

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή:

Ἄναστ. Σ. Κώνστας, Γ. Μ. Δρίκος, Ι. Α. Κατράκης, Θ. Γ. Κουγιουμτζέλης, Ε. Γ. Σκυλακάκης, Α. Γ. Δημητρίου, Θ. Α. Μαυριδόπουλος

## ΤΟ ΑΣΚΟΡΒΙΝΙΚΟΝ ΟΞΥ (ΒΙΤΑΜΙΝΗ C) ΩΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟΝ ΕΙΣ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΝ ΧΗΜΕΙΑΝ

### Ι. ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΣ ΧΡΥΣΟΥ ΕΙΣ ΜΙΚΡΑ ΠΟΣΑ (\*)

ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ Κ. ΣΤΑΘΗ

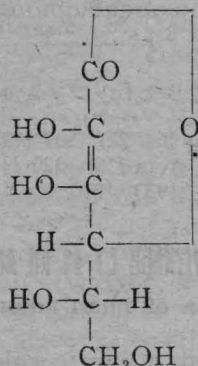
#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Τὸ ἀσκορβινικὸν ὀξύ κοινῶς καλούμενον βιταμίνη C ἀπεμονώθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Szent-Györgyi τὸ 1928, ὅστις καθώρισε τὸν ἐμπειρικὸν αὐτοῦ τύπον ὡς C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (\*).

Ἡ ἀπομόνωσις τοῦ ἀσκορβινικοῦ ὀξέος ἐπετεύχθη χάρις εἰς τὴν ἀναγωγικὴν αὐτοῦ συμπεριφορὰν ἔναντι νιτρικοῦ ἀργύρου ἐν ὀξίνῳ διαλύματι.

Ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ τοῦ ἀσκορβινικοῦ ὀξέος ἐπετεύχθη, σχεδὸν ταυτοχρόνως, ὑπὸ τῶν Reichstein (²) καὶ Haworth (³).

Συμφώνως πρὸς τὰς ἐργασίας τῶν Haworth καὶ Hirst ὁ τύπος τοῦ ἀσκορβινικοῦ ὀξέος ἔχει ὡς ἀκολουθῶς:



Εἰς τὴν σύνταξιν τοῦ ἀσκορβινικοῦ ὀξέος, δηλαδὴ εἰς τὴν ὑπαρξιν δύο ἐνολικῶν OH εἰς τὸν αὐτὸν διπλοῦν δεσμὸν ὅστις εὐρίσκεται ἐν συζυγιακῇ θέσει πρὸς C=O, ὀφείλεται ἡ ἰσχυρὰ ἀναγωγικὴ ἰκανότης τὴν ὁποίαν ἔχει.

Στηριζόμενοι εἰς τὰ ἀνωτέρω ἐσκέφθημεν νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸ ἀσκορβινικὸν ὀξύ ὡς ἀντιδραστήριον εἰς τὴν ἀναλυτικὴν χημείαν. Σκοπὸς δὲ τῆς παρούσης ἐργασίας εἶναι ἡ μελέτη τῆς ἐπιδράσεως ἀσκορβινικοῦ ὀξέος ἐπὶ διαλυμάτων χρυσοῦ.

(\*) Ἀνεκoinώθη εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν τὸν Μάϊον τοῦ 1942.

Ἐὰν εἰς ἀραιὸν διάλυμα χλωριούχου χρυσοῦ AuCl<sub>3</sub> προσθέσωμεν ὕδατικὸν διάλυμα ἀσκορβινικοῦ ὀξέος, ἀνάγεται ὁ χλωριούχος χρυσὸς πρὸς κολλοειδῆ μεταλλικὸν χρυσὸν καὶ καθίσταται τὸ διάλυμα κεραμοχρῶδες μὲν εἰς τὸ ἀνακλώμενον φῶς, κυανοῦν δὲ εἰς τὸ διερχόμενον.

Τὸ οὕτω λαμβανόμενον κολλοειδὲς διάλυμα εἶναι θολὸν εἰς τὸ ἀνακλώμενον φῶς, διαυγὲς δὲ εἰς τὸ διερχόμενον. Ὁ ὑπὸ κολλοειδῆ καταστασιν εὐρισκόμενος χρυσὸς δὲν διέρχεται διὰ περγαμνηνοῦ χάρτου, δεικνύει δὲ εἰς τὸ ὑπερμεγεθυντικὸν μικροσκόπιον κίνησιν Brown. Διὰ ζέσεως καὶ ἐπιδράσεως ἠλεκτρολυτῶν ἀποχρωματίζεται τὸ διάλυμα καὶ ἐπέρχεται θρόμβωσις τοῦ κολλοειδοῦς.

Τὴν ἀντίδρασιν ταύτην τοῦ χρυσοῦ μετὰ τοῦ ἀσκορβινικοῦ ὀξέος ἐφημέσαμεν πρὸς ἀνιχνεύσιν μικρῶν ποσοτήτων χρυσοῦ.

Ἐκ τῶν διαφόρων πειραμάτων τὰ ὁποῖα ἐξετελέσαμεν μετεχειρίσθημεν τελικῶς ὡς ἀντιδραστήριον χρυσοῦ ὕδατικὸν διάλυμα ἀσκορβινικοῦ ὀξέος 0,1%, πρὸς ἔλεγχον δὲ αὐτοῦ τὰ ἀκόλουθα διαλύματα χρυσοῦ.

Διάλυμα Α 0,0618 γρ. AuCl<sub>3</sub> εἰς 100 κ. ἐ. ὕδατος (0,04 γρ. Au%).

Διάλυμα Β 10 κ. ἐ. (Α) διαλύματος συμπληροῦνται μεθ' ὕδατος εἰς 100 κ. ἐ. (0,004 γρ. Au%).

Πρὸς ἐκτέλεσιν τῆς ἀντιδράσεως προβαίνομεν ὡς ἀκολουθῶς:

Ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος θέτομεν 5 κ. ἐ. (Α) διαλύματος 4 κ. ἐ. ὕδατος καὶ 1 κ. ἐ. ἀντιδραστηρίου. Ἀμέσως ἐμφανίζεται κεραμοχρῶδες χροιά εἰς τὸ ἀνακλώμενον φῶς κυανῆ δὲ εἰς τὸ διερχόμενον.

Παραθέτομεν κατωτέρω πίνακα ἐνῶ καταδεικνύεται ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως,

Κυβικά εκατοστά διαλύματος χρυσού	Κυβικά εκατοστά υδατός	Κυβικά εκατοστά αντιδραστήριου	ΧΡΟΙΑ	Ποσότης χρυσού
5 κ.έκ. Α διαλύματος	4	1	Κεραμόχρους—κυανή	0,00200
2 » » » »	7	1	» »	0,00080
1 » » » »	8	1	» »	0,00040
0,5 » » » »	8,5	1	» »	0,00020
2,5 » » Β »	6,5	1	» »	0,00010
1 » » » »	8	1	Άσθενώς ροδινη—κυανή	0,00004
0,5 » » » »	8,5	1	Άσθενώς κυανή	0,00002
0,25 » » » »	8,75	1	» »	0,00001

Έκ των έκτελεσθέντων πειραμάτων παρατηρήσαμεν ότι ή έντασις της χροιάς μεταβάλλεται κανονικώς μετά την προσθήκην του αντιδραστήριου, αναλόγως της ποσότητος του χρυσού. Συνεπώς είναι πρόδηλον ότι δύναται να χρησιμεύση ή μέθοδος, ως ανεπτυχθή ανωτέρω, εις τον κατά προσέγγισιν χρωματομετρικόν προσδιορισμόν του χρυσού εις άραιότατα διαλύματα αυτού.

#### Έπίδρασις έτέρων στοιχείων.

Πρός μελέτην της αντιδράσεως παρουσία άλλων στοιχείων, παρεσκευάσαμεν υδατικά διαλύματα διαφόρων αλάτων με περιεκτικότητα 2% εις τό αναλογούν στοιχείον.

Τά έκτελεσθέντα πειράματα με διαφόρου περιεκτικότητος διαλύματα χρυσού έδωσαν τά ακόλουθα άποτελέσματα :

Τά ίόντα  $Ag^+$   $Hg^{++}$   $Bi^{+++}$   $Sn^{++}$   $Sn^{++++}$   $Sb^{++++}$   $As^{++++}$   $Cr^{+++}$   $Fe^{+++}$   $As_2O_3$   $SeO_3$   $TeO_3$  και  $VO_4$  έπηρεάζουν την αντίδρασιν και πρέπει πρό της έκτελέσεως ταύτης να άπομακρυνθώσι.

Τά στοιχεία  $Cu$ ,  $Co$  και  $Ni$  δέν αντιδρῶσι μετά του άσκορβινικού όξέος υπό την μορφήν των χλωριούχων ή θεικῶν αλάτων και δέν παρεμποδίζουν την αντίδρασιν του χρυσού. Διά ποσά όμως χρυσού μικρότερα του 0,0001 γρ. εις 10 κ. έ. ή αντίδρασις δέν είναι σαφής καθ' όσον έπικρατεί τό χρώμα των διαλυμάτων αυτών.

Υδατικά διαλύματα  $K_2CrO_4$ ,  $Na_2MoO_4$  και  $Na_2WO_4$  δέν αντιδρῶσι μετά του άσκορβινικού όξέος, παρουσία όμως χρυσού ανάγονται καθιστάμενα πράσινα, κυανᾶ και ίώδη.

Έκ των μετάλλων της ομάδος του λευκοχρυσού τό  $IrCl_3$  δέν παρεμποδίζει την αντίδρασιν ένῶ τά λοιπά στοιχεία παρουσία μικρών ποσῶν χρυσού παρεμποδίζουν ταύτην.

Η παρουσία ίόντων  $Pb^{++}$   $Cd^{++}$   $As^{+++}$   $Al^{+++}$   $Mn^{++}$   $Zn^{++}$   $Ti^{+++}$   $Ca^{++}$   $Mg^{++}$   $Ba^{++}$   $Sr^{++}$   $UO_2^{++}$   $AsO_4$   $SeO_4$  και  $TeO_4$  δέν επηρεάζει την αντίδρασιν του χρυσού.

Έπί της έφαρμογής του άσκορβινικού όξέος ως αναλυτικού αντιδραστήριου συνεχίζομεν τάς έρεύνas ήμῶν και επί άλλων στοιχείων.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Νέα μέθοδος άνιχνεύσεως χρυσού περιγράφεται ήτις στηρίζεται εις τον σχηματισμόν κολοειδούς χρυσού διά της αναγωγικής έπίδρασεως άσκορβινικού όξέος επί χλωριούχου χρυσού.

Η ευαισθησία της αντιδράσεως, ή άπλότης αυτής και ή σταθερότης των έμφανιζομένων χρωμάτων την καθιστῶσιν έφαρμόσιμον εις τον χρωματομετρικόν προσδιορισμόν του χρυσού.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Biochem Journ. (22) 1387 (1928).
- 2) Helv. Chim. Acta (16) 1020 (1933).
- 3) J. Chem. S. (1933) 1270.

#### ASCORBIC ACID (VITAMIN C) AS AN ANALYTICAL REAGENT

##### I. Detection of small amounts of gold.

A rapid and accurate colorimetric method for the detection of small amounts of gold has been developed based on the reduction of gold chloride ( $AuCl_3$ ) by L-ascorbic acid.

From the various experiments carried out it has been definitely proved that ascorbic acid is an excellent and sensitive reagent for gold and the described reaction can be effectively applied for the colorimetric determination of small amounts of gold.

The reducing activity of ascorbic acid indicates, its application for the detection and determination of many metals.

Further studies on the use of ascorbic acid are under consideration.

Πρὸς τὸν σεβαστὸν μου διδάσκαλον, καθηγητὴν κ. Γ. Καραγκούνην, ἐπιθυμῶ νὰ ἐκφράσω τὰς θερμὰς μου εὐχαριστίας διὰ τὴν ἀνάθεσιν τοῦ θέματος τούτου, καθὼς καὶ διὰ τὴν βοήθειαν καὶ καθοδήγησιν τὴν ὅποιαν μοι παρέσχε κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἐργασίας ταύτης.

1) Τὸ ἱστορικὸν καὶ ἡ σημασία τῶν ὀπτικῶς ἐνεργῶν σωμάτων διὰ τὸν ὀργανικὸν κόσμον.

Εἶναι γνωστὸν, ὅτι ἡ ἀντίθετος στροφή τοῦ πεπολωμένου φωτὸς ἀντιπῶδων κρυστάλλων ἀποδίδεται εἰς τὴν δομὴν αὐτῶν, ὡς τοῦτο γίνεται καταφανὲς ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι ὅταν καταστραφῇ ἡ κανονικὴ δομὴ τοῦ κρυστάλλου (τῆξις ἢ διάλυσις αὐτοῦ) παύει νὰ ὑφίσταται ἡ ἰδιότης τῆς στροφικότητος. Δὲν συμβαίνει ὅμως τὸ αὐτὸ καὶ μὲ μίαν ὀρισμένην τάξιν ὀργανικῶν ἐνώσεων, αἵτινες παρουσιάζουν στροφικότητα εἰς ὑγρὰν κατάστασιν καὶ ἐν διαλύσει. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην δὲν πρόκειται περὶ ἀσυμμέτρου κατασκευῆς κρυστάλλου, ἀλλ' ὅπως ἀπέδειξαν οἱ Le Bell, van't Hoff, Pasteur καὶ Wislicenus, περὶ ἀσυμμέτρου δομῆς αὐτοῦ τούτου τοῦ μορίου, ἧτις εἶναι συνδεδεμένη μὲ τὴν τετραεδρικήν μορφήν τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακος, ὁπότε εἰς περίπτωσιν ἀσυμμέτρου ἐνώσεως ἄνθρακος, δηλαδὴ ἄνθρακος ὅστις εἶναι συνδεδεμένος μὲ τέσσαρας διαφόρους ὑποκαταστάτας, θὰ παρουσιάζονται δύο ἐναντιόμορφοι μορφαί

Κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις κατὰ τὴν σύνθεσιν τοιούτων ἀσυμμέτρων ἐνώσεων ἰn vitro, ὁ σχηματισμὸς μιᾶς δεξιοστρόφου οὐσίας εἶναι ἐξ ἴσου πιθανὸς μὲ τὸν σχηματισμὸν μιᾶς ἀριστεροστρόφου, καὶ ὡς ἐκ τούτου αἱ παρασκευαζόμεναι ἐνώσεις εἶναι μίγματα ἴσων ποσοτήτων δεξιοστρόφων καὶ ἀριστεροστρόφων, ἅτινα ἐν συνόλῳ δὲν εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργά.

Διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν μιᾶς στροφικῆς ἐνώσεως ἐκ ρακεμικοῦ μίγματος, ὑπάρχουν πολλοὶ μέθοδοι, ἐξ ὧν ἀναφέρομεν τὰς κυριωτέρας. α) Ἐνώσεις τινὲς δύνανται ν' ἀποχωρισθῶν διὰ κρυσταλλώσεως, διότι τυγχάνει νὰ ἔχουν τὴν ἰδιότητα, τὸ μὲν ρακεμικὸν μίγμα νὰ κρυσταλλοῦται εἰς μίαν ὀρισμένην θερμοκρασίαν, κάτωθεν δὲ αὐτῆς νὰ κρυσταλλοῦνται οἱ ἀντίποδες εἰς χωριστοὺς κρυστάλλους ἕκαστος. Ὡς κλασσικὸν παράδειγμα διὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἀναφέρεται τὸ νατριο-αμμωνιακὸν ἄλας τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος, ὅπου εἰς θερ. μοκρασίαν ἄνω τῶν 28° κρυσταλλοῦται τὸ ρακεμικὸν μίγμα, ἐνῶ κάτω τῶν 28° λαμβάνονται κεχωρισμένως οἱ κρύσταλλοι τοῦ ἄλατος τοῦ d— καὶ l— τρυγικοῦ ὀξέος, οἵτινες διακρίνον

ται διὰ τοῦ μικροσκοπίου καὶ δύνανται ν' ἀποχωρισθῶν ἀλλήλων. (Pasteur).

β) Μία βιοχημικὴ μέθοδος ἀποχωρισμοῦ ἀπὸ ρακεμικὰ μίγματα, ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι πολλοὶ μικροὸργανισμοὶ ἐρχόμενοι εἰς ἐπαφὴν μὲ ρακεμικὸν μίγμα, καταστρέφουν τὸν ἓνα τῶν δύο ἀντιπῶδων, ἀφίνοντες ἀνέπαφον τὸν ἕτερον.

γ) Ἡ σπουδαιότερα ὄλων τῶν γνωστῶν μεθόδων εἶναι ὁ διὰ συστηματικῆς χημικῆς ὁδοῦ ἐπιτυγχανόμενος ἀποχωρισμὸς στροφικῆς οὐσίας ἐκ ρακεμικοῦ μίγματος. Οὗτος γίνεται τῇ βοηθείᾳ ἐνώσεων, αἵτινες εἶναι ἐκ τῶν προτέρων στροφικαί. Ἐὰν π. χ. θέλωμεν νὰ χωρίσωμεν ἓνα μίγμα d— καὶ l— ὀξέος τινός, παρασκευάζομεν ἓνα ἄλας αὐτοῦ μὲ μίαν στροφικὴν βάσιν, ὁπότε σχηματίζεται μίγμα ἀλάτων τοῦ d— καὶ l— ὀξέος μὲ τὴν στροφικὴν βάσιν, τὰ ὁποῖα δὲν διαφέρουν μόνον ὀπτικῶς μεταξὺ τῶν, ἀλλὰ ἔχουν καὶ διαφόρους φυσικὰς ἰδιότητας π. χ. διαλυτότητα καὶ ὡς ἐκ τούτου δύνανται εὐκόλως ν' ἀποχωρισθῶν. Ἀλλὰ αἱ μέθοδοι αὗται προϋποθέτουν ἤδη τὴν ὑπαρξιν μιᾶς ἐνώσεως στροφικῆς, διὰ τὴν ὅποιαν ἐγεννήθη τὸ φυσικὸν ἐρώτημα, πῶς τὸ πρῶτον ἐδημιουργήθη, ἀφοῦ ἀρχικῶς ἐπὶ τῆς γῆς δὲν ὑπῆρχον ζῶντες ὀργανισμοὶ καὶ ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη ἢ ἰn vitro σύνθεσις τῶν ἄγει εἰς μὴ ἐνεργοῦς ἐνώσεις.

Πολλοὶ ἤσυχολήθησαν μὲ τὴν γένεσιν τοῦ πρῶτου ἀσυμμέτρου μορίου ἐν τῇ φύσει. Οἱ ἐρευνηταὶ διαιροῦνται εἰς δύο ὁμάδας, οἱ μὲν παραδέχονται, ὅτι ἡ ἐμφάνισις τοῦ πρῶτου ἀσυμμέτρου μορίου ἦτο τυχαία, ὅπως ὁ Jarr καὶ ἄλλοι<sup>1)</sup>, ἐνῶ οἱ περισσότεροὶ ἀποδίδουν τὴν γένεσιν ταύτην εἰς μονόπλευρον ἐπίδρασιν φυσικοῦ παράγοντος, ὅπως τὴν ὑπέρθεσιν τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου εἰς ὁμογενὲς ἠλεκτρικὸν πεδίων, οὕτως ὥστε αἱ δυναμικαὶ γραμμαὶ τῶν πεδίων νὰ εἶναι παράλληλοι<sup>2)</sup>, τὴν μετατροπὴν τοῦ εὐθυγράμμου πεπολωμένου φωτὸς εἰς κυκλικῶς ἢ ἑλλειπτικῶς πεπολωμένον ἐντὸς ἰσχυροῦ μαγνητικοῦ πεδίου, τὸ κυκλικῶς πεπολωμένον φῶς, ὡς ὁ Kuhn<sup>3)</sup> ἀπέδειξε διὰ τῆς ἀσυμμέτρου ἀποσυνθέσεως τοῦ ρακεμικοῦ διμεθυλαμιδίου τοῦ α—ἀζιδοπροπιονικοῦ ὀξέος. Ὁ

1) Nature, 58 καὶ 59, 1898, 1899.

2) Mathieu, La synthèse assymetrique, p. 9 Paris 1935.

3) Kuhn καὶ Knopf, Zeitschr. für phys. Chemie B, 7, 292 (1930).

(\*) Βλέπε G. Karagunis und P. Nikolaïdis. Kolloid Zeitschr. Bd. 106. 2 (1944).

ξέος  
τάς  
γρά-  
κολ-  
δρά-  
χρυ-  
ότης  
ἔνων  
τὸν  
ἰδ.

thod  
has  
gold  
ut it  
id is  
and  
plied  
mall  
indi-  
eter-  
acid

Byck<sup>1)</sup> παραδέχεται ως αίτιαν της γενέσεως του ένός μόνου είδους άσυμμέτρου μορίου την ήλιακήν φωτοχημικήν ενέργειαν, του όποιου άπόδειξεις είναι τὰ άνωτέρω πειράματα του Kuhn, ό δέ Ρώσος γεωχημικός Vernadsky<sup>2)</sup> θεωρεί ως φυσικόν άσύμμετρον παράγοντα τό φαινόμενον της έλικοειδούς κινήσεως της γής, την όποιαν άπέκτησεν αύτη εύθως μετά την άπόσπασιν της σελήνης, και ή όποία δέν έπα νελήφθη έκτοτε, δημιουργηθείσα εκείνην μόνον την στιγμήν. Οι Καραγκούνης και Κούμouλος<sup>3)</sup> παραδέχονται, ότι ή έμφάνισις του πρώτου στροφικού μορίου όφειλεται εις άλληπαλλήλους προσροφήσεις και έκλούσεις μιās ρακεμικής ούσίας επί των έπιφανειών στροφικών όρυκτών, ως πειραματικώς άπέδειξαν διά της διασπάσεως του ρακεμικού συμπλόκου άλατος του χρωμίου [Cr en<sub>3</sub>] Cl<sub>3</sub> · 3 1/2 H<sub>2</sub>O (en=αίθυλενοδιαμίνη) δι' άσυμμέτρου προσροφήσεως επί των έπιφανειών στροφικού χαλαζίου.

Η σημασία των στροφικών ένώσεων δια τόν όργανικόν κόσμον είναι μεγίστη. Άρκει νά λάβη τις υπ' όψιν του τό πλήθος των στροφικών ένώσεων έξ ών άποτελείται ό όργανισμός. Τά κύτταρα, αί κυτταρικά μεμβράναι, τά λευκώματα, τά σάκχαρα και έν γένει όλα τά συστατικά του όργανισμού άποτελούνται από στροφικές ούσίαις. Τας ούσίαις ταύτας ό όργανισμός δύναται νά παραλαβάνη έτοιμους έκ του περιβάλλοντος ή και νά τας κατασκευάζη έξ άδρανών ούσιών, τή βοηθεία ήδη ύπαρχουσών στροφικών ένώσεων ή στροφικών φυραμάτων.

Οί αντίποδες των ούσιών τας όποιαις ό όργανισμός προσλαμβάνει έκ του περιβάλλοντος έπιδρούν διαφοροτρόπως επ' αύτου, π.χ. παρουσιάζουν διαφοράς εις την όσμην ή την γευσιν αύτών. Ο όργανισμός χρησιμοποιεί τόν ένα των αντίπόδων, όστις τή βοηθεία των ένζύμων δεσμεύεται υπ' αύτου, ένω ό έτερος αντίπους εΐτε άποβάλλεται άναλλοίωτος εΐτε χρησιμοποιείται μόνον έν μέρος υπ' αύτου. Τά τελικά προϊόντα της διασπάσεως μιās ρακεμικής ούσίαις είναι ίσα, ή ταχύτης όμως σχηματισμού αύτών είναι διάφορος όσον άφορᾶ τους δύο αντίποδας, λόγω της μονοπλεύρου καταλυτικής δράσεως των ένζύμων. Συνέπεια της άνισοταχούς ταύτης αντιδράσεως των αντίπόδων είναι ή έμφάνισις μιās μεγίστης τιμής όπτικής ενεργείας εις χρονικήν τινα στιγμήν, κατά την όποιαν γίνεται ή δέσμευσις της ούσίαις υπό του όργανισμού.

Είς την μέχρι τουδε γνωστήν σπουδαιότητα των στροφικών ένώσεων διά την διεξαγωγήν

βιοχημικών αντιδράσεων, προστίθεται κατά θερμοδυναμικούς συλλογισμούς του Kuhn<sup>1)</sup> τό γεγονός ότι ή στερεοχημική ειδικότης και συνεπώς ή καθαρότης των έν λόγω όργανικών κυτάρων βασίζεται μόνον εις την ύπαρξιν στερεοχημικώς θεμελιωδών ούσιών έκ των όποιών αί υπόλοιποι στερεοχημικώς στάθεροποιούνται. Κατά τόν Kuhn ή μονόπλευρος εξέλιξις των βιολογικών συστημάτων, δηλ. ή άμετάτρεπτος διαβάθμισις, (γένεσις, αύξησις, θάνατος), όφειλεται μόνον και μόνον εις την ύπαρξιν των όπτικώς ενεργών θεμελιωδών αύτών ούσιών, ούτως ώστε και διά τό γήρας άκόμη ούδεμία άλλη τελεολογική φύσεως παραδοχή είναι άναγκαία, ειμή μόνον ή χημική άναγκαιότης της ύπαρξεως και ρακεμοποίησεως των στροφικών ένώσεων.

## 2) Σκοπός της ήμετέρας εργασίας.

Ός γνωστόν, προσρόφησις είναι τό φαινόμενον κατά τό όποιον μία ούσία συγκρατείται επί της έπιφάνειας στερεᾶς ούσίαις και του όποιου ή αίτία όφειλεται εις την άκόρεστον κατάσταση των μορίων των κειμένων επί της έπιφάνειας. Τό φαινόμενον της προσροφήσεως έχει τύχει εύρυτάτης έρεύνης από διαφοροτάτων άπόψεων. Έν τῷ έργαστηρίῳ της Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών, εις την εισαγωγικῶς άνοφερθεΐσαν εργασίαν<sup>2)</sup>, ήρευνήθη τό πρόβλημα κατά πόσον έπιφάνειαι στροφικών κρυστάλλων δεικνύουν έκλεκτικότητά τινα δι' όπτικούς αντίποδας. Έν συνεχείᾳ της εργασίας ταύτης και βασιζόμενοι επί παρεμφερών έργασιών ξένων έρευνητών<sup>3)</sup>, έσκέφθημεν νά αναζητήσωμεν διαφοράς εις τας έπιφανειακάς τάσεις διαλυμάτων τριχοειδῶς ενεργών αντιπόδων έντός στροφικών διαλυτών. Αί τριχοειδῶς ενεργοί ούσίαι έχουν τήν ιδιότητα νά συσσωρεύονται εις την έπιφάνειαν των διαλυμάτων των, διότι κατά τό δεύτερον θερμοδυναμικόν αξίωμα πρέπει νά ίσχύη ή υπό του Gibbs άνευρεθείσα σχέση

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{dy}{dc}$$

όπου Γ παριστᾶ την ύπεροχήν της ούσίαις εις την έπιφάνειαν, έν σχέσει πρός τό έσωτερικόν του διαλύματος, c την συγκέντρωσιν και γ την έπιφανειακήν τάσιν του διαλύματος. Τήν συσ-

1) W. Kuhn, *Angewandte Chemie*, **49**, 215 (1936).

2) Καραγκούνης και Κούμouλος.

3) C. W. Porter and Ihrig, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1990 (1923).

R. Tsuchida, M. Kabayashi και A. Nakamura, *Bull. of the chem. Soc. of Japan*, **11**, 38 (1936).

A. W. Ingersoll και Adams, *J.A.C.S.*, **44**, 2930 (1922).  
G. M. Henderson και H. G. Rule, *Journ. chem. Soc. London* 1568 (1939).

H. Martin και W. Kuhn, *Zeit. f. Elektroch.*, **47**, 216 (1941).

1) *Zeitsehr. für phys. Chemie A*, **49**, 641 (1905).

2) *Bull. Acad. Sc.* **5**, 633, 1931 (Russ.).

3) Πρακτικά Ακαδημίας Αθηνών, **13**, 414, (1938).  
*Atti del X Congresso internazionale di chimica*, Vol II, 278, (1938). *Nature*, **142**, 162, (1938).

σώρευση ταύτην ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας δύναται τις νὰ παραβάλλῃ μὲ προσρόφῃσιν τῆς τριχοειδοῦς οὐσίας εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ διαλύτου.

Ἐάν λοιπὸν ἡ στροφικὴ ἐπιφάνεια παρῶσι σιάζῃ μιαν ἐκλεκτικότητα ὡς πρὸς τὸν ἕνα τῶν ἀντιπόδων μιᾶς ρακεμικῆς οὐσίας, τότε εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ὑγροῦ θὰ συναντῶ τις τὸν ἕνα τῶν δύο ἀντιπόδων π.χ. τὸν δ συχνότερον τοῦ ἄλλου, ἄρα θὰ ἔχωμεν  $\Gamma_d > \Gamma_l$  καὶ ἐπομένως

$$\text{καὶ } \left( \frac{dy}{dc} \right)_d \left( \frac{dy}{dc} \right)_l = 1.$$

Ἐκ τούτου ἔπεται ὅτι

ἡ μεταβολὴ τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως διαλύματος τοῦ δ ἀντίποδος μεταβαλομένης τῆς συγκεντρώσεως, θὰ εἶναι μεγαλύτερα τῆς μεταβολῆς τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως τοῦ ἑτέρου τῶν ἀντιπόδων εἰς τὴν αὐτὴν περιεκτικότητα. Ἐάν ταῦτα ἀληθεύουν, θὰ ἔπρεπε νὰ ἀναμεινῇ τις ὡς συνέπειαν τὰ ἀκόλουθα φαινόμενα.

α) Αἱ καμπύλαι αἱ παριστῶσαι τὴν πορείαν τῶν ἐπιφανειακῶν τάσεων τῶν διαλυμάτων συναρτήσῃ τῆς συγκεντρώσεως τῶν στροφικῶν ἀντιπόδων, θ' ἀναχωροῦν ἐξ ἑνὸς σημείου, τὸ ὅποιον παριστῶ τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν τῶν δύο ἀντιπόδων, κοινῶ καὶ διὰ τοὺς δύο ἀντιπόδους, θ' ἀπομακρύνωνται ἀλλήλων μέχρι μιᾶς μεγίστης τιμῆς καὶ τέλος θὰ ἐνόουνται πάλιν εἰς ἓν κοινὸν σημεῖον, τὸ ὅποιον θὰ παριστῶ τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν τοῦ στροφικοῦ διαλύτου.

β) Ἐν περιπτώσει δύο στροφικῶν ὑγρῶν μὴ ἀναμιγνυομένων, αἱ δυνάμεις ἑλξεως τῶν μορίων, αἵτινες ἐκδηλοῦνται εἰς τὴν μεσεπιφάνειαν, θὰ διαφέρουσι μεταξὺ τῶν δύο ἀντιπόδων καὶ συνεπῶς θὰ πρέπει νὰ ἀναμεινῶμεν ἀνίσους τιμὰς τῆς μεσεπιφανειακῆς τάσεως μεταξὺ στροφικοῦ διαλύματος καὶ τῶν ἀντιπόδων.

γ) Τὴν στιγμὴν κατὰ τὴν ὁποίαν ὑφίσταται ἄνισος συσσώρευσις τῶν δύο ἀντιπόδων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ διαλύτου, θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι δυνατὸς ὁ ἀποχωρισμὸς τῶν ἀντιπόδων ἐκ ρακεμικῶν μιγμάτων, καθότι ὁ εἰς ἀντίπους θὰ συγκρατεῖται ὑπὸ τῆς ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος περισσότερον τοῦ ἑτέρου. Τοῦτο θ' ἀπέτελει μιαν νέαν μέθοδον διασπάσεως ρακεμικῶν οὐσιῶν.

Διὰ τῶν κατωτέρω γενομένων μετρήσεων ἐπηληθεύθησαν αἱ προσδοκίαι αὗται.

**3) Σύντομος ἀνασκόπησις τῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ ἐπιφανειακῆς τάσεως.**

Ἐκλογὴ τῆς καταλληλοτέρας διὰ τὸν ἕν ὄψει σκοπὸν.

Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως ὑπάρχουν πολλαὶ μέθοδοι, τὰς ὁποίας διακρίνομεν εἰς στατικὰς καὶ δυναμικὰς.

Αἱ πλέον γνωστὰ εἶναι αἱ ἑξῆς :

α) Ἐκ τῶν στατικῶν μεθόδων μετρήσεως ἐπιφανειακῆς τάσεως.

1) Ἡ πλέον ἐν χρήσει μέθοδος εἶναι ἡ μέ-

θοδος τῆς ἀνυψώσεως τοῦ ὑγροῦ ἐντὸς τριχοειδοῦς. Καὶ τὰ μὲν διαβρέχοντα ὑγρά ἀνυψοῦνται ἐντὸς τοῦ τριχοειδοῦς ὑπεράνω τοῦ περιβάλλοντος ὑγροῦ, τὰ δὲ μὴ διαβρέχοντα κατέρχονται κάτωθεν τῆς στάθμης τοῦ περιβάλλοντος. Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ τύπου  $\gamma = \frac{1}{2} r h \rho g$ , ὅπου  $r$  ἡ ἀκτίς τοῦ τριχοειδοῦς,  $h$  τὸ ὕψος τοῦ ὑγροῦ ἐντὸς τοῦ τριχοειδοῦς,  $\rho$  ἡ πυκνότης καὶ  $g$  ἡ γῆνη ἐπιτάχυνσις, ὑπολογίζεται ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις  $\gamma$ . Δὲν μετεχειρίσθημεν τὴν μέθοδον ταύτην κατὰ τὰς μετρήσεις μας, διότι αὕτη δυσκόλως χρησιμοποιεῖται ὡς διαφορική.

2) Ἐκ τῆς ἐπιπλατύνσεως σταγόνων ἢ φυσαλλίδων. Κάτωθεν μιᾶς πλακὸς εὐρισκομένης ἐντὸς ὑγροῦ σχηματίζεται μία φυσαλλίς ἢ τοποθετοῦμεν σταγόναν τοῦ ὑγροῦ ἐπὶ μιᾶς πλακὸς. Ἐκ τῶν διαστάσεων τῶν φυσαλλίδων ἢ τῶν σταγόνων ὑπολογίζεται ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις  $\gamma$ .

3) Μέθοδος τῆς ἀποσπάσεως. Ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ τίθεται ἕνα ἔλασμα, τὸ ὁποῖον κρέμαται ἀπὸ τὸ ἐν σκέλος ζυγοῦ, εἰς τὸ ἕτερον δὲ σκέλος τοποθετοῦνται σταθμά, ἕως ὅτου τὸ βάρος τῶν σταθμῶν τούτων ὑπερνικήσῃ τὴν δύναμιν, ἣτις συγκρατεῖ τὸ ἔλασμα ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας. Ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις  $\gamma$  ὑπολογίζεται ἐκ τοῦ τύπου

$$\gamma = A (P - P_0) + B \sqrt{(P - P_0) \rho} + C \rho,$$

ὅπου  $A$ ,  $B$  καὶ  $C$  εἶναι σταθεραὶ ἐξαρτώμεναι ἐκ τοῦ μήκους καὶ τῆς ἀκτίνος τοῦ ἐλάσματος,  $\rho$  ἡ πυκνότης τοῦ ὑγροῦ καὶ  $P$  καὶ  $P_0$  τὸ βάρος τοῦ ἐλάσματος πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἐμβάπτισιν εἰς τὸ ὑγρὸν. Τὴν μέθοδον ταύτην δὲν ἐχρησιμοποίησαμεν, διότι ἐφαρμοζομένη ὡς συγκριτικὴ, θὰ παρουσίαζε τεχνικὰς δυσκολίας.

4) Μέθοδος διὰ προσδιορισμὸν τοῦ βάρους σταγόνος. Ἡ πτῶσις μιᾶς σταγόνος λαμβάνει χώραν τότε, ὅταν ἡ δύναμις τῆς βαρύτητος ὑπερνικήσῃ τὴν τάσιν τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ. Ἐκ τοῦ τύπου  $\omega = K \cdot 2 \pi r \gamma$ , ὅπου  $\omega$  τὸ βάρος τῆς σταγόνος,  $r$  ἡ ἀκτίς τῆς οἰκῆς ἐξ ἧς ἐξέρχεται ἡ σταγὼν καὶ  $K$  μία σταθερά, ὑπολογίζομεν τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν  $\gamma$ . Ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις δύναται ἐπίσης νὰ ὑπολογισθῇ ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σταγόνων μιᾶς ὀρισμένης ποσότητος ὑγροῦ, τῇ βοηθείᾳ τοῦ σταλαγομέτρου τοῦ Traube. Ἡ μέθοδος αὕτη τοῦ σταλαγομέτρου εἶναι μεγίστης σημασίας ὡς συγκριτικὴ, δὲν τὴν ἐφηρμόσαμεν ὅμως εἰς εὐρύτεραν κλίμακα, διὰ τὸν λόγον ὅτι ἀπαιτεῖ μεγάλας ποσότητας οὐσίας, ἐνῶ αἱ ποσότητες τὰς ὁποίας ἡμεῖς διαθέτομεν εἶναι μικραὶ. Πλὴν τούτου, ἐπειδὴ ἐν τῇ προκειμένῃ περιπτώσει πρόκειται νὰ μετρηθοῦν αἱ ἐπιφανειακαὶ τάσεις διαλυμάτων, ἡ πτῶσις τῶν σταγόνων πρέπει νὰ εἶναι πολὺ βραδεία ἵνα ἐκαστοτε λαμβάνῃ ἡ ἐπιφάνεια τὴν πραγματικὴν αὐτῆς τιμὴν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον καθιστᾷ τὸ χρονικὸν διάστημα τῆς μετρήσεως πολὺ μακρὸν.

5) Μέθοδος της πίεσεως των φυσαλλίδων. Κατ' αὐτὴν βυθίζομεν ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ τριχοειδὲς διὰ τοῦ ὁποῦ διαβιβάζομεν ἀέρα. Οὗτος ἐξέρχεται ἐκ τοῦ τριχοειδοῦς ὑπὸ μορφὴν φυσαλλίδων καὶ μετράται ἡ μεγίστη πίεσις, ἣτις εἶναι δυνατὸν νὰ προκληθῇ κατὰ τὴν βραδείαν διέλευσιν τῶν φυσαλλίδων. Ὁ τύπος διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως  $\gamma$  εἶναι

$$\delta \text{ ἔξης: } \gamma = \frac{r}{2} (P_m - p_h g) \text{ ὅπου } P_m = p_1 h_1 g$$

( $p_1$  ἡ πυκνότης τοῦ ὑγροῦ τοῦ μανομέτρου,  $h_1$  ἡ διαφορὰ τῶν σκελῶν τοῦ μανομέτρου καὶ  $g$  ἡ γῆϊνη ἐπιτάχυνσις), ὁπότε ὁ τύπος γίνεται

$$\gamma = \frac{r}{2} g (p_1 h_1 - p h), \text{ ὅπου } p \text{ ἡ πυκνότης τοῦ}$$

μετρωμένου ὑγροῦ καὶ  $h$  τὸ τμήμα τοῦ τριχοειδοῦς, τὸ ὁποῖον βυθίζεται ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ. Ἡ μέθοδος αὕτη δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς συγκριτικὴ, ἐφηρμόσαμεν δὲ αὐτὴν κατὰ τὰς μετρήσεις μας.

β) Ἐκ τῶν δυναμικῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ ἐπιφανειακῆς τάσεως.

1) Μέθοδος τῆς παλλομένης ἀκτίνος. Κατὰ αὐτὴν ἀφίνομεν τὸ ὑγρὸν νὰ διέλθῃ διὰ σωλῆνος τοῦ ὁποῦ τὸ στόμιον δὲν εἶναι κυκλικόν. Τὸ ὑγρὸν δὲν διέρχεται ὑπὸ μορφὴν κυλινδρικήσ ἀκτίνος, ἀλλὰ παρουσιάζει περισφύξεις καὶ κοιλίας. Τὸ  $\gamma$  ὑπολογίζεται ὡς ἔξης:

$$\gamma = \frac{4 \pi^2 r^3}{v^3 - v} \cdot \frac{p v^2}{\lambda^2},$$

ὅπου  $r$  ἡ ἀκτίς τοῦ κύκλου ἰσοροπίας,  $p$  ἡ πυκνότης τοῦ ὑγροῦ,  $v$  ἡ ταχύτης ροῆς αὐτοῦ,  $\lambda$  τὸ μήκος κύματος καὶ  $v$  ἕνας ἀριθμὸς ἐξαρτώμενος ἐκ τοῦ σχήματος τῆς ὀπῆς, ὑπολογίζομεν τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν  $\gamma$ .

2) Μέθοδος τῆς παλλομένης σταγόνος. Αὕτη ὁμοιάζει πρὸς τὴν προηγουμένην, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι τὸ ὑγρὸν πίπτει ὑπὸ μορφὴν σταγόνων. Ἐκάστη σταγὼν ἐρχομένη εἰς τὸ χεῖλος τοῦ σωλῆνος ταλαντεύεται ἐπὶ τι χρονικὸν διάστημα μέχρις ὅτου ἀποσπασθεῖ καὶ πέσει. Ἡ ἐπι-

φανειακὴ τάσις  $\gamma$  εἶναι  $\gamma = \frac{3w}{8\theta^2}$ , ὅπου  $w$  ἡ

μάζα τῆς σταγόνος καὶ  $\theta$  ὁ χρόνος ταλαντεύσεως αὐτῆς.

3) Μέθοδος τῶν ἐπιφανειακῶν κυμάτων. Κατ' αὐτὴν παράγονται στάσιμα κύματα ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ, τῇ βοηθείᾳ ἑνὸς παλλομένου διαπασῶν, διὰ μικροσκοπίου δὲ γίνεται ἡ ἀνάγνωσις τοῦ παραγομένου μήκους κύματος. Ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις  $\gamma$  ὑπολογίζεται

$$\text{ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ τύπου } \gamma = \frac{1}{2\pi} \rho \eta^2 \lambda^3 - \frac{g \lambda^3 \rho}{4\pi^2},$$

ὅπου  $\rho$  ἡ πυκνότης τοῦ ὑγροῦ,  $\lambda$  τὸ μήκος κύματος καὶ  $\eta$  ὁ ἀριθμὸς τῶν παλμῶν τοῦ διαπασῶν.

Τὰς τρεῖς αὐτάς τελευταίας μεθόδους δὲν ἠδυνήθημεν νὰ χρησιμοποιήσωμεν, καθότι ἡ μέτρσις τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως διαλυμάτων διὰ δυναμικῶν μεθόδων ἄγει εἰς ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα.

Ἐπειδὴ κατὰ τὰς μετρήσεις μας πρόκειται νὰ συγκρίνωμεν τὰς ἐπιφανειακὰς τάσεις δύο διαλυμάτων, ἐχρησιμοποίησαμεν ὡς πλέον κατάλληλον τὴν διαφορικὴν μέθοδον τοῦ Warren<sup>1)</sup>, ἣτις βασίζεται ἐπὶ τῆς μεθόδου τῆς πίεσεως τῶν φυσαλλίδων καὶ παρουσιάζει τὸ πλεονέκτημα, ὅτι ἐπιτρέπει τὴν μέτρησιν δύο ὑγρῶν συγχρόνως καὶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας. Προκειμένου περὶ διαλυμάτων ἡ διέλευσις τῶν φυσαλλίδων πρέπει νὰ γίνεται πολὺ βραδεῖα, καθότι διὰ νὰ λάβῃ ἡ ἐπιφάνεια τὴν πραγματικὴν αὐτῆς τιμὴν, πρέπει νὰ παρέλθῃ ἕνα χρονικὸν διάστημα ἴσον πρὸς τὴν ταχύτητα διαχύσεως τῆς τριχοειδοῦς οὐσίας ἀπὸ τὸ ἐσωτερικὸν εἰς τὴν ἄρτι σχηματισθεῖσαν νέαν ἐπιφάνειαν ἀφοῦ αἱ τριχοειδῶς ἐνεργοὶ οὐσίαι συσσωρεύονται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας.

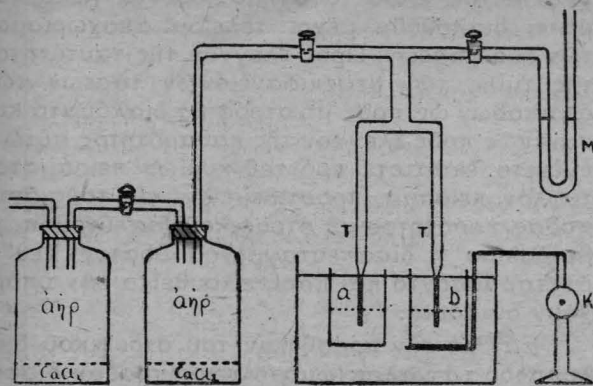
#### 4) Πειραματικὴ ἔρευνα.

A) Σύγκρισις ἐπιφανειακῶν τάσεων. Πρὸς ἐπαλήθευσιν τοῦ πρώτου φαινομένου, τὸ ὁποῖον ἀνεμένομεν, ἐμετρήσαμεν τὰς ἐπιφανειακὰς τάσεις δύο ἀντιπῶδων ἐντὸς στροφικοῦ διαλύτου διὰ τῆς συγκριτικῆς μεθόδου. Ἡ συσκευή ἀπετελεῖτο ἐκ δύο τριχοειδῶν, τὰ ὁποῖα ἐβυθίζοντο ἐντὸς δύο δοχείων, ὅπου εὐρίσκοντο τὰ πρὸς σύγκρισιν διαλύματα. Διὰ τῶν τριχοειδῶν διαχετεύομεν ἀέρα ὑπὸ πίεσιν. Τὸ ἐν τῶν δοχείων ἦτο στερεῶς τοποθετημένον, ἐνῶ τὸ ἕτερον καὶ συνεπῶς καὶ ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ὑγροῦ, ἠδύνατο νὰ κινῆται κατακορύφως δι' ἑνὸς μικροκοχλίου. Τὰ τριχοειδῆ συνεκοινωνοῦν μετὰ μανομέτρου, ἡ ὅλη δὲ συσκευή εὐρίσκετο ἐντὸς θερμοστάτου. (Εἰκ. 1). Διὰ μετακινήσεως τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἑνὸς δοχείου τῇ βοηθείᾳ τοῦ μικροκοχλίου, ἐρρυθμίζετο τὸ βάθος μέχρι τοῦ ὁποῦ ἐνεβαπτιζοντο τὰ τριχοειδῆ εἰς τὰ δύο ὑγρά, τοιούτοτρόπως, ὥστε κατὰ τὴν διοχέτευσιν τοῦ ἀέρος αἱ φυσαλλίδες νὰ διέρχωνται συγχρόνως καὶ ἐκ τῶν δύο τριχοειδῶν. Ἡ διαφορὰ τῶν ὑψῶν τῶν δύο τριχοειδῶν ἐμετράτο τῇ βοηθείᾳ ἑνὸς καθετομέτρου μετ' ἀκριβείας 0,05 mm καὶ ἐξ αὐτῆς καὶ τῆς πίεσεως ἐν τῷ μανομέτρῳ εὐρίσκοντο αἱ τιμαὶ τῶν ἐπιφανειακῶν τάσεων τῶν δύο διαλυμάτων. Πρὸς ἔλεγχον ἐξελέξαμεν τοὺς δύο ἀντίποδας τοῦ τρυγικοῦ αἰθυλεστέρος, οἵτινες διελύθησαν εἰς d—κιτρονελλόλην ὡς στροφικὸν διαλύτην.

Ἐντὸς τῶν δοχείων ἐτίθεντο οἱ ἀντίποδες, εἰς τὸ μὲν d—τρυγικὸς αἰθυλεστήρ, εἰς τὸ δὲ l—τρυγικὸς αἰθυλεστήρ καὶ εἰς ἑκάστην μέτρη-

1) E. L. Warren, Phil. Mag., (7), 4, 358—386 (1927) Nr. 21.

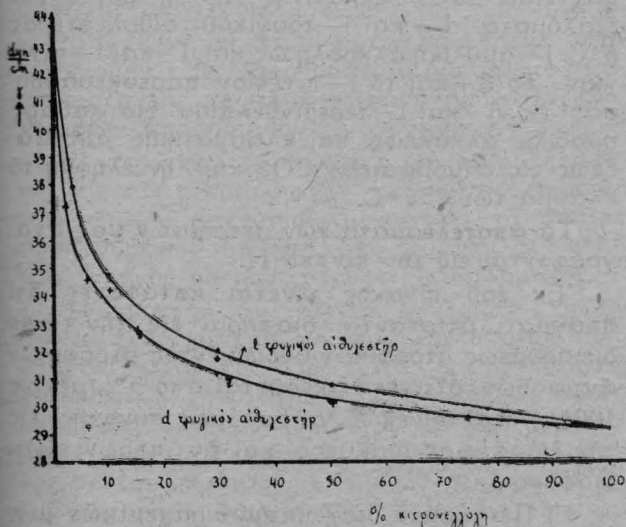
σιν προσετίθετο νέα ποσότης d—κιτρονελλόλης, ή αὐτή καί διὰ τὰ δύο δοχεῖα, μεθ' ὃ ἔμετράτο



Εἰκ. 1.

α καὶ β δοχεῖα μετὰ πρὸς μέτρησιν ὑγρά.  
T = Τριχοειδῆ  
M = Μανόμετρον  
K = Μικροκοχλίας

ή ἐπιφανειακή τάσις τῶν διαλυμάτων. Τὰ προσδιορισθέντα σημεῖα σχηματίζουν μίαν καμπύλην παριστώσαν τὰς ἐπιφανειακὰς τάσεις διαλυμάτων d—καὶ l—αἰθυλεστέρος εἰς κιτρονελλόλην συναρτήσει τῆς συγκεντρώσεως. (Εἰκ. 2).



Εἰκ. 2.

Ἐπιφανειακή τάσις d—καὶ l—τρυγικού αἰθυλεστέρος μετὰ προσθήκας d—κιτρονελλόλης.

Ἐκ τοῦ σχήματος φαίνεται ὅτι ἡ καμπύλη ἢ παριστώσα τὴν πορείαν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως συναρτήσει τῆς συγκεντρώσεως, δηλ.  $\frac{dy}{dc}$  τοῦ d—τρυγικού αἰθυλεστέρος + d—κιτρονελλόλη, ἔχει εἰς μίαν ὠρισμένην συγκέντρωσιν διάφορον κλίσιν τῆς καμπύλης τοῦ d—τρυγικού αἰθυλεστέρος + d—κιτρονελλόλη καὶ

ὅτι κατὰ συνέπειαν συμφώνως πρὸς τὸν τύπον τοῦ Gibbs, ἢ συσσωρεύσις τῆς οὐσίας εἰς τὴν ἐπιφάνειαν θὰ εἶναι μεγαλύτερα τῆς ἄλλης.

B) Σύγκρισις μεσεπιφανειακῶν τάσεων.

1) Διὰ τοῦ σταλαγομέτρου. Πρὸς ἐπαλήθευσιν τοῦ δευτέρου ἀναμενομένου φαινομένου, δηλαδή διαφορᾶς εἰς τὰς μεσεπιφανειακὰς τάσεις, ἐγένοντο μετρήσεις μεσεπιφανειακῶν τάσεων δύο ὑγρῶν μὴ ἀναμιγνυομένων. Αἱ μέθοδοι μετρήσεως τῆς μεσεπιφανειακῆς τάσεως εἶναι αἱ αὐταὶ τῆς ἐπιφανειακῆς, μετὰ τὴν διακριτικὴν διαφορὰν ὅτι ἡ ἐπιφάνεια συνορεύει οὐχὶ πρὸς ἀέρα, ἀλλὰ πρὸς τὴν δευτέραν ὑγρὰν φάσιν. Εἰς τὰ πειράματά μας μετεχειρίσθημεν κατ' ἀρχὰς τὴν μέθοδον τοῦ σταλαγομέτρου, προκειμένου μάλιστα νὰ γίνῃ σύγκρισις μεσεπιφανειακῆς τάσεως δύο ἀντιπόδων πρὸς ἑτέραν στροφικὴν φάσιν καὶ οὐχὶ ἡ ἐξεύρεσις τῶν ἀπολύτων τιμῶν αὐτῆς.

Ἐντὸς δοχείου φέροντος τὸ ἔν τῶν δύο ὑγρῶν, ἐβυθίζετο τριχοειδὲς ὑποδιηρημένον εἰς ἑκατοστὰ τοῦ κ.έ. Τὸ τριχοειδὲς ἐπληροῦτο δι' ἑνὸς τῶν ὑγρῶν, τὸ ὁποῖον ἐστάλαζεν ἐντὸς τοῦ ἑτέρου. Ἐσημειοῦτο ἐκάστοτε ἡ διαφορὰ τῆς στάθμης, ἣτις ἐπροκαλεῖτο ἐκ τῆς ἰσοταχοῦς πτώσεως ἴσου ἀριθμοῦ σταγόνων. Τὸ μέγεθος μιᾶς σταγόνης ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς τιμῆς τῆς μεσεπιφανειακῆς τάσεως τῶν δύο ὑγρῶν, καὶ δι' εἰς μεγαλύτεραν μεσεπιφανειακὴν τάσιν ἀντιστοιχεῖ καὶ μεγαλύτερον μέγεθος σταγόνων.

Διὰ τὰς μετρήσεις ταύτας μετεχειρίσθημεν d—καὶ l—πινένιον καὶ ὑδατικά διαλύματα d—καὶ l—λευκίνης 1% καὶ d—καὶ l—ιστιδίνης 10%. Παρατηρήθησαν διαφοραὶ μεταξύ d—καὶ l—λευκίνης καθὼς καὶ τῆς d—καὶ l—ιστιδίνης ὡς πρὸς τὸ d—ἢ τὸ l—πινένιον, τὰ δὲ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεών μας ἐμφαίνονται ἐκ τοῦ πίνακος I.

ΠΙΝΑΞ I.

Ἵδατικὸν διάλυμα	Στροφικὴ οὐσία	Μέσος ὅρος σταγόνος εἰς κ.έ.
d—λευκίνη	βενζόλιον	0,211
l—λευκίνη	βενζόλιον	0,214
l—λευκίνη	d—πινένιον	0,086
d—λευκίνη	d—πινένιον	0,095
d—ιστιδίνη	βενζόλιον	0,162
l—ιστιδίνη	βενζόλιον	0,163
d—ιστιδίνη	l—πινένιον	0,074
l—ιστιδίνη	l—πινένιον	0,067

Αἱ μετρήσεις τῶν διαλυμάτων ὡς πρὸς τὸ βενζόλιον ἐγένοντο ὡς τυφλὸν πείραμα πρὸς ἔλεγχον τῆς ἀκριβείας τῶν μετρήσεων.

Ἐκ τοῦ πίνακος ἐμφαίνεται ὅτι τὰ διαλύματα d—καὶ l—λευκίνης καὶ d—καὶ l—ιστιδίνης

νης, άτινα δεικνύουν την αύτην μεσεπιφανειακήν τάσιν προς τὸ μὴ στροφικὸν βενζόλιον, διαφέρουν ἢ μὲν λευκίνη κατὰ 10,47% ὡς πρὸς τὸ d—πινένιον, ἢ δὲ ἰστιδίνη κατὰ 10,45% ὡς πρὸς τὸ l—πινένιον. Ἀντιθέτως αἱ διαφοραὶ μεταξὺ d—καὶ l—λευκίνης ὡς πρὸς τὸ l—πινένιον καθὼς καὶ d—καὶ l—ἰστιδίνης ὡς πρὸς τὸ d—πινένιον ἦσαν μικραὶ, κείμεναι ἐντὸς τῶν ὀρίων τῶν λαθῶν. Αἱ ἀνευρεθεῖσαι διαφοραὶ συμπίπτουν μὲ τὰ ἀποτελέσματα, τὰ ὁποῖα ἐλάβαμεν ἐκ τῶν κατατότερω ἀναφερομένων πειραμάτων ἀναταράξεως.

2) Πειράματα ἀναταράξεως. Ἐπειδὴ εἰς τὰς μετρήσεις μας δὲν ἐνδιαφέρει ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τῆς μεσεπιφανειακῆς τάσεως τῶν δύο ὑγρῶν, ἀλλὰ αἱ διαφοραὶ τὰς ὁποίας παρουσιάζουν ταῦτα ὡς πρὸς στροφικὸν διάλυμα ἐφηρμόσαμεν τὴν κατωτέρω περιγραφομένην συγκριτικὴν μέθοδον, διὰ τῆς ὁποίας δυνάμεθα νὰ ἐξακριβώσωμεν ἐὰν ὑπάρχουν διαφοραὶ καὶ πόσον μεγάλα εἶναι αὗται, καὶ ἡ ὁποία ἔχει τὸ πρότερον μὲν μεγάλην εὐπαθείας καὶ ταχυτάτης διεξαγωγῆς.

Ἐπὶ ἀναταράξωμεν δύο ὑγρά μὴ ἀναμιγνύμενα, σχηματίζεται δι' ἀμοιβαίας διεισδύσεως τῶν δύο φάσεων, ἐν πρόσκαιρον γαλακτώμα, τὸ ὁποῖον εἶναι τόσον σταθερότερον ὅσον μικρότερα εἶναι ἡ μεσεπιφανειακὴ τάσις τῶν δύο ὑγρῶν, τῶν ὑπολοίπων παραγόντων, οἵτινες ἐπηρεάζουν τὴν μεσεπιφανειακὴν τάσιν τηρουμένων σταθερῶν. Συνεπῶς διὰ συγκρίσεως τῆς σταθερότητος δύο γαλακτωμάτων δυνάμεθα νὰ ἐξακριβώσωμεν τὴν διαβάθμισιν τῶν μεσεπιφανειακῶν τάσεων τῶν ὑγρῶν, ἅτινα ἀπαρτίζουσιν αὐτά. Ἴνα λοιπὸν ἀποφανθῶμεν ἐὰν ἡ μεσεπιφανειακὴ τάσις π. χ. d—ἰστιδίνης, d—πινένιον διαφέρει τῆς μεσεπιφανειακῆς τάσεως l—ἰστιδίνης, d—πινένιον, ἀρκεῖ νὰ συγκρίνωμεν τὰς ταχύτητας ἀποχωρισμοῦ τῶν φάσεων τῶν δύο τούτων συστημάτων.

Πρὸς τοῦτο κατεσκεύασαμεν δοχεῖα τῆς αὐτῆς διαμέτρου, ἐνὸς περίπου ἑκατοστοῦ, σχήματος δοκιμαστικοῦ σωληνός, ἐντὸς τῶν ὁποίων ἐτίθεντο ἀνά 2 κ. ἐ. τῶν στροφικῶν ἀντιπόδων, εἰς τὸ μὲν ἢ d—μορφή εἰς τὸ ἕτερον δὲ ἢ l—μορφή. Εἰς ταῦτα προσετίθεντο ἀνά 2 κ. ἐ. τοῦ στροφικοῦ διαλύτου καὶ συνετήκοντο τὰ ἄνω ἄκρα τῶν δοχείων πρὸς ἀποφυγὴν εἰσχωρήσεως οἰαοδήποτε ἀκαθαρσίας κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν πειραμάτων. Κατόπιν ἀμφότερα ὑπεβάλλοντο εἰς ἰσχυρὰν ἀνατάραξιν ἐπὶ ἐν λεπτὸν τῆς ὥρας. Ἡ ἀνατάραξις ἐγένετο μηχανικῶς διὰ τάρακτρον, ἵνα ἔχωμεν ὁμοιόμορφον ἀνάδευσιν ἀμφοτέρων τῶν διαλυμάτων. Τὰ δοχεῖα ἐτοποθετοῦντο συμμετρικῶς ὡς πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ τάρακτρον, ἠλλάσετό δὲ ἐκάστοτε ἡ θέσις αὐτῶν, οὕτως ὥστε τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀναταράξεως νὰ εἶναι ἀνεξάρτητα τῆς θέσεως τῶν.

Μετὰ τὴν κατάπαυσιν τῆς ἀναταράξεως ἐμετράτο διὰ χρονομέτρου ὁ χρόνος ὅστις παρήρηχτο μέχρις ὅτου τὰ σχηματισθέντα γαλακτώματα διαλυθοῦν μέχρι τελείου ἀποχωρισμοῦ τῶν δύο φάσεων. Πρὸς ἔλεγχον τῆς ταυτότητος τῆς τιμῆς τῶν μεσεπιφανειακῶν τάσεων τῶν ἀντιπόδων ὡς πρὸς μὴ στροφικὰ διαλύματα καὶ συνεπῶς πρὸς ἔλεγχον τῆς καθαρότητος αὐτῶν, ἐγένετο ἐκάστοτε πρὸ τοῦ κυρίως πειράματος τυφλὸν πείραμα, προστιθεμένης εἰς τοὺς ἀντιπὸδας ποσότητος μὴ στροφικοῦ διαλύτου π. χ. βενζολίου ἢ δισαπεσταγμένου ὕδατος μεθ' ὃ ἀναταράσσοντο καὶ παρηκολουθεῖτο ἐὰν ὑπάρχουν διαφοραὶ.

Ἐὰν μὲ τὴν προσθήκην τοῦ στροφικοῦ διαλύματος τὰ γαλακτώματα παρουσίαζαν διαφορὰς, τότε αὗται ἀσφαλῶς ὠφείλοντο εἰς διαφορὰς μεσεπιφανειακῆς τάσεως. Ἐκαστὸν πείραμα ἐπανελαμβάνετο περισσοτέρας φορὰς διὰ νὰ εἴμεθα βέβαιοι περὶ τοῦ ἀναπαραγωγῆσίου τοῦ ἀποτελέσματος.

Αἱ στροφικαὶ οὐσίαι τὰς ὁποίας μετεχειρίσθημεν ἦσαν αἱ ἀκόλουθοι: ὕδατικὰ διαλύματα d—καὶ l—λευκίνης 1%, d—καὶ l—ἰστιδίνης 10% (χλωρίδιον), d—καὶ l—ἀδρεναλίνης 0,3% (χλωρίδιον), σταφυλοσακχάρου 20%, καλαμοσακχάρου 40%, σορβόζης 30%, ταννίνης 30%, μαννίτου 10%, ζελατίνης 0,5%, βενζολικὰ διαλύματα d—καὶ l—τρυγικοῦ αἰθυλεστερός 6%, l—ἀμυλικὴ ἀλκοόλη ὡς καὶ d—καὶ l—πινένιον. Τὸ d—καὶ τὸ l—πινένιον παρεσκευάσθησαν ἐκ d—καὶ l—τερεβινθελαιοῦ διὰ καθαρῆσμου δι' ἀλκάλειος καὶ κλασματικῆς ἀποστάξεως εἰς ἀτμόσφαιραν CO<sub>2</sub>, καθ' ἣν ἐλήφθη τὸ κλάσμα τῶν 156° C.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεών μας ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα II.

Ἐκ τοῦ πίνακος γίνεται καταφανὲς ὅτι πράγματι ὑφίστανται διαφοραὶ εἰς τὴν τάσιν διεισδύσεως στροφικῶν ὑγρῶν ἐντὸς στροφικῶν ἀντιπόδων, αἵτινες ἐξικνούνται ἀπὸ 5% μέχρις 100%. Καὶ συνεπῶς αἱ δυνάμεις συνοχῆς εἰς τὴν ἐπιφάνειαν διαλύτου καὶ ἀντιπόδων εἶναι διάφοροι.

F) Πειράματα διαχωρισμοῦ ρακεμικῶν μιγμάτων δι' ἐπιφανειακῆς δράσεως στροφικῶν ὑγρῶν. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω πειραμάτων καταλήγομεν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι αἱ ἀναπτυχθεῖσαι δύο πρῶται ὑποθέσεις ἐπαληθεύονται.

Κατόπιν τούτου ἐπεχειρήσαμεν διαχωρισμὸν ἐνὸς ρακεμικοῦ μίγματος διὰ τῆς δράσεως μιᾶς στροφικῆς ἐπιφανείας, καὶ τοῦτο διότι ὅταν δι' ἐνὸς στροφικοῦ διαλύματος διαβιβάσωμεν ἀτμοὺς μιᾶς ρακεμικῆς οὐσίας, ἐπειδὴ κατὰ τὰ ἀνωτέρω ἐκτεθέντα ἡ ἐπιφάνεια τοῦ διαλύματος τούτου δεικνύει μίαν διαφορὰν εἰς τὴν ταχύτητα διαχύσεως τῶν δύο ἀντιπόδων, ἐξ ὧν

Αριθ. ἀριθ.  
1 d—  
2 d—  
3 d—  
4 d—  
5 d—  
6 d—  
7 d—  
8 d—  
9 d—  
10 d—  
11 d—  
12 d—  
13 d—  
14 d—  
15 d—  
16 d—  
17 d—  
18 d—  
19 d—  
20 d—  
21 d—  
22 d—  
συνισ  
χωρι  
κρατι  
σότερ  
Ἐ  
τὴν δ  
ρουσ  
ποιή  
Ἡ  
πεῖ  
τῶν  
προη  
δων  
Ἡ  
ὑφου  
ροῦν  
διαλ  
σετο  
ρουσ  
νος  
λευ  
δων  
δέσ  
δοχι  
σιασ  
νομ  
τρί  
στή  
σχη  
ρος  
διε  
ἀτμ  
τὸν



ΠΙΝΑΞ ΙΙ

Αριθ. από.	Σύγκρισις ταχύτητος διαυγάσεως γαλακτωμάτων εκ στροφικῶν ἀντιπόδων ἐντὸς στροφικῶν ὑγρῶν	Διαφοραὶ
1	d-λευκίνη βενζόλιον = 1-λευκίνη βενζόλιον	δὲν ὑφίστανται
2	d-λευκίνη/1-ἀμυλικὴν ἀλκοόλην < 1-λευκίνη/1-ἀμυλικὴν ἀλκοόλην	ἐλάχισται
3	d-λευκίνη/d-πινένιον < 1-λευκίνη/d-πινένιον	μεγάλαι
4	d-λευκίνη/1-πινένιον < 1-λευκίνη/1-πινένιον	μικραὶ
5	d-λευκίνη+σταφυλοσάκχαρον/βενζόλιον > 1-λευκίνη+σταφυλοσάκχαρον-βενζόλιον	μικραὶ
6	d-ϊστιδίνη/βενζόλιον = 1-ϊστιδίνη-βενζόλιον	δὲν ὑφίστανται
7	d-ϊστιδίνη/d-τρογικὸν αἰθυλεστέρα > 1-ϊστιδίνη/d-τρογικὸν αἰθυλεστέρα	μικραὶ
8	d-ϊστιδίνη/1-τρογικὸν αἰθυλεστέρα > 1-ϊστιδίνη/1-τρογικὸν αἰθυλεστέρα	μικραὶ
9	d-ϊστιδίνη/d-πινένιον > 1-ϊστιδίνη/d-πινένιον	μεγάλαι
10	d-ϊστιδίνη/1-πινένιον > 1-ϊστιδίνη/1-πινένιον	μεγάλαι
11	d-ϊστιδίνη/1-ἀμυλικὴν ἀλκοόλην > 1-ϊστιδίνη/1-ἀμυλικὴν ἀλκοόλην	μικραὶ
12	d-τρογικὸς αἰθυλεστήρ καλαμοσάκχαρον = 1-τρογικὸς αἰθυλεστήρ-καλαμοσάκχαρον	δὲν ὑφίστανται
13	d-τρογικὸς αἰθυλεστήρ/d-τρογικὸν ὄξυ > 1-τρογικὸς αἰθυλεστήρ/d-τρογικὸν ὄξυ	δὲν ὑφίστανται
14	d-τρογικὸς αἰθυλεστήρ/1-σορβόζη > 1-τρογικὸς αἰθυλεστήρ/1-σορβόζη	ἐλάχισται
15	d-ἀδρεναλίνη/βενζόλιον = 1-ἀδρεναλίνη-βενζόλιον	δὲν ὑφίστανται
16	d-ἀδρεναλίνη+σταφυλοσάκχαρον-βενζόλιον < 1-ἀδρεναλίνη+σταφυλοσάκχαρον-βενζόλιον	μικραὶ
17	d-ἀδρεναλίνη+ταννίνη-βενζόλιον > 1-ἀδρεναλίνη+ταννίνη-βενζόλιον	μεγάλαι
18	d-ἀδρεναλίνη+μαννίτης-βενζόλιον > 1-ἀδρεναλίνη+μαννίτης-βενζόλιον	μικραὶ
19	d-ἀδρεναλίνη+ζελατίνη-βενζόλιον > 1-ἀδρεναλίνη+ζελατίνη-βενζόλιον	πολὺ μεγάλαι
20	d-ἀδρεναλίνη/1-πινένιον > 1-ἀδρεναλίνη/1-πινένιον	μεγάλαι
21	d-πινένιον-ὔδωρ = 1-πινένιον-ὔδωρ	δὲν ὑφίστανται
22	d-πινένιον-ζελατίνη < 1-πινένιον-ζελατίνη	μεγάλαι

συνίσταται ἡ ρακεμικὴ οὐσία, αὕτη ἔπρεπε νὰ χωρισθῆ, καθόσον ὁ εἰς τῶν ἀντιπόδων θὰ συγκρατηθῆ ὑπὸ τοῦ στροφικοῦ διαλύματος περισσότερο τοῦ ἄλλου.

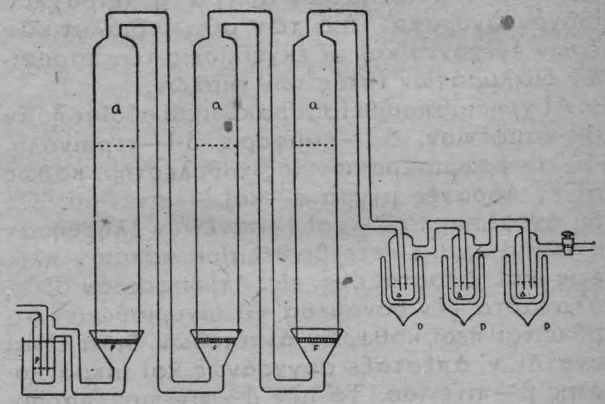
Ἐπομένως οἱ ἀτμοὶ οὗτοι θὰ ἔπρεπε μετὰ τὴν διόδον τῶν διὰ στροφικοῦ διαλύματος παρουσιάζοντος μεγάλην ἐπιφάνειαν, νὰ ἐνεργοποιηθῶσι παρουσιάζοντες στροφήν.

Ἡ κατωτέρω πειραματικὴ διάταξις ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν περισυλλογὴν καὶ πολωσιμέτρῃσιν τῶν ἀτμῶν ρακεμικοῦ μίγματος, τὸ ὅποιον προηγουμένως διήλθεν ὑπὸ μορφὴν φυσαλλίδων δι' ἐνὸς ὀπτικῶς στροφικοῦ διαλύματος.

Ἡ συσκευὴ ἀπετελεῖτο ἐκ τριῶν στηλῶν ὕψους ἐνὸς μέτρου περίπου, αἱ ὁποῖαι πληροῦνται κατὰ τὰ δύο τρίτα διὰ στροφικοῦ διαλύματος. Τὸ κάτω ἄκρον τῶν στηλῶν φράσσεται ὑπὸ ὑαλίνων ἡθμῶν μὲ λεπτοτάτους πόρους, ἐνῶ τὸ ἄνω ἄκρον συνδέεται διὰ σωλῆνος μὲ τὸν ἡθμὸν τῆς ἐπομένης στήλης. Ἡ τελευταία στήλη συνδέεται μὲ σειρὰν πλυντρίδων, αἵτινες περιέχουν διαλυτικὸν μέσον πρὸς δέσμευσιν τῶν ἀτμῶν καὶ εὐρίσκονται ἐντὸς δοχείων Dewar εἰς ψυκτικὸν μίγμα θερμοκρασίας -20° C. Ἐντὸς τῆς πλυντρίδος P θερμονομένης, εὐρίσκεται ἡ ρακεμικὴ οὐσία. Ἡ πλυντρίς αὕτη συνδέεται μὲ τὸν ἡθμὸν τῆς πρώτης στήλης. (Εἰκὼν 3).

Ἡ διοχέτευσις τῶν ἀτμῶν ἐγένετο εἴτε διὰ σχηματισμοῦ κενοῦ, εἴτε διὰ διαβιβάσεως ἀέρος ὑπὸ πίεσιν ἢ CO<sub>2</sub>. Τὸ ρεῦμα τοῦ ἀέρος διερχόμενον ἐκ τῆς πλυντρίδος P παρέστυρεν ἀτμοὺς τῆς ρακεμικῆς οὐσίας, ἐρχόμενον δὲ εἰς τὸν ἡθμὸν τῆς πρώτης στήλης διενέμετο εἰς

λεπτοτάτας φυσαλλίδας, αἵτινες διήρχοντο δι' ὅλης τῆς ὑγρᾶς στήλης. Ἐκάστη φυσαλλίς παρουσιάζει ἐπιφάνειαν ὡς πρὸς τὸ ὑγρὸν ἐπὶ τῆς

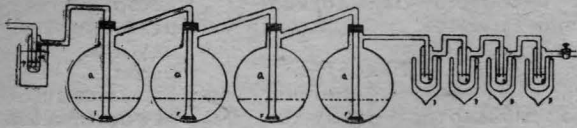


Εἰκὼν 3.

- α=στήλαι με στροφικὸν διάλυμα
- P=ρακεμικὴ οὐσία
- F=ὑαλῖνοι ἡθμοὶ
- Δ=διαλυτικὸν μέσον
- D=δοχεῖα Dewar

ὁποίας ἐξασκοῦνται αἱ δυνάμεις μεταξὺ στροφικοῦ διαλύματος καὶ ρακεμικῆς οὐσίας. Ἐκ τῆς πρώτης στήλης τὸ ρεῦμα ἤρχετο εἰς τὴν δευτέραν καὶ κατόπιν εἰς τὴν τρίτην, διανεμημένον λόγῳ τῶν ἡθμῶν ὑπὸ μορφὴν λεπτοτάτων φυσαλλίδων. Ἐκ τῆς τρίτης στήλης οἱ ἀτμοὶ ἤρχοντο εἰς τὰς πλυντρίδας, ὅπου ἀφ' ἐνὸς συνεκρατοῦντο ὑπὸ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ ἀφ' ἑτέρου ὑγροποιῶντο λόγῳ τῆς ἐκεῖ ὑπαρχούσης ταπεινῆς θερμοκρασίας. Μετὰ τὴν

διοχέτευσιν έλαμβάνετο τὸ ὑγρὸν μιγᾶς ἐκάστης πλυντρίδος, συνεπυκνοῦτο καὶ ἐπολωσιμετρεῖτο. Ἐπίσης ἐλαμβάνετο τὸ στροφικὸν διάλυμα τῶν στηλῶν α ἐξεχειλίζετο διὰ διαλυτικοῦ μέσου καὶ τὸ ἐκχειλισμὰ ἐπολωσιμετρεῖτο, πρὸς πιστοποίησιν τῆς τυχόν παρουσίας τοῦ ἐτέρου ἀντίποδος. Εἰς περιπτώσεις ὅπου αἱ μετρήσεις ἐγένοντο εἰς ἀφρίζοντα ὑγρά, ὅπως π. χ. εἰς διαλύματα ζελατίνης ἢ ταννίνης, αἱ στηλῆαι ἀντικαθίσταντο διὰ φιαλῶν, ἐντὸς τῶν ὁποίων ἐβυθίζοντο οἱ ἤθμοι. (Εἰκὼν 4). Ἡ διο-



Εἰκὼν 4.

α=φιάλαι με στροφικὸν διάλυμα  
P=ρακεμικὴ οὐσία  
F=ὑάλινοι ἤθμοι  
Δ=διαλυτικὸν μέσον  
D=δοχεῖα Dewar

χέτευσις τοῦ ἀέρος ἢ τοῦ CO<sub>2</sub> ἐγένετο περὶ τὰς δύο ἕως τρεῖς ὥρας, ἀναλόγως τῆς πτητικότητος τοῦ χρησιμοποιουμένου ρακεμικοῦ μίγματος. Ἡ πλυντρίς P θερμαίνεται ἐντὸς ὑδρολύτρου εἰς τοὺς 50° περίπου, ὡς διαλυτικὸν δὲ μέσον ἐντὸς τῶν πλυντρίδων μετεχειρίσθημεν τολουόλιον, πετρελαϊκὸν αἰθέρα ἢ τετραχλωριοϋχον ἄνθρακα. Διὰ τῶν αὐτῶν διαλυτικῶν μέσων ἐγένοντο καὶ αἱ ἐκχειλίσεις τῶν στροφικῶν διαλυμάτων ἐντὸς τῶν φιαλῶν.

Αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι ρακεμικαὶ οὐσίαι ἦσαν d-1—καμφένιον, d-1—καμφορά, d-1—τερπινόλη, d-1—α—βρωμιόπροπιονικὸς αἰθυλεσθέρ, καθὼς καὶ ἓν ἀδρανὲς μίγμα d—καὶ l—πινενίου. Ὡς ἤδη ἀνεφέρθη τὰ d—καὶ l—πινένιον ἐλήφθησαν ἐκ τῶν d—καὶ l—τερεβινθελαίου κατόπιν πλύσεως καὶ ἀποστάξεως εἰς ἀτμόσφαιραν CO<sub>2</sub>, μολαταῦτα δὲν δυνάμεθα νὰ ἰσχυρισθῶμεν ὅτι πρόκειται περὶ καθαρῶν ἀντιπόδων, διότι εἶναι δυνατὸν ν' ἀπέσταξε συγχρόνως καὶ μικρὰ ποσότης β—πινενίου. Τὸ μὲν d—πινένιον παρουσιάζει μίαν στροφὴν +38,00°, τὸ δὲ l—33,81°, ἵνα ἐλέγξωμεν, ἐὰν κατὰ τὴν ἀπόσταξιν λαμβάνει χώραν διάσπασιν τοῦ μίγματος, ἐγένετο ἀπόσταξις αὐτοῦ καὶ πολωσιμέτρησης τοῦ ἀποστάγματος, τὸ ὁποῖον εὐρέθη ἄνευ στροφικότητος. Τυφλὸν πείραμα διαχωρισμοῦ μετὰ τὸ μίγμα τοῦτο καὶ ὡς ὑπόστρωμα καθαρὸν ὕδωρ δὲν παρουσίασε στροφικότητα. Πλὴν τούτων ἐγένετο καὶ πείραμα ἀναταράξεως μετὰ d—καὶ l—πινένιον πρὸς ὕδωρ, κατὰ τὸ ὁποῖον δὲν παρουσιάζονται διαφοραὶ εἰς τὰς τιμὰς τῶν μεσεπιφανειακῶν τάσεων. (Πίναξ II, ἀριθ. 21).

Ὡς στροφικὰ διαλύματα μετεχειρίσθημεν τὰ ὕδατικά διαλύματα σταφυλοσακχάρου 20%, l—λευκίνης 1%, ζελατίνης 0,5% καὶ ταννίνης 30%.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν πειραμάτων διαχωρισμοῦ ἐμφαίνονται ἐκ τοῦ πίνακος III.

ΠΙΝΑΞ III

Ρακεμικὴ οὐσία	Στροφικὸν ὑπόστρωμα	Στροφὴ ὑγροῦ πλυντρίδων	Στροφὴ ὑγροῦ φιαλῶν
d-1—α—βρωμιόπροπιονικὸς αἰθυλεσθέρ	ζελατίνη	-0,02°	+0,07°
d-1—καμφένιον	ζελατίνη	+0,04°	-0,05°
d-1—καμφένιον	ταννίνη	0,00°	0,00°
d-1—καμφορά	ζελατίνη	-0,03°	+0,02°
d-1—καμφένιον	σταφυλοσακχάρου	-0,03°	—
d-1—καμφένιον	l—λευκίνη ἴσον	0,00°	0,00°
d-1—τερπινόλη	ζελατίνη	-0,06°	+0,11°
d-1—πινένιον	ζελατίνη	-0,18°	+0,20°

Διὰ συμπυκνώσεως περισσοτέρων διαλυμάτων ἐκ τῶν πειραμάτων τοῦ πινενίου, κατελήξαμεν εἰς ὑγρὸν ἔχον στροφὴν, ὅσον ἀφορᾷ μὲν τὴν στροφὴν τοῦ ὑγροῦ τῶν πλυντρίδων ἴσην πρὸς -2,00°, ὅσον ἀφορᾷ δὲ τὴν στροφὴν τοῦ ὑγροῦ τῶν φιαλῶν ἴσην πρὸς +1,50°.

Αἱ παρατηρηθεῖσαι στροφαὶ εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις πλὴν τοῦ πινενίου εἶναι μικραὶ, ἀλλὰ ἀναπαραγωγῆσιμοι, ὡς διεπιστώσαμεν ἐξ ἐπανειλημμένων μετρήσεων, καὶ εἶναι μεγαλύτερα τῶν ὀρίων τῶν λαθῶν. Ἡ ἀκρίβεια ἀναγνώσεως εἰς τὸ πολωσίμετρον εἶναι 0,01° ἢ δὲ στροφικότης τῶν οὐσιῶν, τὰς ὁποίας μετεχειρίσθημεν κυμαίνεται περὶ τὰς 35 00°. Ἄρα μία καθυστέρησις τῆς ἐξατμίσεως τοῦ ἐνὸς τῶν δύο ἀντιπόδων, ἔστω καὶ κατὰ ἓνα τοῖς χιλίοις εἶναι ἐξακριβώσιμος.

Τὸ ὅτι αἱ παρατηρηθεῖσαι διαφοραὶ εἶναι ἀποτέλεσμα διαχωρισμοῦ λαμβάνοντος χώραν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στροφικοῦ διαλύματος, πιστοποιεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι εἰς πείραμα γενόμενον μετὰ τὴν αὐτὴν ρακεμικὴν οὐσίαν καὶ τὸ αὐτὸ στροφικὸν διάλυμα, ὅπου προηγουμένως παρετηρήθησαν διαφοραὶ, αὗται ἐξηφανίσθησαν τελείως, μόλις προσετέθη εἰς τὸ διάλυμα ποσότης 0,1% ἐλαϊκοῦ νατρίου. Τοῦτο ὡς περισσότερον τριχοειδῶς ἐνεργὸν τῆς χρησιμοποιουμένης ρακεμικῆς οὐσίας καταλαμβάνει τὴν ἐπιφάνειαν, ὅπου λαμβάνει χώραν ὁ διαχωρισμὸς αὐτῆς καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ ρακεμικὴ οὐσία συναντῶσα μὴ στροφικὴν ἐπιφάνειαν, παραμένει ἀναλλοίωτος.

##### 5) Συσχέτισις μετὰ φαινόμενα βιολογικά.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι πολλοὶ ἀντίποδες ἐπιδροῦν διαφοροτρόπως ἐπὶ τοῦ ὀργανισμοῦ τῶν ἐμβίων ὄντων, ὅπως π. χ. ἡ ἀριστερόστροφος ἀδρεναλίνη ἔχει 12—16 φορές μεγαλύτεραν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ ὀργανισμοῦ ἀπὸ τὴν δεξιόστροφον τοιαύτην, ἡ ἀριστερόστροφος καμφορά

είναι σχεδόν άγευστος ένώ ή γευσις τής δεξιοστροφου ταύτης είναι ισχυρά.

Είναι πιθανόν, κατόπιν τών άνωτέρω πειραμάτων, ή διάφορος βιολογική δράσις τών αντιπόδων να όφείλεται εις διάφορον μεσεπιφανειακήν τάσιν τών τριχοειδώς ένεργών στροφικών τούτων ούσιών, επί τών στροφικών τειχωμάτων τών κυττάρων. Αί μεγάλοι ίδίως διαφοραί, αίτινες παρατηρήθησαν κατά τά πειράματα άναταράξεως d— και l— άδρεναλίνης με ζελατίνη (πίναξ II άριθ. 19) ήτις συγγενεύει με τά λευκώματα έξ ών άποτελοϋνται τά κύτταρα, συνηγοροϋν ύπερ τής άπόψεως, ότι τά πειράματά μας άποτελοϋν έν φυσικοχημικόν ύπόδειγμα τής διαφόρου βιολογικής δράσεως τών αντιπόδων μιās ούσιας εις τόν όργανισμόν.

### Π ε ρ ί λ η ψ ι ς

Έκ τής προκειμένης έργασίας άποδεικνύεται, ότι αί μεταξύ τών μορίων μιās στροφικής ούσιας και δύο στροφικών αντιπόδων άναπτυσσόμεναι δυνάμεις συνοχής δέν έχουν τήν αύτην τιμήν. Συνέπεια τούτου είναι να παρουσιάζονται διάφοροι έπιφανειακοί καθώς και μεσεπιφανειακοί τάσεις μεταξύ τών υγρών τούτων, τās όποιās διεπιστώσαμεν άφ' ένός μόν δι' άπ' εύθείας μετρήσεως τών έπιφανειακών και μεσεπιφανειακών τάσεων, άφ' έτέρου δέ διά συγκρίσεως τών γαλακτωμάτων, τά όποια έσχημάτιζον οι δύο αντίποδες με μιαν μη άναμιγνυομένην με τούτους στροφικήν ούσιαν. Συνέπεια τών άνωτέρω έπίσης είναι ή παρατήρησις μιās διασπάσεως ένός ρακεμικού μίγματος διά δράσεως τής έπιφανείας στροφικών υγρών.

Έκφράζεται ή σκέψις ότι αί διαφορετικοί έπίδρασεις αί παρατηρούμεναι εις τόν όργανισμόν μεταξύ τών στροφικών αντιπόδων μιās ούσιας, όπως π. χ. ή διάφορος έπίδρασις τών αντιπόδων τής άδρεναλίνης, ή διάφορος γευσις και όσμη άλλων, όφείλονται εις τās έν τή έργασία ταύτη διαπιστωθείσας διαφοράς τών έπιφανειακών και μεσεπιφανειακών τάσεων τών αντιπόδων ως πρός στροφικάς έπιφανείας.

Και άπό τής θέσεως ταύτης εύχαριστώ θερμώς τόν καθηγητήν κ. Λ. Ζέρβαν καθώς και τó προσωπικόν τοϋ Έργαστηρίου του διά τήν

πρόθυμον παροχήν διαφόρων ούσιών και όργάνων, καθώς και τόν κ. Κ. Δαμβέρην διά τήν παροχήν τοϋ l—τερεβινθελαίου.

### ZUSAMMENFASSUNG

#### Ueber das Verhalten von Antipoden an optisch aktiven Grenzflächen.

Von: P. Nikolaidis

Durch die mitgeteilten Versuche wird gezeigt, dass optisch aktive Antipoden von kapillar aktiven Substanzen, sich in verschiedenem Grade an optisch aktiven Flüssigkeitsoberflächen ansammeln und dadurch verschiedene Grenzflächenspannungen und verschiedene Emulgierungstendenzen der beiden Phasen bedingen. Aus dieser Tatsache folgt dann eine ungleiche Abtrennungsgeschwindigkeit der beiden Antipoden von der optisch aktiven Flüssigkeitsoberfläche, welche zu einer Spaltung von kapillaraktiven Razematen ausgenutzt wird.

Die bekannten pharmakologischen Unterschiede im Verhalten von Antipoden auf den Organismus, wie die stärkere Wirkung des l-Adrenalins im Vergleich zu der d-Form, der verschiedene Geruch und Geschmack mancher Antipoden, werden in Beziehung gesetzt zu den beschriebenen Emulgierungsversuchen und sind gewiss zum Teil durch die Unterschiede der Grenzflächenspannung und somit der Resorptionsgeschwindigkeit gegenüber der aus optisch aktiven Material aufgebauten Zellwand bedingt.

### ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) E. Abderhalden: Biochemisches Handlexikon.
- 2) G. Bakker in Handbuch für Experimentalphysik: Kapillarität und Oberflächenspannung.
- 3) H. Freundlich: Kapillarchemie.
- 4) Γ. Καραγκούνης: Φυσικοχημεία.
- 5) W. Schlenk: Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie.

# ΠΕΡΙ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΑΛΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΔΙΑ ΦΩΣΦΟΡΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΥΠΟΦΩΣΦΟΡΩΔΟΥΣ ΟΞΕΟΣ

ΛΕΑΝΔΡΟΥ ΝΙΚΟΛΑΪΔΟΥ

(Περίληψις τῆς ἐργασίας ταύτης ἀνεκοινώθη εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν ὑπὸ τοῦ ἀκαδημαϊκοῦ κ. Κ. Βέη κατὰ τὴν συνεδρίασιν τῆς 10 Φεβρουαρίου 1943)

## I. Ἱστορικόν.

Κατὰ τὴν μελέτην φωσφορώδων κρατερωμάτων, ἤχθημεν εἰς τὴν ἀνάγκην τῆς ἐρεύνης τῶν συνθηκῶν, ὑφ' ἧς χωροῦσιν αἱ ὀξειδώσεις τῶν κατωτέρων ὀξέων τοῦ φωσφόρου ὑπὸ ἀλάτων χαλκοῦ. Τὸ ζήτημα τοῦτο ἐμελετήθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Rammelsberg (1872), ὅστις κατέληξεν εἰς τὰ ἑξῆς :

1ον. Φωσφορώδη ἅλατα δὲν ἀνάγουν ἅλατα χαλκοῦ εἰς οὐδέτερον ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον.

2ον. Φωσφορώδες ὀξὺ ἐν περισσεῖα, ἀνάγει τὸν χαλκὸν ἀπὸ  $\text{Cu}^{++}$  εἰς  $\text{Cu}^+$ , παρατηρουμένου ἀποχρωματισμοῦ τοῦ διαλύματος.

3ον. Θειϊκὸς χαλκὸς ἐν περισσεῖα, ἀνάγεται ὑπὸ τοῦ φωσφορώδους ὀξέος εἰς μεταλλικὸν χαλκόν, μετ' ἐκλύσεως ὑδρογόνου. Ἄπασα ἡ ποσότης τοῦ φωσφορώδους, ὀξειδοῦται εἰς φωσφορικόν.

4ον. Θειϊκὸς χαλκὸς ἐν περισσεῖα, ἀνάγεται ὑπὸ ὑποφωσφορώδους ὀξέος ἢ τῶν ἀλάτων τούτου, μετ' σχηματισμὸν μεταλλικοῦ χαλκοῦ καὶ ἔκλυσιν ὑδρογόνου. Ἄπασα ἡ ποσότης τοῦ ὑποφωσφορώδους, ὀξειδοῦται εἰς φωσφορικόν.

Ἀργότερον οἱ Mantow καὶ Muthmann (1896) ἐπεκύρωσαν προγενεστέραν παρατήρησιν τοῦ Gibbs (1868), καθ' ἣν περισσεῖα ὑποφωσφορώδους ὀξέος ἢ ἀλάτων τούτου, ἀνάγει ποσοτικῶς τὰ ἅλατα χαλκοῦ. Μέρος τοῦ χαλκοῦ καταβυθίζεται ὡς ὑδρίδιον ( $\text{CuH}$ ), τοῦ ὁποῦ ἢ ὑπαρξίς εἶχε διαπιστωθῆ ὑπὸ τοῦ Wurtz (1844).

Τὰ συμπεράσματα τοῦ Rammelsberg ἡμφισβητήθησαν ὑπὸ τοῦ Sieverts (1909), ὅστις ἔφθασεν εἰς τὰ ἑξῆς συμπεράσματα :

1ον. Φωσφορώδη ἅλατα ὄντως δὲν ἀνάγουν ἅλατα χαλκοῦ εἰς οὐδέτερον ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον.

2ον. Φωσφορώδες ὀξὺ ἐν περισσεῖα, ἀνάγει τὸν χαλκὸν ἀπὸ  $\text{Cu}^{++}$  εἰς  $\text{Cu}^+$ , ἀλλ' ὁ χρωματισμὸς ἐπανέρχεται, μόλις ὡς τὸ διάλυμα ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μετ' ἰσθμῶν.

3ον. Θειϊκὸς χαλκὸς ἐν περισσεῖα ἔναντι φωσφορώδους ὀξέος, ἀνάγεται εἰς μεταλλικὸν χαλκόν, ἄνευ ἐκλύσεως ὑδρογόνου.

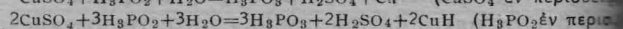
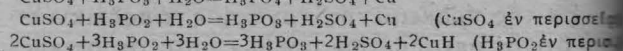
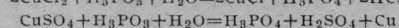
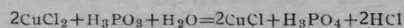
4ον. Θειϊκὸς χαλκὸς ἐν περισσεῖα, ἀνάγεται ὑπὸ ὑποφωσφορώδους ὀξέος ἢ τῶν ἀλάτων τούτου, μετ' σχηματισμὸν μεταλλικοῦ χαλκοῦ, ἄνευ ἐκλύσεως ὑδρογόνου.

5ον. Ὑποφωσφορώδες ὀξὺ ἢ ἅλατα τούτου ἐν περισσεῖα, ἀνάγουν πλήρως τὰ ἅλατα χαλκοῦ. Εἰς ταπεινὴν θερμοκρασίαν, σχηματίζεται

ὑδρίδιον χαλκοῦ ἄνευ ἐκλύσεως ὑδρογόνου, εἰς ὑψηλὴν τοιαύτην, σχηματίζεται μεταλλικὸς χαλκὸς συνοδευόμενος ὑπ' ἐκλύσεως ὑδρογόνου.

6ον. Διαλύματα φωσφορώδους ἢ ὑποφωσφορώδους ὀξέος ἢ ἀλάτων τούτων, δὲν ὀξειδοῦνται ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος. Ἡ παρουσία ὁμοῦ ἀλάτων χαλκοῦ ἐν τῷ διαλύματι, εὐνοεῖ τὴν ὀξειδωσιν εἰς μέγαν βαθμόν.

Ἐν συνόψει, αἱ ἀντιδράσεις ἀναγωγῆς τῶν ἀλάτων χαλκοῦ ἔχουν κατὰ Sieverts ὡς ἑξῆς :

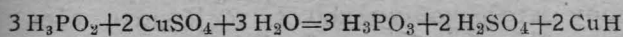


Διὰ τὴν τελευταίαν ταύτην ἀντίδρασιν, ὁ Sieverts προσθέτει, ὅτι εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, ἐπέρχεται διάσπασις τοῦ ὑδρίδιου καὶ ἐκλύεται ὑδρογόνον, ὃ δὲ μεταλλικὸς χαλκὸς, δρᾶ καταλυτικῶς ἐπὶ τοῦ ὕδατος, μετ' ἀποτελεσματὴν ὀξειδωσιν νέας ποσότητος ὑποφωσφορώδους. Ἡ ὀξειδωσις εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ποσότητος τοῦ ὑποφωσφορώδους, ἀρκεῖ νὰ εὐρίσκῃται τοῦτο ἐν περισσεῖα, ἐνῶ ἡ ποσότης τοῦ ἐκλυομένου ὑδρογόνου, εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ὑπάρχουσαν ποσότητα ἁλάτος χαλκοῦ, καὶ ἀνεξάρτητος τῆς ποσότητος τοῦ ὑποφωσφορώδους.

Ἡ ἔνωσις  $\text{CuH}$  ἐμελετήθη τέλος ὑπὸ τῶν Hüttig (1926), Bradley (1926), Pietsch (1931) καὶ Hägg (1931), ἀλλὰ μόνον ἀπὸ ἀπόψεως φυσικοατομικῆς, κατὰ τὴν διερεύνησιν τῆς συστάσεως τοῦ ἀτόμου χαλκοῦ.

Ἡ καθ' ὅλα ἀξιόλογος μελέτη τοῦ Sieverts, εἶναι δυστυχῶς ποσοτικῶς ἑλλειπῆς. Πράγματι, εὐθὺς ἐν ἀρχῇ γράφει, ὅτι παρὰ τὰς προσπάθειας του, δὲν κατάρθωσε νὰ εὕρῃ ἰκανοποιητικὴν μέθοδον πρὸς κεχωρισμένον προσδιορισμὸν τοῦ φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους ὀξέος. Ἀπόπειρα προσδιορισμοῦ τοῦ ὑποφωσφορώδους διὰ στυπτηρίας σιδήρου ἐν ὀξίνῳ περιβάλλοντι ἀπέτυχε, καθότι τὸ σχηματιζόμενον ἅλας δισθενοῦς σιδήρου, ἠνύθει τὴν ταυτόχρονον ὀξειδωσιν τοῦ φωσφορώδους εἰς φωσφορικόν, ὑπὸ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλλίου. Ὡς ἐκ τούτου, πρόβη εἰς μετρήσεις τῆς συνολικῆς ὀξειδώσεως δι' ἰωδίου κατὰ τὴν μέθοδον Rupp καὶ Fink (1902) καὶ δι' ἐπιστροφῆς τίτλων δι' ἀρσενικῶδους ὀξέος. Παραδόξως, δὲν ἔκαμε χρῆσιν καὶ τῆς τότε γνωστῆς ἐμμέσου μεθόδου, ἣτοι τοῦ προσδιορισμοῦ τίτλου ἰωδίου τοῦ μίγματος ἀφ'

ένος, και τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ συνολικοῦ φωσφόρου, κατόπιν ὀξειδώσεως εἰς φωσφοκόν ὀξύ και καταβυθίσεως διὰ μαγνησιαοριμίγματος, ἀφ' ἑτέρου. Ἄλλ' οὔτε και εἰς προσδιορισμὸν τοῦ κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τοῦ ὑποφωσφορῶδους, δευτερογενῶς σχηματιζομένου φωσφορικοῦ ὀξέος προέβη, ὥστε ν' ἀποβαίη ἐκ τούτου δυνατὸς ὁ καθορισμὸς τῆς λαμβανούσης χώραν ἀντιδράσεως. Τέλος, αἱ μετρηθεῖσαι ποσότητες ἐκλυθέντος ὑδρογόνου, ἐλάχιστα συμφωνοῦσι πρὸς τ' ἀποτελέσματα ὑπολογισμοῦ βάσει τῶν μετρήσεων ἰωδίου και τῆς διδομένης ὑπ' αὐτοῦ τούτου τοῦ Sieverts χημικῆς ἐξίσωσεως. Συνεπεία τούτου, και ἰδίᾳ εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὸ ὑποφωσφορῶδες ὀξύ, τὰ συμπεράσματά του εἶναι ὑποχρεωτικῶς ἀσαφῆ, ἀτελῆ και ἐν πολλοῖς ἐσφαλμένα. Οὕτω, διὰ τὴν ἀντίδρασιν ὑποφωσφορῶδους μετὰ περισεύας χαλκοῦ, ἀναφέρει ὅτι «μέρος» τοῦ σχηματιζομένου φωσφορῶδους ὀξειδοῦται περαιτέρω εἰς φωσφορικόν, ἐνῶ ἐνδιαφέρει ἀπολύτως ἡ γνώσις τῆς ποσότητος τοῦ δευτερογενῶς ὀξειδομένου ὀξέος. Ἐπίσης διὰ τὴν ἀντίδρασιν ὑποφωσφορῶδους ἐν περισεύᾳ μετὰ χαλκοῦ, προτείνει τὴν χημικὴν ἐξίσωσιν



χωρὶς ν' ἀσχολῆται μετὰ τὴν μεταγενεστέραν διάσπασιν τοῦ ὑδριδίου, ἥτις, ἐν θερμῷ, ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς ὄλης ἀντιδράσεως. Ἡ αὐτὴ παρατήρησις ἰσχύει και διὰ τὸ ἐκλυόμενον ὑδρογόνον, τὸ ὁποῖον μάλιστα εἰς μίαν περίπτωσιν, εἶναι κατὰ 20% περισσότερον τῆς ποσότητος, ἥτις ἀντιστοιχεῖ πρὸς πλήρη διάσπασιν τοῦ ὑδριδίου.

Κατόπιν τούτων, ἠναγκάσθημεν νὰ ἐρευνήσωμεν τὸ ζήτημα ἀπ' ἀρχῆς, προβάντες ὡς ἐκτίθεται κατωτέρω.

## II. Ἀναγωγή διὰ φωσφορῶδους.

1. Διαλύματα. Μᾶς ἦτο ἤδη γνωστὸν, ὅτι τὰ φωσφορῶδη ἄλατα εἰς οὐδέτερον ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον, δὲν ἀνάγουν ἄλατα χαλκοῦ. Ἐχρησιμοποιήσαμεν ὡς ἐκ τούτου διάλυμα κρυσταλλικοῦ ὀξέος, παρασκευασθέντος ἐκ τριχλωριούχου φωσφόρου κατὰ Grossheintz :  $(\text{OH})_2\text{HPO}$  MB.82,000. Διάλυμα 164 γραμμ. ἀνά λίτρον, ἦτοι 1 κ.έ.=0,165 γραμμ.=20 · 10<sup>-4</sup> γραμμομόρια.

10 κ.έ. τοῦ διαλύματος τούτου, ἔδωσαν :

α) Κατὰ Kraut-Precht (ἀναγωγή χλωριούχου ὑδραργύρου) 1,2458 γρ.  $\text{H}_3\text{PO}_3$

β) Κατὰ Rosenheim-Pinsker (ὀξειδωσις δι' ὑπερμαγγανικοῦ) 1,6359 γρ.  $\text{H}_3\text{PO}_3$

γ) Κατὰ Rupp και Finck (ὀξειδωσις δι' ἰωδίου) 1,6355 γρ.  $\text{H}_3\text{PO}_3$

δ) Κατόπιν ὀξειδώσεως διὰ νιτρικοῦ και ζυγίσεως ὡς πυροσφωσφορικοῦ 1,6392 γρ.  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

Ὁ ἐκάστοτε προσδιορισμὸς ἐγένετο ἐπὶ ἠραιωμένου διαλύματος (0,082 γρ./λίτ.).

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν δι' ἰωδίου, προσεθέσαμεν εἰς τὸ διάλυμα 10 κ.έ. ὑδροχλωρικοῦ 10% και 50 κ.έ. διαλύματος ἰωδίου (5,633 γρ./λίτ.)· τὸ μίγμα ἐθερμάνθη εἰς κλειστὴν φιάλην και ἐντὸς ζέοντος ὕδατος ἐπὶ τετράωρον μετὰ τὴν ψύξιν, προσεθέσαμεν διττανθρακικὸν νάτριον μέχρις ἀλκαλικότητος και ἐτιτλώσαμεν διὰ διαλύματος θειοθειῶδους νατρίου. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ ὑποστηριζόμενον ὑπὸ τοῦ Sieverts, ὁ τρόπος οὗτος εἶναι ἱκανοποιητικὸς, και ἡ χρησιμοποίησις ἀρσενικῶδους ὀξέος περιτεύει.

Τὰ χρησιμοποιηθέντα ἄλατα χαλκοῦ ἦσαν προελεύσεως Merck, και ἠλέγχθησαν κατὰ τοῦτον :

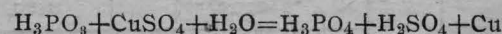
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{aq}$  MB. 249,71 Διάλυμα 99,884 γρ./λίτ. ἦτοι 1 κ.έ.=0,025428 γρ.  $\text{Cu}=4 \cdot 10^{-4}$  γραμμάτ.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{aq}$  MB. 170,52 Διάλυμα 68,206 γρ./λίτ. ἦτοι 1 κ.έ.=0,025428 γρ.  $\text{Cu}=4 \cdot 10^{-4}$  γραμμάτ.

2 Μετρήσεις εἰς ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα. 50 κ.έ. διαλύματος θειϊκοῦ χαλκοῦ ἐθερμάνθησαν ἐπὶ 2 ὥρας ἐντὸς φιάλης Erlenmeyer εἰς 95°K μετὰ 10 κ.έ. διαλύματος φωσφορῶδους ὀξέος. Διήθησις μετὰ τὴν ψύξιν. Ἐκ τοῦ διηθήματος ἀπεμακρύνθη ὁ ἀπομένων θειϊκὸς χαλκὸς δι' ὑδροθείου, τοῦτο ἐξεδιώχθη ὑπὸ ἀνθρακικοῦ ὀξέος και τὸ διήθημα ἠραιώθη εἰς 500 κ.έ. Ἐκ τοῦ ἠραιωμένου διηθήματος τούτου, ἐλήφθησαν 100 κ.έ. και ἐτιτλώθησαν δι' ἰωδίου κατὰ τὸν προηγουμένως ἐκτεθέντα τρόπον. Τ' ἀποτελέσματα ἀναφέρονται ἐπὶ τῆς ὄλης ποσότητος τοῦ ληφθέντος φωσφορῶδους ὀξέος.

Ὁ τρόπος ὑπολογισμοῦ τῆς γενομένης ὀξειδώσεως, ὅστις ἠκολουθήθη εἰς ὄλην τὴν παρουσίαν μελέτην, εἶναι ὁ ἑξῆς :

Τίτλος τοῦ ἰωδίου  $T_j$  τοῦ φωσφορῶδους, πρὸ τῆς ἀντιδράσεως=398,90 κ.έ.  $\frac{n}{10}$  J. Τίτλος ἰωδίου  $T_j$  μετὰ τὴν ἀντίδρασιν = 148,32 κ.έ.  $\frac{n}{10}$  J. Διαφορά, ὀφειλομένη εἰς τὴν γενομένην ὀξειδωσιν = 250,58. Ζυγισθὲν ἴζημα μεταλλικοῦ χαλκοῦ = 0,5257 γρ.=82,7 · 10<sup>-4</sup> γραμμάτομα χαλκοῦ. Ἐπὶ τῇ ὑποθέσει, ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι



βλέπομεν, ὅτι ἐν γραμμάτομον χαλκοῦ ἰσοδυναμεῖ πρὸς ὀξειδωσιν ἑνὸς γραμμομορίου φωσφορῶδους, ἦτοι πρὸς ἑν γραμμάτομον ὀξυγόνου ἢ δύο γραμμάτομα ἰωδίου. Συνεπῶς, ὁ λόγος  $\text{Cu} : J$ , ὃν καλοῦμεν ἐφεξῆς δείκτην ἰωδίου  $\Delta_j$ , ἰσοῦται θεωρητικῶς πρὸς 1 : 2. Ἡ εὔρεθεισα διαφορά ἰωδίου ἐκ 250,58 κ.έ.  $\frac{n}{10}$  J. ἰσοῦται ὅμως πρὸς 250,58 · 10<sup>-4</sup> γραμμάτομα ἰωδίου. Κατὰ συνέπειαν, ὁ παρατηρηθεὶς  $\Delta_j$  τῆς ἀντιδράσεως εἶναι 82,7 : 250,58 = 1 : 3,03 ἀντὶ τοῦ θεωρητικοῦ 1 : 2,00.

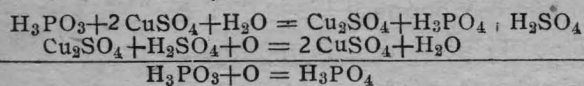
Ἐχομεν λοιπὸν μεγαλειτέραν ὀξειδωσιν ἢ ὄση ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν διδομένην ἀνωτέρω χημικὴν ἐξίσωσιν, ἥτις καὶ ὀφείλεται εἰς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα.

Ἐτεροι μετρήσεις (N<sup>ο</sup> 2—6) ὑπὸ ἐλαφρῶς μεταβαλλομένης συνθήκας, ἔδωσαν παρόμοια ἀποτελέσματα, ἀναφερόμενα εἰς τὸν πίνακα I. Σημειωτέον, ὅτι φωσφορῶδες ὀξύ, ἐν ἀπουσίᾳ ἄλατος χαλκοῦ, δὲν ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος (N<sup>ο</sup> 1).

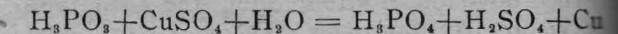
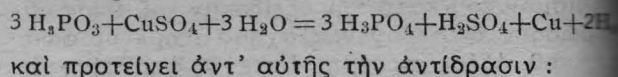
**3. Μετρήσεις εἰς ἀτμόσφαιραν CO<sub>2</sub>.** Ἡ ἐργασία ἐσυνεχίσθη κατόπιν τούτου ὑπὸ ρεῦμα ἀνθρακικοῦ, διερχομένου πρῶτον διὰ διαλύματος θειϊκοῦ χαλκοῦ καὶ εἶτα ἀπορροφουμένου ὑπὸ διαλύματος καυστικοῦ καλίου. Αἱ διηθήσεις ἐγένοντο εἰς ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα, ἀλλὰ ταχύτατα, ὥστε ν' ἀποφευχθῇ κατὰ τὸ δυνατόν ἡ ἐπίδρασις τούτου ἐπὶ τοῦ περιέχοντος ἄλας χαλκοῦ, φωσφορῶδους διαλύματος.

Κατὰ τὰς μετρήσεις ταύτας, συνεδέσαμεν τὴν συσκευὴν μετ' εὐδιομέτρου, διὰ νὰ ἐλέγξωμεν τὴν ὑποστηριζομένην ὑπὸ τοῦ Rammelsberg καὶ ἀμφισβητουμένην ὑπὸ τοῦ Sieverts ἔκλυσιν ὕδρογόνου. Οὐδεμίαν ἀπολύτως τοιαύτην ἔκλυσιν παρατηρήσαμεν. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων παραθετομέν εἰς τὸν πίνακα II.

**4. Συμπέρασμα.** Α. — Φωσφορῶδες ὀξύ, ἀμιγῆς ἀλάτων χαλκοῦ, ἐλάχιστα ὀξειδοῦται, ἀκόμη καὶ ἐν θερμῷ, ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος (N<sup>ο</sup> 1). Ἡ παρουσία ὁμοῦ ἀλάτων χαλκοῦ, προκαλεῖ ὀξειδωσιν τοῦ ὀξέος ὑπὸ τοῦ ἀέρος (N<sup>ο</sup> 2, 3, 4), καὶ τοῦτο, ἀνεξαρτήτως τῆς προκαλουμένης ὀξειδώσεως ὑπὸ τῶν ἀλάτων χαλκοῦ. Ὑφ' ὠρισμένης πειραματικῆς συνθήκας, δυνάμεθα νὰ ὀξειδώσωμεν μεγάλην ποσότητα ὀξέος, δι' ἐλαχίστης ποσότητος ἄλατος χαλκοῦ (N<sup>ο</sup> 5, 6). Πρόκειται συνεπῶς περὶ ἐνεργείας καταλυτικῆς :

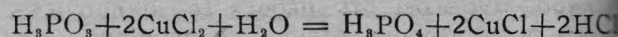


Β. — Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τοῦ ὀξέος, δὲν ὑπάρχει ἔκλυσιν ὕδρογόνου. Ὅρθως λοιπὸν Sieverts ἀποκρούει τὴν ἀντίδρασιν τοῦ Rammelsberg :

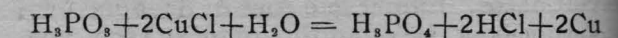


Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ὁμοῦ οὐδέποτε συμπληροῦται, ὡς ἀπέδειξαν τὰ πειράματα ἡμῶν (N<sup>ο</sup> 10, 11, 12). Αἱ ἐν παρουσίᾳ σχετικῶν μάζαι ὀξέος καὶ ἄλατος χαλκοῦ, εἶναι ἄνευ ἐπιδράσεως ἐπὶ τῆς ὀλοκληρώσεως τῆς ἀντιδράσεως (N<sup>ο</sup> 13, 14).

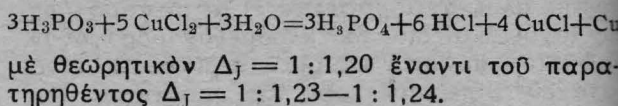
Γ. — Ἐάν ἀντὶ θειϊκοῦ χαλκοῦ, μεταχειρισθῶμεν χλωριοῦχον, σχηματίζεται ὑποχλωριοῦχος χαλκός, ἐμφανιζόμενος ὡς λευκὸν ἴζημα (N<sup>ο</sup> 7, 8).



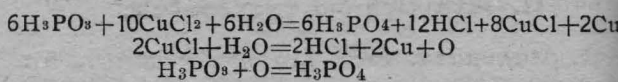
Μικρὸν μέρος τούτου, ἀνάγεται περαιτέρω εἰς μεταλλικὸν χαλκόν :



Κατὰ τὸν γενόμενον ὑφ' ἡμῶν προσδιορισμὸν μεταλλικοῦ χαλκοῦ ἐν τῷ ἴζηματι, εὐρέθησαν ἐν γραμμάτομον Cu ἐπὶ 5 γραμματόμων συνολικοῦ Cu. Συνεπῶς, ἡ ἀντίδρασις διὰ τὸν χλωριοῦχον χαλκόν εἶναι :



Διὰ παρατεταμένου ἰσχυροῦ βρασμοῦ, ὁ ὑποχλωριοῦχος χαλκός διασπᾶται μερικῶς ὑπὸ τοῦ ὕδατος εἰς χλωριοῦχον καὶ μεταλλικόν. Πρέπει λοιπὸν ν' ἀναμένωμεν αὐξῆσιν τοῦ Δ<sub>J</sub> ἢ ὅποια καὶ παρατηρήθη πράγματι (N<sup>ο</sup> 9) :



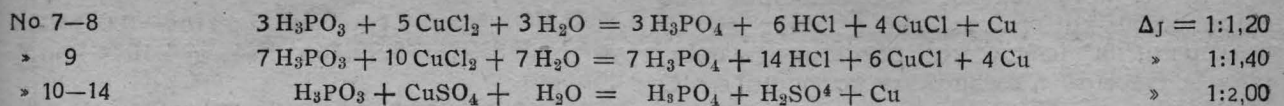
Π Ι Ν Α Κ Σ Ι.

Ἀναγωγή ἄλατος χαλκοῦ ὑπὸ φωσφορῶδους εἰς ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα

Ἀριθμὸς δοκιμῆς	Διάρκεια θερμάνσεως	Ἀνωτάτη θερμοκρασία °C	Ἄλας χαλκοῦ			H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>		Τίτλος ἰωδίου T <sub>J</sub>			Ἰζημα Cu ↓		Ὑπολογισθεὶς Δ <sub>J</sub>
			Εἶδος	Ὅγκος διαλύματος Cm <sup>3</sup>	Γραμμομερία 10 <sup>-4</sup>	Ὅγκος διαλύματος Cm <sup>3</sup>	Γραμμομερία 10 <sup>-4</sup>	Ἀρχικὸς (διαλύματος)	Τελικὸς (διηθήματος)	Διαφορὰ	Γραμμομερία	Γραμμομερία 10 <sup>-4</sup>	
1	120	95	—	—	—	10	200	398,90	398,56	0,34	—	—	—
2	60	95	CuSO <sub>4</sub>	50	200	10	200	398,90	223,94	174,96	0,4119	64,8	1:2,70
3	120	95	ν	50	200	10	200	398,90	148,32	250,58	0,5257	82,7	1:3,03
4	120	95	ν	100	400	10	200	398,90	233,97	164,93	0,3566	56,1	1:2,94
5	540	70	ν	5	20	10	200	398,90	53,12	345,78	0,0267	4,2	1:82,3
6	60	95	ν	5	20	10	200	398,90	376,98	21,92	0,0054	0,8	1:27,4

## Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι.

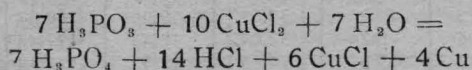
## Αναγωγή άλατος χαλκού υπό φωσφορώδους



Αριθμός δοκιμής	Διάρκεια θερμάνσεως	Ανιστάτη θερμοκρασία °C	Άλας χαλκού			$\text{H}_3\text{PO}_3$		Τίτλος Ιωδίου $\text{T}_J$			Ίζημα Cu ↓		Υπολογισθείς $\Delta_J$
			Είδος	Όγκος διαλύματος $\text{cm}^3$	Γραμμομέτρια $10^{-4}$	Όγκος διαλύματος $\text{cm}^3$	Γραμμομέτρια $10^{-4}$	Αρχικός (διαλύματος)	Τέλειος (διηθήματος)	Διαφορά	Γραμμάρια	Γραμμάρια $10^{-4}$	
7	60	96	$\text{CuCl}_2$	50	200	10	200	398,90	209,97	188,93	0,9764	153,6	1:1,23
8	120	96	»	50	200	10	200	398,90	198,77	200,13	1,0260	161,4	1:1,24
9	180	100	$\text{CuCl}_2$	50	200	20	400	797,80	568,05	229,75	1,0661	167,7	1:1,37
10	60	97	$\text{CuSO}_4$	50	200	10	200	398,90	254,47	144,43	0,4501	70,8	1:2,04
11	120	97	»	50	200	10	200	398,90	206,26	192,64	0,5804	91,3	1:2,11
12	180	97	»	50	200	10	200	398,90	181,34	217,56	0,6681	105,1	1:2,07
13	60	96	»	100	400	10	200	398,90	251,52	147,38	9,4526	71,2	1:2,07
14	60	97	»	20	80	10	200	398,90	336,69	62,21	0,1920	30,2	1:2,06

Αριθμός δοκιμής	Υπολογισθέντα βάσει Cu ↓				Μετρηθέντα			
	$\text{H}_3\text{PO}_3$ δξειδωθέν	$\text{H}_3\text{PO}_3$ εις διήθημα	$\text{H}_3\text{PO}_4$ εις διήθημα	$\text{T}_J$ διηθήματος	$\text{H}_3\text{PO}_3$ δξειδωθέν	$\text{H}_3\text{PO}_3$ εις διήθημα	$\text{H}_3\text{PO}_4$ εις διήθημα	$\text{T}_J$ διηθήματος
7	92,16	107,84	92,16	215,68	94,98	105,02	95,44	209,97
8	96,84	103,16	96,84	206,32	99,12	100,88	97,63	198,77
9	117,39	282,61	117,39	565,22	116,95	283,05	117,24	568,05
10	70,80	129,20	70,80	258,40	73,07	126,93	72,34	254,47
11	91,30	108,70	91,30	217,40	95,56	104,44	94,73	206,26
12	105,10	94,90	105,10	189,80	108,35	96,65	107,08	181,34
13	71,20	128,80	71,20	257,60	73,02	126,98	72,71	251,52
14	30,20	169,80	30,20	339,60	31,22	168,78	31,10	336,69

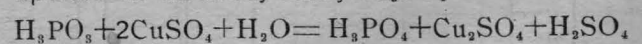
Εις τὸ ἴζημα εὐρέθησαν 2 γραμμάρια μεταλλικοῦ Cu ἐπὶ 5 γραμματόμων συνολικοῦ Cu. Πιθανὴ λοιπὴ ἀντίδρασις διὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην εἶναι :



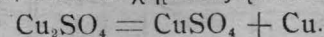
μὲ θεωρητικὸν  $\Delta_J = 1:1,40$  ἔναντι τοῦ παρατηρηθέντος  $\Delta_J = 1:1,37$ .

Δ. — Εἶναι πλέον ἢ πιθανόν, ὅτι καὶ εἰς τὴν

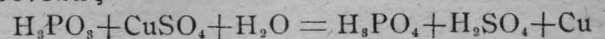
περίπτωσιν τοῦ θειικοῦ χαλκοῦ, σχηματίζεται πρῶτον τὸ ἀσταθὲς ἄλας  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  :



τὸ ὁποῖον ὁμῶς ἀνάγεται ἀμέσως εἰς μεταλλικὸν χαλκόν, ἐπανασχηματιζομένου  $\text{CuSO}_4$  :



Ἡ ἀντίδρασις διὰ τὸν θειικόν χαλκόν εἶναι συνεπῶς :



μέ θεωρητικόν  $\Delta_J = 1:2,00$  έναντι του παρατηρηθέντος  $\Delta_J = 1:2,04-1:2,11$ .

Ε.—'Ο κεχωρισμένος προσδιορισμός του φωσφορικού και φωσφορώδους όξεος έν τῷ διαλύματι, δι' ιωδίου και όξειδώσεως, ουδεμίαν δυσχέρειαν ή άνωμαλίαν παρουσιάζει. 'Ο ίσχυρισμός του Sieverts, ότι τό νιτρικόν όξύ δρα βραδύτατα επί του φωσφορώδους, άπεδείχθη άσθήρικτος. Αί προσδιορισθεΐσαι ύφ' ήμιν ποσότητες φωσφορικού και φωσφορώδους έν τῷ διηθήματι, συμφωνοῦν έπαρκώς προς τās θεωρητικές τοιαύτας (Nο 7—14).

III. 'Αναγωγή δι' ύποφωσφορώδους.

I. Διαλύματα. Έν άντιθέσει προς τὰ φωσφορώδη, τὰ ύποφωσφορώδη άλατα άνάγουν τὰ άλατα χαλκοῦ. Προσθήκη όξεος εις τό μίγμα, έπιταχύνει τήν αντίδρασιν, άλλ' είναι άνευ έτέρου άποτελέσματος επί ταύτης (Nο 15). 'Επειραματίσθημεν ώς έκ τούτου επί ύποφωσφορώδους νατρίου, προελεύσεως Merck:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  1 aq. M.B. 106,01. Διάλυμα 42,46 γρ./λίτ.

10 κ.έ. του διαλύματος τούτου, τιτλωθέντα έδωσαν  $T_J = 159,98$  κ. έ.  $\frac{n}{10} J = 0,351956$  γρ.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , ήτοι 1 κ.έ. του διαλύματος = 0,0351956 γρ.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 3,99 \cdot 10^{-4}$  ΓΜ. =  $4 \cdot 10^{-4}$  γραμμομόρια.

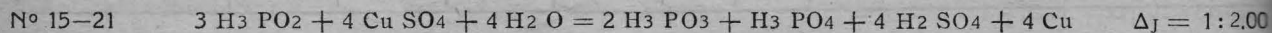
Τὰ διαλύματα άλάτων χαλκοῦ, ήσαν ώς προηγουμένως.

2. Περισσειά άλατος χαλκοῦ. Αί μετρήσεις γέγονοντο δια τής αὐτῆς συσκευῆς, ύπό άτμόσφαιραν άνθρακικοῦ όξεος. Τό χρώμα του διαλύματος γίνεται έν άρχῇ φαιόν, είτα έρυθρόφαιον και τέλος έμφανίζεται έρυθρόν ίζημα μεταλλικοῦ χαλκοῦ. Τό εὔδιόμετρον ουδεμίαν έκκυσιν άερίου ένεφάνισε. Αί σχετικαί μετρήσεις αναγράφονται εις τόν πίνακα III.

'Ανεξαρτήτως του καθορισμοῦ του τίτλου ιωδίου του διηθήματος, προέβημεν εις προσδιορισμόν τής περιεκτικότητος τούτου, εις ύποφωσφορώδες, φωσφορώδες και φωσφορικόν. Προς τοῦτο, όξειδώσαμεν τμήμα του διηθήματος δια νιτρικοῦ και εις τοῦτο κατεβυθίσαμεν τό σύνολον του φωσφόρου δια μαγνησιακοῦ μίγματος.

Π Ι Ν Α Κ Σ Ι Ι Ι.

'Αναγωγή άλατος χαλκοῦ έν περισσειά δι' ύποφωσφορώδους.



Αριθμός δοκιμῆς	Διάρκεια θερμάνσεως	Ανωτάτη θερμοκρασία °C	Άλας Χαλκοῦ			Na H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		Τίτλος ιωδίου T <sub>J</sub>			Ίζημα Cu ↓		Υπολογισθείς T <sub>J</sub>
			Είδος	Όγκος διαλύματος cm <sup>3</sup>	Γραμμομόρια 10 <sup>-4</sup>	Όγκος διαλύματος cm <sup>3</sup>	Γραμμομόρια 10 <sup>-4</sup>	Αρχικός (διαλύματος)	Τελικός (διηθήματος)	Διαφορά	Γραμμέρια	Γραμμάτια 10 <sup>-4</sup>	
15	120	95	—	—	—	20*	80	319,96	319,76	0,20	—	—	—
16	120	95	—	—	—	20	80	319,96	319,85	0,11	—	—	—
17	60	95	CuSO <sub>4</sub>	50	200	20*	80	319,96	170,61	149,35	0,4610	72,5	1:2,06
18	120	98	»	50	200	20*	80	319,96	169,67	150,29	0,4733	74,4	1:2,02
19	60	85	»	50	200	20	80	319,96	177,48	142,48	0,4357	68,5	1:2,08
20	90	90	»	50	200	20	80	319,96	172,88	147,08	0,4586	72,1	1:2,04
21	120	98	»	50	200	20	80	319,96	161,81	158,15	0,4858	76,4	1:2,07

Αριθμός δοκιμῆς	Υπολογισθέντα βάσει Cu ↓					Μετρηθέντα				
	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> όξειδωθέν	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> εις διήθημα	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> εις διήθημα	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> εις διήθημα	T <sub>J</sub> διηθήματος	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> όξειδωθέν	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> εις διήθημα	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> εις διήθημα	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> εις διήθημα	T <sub>J</sub> διηθήματος
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	54,37	25,63	36,25	18,12	175,02	54,98	25,02	34,86	19,43	170,61
18	55,80	24,20	37,20	18,60	171,20	56,73	23,27	37,57	19,05	169,67
19	51,37	28,63	34,25	17,12	183,02	51,76	28,24	32,84	18,43	177,48
20	54,07	25,93	36,05	18,02	175,82	54,45	25,55	34,68	19,47	172,88
21	57,30	22,70	38,20	19,10	162,20	58,91	21,09	36,90	21,44	161,81

\* + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Έτερον τμήμα του διηθήματος οξειδώσαμεν διά  $KMnO_4$ , πρὸς ἔλεγχον καὶ παραβολὴν μετὰ τοῦ τιτλου ἰωδίου. Εἰς τρίτον τμήμα, κατεβυθίσσαμεν τὸ φωσφορικόν, ἄνευ προηγουμένης οξειδώσεως. Ἐκ τῶν μετρήσεων τούτων, προέκυψαν δι' ὑπολογισμοῦ, τὰ ἐν τῷ πίνακι ἀναγραφόμενα ἀπογελέσματα.

3. Περισσειά ὑποφωσφορώδους. Ἐκ τῆς ἐργασίας τοῦ Sieverts μᾶς ἦτο ἤδη γνωστόν, ὅτι ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας, καὶ ὅτι ἀνύψωσις ταύτης, συνεπάγεται ἔκκυσιν ὑδρογόνου. Ὡς ἐν ἀρχῇ τῆς παρούσης μελέτης εἶπομεν, ὁ Sieverts δὲν προέβη εἰς ἀνάλυσιν τῆς συστάσεως τοῦ διηθήματος.

Π Ι Ν Α Ξ Ι V

Ἀναγωγή ἄλατος χαλκοῦ δι' ὑποφωσφορώδους ἐν περισσειᾷ

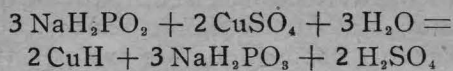
№ 22—23	$3 H_3PO_2 + 3 CuSO_4 + 4 H_2O = 2 H_3PO_4 + H_3PO_3 + 3 H_2SO_4 + 2 CuH + Cu$	$\Delta J = 1:2,86$
» 24—27	$9 H_3PO_2 + 7 CuSO_4 + 10 H_2O = 8 H_3PO_3 + H_3PO_4 + 7 H_2SO_4 + 6 CuH + Cu$	» 1:2,66
» 28—29	$15 H_3PO_2 + 10 CuSO_4 + 16 H_2O = 14 H_3PO_3 + H_3PO_4 + 10 H_2SO_4 + 9 CuH + Cu + 3 H$	» 1:3,20
» 30	$3 H_3PO_2 + 3 CuCl_2 + 4 H_2O = 2 H_3PO_3 + H_3PO_4 + 6 HCl + 2 CuH + Cu$	» 1:2,72

Ἀριθμὸς δοκιμῆς	Διάφορα θερμοστάτες	Ἀνοστήθην θερμοκρασία °C	Ἄλας χαλκοῦ			Na H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		Τίτλος ἰωδίου T <sub>J</sub>			Ἴζημα Cu ↓		Ἐπιλογισθεὶς ΔJ
			Εἶδος	Ὅγκος διαλύματος cm <sup>3</sup>	Γραμμομέτρια 10 <sup>-4</sup>	Ὅγκος διαλύματος cm <sup>3</sup>	Γραμμομέτρια 10 <sup>-4</sup>	Ἀρχικὸς (διαλύματος)	Τελικὸς (διηθήματος)	Διαφορά	Γραμμάρια	Γραμμάρια 10 <sup>-1</sup>	
22	60	80/20	CuSO <sub>4</sub>	5	20	10	40	159,98	106,34	53,64	0,1262	19,85	1:2,70
23	60	90/60	»	5	20	10	40	159,98	105,74	54,24	0,1268	19,94	1:2,72
24	60	97	CuSO <sub>4</sub>	5	20	10	40	159,98	101,55	58,43	0,1264	19,88	1:2,98
25	60	96	»	5	20	20	80	319,96	262,08	57,88	0,1259	19,80	1:2,93
26	10	96	»	5	20	40	160	639,92	581,81	58,11	0,1266	19,91	1:2,91
27	10	96	»	10	40	40	160	639,92	522,67	117,25	0,2539	39,94	1:2,93
28	60	97	CuSO <sub>4</sub>	10	40	20	80	319,96	191,10	128,86	0,2536	39,90	1:3,23
29	120	97	»	5	20	10	40	159,98	95,94	64,04	0,1266	19,91	1:3,21
30	60	96	CuCl <sub>2</sub>	5	20	20*	80	319,96	265,54	54,42	0,1270	19,97	1:2,72

Ἀριθμὸς δοκιμῆς	Ἐπιλογισθέντα βάσει συνολικοῦ Cu εἰς ἴζημα							Μετρηθέντα							Ἐκλυθέν Η	
	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> οξειδωθέν	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> εἰς διήθημα	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> εἰς διήθημα	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> εἰς διήθημα	Σχηματισθὲν CuH	Σχηματισθὲν Η	T <sub>J</sub> διηθήματος	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> οξειδωθέν	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> εἰς διήθημα	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> εἰς διήθημα	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> εἰς διήθημα	T <sub>J</sub> διηθήματος	Μεταλλικὸς Cu εἰς ἴζημα	Διασπασθὲν CuH καὶ ἐκλυθέν ἀντιστοιχῶς Η	Ἐπιλογισθὲν	Μετρηθὲν
22	19,85	20,15	13,24	6,62	13,24	—	107,08	19,66	20,34	13,76	5,17	106,34	6,58	0,0	0,0	0,00
23	19,94	20,06	13,30	6,65	13,30	—	106,84	19,29	20,71	13,45	4,98	105,74	13,18	5,64	5,64	5,57
24	25,56	14,44	22,72	2,84	17,04	—	103,20	25,98	14,02	22,83	2,73	101,55	19,57	16,73	16,73	16,34
25	25,46	54,54	22,63	2,83	16,97	—	263,42	25,32	54,68	21,93	3,41	263,08	19,02	16,19	16,19	15,73
26	25,60	134,41	22,75	2,84	17,07	—	583,14	25,28	134,72	22,75	2,35	581,81	—	—	—	—
27	51,35	108,66	45,64	5,70	34,23	—	525,92	52,36	107,64	45,96	5,17	522,67	—	—	—	—
28	59,85	20,15	55,86	3,99	35,91	11,97	192,32	60,15	19,85	56,04	3,06	191,10	30,07	26,08	38,05	37,32
29	29,86	10,14	27,87	1,99	17,92	5,97	96,30	29,82	10,18	28,25	1,36	95,94	18,44	16,45	22,42	21,93
30	19,97	60,03	13,31	6,66	13,31	—	266,68	20,50	59,50	13,68	5,70	265,54	17,99	11,33	11,33	11,10

\* + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

και κατέληξεν εις τὸ συμπέρασμα, ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι :



χωρὶς νὰ ἐξετάσῃ ἐν λεπτομερείᾳ τὰς συνθήκας, ὑφ' ἃς ἔχομεν διάσπασιν τοῦ σχηματιζομένου ὑδριδίου χαλκοῦ, οὐδὲ τὰς δευτερογενεῖς ἀντιδράσεις, ἃς συνεπάγεται αὕτη.

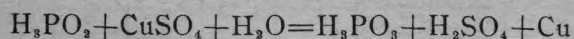
Διὰ νὰ καταστῇ δυνατὸς ὁ ἀκριβὴς προσδιορισμὸς τῶν ἀντιδράσεων, προέβημεν εἰς ποσοτικὴν ἐξέτασιν τόσον τῶν διηθημάτων, ὅσον καὶ τῶν ἰζημάτων. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐξετάσεως ταύτης, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν ποσότητα τοῦ τυχόν ἐκλυθέντος ὑδρογόνου, συνεκρίναμεν πρὸς τὰς θεωρητικὰς δυνατότητας, καὶ διὰ τοῦ τρόπου τούτου, ἐφθάσαμεν εἰς τὰς διδομένας κατωτέρω χημικὰς ἐξισώσεις. Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο, ὡς καὶ προηγουμένως, καὶ δίδονται εἰς τὸν πίνακα IV.

4. Συμπέρασμα.—α) Μετὰ περισσεΐας χαλκοῦ. Α.—Ὑποφωσφορώδες ὀξὺ ἢ ἄλας τούτου, ἀμιγῆς ἀλάτων χαλκοῦ, ἐλάχιστα ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος (N<sup>ο</sup> 15, 16). Παρουσίᾳ ἀλάτων χαλκοῦ, ἡ ὀξειδωσις προάγεται καταλυτικῶς ὑπὸ τούτων.

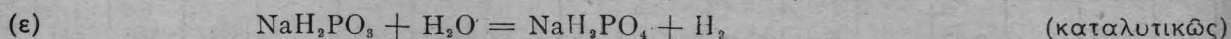
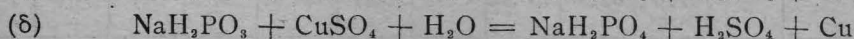
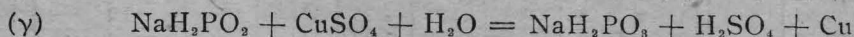
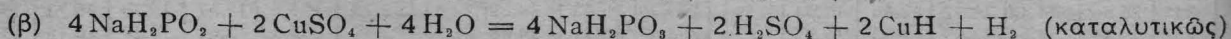
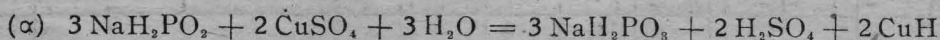
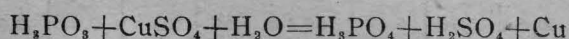
Β.—Ἄλατα χαλκοῦ ἀνάγονται ὑπὸ φωσφορώδους ὀξέος ἢ ἀλάτων τούτου, ἀδιακρίτως περιβάλλοντος καὶ θερμοκρασίας. Ὁξινον περιβάλλον καὶ ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας ἐπιταχύνουν τὴν ἀναγωγὴν. (N<sup>ο</sup> 17, 18, 21).

Γ.—Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν ὑποφωσφορωδῶν ἀλάτων ὑφ' ἀλάτων χαλκοῦ, δὲν παρατηρεῖται ἔκλυσις ὑδρογόνου, ἐφ' ὅσον ὁ χαλκὸς εὐρίσκεται ἐν περισσεΐᾳ ἔναντι τοῦ ὑποφωσφορώδους.

Δ.—Ἡ κυρία ἀντίδρασις εἶναι :

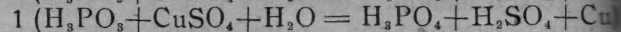
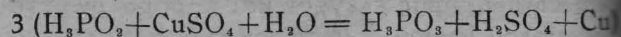


καὶ παρὰ ταύτην :

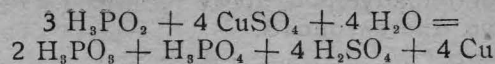


Ἐκ τούτων, ἡ (γ) ἀποκλείεται εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς, δεδομένου, ὅτι λαμβάνει χώραν ἐν περισσεΐᾳ ἄλατος χαλκοῦ τοῦτο ἐπιβεβαιοῦν ἄλλως τε καὶ τ' ἀποτελέσματα τῶν δοκιμῶν N<sup>ο</sup> 26 καὶ 27, καθ' ἃς τὸ ἄλας χαλκοῦ προσετέθη

Κατὰ τὰς μετρήσεις ἡμῶν, δεόν νὰ ἔχωμεν :



ἥτοι συνολικῶς :



μὲ θεωρητικὸν  $\Delta_1 = 1:2,00$  ἔναντι παρατηρηθέντος τοιούτου  $\Delta_1 = 1:2,02-1:2,08$ .

Ε.—Ἡ ὀξειδωσις τῶν ὑποφωσφορωδῶν δὲν εἶναι ὀλοκληρωτικὴ, ὅσον καὶ ἂν αὐξήσωμεν τὴν περισσειαν τοῦ ἄλατος χαλκοῦ. Εἰς τὸ διήθημα εὐρομεν πάντοτε ὠρισμένην ποσότητα ὑποφωσφορώδους (N<sup>ο</sup> 17-21).

β) Μετὰ περισσεΐας ὑποφωσφορώδους. Α.—Ἡ ἀναγωγὴ τοῦ χαλκοῦ εἶναι ποσοτικὴ καὶ ἀνεξάρτητος τῆς χρησιμοποιηθείσης ποσότητος ὑποφωσφορώδους (N<sup>ο</sup> 25, 26), ἐφ' ὅσον ὑπάρχει περισσεΐα τούτου, ἥτοι τουλάχιστον δύο γραμμομέρια ὑποφωσφορώδους δι' ἓν χαλκοῦ. Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας, τὸ διήθημα δὲν περιέχει χαλκόν, ὅταν ἡ ἀντίδρασις διαρκέσῃ τὸν δεόντα χρόνον.

Β.—Εἰς ταπεινὴν θερμοκρασίαν, δὲν παρατηρεῖται ἔκλυσις ὑδρογόνου (N<sup>ο</sup> 22). Βραχεῖα θέρμανσις ἐν ἀρχῇ τῆς ἀντιδράσεως, προκαλεῖ μικρὰν ἔκλυσιν ὑδρογόνου, μὴ ἐπιδρῶσαν ἐπὶ τῆς ὀξειδώσεως (N<sup>ο</sup> 23).

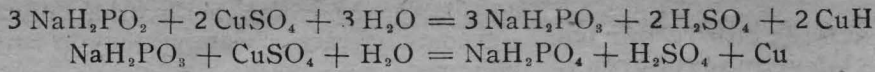
Γ.—Ἡ ἔκλυσις τοῦ ὑδρογόνου εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸν χρόνον θερμάνσεως (N<sup>ο</sup> 24, 29) καὶ πρὸς τὴν ποσότητα τοῦ χρησιμοποιηθέντος ἄλατος χαλκοῦ (N<sup>ο</sup> 24, 28), οὐχὶ ὁμοῦ πρὸς τὴν χρησιμοποιηθεῖσαν ποσότητα ὑποφωσφορώδους (N<sup>ο</sup> 24, 25).

Δ.—Ἡ καταβύθισις τοῦ χαλκοῦ γίνεται ἀρχικῶς ὑπὸ μορφὴν ὑδριδίου, διασπωμένου μεταγενεστέρως εἰς χαλκόν καὶ ὑδρογόνον. Εἰς τὸ ἶζημα ὑπάρχει πάντοτε χαλκὸς ὑπὸ μεταλλικὴν μορφὴν, ὀφειλόμενος ἐν μέρει εἰς τὴν διάσπασιν ταύτην, ἐν μέρει ὁμοῦ καὶ εἰς τὰς δευτερευούσας ἀντιδράσεις, ἃς ἀναφέρομεν κατωτέρω.

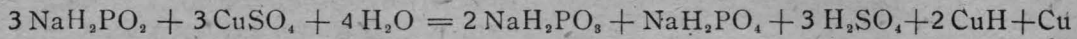
Ε.—Αἱ θεωρητικῶς δυνατὰ ἀντιδράσεις εἶναι αἱ ἑξῆς :

ἀνὰ 1 κ.έ. εἰς τὸ ζέον διάλυμα τοῦ ὑποφωσφορώδους, ὥστε τὸ τελευταῖον τοῦτο νὰ εὐρίσκηται πάντοτε ἀποδεδειγμένως ἐν περισσεΐᾳ. Εἰς ταπεινὴν θερμοκρασίαν (N<sup>ο</sup> 22 καὶ 23), ἔχομεν σχηματισμὸν ὑδριδίου, μεταλλικοῦ χαλκοῦ, καὶ

φωσφορικού όξεος, άνευ έκλύσεως ύδρογόνου, ήτοι τας άντιδράσεις (α) και (δ). Λαμβάνομεν :



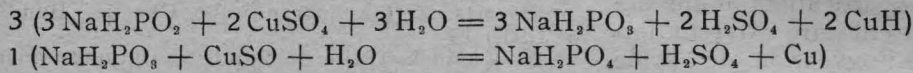
ήτοι συνολικώς :



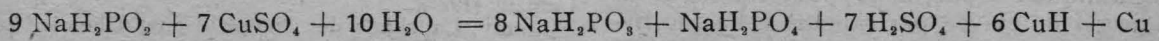
μέ θεωρητικόν  $\Delta_J = 1:2,66$  έναντι του παρατηρηθέντος τοιούτου  $\Delta_J = 1:2,68-1:2,71$ . Είς ύψηλήν θερμοκρασίαν, έχομεν την άντιδρασιν (δ) ως και πρότερον, λόγω της διαπιστωθείσης ύπάρξεως φωσφορικού έν τῷ διηθήματι. Πλήν τούτου, έχομεν και έκκυσιν ύδρογόνου, διά την όποιαν πρέπει νά διακρίνωμεν δύο περιπτώσεις :

1ον) Ἡ έκκυσιν ύδρογόνου είναι όλιγώτερα ή ἴση πρὸς τὸν άντιδράσαντα χαλκόν, μετρου

μένων άμφοτέρων εἰς γραμμάτομα (N<sup>ο</sup> 24, 25). Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει, ύπάρχει παρά την (δ) μόνον ή άντιδρασις (α), ως εἰς την περίπτωσιν της ταπεινῆς θερμοκρασίας, μέ την διαφοράν, ότι λόγω της σχηματιζομένης μικροτέρας ποσότητος φωσφορικού, ή (δ) μετέχει όλιγώτερον, και συνεπῶς, ό θεωρητικός δείκτης ἰωδίου  $\Delta_J$ , είναι άνώτερος. Τοῦτο βεβαιούται ύπό της παρατηρήσεως :



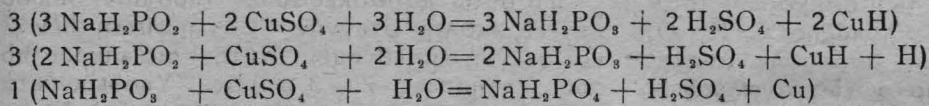
ήτοι συνολικώς



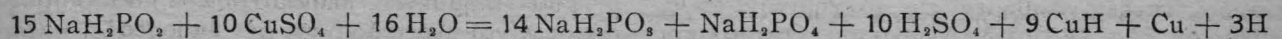
μέ θεωρητικόν  $\Delta_J = 1:2,86$  έναντι του παρατηρηθέντος τοιούτου  $\Delta_J = 1:2,89-1:2,92$ .

2ον) Ἡ έκκυσιν εἶναι μεγαλειτέρα της άντιστοιχούσης πρὸς πλήρη διάσπασιν του ύδριδίου (N<sup>ο</sup> 28, 29). Διά την περίπτωσιν ταύτην, έχομεν καταλυτικὴν έέργειαν του χαλκοῦ, και

παρά την (α) και (δ), την άντιδρασιν (β). Καί ένταύθα, ή σχηματιζομένη ποσότης φωσφορικού εἶναι μικρά και ή (δ) μετέχει όλιγώτερον της όλης άντιδράσεως ή εἰς την περίπτωσιν της ταπεινῆς θερμοκρασίας. Συμφώνως πρὸς τ' άποτελέσματα της παρατηρήσεως έχομεν :

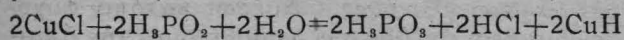


ήτοι συνολικώς :

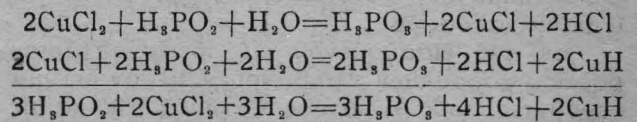


μέ θεωρητικόν  $\Delta_J = 1:3,20$  έναντι του παρατηρηθέντος τοιούτου  $\Delta_J = 1:3,20-1:3,22$ .

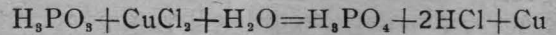
ΣΤ.— Εἰς την περίπτωσιν χλωριούχου χαλκοῦ, σχηματίζεται ύποχλωριούχος τοιούτος. Εἰς ύψηλήν θερμοκρασίαν, ό ύποχλωριούχος άντιδρά μετά του ύποφωσφορώδους όξεος, σχηματίζων ύδριδιον (N<sup>ο</sup> 30).



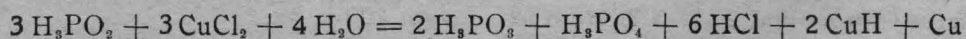
Ἡ άντιδρασις αὕτη πραγματοποιεῖται δμως μόνον έφ' όσον ύπάρχει περισσειά ύποφωσφορώδους όξεος.



Δεδομένου δέ, ότι εἰς τὸ διήθημα διεπιστώσαμεν την παρουσίαν φωσφορικού, έχομεν πιθανῶς και



ήτοι συνολικώς :



μέ θεωρητικόν  $\Delta_J = 1:2,66$  έναντι του παρατηρηθέντος τοιούτου  $\Delta_J = 1:2,72$ .

τηρηθέντος τοιούτου  $\Delta_J = 1:2,72$ .

## RESUMÉ

## Sur la réduction des sels de cuivre par les acides phosphoreux et hypophosphoreux.

par Léandre Nicolaidis

La réduction des sels de cuivre par les acides phosphoreux ou hypophosphoreux et les sels de ce dernier, étudiée par Rammelsberg et Sieverts, présente plusieurs cas négligés ou ignorés par ces auteurs. Nous avons donc repris les expériences, ayant en vue les réactions secondaires accompagnant ces réductions, et contrôlé les résultats tant par l'indice d'iode des solutions que par des dosages des produits formés dans les filtrats et les précipités.

Nous avons ainsi établi les équations chimiques des réactions d'oxydation de l'acide phosphoreux, et étudié le cas particuliers d'une décomposition partielle du chlorure cuivreux formé. Pour ce qui est de l'oxydation de l'acide hypophosphoreux, nous avons établi des équations chimiques séparément pour les cas d'un excès de sel de cuivre par rapport à l'acide hypophosphoreux et le cas contraire, et étudié

l'influence de la température sur la marche des réactions, ainsi que le dégagement d'hydrogène, dû à la décomposition de l'hydride cuivreux formé, ou à une action catalytique du cuivre métallique.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Wurtz, Annales de Chimie et de Physique, Paris 11 (1844) 250.  
Gibbs, Zeitschrift für anal. Chemie, Wiesbaden 7 (1868) 256.  
Rammelsberg, Berichte d Akademie d. Wissensch. Berlin (1872) 574  
Kraut & Precht, Annalen der Chemie und Pharmazie, Leipzig 177 (1875) 274  
Mavrow & Muthmann, Z. fuer anorganische Chemie, Hamburg 11 (1896) 268  
Rupp & Finck, Archiv der Pharmazie, Hannover und Halle 240 (1902) 663.  
Rosenheim-Pinsker, Z. für anorganische Chemie, Hamburg 61 (1909) 327.  
Sieverts, Z für anorganische Chemie, Hamburg 64 (1909) 29  
De Koninck, Traité de chimie analytique minérale Liège (1911).  
Treadwell, Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie Leipzig (1923).  
Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Leipzig (1942) 11.384.

## ΙΩΔΙΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΑΚΧΑΡΩΝ ΕΙΣ ΤΑ ΧΑΡΟΥΠΙΑ

Υπό ΔΗΜ. ΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΥ, Χημικού — Μηχανικού, τέως Υφηγητού του Πολυτεχνείου Χάρκωβ (Ρωσίας).

Πρὸς προσδιορισμὸν τῶν σακχαρῶν (σακχαρόζης  $C_{12}H_{22}O_{11}$  σὺν γλυκόζης  $C_6H_{12}O_6$ ) εἰς τὰ χαρούπια καὶ πρὸς ἀποφυγὴν ἀνακριβειῶν εἰς τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἀναλύσεων, ἀνακριβειῶν ὀφειλομένων εἰς τὴν μὴ τήρησιν ἐνιαίας καὶ καθωρισμένης πορείας τῆς ἀναλύσεως, ἐπεξεργάσθημεν εἰς τὸ χημικὸν ἔργα στήριον τῆς ἐν Βόλφ Ἀνωύμου Θεσσαλικῆς Ολινοπνευματικῆς Ἑταιρίας, τὴν ἀκόλουθον μέθοδον ἀναλύσεως.

Ἐκ τοῦ εἰσαγομένου εἰς τὸ ἔργοστάσιον φορτίου χαρουπίων λαμβάνομεν μέσον δεῖγμα τηρῶντες τοὺς γνωστοὺς κανόνας τῆς καλῆς δειγματοληψίας. Τοῦτο ἀλέθομεν διὰ τοῦ βιομηχανικοῦ μύλου καὶ ἀποχωρίζομεν τοὺς σπόρους. Κατόπιν τὸ καθαρισθὲν δεῖγμα ἀλέθομεν δι' ἐργαστηριακοῦ μύλου ἢ συνήθους κρεατομηχανῆς καὶ ἐκ τοῦ οὕτω ἀλεσθέντος δείγματος ζυγίζομεν μετ' ἀκριβείας 9 γραμμάρια. Μεταφέρομεν ταῦτα εἰς ὄγκομετρικὴν φιάλην 1 λίτρου καὶ προσθέτομεν 850—900 κυβ. ἐκ. θερμοῦ ἀπεσταγμένου ὕδατος, θερμαίνομεν τὴν φιάλην ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ 2½—3 ὥρας ἀνακινῶντες ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρόν. Μετὰ τὴν ψύξιν συμπληροῦμεν τὸ περιεχόμενον μέχρι ἐνὸς λίτρου ἀκριβῶς.

Τὸ οὕτω παρασκευασθὲν σιρόπιον διηθοῦμεν εἰς φιάλην στεγνὴν. Ἐὰν ἡ φιάλη δὲν εἶναι στεγνὴ ἐκπλύνομεν αὐτήν διὰ μικροῦ ποσοῦ διηθήματος 2—3 φορές. Ὑποδεικνύεται συνήθως καθαρισμὸς τοῦ σιροπίου διὰ διαλύματος ὀξεικοῦ μολύβδου. Ὡς διεπιστώσαμεν δι' ἐπανειλημμένων πειραμάτων, ὁ καθαρισμὸς αὐτὸς εἶναι περιττός διότι δὲν ἐπηρρεάζει κατὰ τίποτε τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἀναλύσεων.

Ἐκ τοῦ διαυγοῦς σιροπίου λαμβάνομεν διὰ σιφωνίου 100 κ. ἐκ. φέρομεν ταῦτα εἰς ὄγκομετρικὴν φιάλην τῶν 200 κ. ἐκ., προσθέτομεν 6 κ. ἐκ. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἶδ. βάρ. 1,19 καὶ θερμαίνομεν πρὸς ἱμμεριοποίησιν ἐντὸς ζέοντος ὕδατολούτρου ἐπὶ 30 λεπτά. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν ἀπὸ 9½ μέρη σακχαρόζης, λαμβάνονται 10 μέρη γλυκόζης. Ἀμέσως κατόπιν ψύχομεν διὰ ρέοντος ὕδατος, προσθέτομεν τὴν ἀπαιτουμένην ποσότητα διαλύματος καυστικοῦ νάτρου ὥστε τὰ παραχθῆ διάλυμα οὐδέτερον ἢ ἀσθενῶς ἀλκαλικόν, ψύχομεν καὶ πάλιν καὶ συμπληροῦμεν τὸ περιεχόμενον μετ' ἀπεστ. ὕδωρ μέχρι 200 κ. ἐκ.

Διὰ τὴν ἀνάλυσιν χρησιμοποιοῦμεν δύο καθάρὰ κωνικά φιαλίδια τῶν 125 κ. ἐκ. Φέρομεν εἰς ἕκαστον ἐξ αὐτῶν ἀνά 10 κ. ἐκ. διαλύμα-

τος Fehling «A» και 10 κ. έκ. διαλύματος Fehling «B», βράζομεν τὸ μίγμα ἐπὶ 2 λεπτά και ψύχομεν τὰ φιαλίδια ἀμέσως. Εἰς τὸ ἐν τῶν φιαλιδίων προσθέτομεν διὰ σιφωνίου 20 κ. έκ. σιροπίου, βράζομεν τοῦτο ἐπὶ 2—3 λεπτά, ψύχομεν ἀμέσως διὰ ρέοντος ὕδατος, προσθέτομεν εἰς ἀμφότερα τὰ φιαλίδια ἀνὰ 10 κ. έκ. θειϊκοῦ ὀξέος (25%) ψύχομεν και πάλιν ἀμφότερα τὰ φιαλίδια, προσθέτομεν εἰς ἕκαστον ἐξ αὐτῶν ἀνὰ 10 κ. έκ. διαλύματος ἰωδιούχου καλίου 10% και ὀγκομετροῦμεν ἀμέσως τὰ περιεχόμενα και τῶν δύο φιαλιδίων μετὰ διάλυμα θειοθειϊκοῦ νατρίου 2% παρουσίᾳ διαλύματος ἀμύλου 4%. Τὸ ἕτερον τῶν φιαλιδίων χρησιμεύει διὰ τὸν ἔλεγχον τῶν διαλυμάτων.

Ἐποθέσωμεν ὅτι κατὰ τὴν ὀγκομέτρῃσιν τοῦ πρὸς ἔλεγχον φιαλιδίου κατηναλώσαμεν 34 κ. έκ. διαλ.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Ὡς γνωστὸν τὰ 10 κ. έκ. διαλύματος Fehling «A» περιέχουν 0,69268 γρμ. ( $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) ἐπομένως 1 κ. έκ. διαλύματος  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  θὰ ἀντιστοιχεῖ εἰς

$$X = \frac{0,69268}{34} = 0,02038 \text{ γρ.}$$

$$\text{ἤτοι εἰς } \frac{0,02038 \times 63,57}{249,63} = 0,005189 \text{ γρμ. Cu.}$$

Κατόπιν ὑποθέσωμεν ὅτι κατὰ τὴν ὀγκομέτρῃσιν τοῦ ἑτέρου φιαλιδίου, τοῦ περιέχοντος τὰ 20 κ. έκ. σιροπίου, κατηναλώθησαν 17,4 κ. έκ. διαλ.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  τότε ἡ ἐνυπάρχουσα γλυκόζη κατηνάλωσε  $34 - 17,4 = 16,6$  κ. έκ. ἀντιστοιχοῦντα εἰς  $0,005189 \times 16,6 = 0,0861374$  γρμ. Cu. (Ὡς γνωστὸν τὸ ἐξεταζόμενον σιρόπιον δὲν πρέπει νὰ περιέχη ἄνω τοῦ 1% γλυκόζης διότι ἄλλως τὰ ἀποτελέσματα γίνονται ἀνακριβῆ).

Ἐκ τοῦ πίνακος, Massol et Gallemmand ἢ τοῦ πίνακος Meissel εὐρίσκομεν ὅτι τὰ 0,0861374 γρμ. χαλκοῦ ἀντιστοιχοῦν πρὸς 0,045 γρμ. καθαρᾶς γλυκόζης και ἐφ' ὅσον ταῦτα περιέχονται εἰς 20 κ. έκ. ἐξετασθέντος ὕγρου ἤτοι 10 κ. έκ. σιροπίου, εἰς τὰ 1000 κ. έκ. σιροπίου θὰ περιέχωνται 4,5 γρμ. γλυκόζης. Ἐὰν εἴχομεν ζυγίσει ἀκριβῶς 9 γρμ. χαρουπίων ἄνευ σπόρων και μετὰ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ταῦτα περιέχουν κατὰ μέσον ὄρον 10% σπόρων, τότε τὰ ζυγισθέντα 9 γρμ. ἀντιστοιχοῦν εἰς 10 γρμ. ἀρχικῶν χαρουπίων, ἐπομένως ἡ περιεκτικότης εἰς γλυκόζην θὰ ἀνέρχεται εἰς 45%.

Εἰς τὸν ὑπολογισμὸν αὐτὸν δὲν ἐλάβομεν ὑπ' ὄψει τὸν ὄγκον τῶν 9 γρμ. χαρουπίων. Ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι οὗτος ἀνέρχεται εἰς 8,5 κ. έκ. και ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψει μας ὅτι ταῦτα περιέχουν 45% σακχάρου τότε τὸ παρασκευασθὲν σιρόπιον θὰ εἶχε ὄγκον 995,3 κ. έκ. περίπου και δι' ὑπολογισμοῦ εὐρίσκομεν ὅτι ἡ πε-

ριεκτικότης εἰς γλυκόζην θὰ εἶναι 44,72% ἤτοι 44,7% περίπου. Πολλαπλασιάζοντες ἐπομένως τὰ ἐκάστοτε λαμβανόμενα ἀποτελέσματα ἐπὶ

Ἄριθ. ἀναλύσ.	Δι' ἐκχυλίσεως και διηθήσεως	Διὰ τῆς ἄνω προτεινομένης μεθόδ.
1	36,97	38,73
2	38,78	40,74
3	37,44	39,81
4	38,21	40,49
5	35,39	37,67
6	36,67	38,56
7	34,92	36,84
8	37,53	39,95
9	35,71	37,86
10	42,92	35,21
11	37,13	39,16
12	37,89	39,97
13	36,11	38,26

0,995 δυνάμεθα νὰ εὐρίσκωμεν, μετὰ προσέγγισιν ἐπαρκούσαν διὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην, τὴν πραγματικὴν περιεκτικότητα τῶν χαρουπίων εἰς σάκχαρα.

Θεωροῦμεν τὴν ἀνωτέρω μέθοδον πολὺ ἀπλουστέραν τῆς συνήθως χρησιμοποιουμένης μεθόδου δι' ἐκχυλίσεως και διηθήσεως και ὡς περιέχουσιν πολὺ ὀλιγωτέρας πηγὰς σφαλμάτων ἰδίως εἰς ὅτι ἀφορᾷ τὴν πλήρη παραλαβὴν τοῦ σακχάρου τῶν χαρουπίων. Διὰ τῆς ἐκχυλίσεως ἢ παραλαβῆς εἶναι πολὺ ἀτελεστέρα και ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν διάρκειαν τῆς κατεργασίας, τὴν ταχύτητα τῶν ἐκπλύσεων κλπ. Πρὸς ἀπόδειξιν τούτου ἀναφέρομεν εἰς τὸν ἀνωτέρω πίνακα συγκριτικὰ ἀποτελέσματα ἀναλύσεων γενόμενων διὰ τῆς μεθόδου ἐκχυλίσεως και διηθήσεως και διὰ τῆς ἀνωτέρω περιγραφείσης.

Ὅπως καταφαίνεται ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν, ἡ προτεινομένη μέθοδος ἔδωκε πάντοτε οὐσιωδῶς ἀνώτερα ἀποτελέσματα, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον καταδεικνύει τὴν πληρεστέραν παραλαβὴν τῶν εἰς τὰ ἐξετασθέντα δειγμάτων περιεχομένων σακχάρων. Ἐξ ἄλλων συγκριτικῶν ἀναλύσεων, κατεδείχθη ὅτι ἐὰν κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν συντομευθοῦν οἱ χρόνοι τῆς κατεργασίας, τότε τὰ λαμβανόμενα ἀποτελέσματα κατὰ τὰς δύο μεθόδους, εἶναι κατὰ 2—3% κατώτερα τῶν ἀνωτέρω.

Κατὰ τὴν ἀνωτέρω περιγραφείσαν μέθοδον, ἡ παρασκευὴ τοῦ σιροπίου ἀπαιτεῖ 4 ὥρας και ἡ ὅλη ἀνάλυσις δύναται νὰ περατωθῇ ἐντὸς 6 ὥρων. Διὰ τῆς ἰδίας μεθόδου δυνάμεθα νὰ ἐκτελέσωμεν και προσδιορισμὸν τῆς γλυκόζης τῆς σταφίδος (ἄνευ ἱμβερτοποιήσεως). Διὰ νὰ μετατρέψωμεν τὸ ποσοστὸν τῆς γλυκόζης εἰς σακχαρόζην, πολλαπλασιάζομεν, ὡς γνωστὸν, τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ἀναλύσεως ἐπὶ 0,95.

# ΤΟ ΑΧΥΡΟΝ ΩΣ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ ΔΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΝ ΧΑΡΤΟΥ, ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΙΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

\*Υπό Δρος ΣΠΥΡΟΥ Γ. ΜΑΡΗ, πτυχ. χημικού Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν, Δρος Φ. Ε. Πολυτ. Darmstadt (\*)

Αἱ πρῶται ἔρευναι, αἱ ὁποῖαι ἐγένοντο ὑπὸ τοῦ Schäffer, διὰ τὴν κατασκευὴν χαρτομάζης ἀπὸ τοῦ ἔτους 1765 μέχρι τοῦ 1772 διὰ τῆς κατεργασίας εὐρωπαϊκῶν ξύλων μὲ ρύματα ἀλκαλίων, ἐπὶ τῇ βάσει κινεζικῆς τινοσ συνταγῆς, ὑπῆρξαν ἀνεπιτυχεῖς. Ἀπ' ἐναντίας, ὁ Schäffer ἔσχε λίαν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου χρησιμοποιῶν ὡς πρώτην ὕλην τὸ ἄχυρον τῶν σιτηρῶν<sup>1)</sup>.

Κατὰ τὸ πρῶτον ἡμισίον τοῦ 19ου αἰῶνος, ἠσχολοῦντο μὲ τὴν καλλιτέρευσιν τῶν μεθόδων κατεργασίας τοῦ ἀχύρου. Κατὰ τὸ ἔτος 1830, ἐπέτυχον, διὰ τῆς μεθόδου τῆς λευκάνσεως μὲ χλωράσβεστον, τὴν κατασκευὴν λευκῆς χαρτομάζης ἀπὸ ἄχυρον. Ὁ κατασκευασθεὶς χάρτης ἦτο καθαρὸν λευκοῦ χρώματος καὶ πολὺ καλῆς ποιότητος.

Νέα πρόοδος διὰ τὴν βιομηχανίαν τῆς κυτταρίνης τοῦ ἀχύρου, ἐμφανίζεται ἀφ' ἧς ὁ Γάλλος G. Mellier, κατὰ τὸ ἔτος 1854, ἔλαβε διὰ τὴν Γαλλίαν καὶ Ἀγγλίαν προνόμιον εὐρεσιτεχνίας διὰ τὴν κατεργασίαν τοῦ ἀχύρου ὑπὸ πίεσιν καὶ ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ἐντὸς κλειστῶν περιστροφικῶν βραστήρων. Ἄλλ' ἡ ἐπακολουθήσασα ἐπιτυχὴς μέθοδος τοῦ Ἀγγλοῦ Watt καὶ τοῦ Ἀμερικανοῦ Burgess τῆς κατεργασίας τοῦ ξύλου μετὰ νατρορρύματος, παρηγκώνισε τὴν βιομηχανίαν τῆς κυτταρίνης τοῦ ἀχύρου.

Αἱ πρῶται χώραι εἰς τὰς ὁποίας κατεσκευάζετο κυτταρίνη ἀπὸ ἄχυρον, ἦσαν ἡ Γαλλία, τὸ Βέλγιον καὶ ἡ Ἀγγλία. Ἡ βιομηχανία αὐτὴ συνεχίζετο ἐφαρμοζομένη εἰς Ἀγγλίαν, σὺν τῷ χρόνῳ δὲ ἐφηρμόσθη καὶ εἰς ἄλλας εὐρωπαϊκὰς χώρας καὶ μάλιστα εἰς νότιον Ἀμερικὴν καὶ Ἀφρικὴν.

Ὁ F. Müller<sup>2)</sup> ἀνεκοίνωσε ὅτι ἡ παραγωγὴ λευκανθείσης κυτταρίνης ἔξ ἀχύρου ἀνήλθε διὰ τὸ ἔτος 1929 εἰς Γερμανίαν εἰς 58400 τόννους.

Ὁ Schacht<sup>3)</sup> ὑπολογίζει ὅτι εἰς Γερμανίαν θὰ ἀνέλθῃ ἡ κατεργασία τοῦ ἀχύρου πρὸς παραγωγὴν χαρτονίου καὶ χάρτου εἰς 300000 τόν.

Τελευταίως διεπιστώθη ὅτι ἡ κυτταρίνη τοῦ ἀχύρου εἶναι πολὺ κατάλληλος διὰ τὴν κατασκευὴν τοῦ τεχνητοῦ ἔριου. Τὸ κατασκευαζόμενον τεχνητὸν ἔριον εἶναι ἐξαιρετικῆς ποιότητος, ἔχει μεγάλην ἀντοχὴν καὶ σταθερότητα εἰς ἀλκάλια καὶ δεικνύει μονιμότητα κατὰ τὴν πλυσιν<sup>4)</sup>.

Ἀπὸ τὰς δημοσιεύσεις τῶν Dörr<sup>5)</sup> καὶ

Schulz<sup>6)</sup> συνάγεται ὅτι εἰς Γερμανίαν ἡ κατεργασία τοῦ ἀχύρου πρὸς κατασκευὴν κυτταρίνης καὶ τεχνητῶν ἰνῶν θὰ ἠδύνατο νὰ φθάσῃ εἰς 600000 τόννους ἑτησίως.

Συνεπῶς ὡς πρώτη ὕλη τὸ ἄχυρον ἀρχίζει νὰ λαμβάνῃ τελευταίως μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν βιομηχανίαν τοῦ χάρτου καὶ τῶν τεχνητῶν ἰνῶν.

Αἱ νεώτεραι ἐρευνητικαὶ ἐργασίαι εἶναι ἀφιερωμένα ἐκτὸς τῆς ἀυξήσεως τῆς ἀποδόσεως εἰς κυτταρίνην καὶ τοῦ ἐξευγενισμοῦ αὐτῆς καὶ εἰς τὴν παρασκευὴν ὡς παραπροϊόντων πολυτίμων ὀργανικῶν οὐσιῶν.

## Ἡ χημικὴ σύνθεσις τοῦ ἀχύρου τῶν σιτηρῶν.

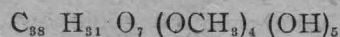
1) **Τέφρα** Τὸ ἄχυρον κατὰ τὰ δεδομένα τῆς βιβλιογραφίας ἔχει μέσην περιεκτικότητα εἰς τέφραν 3—5%. Οἱ Jayme καὶ Mohrberg<sup>7)</sup> εὗρον διὰ τὸ ἄχυρον τῆς σικάλεως 5.50% καὶ διὰ τὸ ἄχυρον τοῦ σίτου 6.34%. Ὁ Pomilio<sup>8)</sup> καθορίζει ὡς μέσην τιμὴν τέφρας διὰ τὸ ἰταλικὸν ἄχυρον σίτου 9.02%.

Τὸ μεταβλητὸν τῆς συνθέσεως τοῦ ἀχύρου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς ἰοπικὰς συνθήκας καὶ ἀπὸ τὸ εἶδος τῶν σιτηρῶν. Προκειμένου περὶ τῆς τέφρας ἐνδιαφέρει πρωτίστως τὸ πυριτικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον περιέχει αὐτὴ. Ἐὰν θελήσῃ κανεῖς νὰ κατεσκευάσῃ κυτταρίνην ἀπὸ ἄχυρον κατὰλληλον διὰ τεχνητὰς ἴνας, πρέπει ἡ τέφρα νὰ εἶναι κατὰ τὸ δυνατόν ἀπηλλαγμένη πυριτικοῦ ὀξέος. Κατὰ τὸν Jayme καὶ Mohrberg<sup>9)</sup> ἡ εἰς πυριτικὸν ὀξύ περιεκτικότης τῆς τέφρας τοῦ ἀχύρου τῆς σικάλεως φθάνει τὰ 3.76%, τοῦ δὲ σίτου εἰς 4.5%.

2) **Πεντοζάναι.** Ὑπάρχουν εἰς μεγάλας ποσότητας εἰς τὸ ἄχυρον τῶν σιτηρῶν καὶ μάλιστα εἰς ποσὰ κυμαινόμενα ἀπὸ 22—28%. Εἰς τὸ ποσὸν τοῦτο συνυπολογίζεται τὸ οὐρονικὸν ὀξύ τὸ ὁποῖον ἀπαιμώθη ὑπὸ τῶν Schwalbe καὶ Feldmann<sup>10)</sup> μὲ ἀπόδοσιν 4.72% ἐπὶ τῆς διασπασθείσης φουρφουρόλης (15.8% φουρφουρόλης ἀντιστοιχοῦν περίπου εἰς 24% ξυλάνας).

3) **Λιγνίνη.** Εὐρίσκεται κατὰ τοὺς Jayme καὶ Mohrberg<sup>11)</sup> εἰς τὸ ἄχυρον τοῦ σίτου εἰς ἀναλογίαν 15.17% καὶ εἰς τὸ ἄχυρον τῆς σικάλεως εἰς ἀναλογίαν 16.20%.

Οἱ Phillips καὶ Goos διέσπασαν λιγνίνας προερχομένας ἀπὸ ἄχυρα σίτου<sup>12)</sup>, κριθῆς<sup>13)</sup> καὶ βρώμης<sup>14)</sup> εἰς τρία κλάσματα. Εἰς τὸ πρῶτον ἔξ αὐτῶν δίδουν τὸν τύπον



(\*) Εὐχαριστῶ θερμότατα τὸν ἐν Darmstadt καθηγητὴν τῆς χημείας τῆς κυτταρίνης κ. G. Jayme διὰ τὴν πολύτιμον συμβολὴν του κατὰ τὴν σύνταξιν τῆς παρούσης μονογραφίας.

είς δὲ τὸ δεύτερον κλάσμα τὸν τύπον  $C_{20}H_{40}O_{16}$ . Ἐπίσης εὔρον τὴν περιεκτικότητα τῶν λιγνινῶν αὐτῶν κυμαινομένην κατὰ μέσον ὄρον εἰς 16%.

Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν χλωρίου καὶ νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῆς λιγνίνης τοῦ ἀχύρου σχηματίζονται πάντοτε δύο κλάσματα δυνάμενα νὰ χωρισθοῦν. Τὸ ἓνα ἐκ τῶν δύο κλασμάτων (χλωρολιγνίνη καὶ νιτρολιγνίνη) εἶναι εὐκόλως διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ, ἐνῶ τὸ ἄλλο ἀπομακρύνεται μὲ ἀραιὰ ἀλκάλια. Ἐπομένως φαίνεται ὅτι ἡ λιγνίη εὕρεσκειται εἰς τὸ ἄχυρον εἰς δύο μορφάς.

4) Ἄζωον. Εἰς τὸ ἄχυρον δὲν εὕρεσκειται εἰς μεγάλην ποσότητα. Οἱ Jayme καὶ Mohrberg<sup>9)</sup> δίδουν ὡς μέσην τιμὴν τοῦ λευκώματος διὰ τὸ ἄχυρον τοῦ σίτου 1.90% καὶ διὰ τὸ ἄχυρον τῆς σικάλεως 3.65%.

5) Ἐκχυλισματικαὶ ὕλαι. — α) *Διὰ θερμῶν ὕδατος*. Εἰς τὸ θερμὸν ὕδωρ ἢ εἰς τὸ ὀξαλικὸν ἀμμώνιον διαλύονται εὐκόλως πεντόζαι, μεθυλοπεντόζαι, ἄλλαι πολυσακχαρίται, ὡπ καὶ τὸ οὐρονικὸν ὀξύ.

Οἱ Jayme καὶ Mohrberg<sup>9)</sup> εὔρον ὅτι ἡ πρὸς τῶν ἐκχυλισματικῶν ὕλων ἀνέρχεται εἰς τὸ ἄχυρον τοῦ σίτου εἰς 10.9% καὶ εἰς τὸ ἄχυρον τῆς σικάλεως εἰς 7.1%.

β) *Διὰ μεθανόλης—βενζολίου (1:1)*. Εἰς τὰ ὀργανικὰ διαλυτικὰ μέσα διαλύονται κατὰ προτίμησιν κηροὶ καὶ λίπη. Οἱ Jayme καὶ Mohrberg<sup>9)</sup> ἐκχρησιμοποίησαν ὡς διαλυτικὸν μέσον μίγμα μεθανόλης—βενζολίου (1:1) καὶ εὔρον τὸς τιμὰς 3% διὰ τὸ ἄχυρον τοῦ σίτου καὶ 4.1% διὰ τὸ ἄχυρον τῆς σικάλεως. Ὑποδεικνύουν δὲ ὅτι ἴσως δύνανται ν' ἀπομονωθοῦν πολῦτιμοι ὀργανικαὶ οὐσίαι.

6) *Κυτταρίνη*. Ἡ περιεκτικότης εἰς ἀκατέργαστον κυτταρίνην προσδιορίζεται κατὰ τὴν μέθοδον τῶν Gross καὶ Bevan. Αἱ τιμαὶ αἱ ἀναφερόμεναι εἰς τὴν βιβλιογραφίαν κυμαίνονται μεταξὺ 36% καὶ 34%. Τὸ ἄχυρον τῆς σικάλεως ἔχει μεγαλυτέραν περιεκτικότητά εἰς κυτταρίνην, ἀκολουθεῖ δὲ τὸ ἄχυρον τοῦ σίτου, ἐνῶ τὸ ἄχυρον τῆς κριθῆς καὶ τῆς βρώμης ἔχουν γενικῶς μικροτέραν περιεκτικότητα κυτταρίνης.

Ἡ ἀκατέργαστος κυτταρίνη ἢ παρασκευασθεῖσα κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Gross καὶ Bevan περιέχει ἀκόμη πεντοζάνας καὶ ἄλλας συμπαρομαρτούσας ὕλας. Τὸ ποσὸν μάλιστα τῆς φουρφοϋρόλης ἀνέρχεται εἰς 18.6%. Ἡ περιεκτικότης τῆς α—κυτταρίνης (\*) εἰς τὴν ἀκατέργαστον κυτταρίνην εἶναι 78.7% διὰ τὸ ἄχυρον

(\*) Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν νατρορρύματος (175% κατὰ βάρος) ἐπὶ κυτταρίνης διαλύεται μέρος αὐτῆς. Ἡ ἀδιάλυτος μορφή ὀνομάζεται α—κυτταρίνη καὶ ἡ διαλυτὴ μορφή ἀποτελεῖ τὰς κυτταρίνας β καὶ γ τὰς καλουμένας καὶ ἡμικελλουλόζας. Ἡ β—κυτταρίνη ἀποχωρίζεται δι' ἐξουδετερώσεως τοῦ διαλύματος μὲ ὀξικὸν ὀξύ.

τοῦ σίτου καὶ 74.9% διὰ τὸ ἄχυρον τῆς σικάλεως.

Ἡ ἀκατέργαστος κυτταρίνη ἀποτελεῖται ὅθεν κατὰ τὸ ἓνα τέταρτον περίπου ἀπὸ οὐσίας εὐδιαλύτους εἰς τὸ ὑγρὸν τοῦ μερσερισμοῦ (νατρόρρυμα) καὶ διὰ τοῦτο ἔνεκα γνωστῶν λόγων δὲν εἶναι καταλληλὸς διὰ τὴν κυτταρίνην τεχνητῶν ἰνῶν. Ἡ ἀπόδοσις εἰς ἀκατέργαστον κυτταρίνην θεωρεῖται ὡς κριτήριον τῆς καταλληλότητος πρὸς παρασκευὴν κυτταρίνης ἐνδεδειγμένης διὰ χάρτην, ὄχι ὁμοίως καὶ πρὸς παρασκευὴν τεχνητῶν ἰνῶν.

Αἱ α—κυτταρίναι, αἱ ὁποῖαι ἀπομονοῦνται μὲ 17.5% κατὰ βάρος νατρορρύματος δὲν εἶναι τελείως καθαρὰί, ἀλλὰ περιέχουν ἀκόμη 1% τέφραν καὶ ἐκτὸς τούτου ἀποσπᾶται ἀκόμη 6—6.80% φουρφοϋρόλης. Ἐξ αὐτοῦ ὑπολογίζεται ἡ περιεκτικότης τῆς καθαρᾶς κυτταρίνης εἰς 33.17% διὰ τὸ ἄχυρον τοῦ σίτου καὶ 34.60% διὰ τὸ ἄχυρον τῆς σικάλεως. Αἱ τιμαὶ αὐταὶ καὶ μόναι εἶναι ἰκανὸν κριτήριον διὰ τὴν γνωμάτευσιν τῆς ἀποδόσεως εἰς κυτταρίνην κατάλληλον διὰ τὴν κατασκευὴν τεχνητῶν ἰνῶν.

#### Παρασκευὴ τῆς κυτταρίνης τοῦ ἀχύρου.

Διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς κυτταρίνης τοῦ ἀχύρου ἐκχρησιμοποιήθησαν εἰς Γερμανίαν αἱ μέθοδοι τοῦ καυστικοῦ νατρίου ἀφ' ἑνὸς καὶ τοῦ θειικοῦ νατρίου ἀφ' ἑτέρου.

Εἰς τὰς χώρας ὅπου εὕρεσκειται ἄφθονον χλωριοῦχον νάτριον καὶ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια ὅπως π.χ. εἰς τὴν Ἰταλίαν, νότιον Ἀφρικὴν καὶ νότιον Ἀμερικὴν ἐφηρμόσθη ἡ μέθοδος τῆς χλωριώσεως τοῦ Pomilio.

Ἐκτὸς αὐτοῦ ἐφηρμόσθη ἡ μέθοδος τοῦ μονοθειώδους νατρίου κατὰ τὴν ὁποῖαν ἀραιὸν ἀλκαλικὸν διάλυμα θειώδους νατρίου ( $Na_2SO_3$ ) προκαλεῖ τὴν ἀπόσπασιν τῆς κυτταρίνης.

Ἐπίσης ἐπετεύχθη ἡ παρασκευὴ ἡμικατεργασμένης κυτταρίνης, διὰ τῆς κατεργασίας τοῦ ἀχύρου μὲ ἄσβεστον, ἡ ὁποία ἐξυπηρέτησε μέχρι σήμερον τὴν βιομηχανίαν τῆς κατασκευῆς τῶν χαρτονίων ἐξ ἀχύρου.

Οἱ Suida, Sadler καὶ Noss<sup>12)</sup> ἀναφέρουν τὴν διαλυτοποίησιν καὶ ἀποχωρισμὸν τῆς κυτταρίνης ἀπὸ ἄχυρον τῆ βοηθεία νιτρικοῦ ὀξέος.

Ἡ περιεκτικότης εἰς α—κυτταρίνην τῆς μὴ λευκανθείσης τεχνητῆς κυτταρίνης τοῦ ἀχύρου εἶναι περίπου 77% καὶ εἰς λευκανθείσαν 71%. Ἀποκλείεται λοιπὸν ἡ χρῆσις τῆς κυτταρίνης αὐτῆς διὰ τὴν κατασκευὴν τεχνητῶν ἰνῶν ἂνευ περαιτέρω ἐξευγενισμοῦ ταύτης.

Ὁ Jayme καὶ οἱ συνεργάται του κατεσκεύασαν διὰ τῆς μεθόδου τοῦ ἀλκαλικοῦ ἐξευγενισμοῦ ἐν ψυχρῷ<sup>13)</sup> κυτταρίνην ἀπὸ ἄχυρον σίτου ἐξευγενισμένην, λευκανθείσαν πτωχὴν εἰς πεντοζάνας καὶ πολῦτιμον διὰ τὴν κατασκευὴν τεχνητῶν ἰνῶν εἰς ἀπόδοσιν 32.6%.

Ἐπίσης οἱ ἴδιοι ἐρευνῆται κατεσκεύασαν

εις τὸ ἐργαστήριον ἐκ τῆς τεχνητῆς κυτταρίνης ἀχύρου διὰ τοῦ ὀξίνου ἐξευγενισμοῦ (μὲ 60 % θεικὸν ὀξύ) <sup>14)</sup> κυτταρίνην εἰς ἀπόδοσιν 28 — 29.5 %, χαμηλῆς ἐσωτερικῆς τριβῆς, πτωχὴν εἰς πεντοζάνας καὶ κατάλληλον διὰ τεχνητὰς ἴνας.

Ἡ νέα μέθοδος τῆς ἀποσπάσεως τῆς κυτταρίνης μὲ χλωριῶδες νάτριον ( $\text{NaClO}_2$ ) καὶ μὲ προηγούμενην κατεργασίαν αὐτῆς μὲ ἀλκάλια, κατὰ τὴν ὁποίαν ἀπομακρύνεται ἓνα μέρος τῶν πολυσακχαριτῶν καὶ τῆς λιγνίνης, ἐφηρμόσθη μετ' ἐπιτυχίας ὑπὸ τοῦ Jayme εἰς τὸ ἀχύρον τῆς σικάλεως εἰς δύο στάδια κατεργασίας. Ἡ ληφθεῖσα κυτταρίνη ἐνεφάνιζε μεγάλην τιμὴν λευκάνσεως καὶ βελτιωμένην ἀπόδοσιν ἀνερχομένην εἰς 52 %. Ὁ κατασκευασθεὶς ἐκ τῆς ἀπόδοσεως ταύτης χάρτης ἐδείκνυεν ἐξαιρετικῶς μεγάλην ἀντοχήν. Ἡ κατὰ μήκος ρῆξις (Reisslänge) εἰς 67° SR [(Schopper Riegler, βαθμὸς ἀλέσεως (Mahlgrad)) ἦτο 12.600 μ. Ἀντιθέτως ὁ κατασκευασθεὶς χάρτης δι' ἄλλων μεθόδων π. χ. διὰ τοῦ θεικοῦ νατρίου ἔχει κατὰ μήκος ρῆξιν εἰς 67° SR . 7000 μ.

#### Παραπροϊόντα.

Ἀπὸ τὸ ἀχύρον εἶναι δυνατόν διὰ προὔδρολῦσεως μὲ ὀξέα ν' ἀποσπασθοῦν οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι δίδουν φουρφουρόλην μέχρι 13 % (ἐκπεφρασμένοι εἰς φουρφουρόλην). Οἱ Jayme καὶ Schenk <sup>15)</sup> ἔδειξαν τὸν δρόμον κατὰ τὸν ὁποῖον διὰ τῆς κατεργασίας τοῦ ἀχύρου μὲ ὀξέα δύναται ν' ἀπομακρυνθῇ τὸ μεγαλύτερον μέρος τῶν πεντοζανῶν καὶ ἀπὸ τὸ ὑπόλειμμα νὰ παρασκευασθῇ μὲ τὴν μέθοδον τοῦ θεικοῦ νατρίου κυτταρίνη μέσης ἕως μεγάλης ἐσωτερικῆς τριβῆς, πτωχὴ εἰς πεντοζάνας καὶ κατάλληλος διὰ τεχνητὰς ἴνας.

Ὁ Jayme <sup>16)</sup> ἀναφέρει ὅτι ἡ προὔδρολῦσις τοῦ ἀχύρου ἐπιτυγχάνεται καλῶτερον δι' ἀραιῶν ὀξέων ὡς ὑδροχλωρικὸν ὀξύ, ὑδροβρωμικὸν ὀξύ καὶ θεικὸν ὀξύ. Τὸ θεικὸν ὀξύ δίδει τὴν μεγαλύτεραν ἀπόδοσιν εἰς σάκχαρα καὶ εἶτα ἀκολουθεῖ τὸ ὑδροχλωρικὸν καὶ τὸ ὑδροβρωμικὸν ὀξύ. Ἐκ τούτου συνάγεται ὅτι τὸ ὑδροβρωμικὸν ὀξύ ἐπιδρᾷ ὀλόκληρον ἐπὶ τῆς κυτταρίνης τοῦ ἀχύρου καὶ δίδει τὴν ἐμφανῶς μεγαλύτεραν ἀπόδοσιν τῶν 35.11% (α—κυτταρίνη ὑπολογισθεῖσα ἐπὶ ἀχύρου). Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ἐπετεύχθη ἡ κατασκευὴ ἐξευγενισμένης κυτταρίνης μεγάλης ἀποδόσεως καὶ καταλλήλου διὰ τὴν κατασκευὴν τεχνητῶν ἰνῶν.

Τὸ ὕγρον τῆς προὔδρολῦσεως δύναται νὰ κατεργασθῇ εἴτε πρὸς παρασκευὴν φουρφουρόλης εἴτε πρὸς παρασκευὴν θρεπτικῶν ζυμῶν χρησιμοποιουμένων εἴτε ὡς φορβῶν εἴτε διὰ τὴν τροφήν ἀνθρώπων. Ὑδρολύματα περιέχοντα πεντοζανοειδῆ σώματα περιέχουν ξυλόζην καὶ ἀραβινόζην διὰ τὴν δόμησιν ἰδιαιτέρων εἰδῶν ζυμῶν ὡς εἶναι π. χ. ἡ ὑπὸ τοῦ Fink καὶ

Lechner <sup>17)</sup> πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον εὑρεθεῖσα ὡς κατάλληλος *Torula Utilis* κλπ.

Ἐκτὸς τῆς παρασκευῆς φουρφουρόλης καὶ ζυμῶν προϋφέρεται ἡ δυνατότης τῆς παρασκευῆς σειρᾶς πολυτίμων ὀργανικῶν οὐσιῶν εἰς σημαντικὴν ἀπόδοσιν διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ἐπὶ τοῦ ἀχύρου τῆς μεθόδου τῆς ὀξειδωτικῆς διασπάσεως μὲ ὑπεριωδικὸν ὀξύ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) <sup>18)</sup> καὶ περαιτέρω καταλλήλων μεταβολῶν τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως καὶ ὑδρολύσεως.

Τοιαῦτα προϊόντα εἶναι π. χ. ἡ γλυοξάλη, τὸ ὀξαλικὸν ὀξύ, τὸ γλυκερινικὸν ὀξύ, ἡ μεθυλογλυοξάλη, τὸ ἐρυθρονικὸν ὀξύ, ἡ γλυκερίνη, ἡ γλυκόλη, ὁ ἐρυθρίτης καὶ ἄλλα.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Vgl. E. Hägglund, Natronzellstoff, Berlin, 1926.
- 2) F. Müller, Die Papierfabrikation und deren Maschinen, 1 Bd 2 Auflage 1931 S. 71.
- 3) W. Schacht, «Wbl. Papierfabr» Sondernummer 1937 S. 35.
- 4) E. Dörr, «Papierfabrikant» 37, 1 Heft (1939).
- 5) E. Schölz, Stroh—ein neuer Zellwollrohstoff «Zellwolle» 5 81 Heft 6 (1936).
- 6) G. Jayme u. W. Mohrberg, Die chemische Zusammensetzung des Getreidestrohs. «Papierfabrikant» 39 9 (1941).
- 7) O. Pomilio, Die Verwendung von Chlorgas bei der industriellen Zellstoffherstellung «Words Paper Trade Review» Techn. Conv. Nr März 1938 Sonderdruck S. 16.
- 8) C. G. Schwalbe u. G. A. Feldmann, Ber. dtsh chem. Ges» 58 1534 (1925).
- 9) M. Phillips u. J. M. Goos, Lignin aus Weizen—Stroh «J. biol. chem.» 123 241 (1938), Lit. Ausz. Zellcheming 1939 S. 39.
- 10) M. Phillips u. J. M. Goos, Lignin aus Gerstenstroh «Journ. Amer. chem. Soc.» 56 2707 (1934), Lit. Ausz. Zellcheming 1935 S. 116.
- 11) M. Phillips u. M. Goos, Lignin aus Haferstroh «J. biol. chem.» 14 547 (1936), Lit. Ausz. Zellcheming 1936 S. 276.
- 12) H. Suida H. Sadler u. F. Noss, Aufschluss von Stroh mit Salpetersäure «Papierfabrikant» 28 345 (1930).
- 13) G. Jayme u. M. Nimetullah, Ein u. zweistufige Herstellung pentosanarmer Strohzeilstoffe auf alkalischen Wege, Papierfabrikant 39 149 (1941).
- 14) G. Jayme u. Bielfeld, Veredlung von Strohzeilstoffen durch Behandlung mit Säuren «Papierfabrikant» 39 141 (1941).
- 15) G. Jayme u. M. Schenck, Herstellung pentosanarmer Zeilstoffe aus Stroh bei gleichzeitiger Furfurolgewinnung «Papierfabrikant» 39 161 (1941).
- 16) G. Jayme, Neuere Pflanzen—Aufschluss und Veredlungs—Verfahren «die Chemie» 55 323 (1942).
- 17) Fink u. Lechner, Z. Spiritusind 62 251 (1939), «die Chemie» 54 281 (1941).
- 18) G. Jayme, M. Saetre u. S. Maris, «Über den oxydativen Abbau von Polysacchariden» «Naturwiss» 50/51 768/769 (1941).