εἶναι 2:1. Αἱ ἀναλογίαι αὗται συμπίπτουν ἀκριβῶς μετὰ τὰς στοιχειομετρικὰς διὰ τὸν σχηματισμὸν μεθανίου καὶ συνθετικῆς βενζίνης. Ἐκ μετρήσεων τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως τῶν ἀερίων τούτων, ἐκ τῆς ἐλαττώσεως τῆς πίεσεως ἀπεδείχθη ὅτι ἀκριβῶς εἰς τὰς ἀνωτέρω ἀναφερθείσας θερμοκρασίας ἐμφανίζονται μέγιστα τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως. Ἐξ ἄλλου εἶναι γνωστὸν εἰς τὴν πράξιν ὅτι ἡ κατάλληλος θερμοκρασία διὰ τὸν σχηματισμὸν μεθανίου μὲν εἶναι μεταξὺ τῶν θερμοκρασιῶν  $200-300^\circ$  ἐνῶ διὰ τὸν σχηματισμὸν βενζίνης περὶ τοὺς  $160^\circ$ . Οἱ ἐρευνηταὶ εἶναι ἐπομένως τῆς γνώμης ὅτι ὑφίσταται μία ἀλληλοεξάρτησις μεταξὺ τῶν στοιχειομετρικῶν θερμοκρασιῶν προσροφήσεως καὶ τῶν πεδίων ἀντιδράσεως, ὡς ἐκ τούτου θὰ ἴδοντο κανεῖς ἐκ τῶν προτέρων νὰ ὁμιλήσῃ περὶ τῆς ἰκανότητος ἀντιδράσεως τοῦ καταλύτου μετῶν τὴν προσροφητικὴν ἰκανότητα τούτου. Ὁ κανὼν οὗτος ἠλέγχθη ὑπὸ τῶν ἰδίων ἐρευνητῶν διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου ἐπὶ τοῦ Cu ὅπου δὲν ὑφίσταται καμμία προσρόφισις τοῦ  $H_2$  καὶ  $CO$ . Ἐὰν ὁμοῦ προσθέσῃ τις εἰς τὸν Cu τούτον ἵχνη Th ἠλεκτρολυτικῶς τότε ὑπεισέρχονται διὰ μὲν τὸ  $H_2$  μία ἰσχυρὰ προσρόφισις, μικροτέρα δὲ διὰ τὸ  $CO$ . Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν ἰσοβαρῶν καμπυλῶν εὐρίσκουμεν ὁμοίως δύο θερμοκρασίας ( $250^\circ$  καὶ  $525^\circ$ ) ὅπου ἡ ἀναλογία  $H_2$ :  $CO$  εἶναι 3:1 καὶ δύο θερμοκρασίας ὅπου αὕτη εἶναι 2:1 καὶ ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ Ni οὕτω καὶ ἐνταῦθα ἠδυνήθησαν νὰ ἀποδείξουν ὅτι εἰς τὴν περιοχὴν τῶν θερμοκρασιῶν τούτων ἐμφανίζεται μεθάνιον ἢ βαρεῖς ὕδρογονάνθρακες.

Γ. Μ. ΔΡΙΚΟΣ