

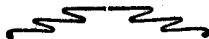
ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ ΣΤΕΦ. ΚΩΝΣΤΑ

Η ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΣ

ΤΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ ΕΙΣ ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΝ
ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ
ΕΙΣ ΤΗΝ ΑΛΚΟΟΛΗΝ ΚΑΙ ΕΙΣ ΤΑ
ΑΛΚΟΟΛΙΚΑ ΣΑΠΩΝΟΔΙΑΛΥΜΑΤΑ



ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑ,
ΥΠΟΒΛΗΘΕΙΣΑ ΕΙΣ ΤΗΝ ΦΥΣΙΚΟΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗΝ ΣΧΟΛΗΝ
ΤΟΥ
ΕΘΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ



ΑΘΗΝΑΙ 1934

ΣΗΤΟΥΛΑΙΑ Η

ΑΦΙΕΡΟΥΤΑΙ

ΤΩ ΣΕΒΑΣΤΩ ΜΟΙ ΔΙΔΑΣΚΑΛΩ

ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΓΕΩΡΓ. ΜΑΤΘΑΙΟΠΟΥΛΩ

ΔΕΙΓΜΑ ΒΑΘΥΤΑΤΗΣ ΕΚΤΙΜΗΣΕΩΣ ΚΑΙ ΕΥΓΝΩΜΟΣΥΝΗΣ.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τὸ ἐλαιόλαδον ἀποτελεῖται ἀπὸ μίγμα τριγλυκεριδίων ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων, ὑγρῶν καὶ στερεῶν τοιούτων. Μεταξὺ τούτων ὑπερτεροῦν τὰ ὑγρά ἀποτελοῦντα τὰ 75 ο)ο περίπου τούτων. Εὐρέθησαν ἐν τούτοις καὶ ἔλαια μὲ 72 ο)ο ὑγρά ὀξέα καὶ μὲ 95 ο)ο (ἐλαιόλαδα Καλιφορνίας), τὰ δὲ ἔλαια τῆς Τύνιδος παρουσιάζουν, ὄχι σπανίως, περιεκτικότητα 85 ο)ο εἰς ὑγρά ὀξέα. Εἰς τὰ ὑγρά ὀξέα εὐρέθησαν 93 ο)ο ἐλαιϊκὸν ὀξύ καὶ 7 ο)ο λινελαϊκὸν ὀξύ, ἀλλὰ καὶ ἡ ἀναλογία αὕτη δὲν εἶναι σταθερά. Εἰς τὰ στερεὰ ὀξέα ὑπερτερεῖ τὸ παλμιτικὸν ὀξύ, ἡ παρουσία τοῦ στεατικοῦ ὀξέος δὲν εἶναι ἐξηκριβωμένη.

Ἐπομένως τὸ ἐλαιόλαδον, ὅπως ἄλλωστε καὶ ὅλα τὰ ἐν τῇ φύσει ἀπαντῶντα λίπη καὶ ἔλαια, εἶναι μίγμα διαφόρων γλυκεριδίων, ἡ ἀναλογία τῶν ὁποίων κυμαίνεται σημαντικώτατα ὄχι μόνον ἐκ τῆς προελεύσεως τούτου ἀλλὰ καὶ ἐκ τῆς ποικιλίας τῆς ἐλαίας ἐξ ἧς παρήχθη ἐκ τοῦ τρόπου τῆς παρασκευῆς, ἐκ τοῦ ἔτους τῆς ἐσοδείας κλπ. Πλὴν τούτου τὰ παλαιὰ ἔλαια μεγάλης ὀξύτητος εἶναι πλούσια εἰς ὀξυοξέα καὶ ἐν γένει εἰς προϊόντα ὀξειδώσεως.

Ἐνεκα τῶν ἀνωτέρω λόγων, κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς παρουσίης μελέτης, δὲν ἐδόθη ἐξαιρετικὴ προσοχὴ εἰς τὸ νὰ ληφθοῦν ἀριθμοὶ ἀπολύτου ἀκριβείας, διότι καὶ ἂν ἀκόμη οἱ προσδιορισμοὶ εἶχον γίνῃ μετὰ μεγαλειτέρας ἀκριβείας δὲν θὰ ἴσχυον παρὰ μόνον διὰ τὸ χρησιμοποιεθῆν ἐλαιόλαδον, καὶ ἐν ἄλλο ἐλαιόλαδον θὰ ἔδιδε ἄλλους ἀριθμούς. Πάντως ὅμως οἱ περιεχόμενοι εἰς τὴν μελέτην ταύτην, στρογγυλευμένοι οὕτως εἰπεῖν, ἀριθμοὶ, δίδουν μίαν σαφῆ εἰκόνα τῶν ἕξισταθέντων ζητημάτων, καὶ ἐπιβεβαιοῦνται καλῶς μὲ συνήθη καλὰ ἐλαιόλαδα.

Ἡ μελέτη διαιρεῖται εἰς τρία μέρη. Εἰς τὸ πρῶτον ἐξετάζεται ἡ διαλυτότης τοῦ ἐλαιολάδου εἰς οἰνόπνευμα διαφόρων ἀλκοολικῶν βαθμῶν, εἰς τὸ δεύτερον ἡ διαλυτότης τοῦ οἰνοπνεύματος εἰς τὸ ἔλαιον καὶ εἰς τὸ τρίτον ἡ διαλυτότης τοῦ ἐλαίου εἰς ἀλκοολικὰ σαπωνοδιαλύματα διαφόρων ἀλκοολικῶν βαθμῶν καὶ διαφόρων περιεκτικότητων εἰς σάπωνα. Μὲ ἐλαιόλαδον ἐννοῶ πάντοτε τοιοῦτον ἀπηλλαγμένον ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων καὶ ὑγρασίας.

Η ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΣ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΕΙΣ ΤΗΝ ΑΛΚΟΟΛΗΝ

Τὸ οἰνόπνευμα χωρὶς νὰ εἶναι ἰσχυρὸν διαλυτικὸν ὑγρὸν τῶν διαφόρων λιπαρῶν οὐσιῶν, διαλύει ἐν τούτοις, ὅταν εἶναι πυκνόν, σημαντικὰ ποσὰ τούτων. Οὕτω 100 κ. ἐμ. ἀπολύτου οἰνοπνεύματος (εἰδ. βάρους 0,795) διαλύουν εἰς συνήθη θερμοκρασίαν περὶ τὰ 3,3 γραμ. λινελαίου, 3,6 γραμ. βαμβακελαίου καὶ 2,25 γραμ. ἐλαιολάδου, πάντων οὐδέτερον. Χαρακτηριστικὴ εἶναι ἡ διαλυτὰς τοῦ κινελαίου. Τὸ ἀπόλυτον οἰνόπνευμα ἀναμιγνύεται μετ' αὐτοῦ κατὰ πᾶσαν ἀναλογίαν, ἐνῶ ἀπαιτοῦνται τέσσαρα μέρη οἰνοπνεύματος 85° πρὸς διάλυσιν ἑνὸς μέρους κινελαίου. 1) Ἀντιθέτως τὸ ζωϊκὸν λίπος διαλύεται ἐλάχιστα εἰς τὸ ψυχρὸν οἰνόπνευμα. Κατὰ τοὺς Lascaraγ καὶ Bergell 2) εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ βρασμοῦ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλκοολικῶν διαλυμάτων διαλύονται τὰ ἐξῆς ποσὰ συνήθους ζωϊκοῦ λίπους, ἀπηλλαγμένου ἐλευθέρων ὀξέων :

Οἰνόπνευμα	Διαλυόμενον λίπος %
96°	4,4
90	1,23
85	0,52
80	0,16
60	0,00

Κατὰ τὸν Lewkowitsch 3) τὸ ἀπόλυτον οἰνόπνευμα εἰς 15° K. δὲν διαλύει ἄνω τῶν 2 % ἐκ τῶν διαφορῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων (πλὴν ἐκείνων τὰ ὁποῖα περιέχουν καὶ ὀξυοξέα). Τὸ οὐδέτερον κοκκοφοινικέλαιον διαλύεται εἰς 32° K. εἰς δύο ὄγκους ἀπολύτου οἰνοπνεύματος, τὸ δὲ ἔλαιον τῶν φοινικοσπερμάτων ἀπαιτεῖ τέσσαρας ὄγκους ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν 4). Ἡ διαφορὰ αὕτη χρησιμεύει πρὸς πρόχειρον διάκρισιν τῶν δύο τούτων ἐλαίων τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν πολλὰς κοινὰς ιδιότητας.

Κατὰ γενικὸν κανόνα εὐδιάλυτα εἰς τὸ οἰνόπνευμα εἶναι τὰ λίπη καὶ ἔλαια τὰ περιέχοντα ὀξυοξέα ὡς τὸ κινελάιον, γυγαρτέλαιον, πυρηνέλαιον, ἀκολουθοῦν τὰ περιέχοντα λιπαρὰ ὀξέα χαμηλοῦ μοριακοῦ βάρους ὡς τὸ βούτυρον, τὸ κοκκοφοινικέλαιον καὶ τὰ περιέχοντα μᾶλλον ἀκόρεστα ὀξέα ὡς τὸ λινέλαιον. Ὀλιγώτερον διαλυτὰ εἶναι τὰ

1). Davidsohn und Wrage. Chem Revue der Fett-und Harzindustrie 1915 Nö 11.

2). Seifensieder Ztg 1924 No 42.

3). Lewkowitsch. Technologie et Analyse Chimique des Huiles, Graisses et cires.

4). Milliau. Comptes Rendues 115 (1892) 517.

λίπη τὰ περιέχοντα κεκορεσμένα ὀξέα μεγάλου μοριακοῦ βάρους. Τὴν ιδιότητα ταύτην ἐχρησιμοποίησεν πρὸ 38 ἐτῶν ὁ Crismer διὰ νὰ δημιουργήσῃ μίαν σταθερὰν πρὸς διακρίσιν τῶν λιπαρῶν οὐσιῶν ἀπ' ἀλλήλων. 5) Ὁ προσδιορισμὸς ἐκτελεῖται διὰ θερμάνσεως μίγματος μικροῦ ποσοῦ τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν λίπους καὶ οἴνοπνεύματος ὀρισμένης πυκνότητος ἐντὸς μικρῶν σωλήνων 6-8 χμ. διαμέτρου καὶ 90 χμ. μήκους κλειομένων διὰ συντήξεως. Ἡ θέρμανσις γίνεται ἐντὸς λουτροῦ καὶ συνεχίζεται μέχρις ὅτου ὁ μεταξὺ τῶν δύο ὑγρῶν μηνίσκος ἐξαφανισθῇ ὁπότε διὰ ἀναταράξεως ἐπέρχεται πλήρης διάλυσις τούτων. Κατὰ τὴν ἐπακολουθοῦσαν ψῆξιν παρατηροῦν τὴν θερμοκρασίαν εἰς τὴν ὁποίαν ἡ διάλυσις χωρίζεται καὶ πάλιν εἰς δύο στοιβάδας, ἡ ὁποία ὠνομάσθη «Κριτικὴ θερμοκρασία». Ἐπειδὴ ἡ ἐκτέλεσις εἶναι δυσχερὴς καὶ τὰ λαμβανόμενα ἀποτελέσματα κυμαίνονται πάρα πολύ, ἡ μέθοδος δὲν ἔτυχε ἐφαρμογῆς.

Ἀναλόγως συμπεριφέρονται πρὸς τὸ οἴνοπνευμα καὶ τὰ ἐλευθέρα λιπαρὰ ὀξέα, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ταῦτα εἶναι γενικῶς πολὺ πλεον εὐδιάλυτα τῶν γλυκεριδίων τούτων. Οὕτω τὸ ἐλαϊκόν, τὸ λινελαϊκόν καὶ τὸ λινελαϊνικόν ὀξὺ διαλύονται εἰς τὸ οἴνοπνευμα κατὰ πᾶσαν ἀναλογίαν, παλμιτικοῦ ὀξέος διαλύονται 9,3 γρμ. καὶ στεατικοῦ ὀξέος 2,5 γρμ. εἰς ἑκατὸν κ. ἐμ. 6). Τὰ ὀξυοξέα εἶναι γενικῶς εὐδιάλυτα εἰς τὸ οἴνοπνευμα.

Κατὰ τοὺς Ubbelohde καὶ Goldschmidt 7) τὰ λιπαρὰ ὀξέα διαφόρων λιπῶν παρουσιάζουν τὴν κάτωθι διαλυτότητα εἰς οἴνοπνευμὰ ἀπόλυτον εἰς θερμοκρασίαν 0° καὶ 10°.

Λιπαρὰ ὀξέα ἀπὸ	Οἴνοπνευμα-ἀπόλυτον	
	0°	10°
Πρόβειον λίπος	2,48	5,02
Βόειον λίπος	2,51	6,05
Χοίρειον λίπος	5,63	11,93
Βούτυρον	10,61	24,81
Μαργαρίνη	2,37	4,94

Ἡ παρουσία ἐλευθέρων ὀξέων αὐξάνει τὴν διαλυτότητα τῶν οὐδετέρων λιπῶν καὶ ἐλαίων εἰς τὸ οἴνοπνευμα. Οὕτω εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 13-15° 1000 κ. ἐμ. ἀπολύτου οἴνοπνεύματος διαλύουν 7) 15

5). Crismer. Bulletin de l' Association Belge des Chimistes 1895, 1896, 1897.

6). H. Wolff. Die Lösungsmittel der Fette, Oeie, Wachse und Harze. 1927 S. 120.

7). Ubbelohde-Goldschmidt. Handbuch der Chemie und Technologie der öle und Fette.

γραμ. περίπου ουδέτερου ελαιολάδου, 40 γραμ. περίπου ελαιολάδου περιέχοντος 8,23 % ελεύθερον δξύ και 47,6 γραμ. ελαιολάδου περιέχοντος 16,8 % ελεύθερον δξύ. Ἀνάλογον ἐπίδρασιν ἔχουν τὰ ἐλεύθερα λιπαρὰ ὀξέα εἰς τὴν διαλυτότητα τῶν λιπῶν και ἐλαίων εἰς τὸ ὀξικόν δξύ, ἡ παρουσία δὲ και μικρῶν ποσῶν προκαλεῖ ἀνωμαλίας κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς τοῦ Valenta.

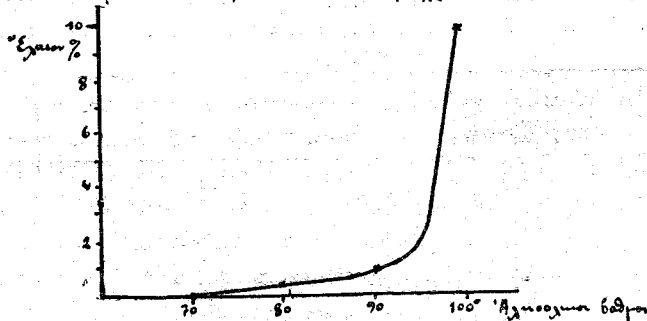
Κατωτέρω ἀναφέρω τὸν τρόπον κατὰ τὸν ὁποῖον εἰργάσθην πρὸς προσδιορισμὸν τῆς διαλυτότητος τοῦ ελαιολάδου εἰς οἶνόπνευμα διαφόρων ἀλκοολικῶν βαθμῶν και τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα.

Εἰς 100 κ. ἐμ. οἶνοπνεύματος προθερμανθέντος εἰς 40^o προσέθετον ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνατάραξιν ὀλίγον κατ' ὀλίγον, ελαιολάδον τελειῶς ἐξουδετερωμένον και ἄνυδρον, μέχρις ὅτου τὸ διάλυμα κορεσθῆ και παραμένει μικρὸν μέρος ἀδιάλυτον. Ἀφίνα κατόπιν τὸ μίγμα νὰ διαχωρισθῆ ἔντελῶς ἐντὸς λουτροῦ 40^o και ἔκ τοῦ διανγοῦς διαλύματος ἐξήτιμιζον ἐντὸς ζυγισμένης κάψης 10 κ. ἐμ. μέχρι σταθεροῦ βάρους. Ὁ κατωτέρω πίναξ περιέχει τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα :

ΠΙΝΑΞ 1

Οἶνόπνευμα (κατ' ὄγκον)	Διαλυθὲν ἔλαιον (γραμ. εἰς 100 κ. ἐμ.)
99,5 ^o	9,8
95	1,6
90	0,7
80	0,2
70	0.0

Οἱ ἀνωτέρω ἀριθμοὶ δίδουν τὴν καμπύλην τοῦ σχήματος 1. Δηλαδή κάτω τῶν 70^o ἀλλ. τὸ ελαιόλαδον εἶναι πρακτικῶς ἀδιάλυτον, ἐνῶ δὲ μέχρι τῶν 95^o τὸ διαλυόμενον ἔλαιον φθάνει μόνον τὸ 1,6 % εἰς τὸ οἶνόπνευμα τῶν 99,5^o διαλύεται μέχρι 10 %.



(Σχ. 1).

Η ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΣ ΤΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ ΕΙΣ ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΝ

Ὅπως διαλύεται τὸ ελαίολαδον εἰς τὸ οἰνόπνευμα, διαλύεται καὶ τὸ οἰνόπνευμα εἰς τὸ ελαίολαδον καὶ ἡ διαλυτότης αὕτη ἐξαρτᾶται καὶ πάλιν ἀπὸ τὴν πυκνότητά τοῦ οἰνόπνεύματος. Ὑπάρχει ὁμως μεταξὺ τῆς παρουσίας καὶ τῆς προηγουμένης περιπτώσεως μιά οὐσιώδης διαφορὰ. Εἰς τὴν προηγουμένην περίπτωσιν τὸ διαλυτικὸν ὑγρὸν ἦτο τὸ μίγμα μεταβλητῆς συστάσεως εἰς τὸ ὁποῖον διελύετο τὸ ελαίολαδον. Ἀντιθέτως εἰς τὴν παραῦσαν περίπτωσιν τὸ διαλυτικὸν ὑγρὸν εἶναι σταθερὸν καὶ τὸ διαλυόμενον ὑγρὸν εἶναι τὸ μεταβλητὸν μίγμα, ἐπὶ πλεόν δὲ τὸ ελαίολαδον ἐνῶ, ὡς ἀναφερόμεν κατωτέρω διαλύει σημαντικώτατα ποσὰ τοῦ ἐνὸς ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος (τοῦ ἀπολύτου οἰνόπνεύματος) δὲν διαλύει σχεδὸν καθόλου τὸ ἕτερον ἐκ τῶν συστατικῶν (τὸ ὕδωρ). Ἐπομένως κατὰ τὴν ἀνακίνησιν τοῦ ἐλαίου μετὰ τὸ ἠραιωμένον οἰνόπνευμα, τὸ ἐλαίον παραλαμβάνει ἐξ αὐτοῦ μόνον τὰ ἀνυδρὸν οἰνόπνευμα δηλ. τὸ οἰνόπνευμα κατανέμεται οὐσιαστικῶς μεταξὺ λιπαροῦς καὶ ἐλαιώδους στοιβάδος. Τὸ μετὰ τὴν κατεργασίαν ἀπομένον ὕδαρες ὑγρὸν δὲν ἔχει πλεόν τὴν ἀρχικὴν πυκνότητα ἀλλὰ εἶναι πτωχότερον εἰς οἰνόπνευμα, καὶ ἔνεκα τούτου κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν κατωτέρω ἀναφερομένων προσδιορισμῶν, μετὰ τὴν πρώτην ἀνατάραξιν, ἄφιντα τὸ μίγμα νὰ διαχωρισθῇ καλῶς, ἀπέχυνα τὸ ἀλκοολικὸν ὕδαρες διάλυμα, ἀντικαθίστων τοῦτο μετὰ νέον τῆς ἀρχικῆς πυκνότητος καὶ ἐπανελάμβανα τὴν ἰσχυρὰν ἀνατάραξιν. Διὰ νὰ ἀποκτήσω μετὰ τὰ ἀλκοολικὰ ὑγρά διαφόρων πυκνοτήτων πάντοτε διαυγῆς ἐλαιῶδες διάλυμα, παρέστη ἀνάγκη νὰ ἐργασθῶ εἰς θερμοκρασίαν 60°. Μετὰ τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν ἐξετέλουν τὰς ἀναμίξεις καὶ τὴν ἰδίαν θερμοκρασίαν εἶχε καὶ τὸ λούτρον ὅπου παρέμεναν τὰ μίγματα πρὸς διαχωρισμὸν. Κατόπιν ἐλάμβανον ἐνα ποσὸν τῆς ἐλαιώδους στοιβάδος, τὸ ἐξύγιζον ἐντὸς κλειστοῦ φιαλιδίου ξυγίσεως καὶ ἐθερμαίνον εἰς 110° μέχρι σταθεροῦ βάρους πρὸς πλήρη ἐκδίωξιν τοῦ διαλυθέντος οἰνοπνεύματος. Ὁ κατωτέρω πίναξ περιέχει τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα :

ΠΙΝΑΞ 2

Ἀλκοολικοὶ βαθμοὶ κατ' ὄγκον	Διαλυθὲν Οἰνόπνευμα γρμ. εἰς 100 γρμ. ἐλαίου
99,5 ⁰	30,2
95	10,0
90	7,8
80	5,6
50	3,5
30	2,1

Κάτω τῶν 30⁰ ἄλλ. τὸ ἔλαιον παραμένει θολὸν ἀπὸ αἰωρούμενα σταγονίδια.

Ὡς ἀνέφερα ἤδη, εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἔχομεν πρὸ ἡμῶν μίαν κατανομήν μιᾶς οὐσίας, τῆς αἰθύλαλκοόλης, μεταξὺ δύο διαλυτικῶν ὑγρῶν, τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ ἔλαιου. Κατὰ τὸν ὄρισμόν τοῦ Nernst, ⁸⁾ ἐφ' ὅσον ἡ διαλυομένη οὐσία ἔχει καὶ εἰς τὰ δύο διαλυτικὰ ὑγρά τὸ αὐτὸ μοριακὸν βᾶρος, ὁ συντελεστὴς τῆς κατανομῆς εἶναι διὰ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν σταθερός. Κατὰ τὴν διάλυσιν τῆς αἰθυλαλκοόλης εἰς τὸ ἔλαιον δὲν εἶναι πιθανὸν νὰ μεταβῆ αὕτη μοριακὸν βᾶρος. Ἐπίσης κατὰ τὴν διάλυσιν εἰς τὸ ὕδωρ τὸ οἰνόπνευμα εὐρίσκεται εἰς μονομοριακὴν κατάστασιν, δὲν ἐπὶκειται εἰς ἠλεκτρολυτικὴν διάστασιν καὶ σηματοῖζει μόνον ἀσταθεῖς ἐνύδρους ἐνώσεις εἰς τὰς ὁποίας ὀφείλεται ἡ ὑγροσκοπικότης τοῦ ἀπολύτου οἰνοπνεύματος.

Συντελεστὴς κατανομῆς εἶναι ὁ λόγος τῶν πυκνοτήτων τῆς διαλυομένης οὐσίας; εἰς τὰ δύο διαλυτικὰ ὑγρά, δι' ἐκάστην περίπτωσιν. Ἡ πυκνότης τῆς ὕδατος στοιβάδος K_1 ἐκφράζεται διὰ τῶν γραμμῶν τῆς αἰθυλαλκοόλης τῶν περιεχομένων εἰς 100 κ. ἐμ. καὶ εὐρίσκεται ἀπὸ τοὺς ἀλκοολομετρικοὺς πίνακας. Ἡ πυκνότης τῆς ἐλαιώδους στοιβάδος K_2 δηλ. τὰ περιεχόμενα γραμμάρια αἰθυλαλκοόλης εἰς 100 κ. ἐμ. τῶν ἐκάστοτε προκυπτόντων διαλυμάτων ταύτης εἰς ἔλαιον, εἶναι εὐκόλον νὰ ὑπολογισθοῦν ἀπὸ τοὺς ἀριθμοὺς τοῦ προηγουμένου πίνακος.

Ὁ κατωτέρω πίναξ περιέχει τὰ ἀποτελέσματα τῶν ὑπολογισμῶν τούτων ὡς καὶ τὴν σχέσιν $K_1 : K_2$ τὴν εὐρισκομένην εἰς ἐκάστην περίπτωσιν.

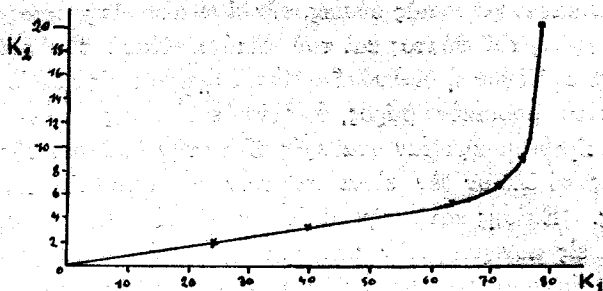
ΠΙΝΑΞ 3

K_1	K_2	$K_1 : K_2$
79,0	20,7	3,83
75,3	8,30	9,10
71,5	6,64	10,8
63,5	4,88	13,0
39,7	3,12	12,7
23,8	1,90	12,5

Ὡς καταφαίνεται, διὰ οἰνόπνευμα κάτω τῶν 70⁰/₁₀ ὁ λόγος $K_1 : K_2$ εἶναι ἀρκετὰ σταθερός, τὸ K_1 εἶναι 12,5 μέχρι 13 φορές μεγαλιότερον τοῦ K_2 καὶ θὰ εἶναι περίπου τοιοῦτον καὶ διὰ τιμὰς κατωτέρας τῶν ἀναφερομένων εἰς τὸν πίνακα 3. Δηλαδή ὁ ὄρισμός περὶ διανομῆς ἰσχύει πολὺ καλὰ ἐπὶ τοῦ προκειμένου καὶ εἰς εὐρύτατα ὄρια.

8). W. Nernst. Theoretische Chemie 10η ἔκδοσις Σελ. 567.

Οἱ ἀριθμοὶ τοῦ πίνακος 3 δίδουν τὴν καμπύλην τοῦ σχήματος 2, ἡ ὁποία διὰ τιμὰς τοῦ K_1 κατωτέρας τοῦ 70 εἶναι σχεδὸν εὐθεῖα.



(Σχ. 2).

Ἡ ἀνωμαλία διὰ τὰς ἄνω τοῦ 70 τιμὰς τοῦ K_1 ὀφείλεται ἐν μέρει μὲν εἰς τὴν ὑγροσκοπικότητα τοῦ οἴνουπνεύματος, κυρίως ὅμως εἰς τὴν μεγάλην πηκνότητα τῶν διαλυμάτων. Ἄλλωστε ὁ λόγος $K_1 : K_2$ δὲν εἶναι σταθερὸς παρὰ μόνον εἰς ἀραιὰ διαλύματα, ἐνῶ εἰς τὴν παρούσαν περίπτωσιν καταλήγει ὥστε ἡ ποσότης τῆς διαλυομένης οὐσίας νὰ εἶναι μεγαλύτερα τῆς τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ.

Η ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΣ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΕΙΣ ΤΑ ΑΛΚΟΟΛΙΚΑ ΣΑΠΩΝΟΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Ἐνέφερα ἤδη ὅτι ἡ παρουσία ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων αὐξάνει τὴν διαλυτότητα τοῦ ἐλαίου εἰς τὸ οἶνόπνευμα. Τὸ ἴδιον συμβαίνει καὶ μὲ τὸν σάπωνα. Οὕτω εἰν παρασκευάσωμεν διαλύματα ἐλαιοσάπωνος εἰς οἶνόπνευμα παρατηροῦμεν ὅτι ἡ διαλυτότης τοῦ ἐλαίου αὐξάνει μὲ τὴν περιεκτικότητα εἰς σάπωνα. Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα 4 ἀναφέρω τὰ εὑρεθέντα ἀποτελέσματα διὰ διαλύσεως καθαροῦ, φυσικῶς ἀποξηρανθέντος ἐλαιοσάπωνος (νατριοςάπωνος περιεκτικότητος εἰς λιπαρὰ ὀξέα 74,0⁰/₀) εἰς οἶνόπνευμα 90⁰, εἰς θερμοκρασίαν 65⁰ καὶ μὲ ἐλαιόλαδον οὐδέτερον.

ΠΙΝΑΞ 4

Γραμμάρια σάπωνος εἰς 100 κ. ἐμ. διαλύματος	Γραμμάρια ἐλαίου διαλυθέντος ἐντὸς 100 κ. ἐμ. διαλύματος
10 ⁰	2,6
25	4,8
35	13,0
45	26,0

Ἡ μελέτη πυκνοτέρων διαλυμάτων δὲν εἶναι δυνατὴ διότι ὁ σάπων γίνεται δυσδιάλυτος καὶ τὰ διαλύματα ἰξώδη.

Ὁ ἀνωτέρω χρησιμοποιοῦντος σάπων δὲν εἶναι ἀνυδρὸς ἐπομένως ἡ ὑγρασία τούτου μεταβάλλει τὸν ἀλκοολικὸν βαθμὸν τῶν διαλυμάτων. Πρὸς ἀκριβῆ μελέτην τῆς παρουσίας περιπτώσεως παρεσκεύασα σαπωνοδιαλύματα διὰ διαλύσεως καθαροῦ νατριοςάπωνος ἔξ ἐλαιολάδου (εἰς λεπτὰ τρίμματα καὶ γνωστῆς περιεκτικότητος εἰς λιπαρὰ ὀξέα καὶ ἐπομένως εἰς ἀνυδρὸν σάπωνα) εἰς μίγματα καθαροῦ οἶνοπνεύματος καὶ ὕδατος. Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ ἐλάμβανον παντοτε ὑπ' ὄψιν μου καὶ τὴν ὑγρασίαν τοῦ σάπωνος. Ἡ ἐκάστοτε ἀναφερομένη περιεκτικότης τῶν διαλυμάτων εἰς σάπωνα σημαίνει γραμμάρια ἀνύδρου νατριοςάπωνος εἰς 100 κ. ἐμ. διαλύματος καὶ οἱ ἀλκοολικοὶ βαθμοὶ δεικνύουν τὴν κατ' ὄγκον περιεκτικότητα τοῦ μίγματος οἶνοπνεύματος καὶ ὕδατος διὰ τοῦ ὁποίου συμπληροῦνται τὸ διάλυμα εἰς 100 κ. ἐμ. Οὕτω 100 κ. ἐμ. διαλύματος 10 ο)ο καὶ 25⁰ ἀλκ. θὰ ἀποτελοῦνται ἀπὸ 10 γραμ. ἀνύδρου σάπωνος συμπληρωθέντος εἰς 100 κ. ἐμ. διὰ οἶνοπνεύματος 25 ο)ο κατ' ὄγκον.

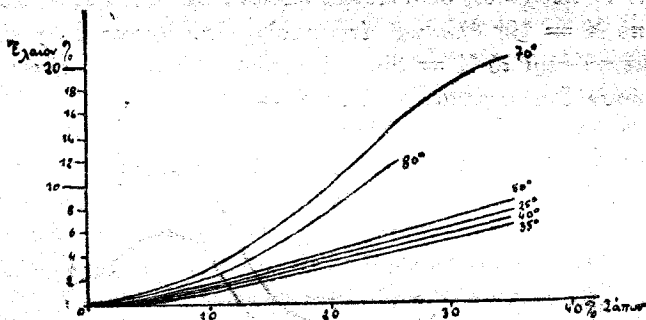
Τοὺς προσδιορισμοὺς ἔξετέλεσα εἰς θερμοκρασίαν τῶν 50°, ὥστε νὰ ἔχω ὅσον τὸ δυνατόν ρευστότερα διαλύματα χωρὶς ὅμως νὰ διατρέχω καὶ τὸν κίνδυνον εξατμίσεως τοῦ οἴνοπνεύματος κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν προσδιορισμῶν. Τὰ ὡς ἄνω παρασκευαζόμενα διαλύματα ἔθετον ἐντὸς ὀγκομετρικῶν κυλίνδρων εἰς λουτρὸν 50°, προσέθετον ὠρισμένα κυβ. ἐμ. οὐδετέρου ἐλαίου (ὅσον τὸ δυνατόν ὀλιγώτερα) ἀνετάρασον ἐπανειλημμένως καὶ μετὰ ἀρκετὴν παραμονὴν μέχρι τελείου διαχωρισμοῦ, ἐλάμβανον τὸν ὄγκον τοῦ ἀδιαλύτου ἐλαίου. Παράλληλως διὰ τυφλοῦ πειράματος μετ' ἐλαίου, οἴνοπνευμα τῆς αὐτῆς πυκνότητος καὶ εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν, προσδιώριζα τὴν ἀναλογούσαν αἴξησιν ὄγκου τοῦ ἐλαίου διὰ τὰς συνθήκας ἐκάστου πειράματος καὶ ἐξετέλουν τὴν ἀπαιτουμένην ἀναγωγὴν τοῦ ὄγκου τοῦ μὴ διαλυθέντος ἐλαίου, τὸν εὐρισκόμενον ἀριθμὸν ἀφῆρουν ἀπὸ τὸ ἀρχικῶς προστεθὲν ἔλαιον, καὶ τὴν εὐρισκόμενην διαφορὰν ἐπολλαπλασίαζα μετ' τὸ εἰδικὸν βῆρος τοῦ ἐλαίου διὰ νὰ εὔρω τὰ γραμμάρια τοῦ διαλυθέντος ἐλαίου. Οἱ προσδιορισμοὶ εἰς διαλύματα περιέχοντα σάπωνα ἄνω τῶν 35 0/0 δὲν ἦσαν δυνατοί, διότι ταῦτα ἔχουσι σύστασιν πυκνόρευστον, ἰξώδη, τὰ παραγόμενα μίγματα παρέμενον θολὰ καὶ ἡ ἀνάμιξις ὡς καὶ ὁ διαχωρισμὸς τοῦ ἐλαίου ἦτο ἀδύνατος. Τὸ ἴδιον συνέβη καὶ μετ' διαλύματα ἄνω τῶν 80° ἀλκ. Εἰς τὰς λοιπὰς περιπτώσεις παρήγοντο ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον διανυγῆ διαλύματα. Ὁ κατωτέρω πίναξ δ περιέχει τὰ ἀποτελέσματα τῶν προσδιορισμῶν τούτων :

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν καταφαίνεται ἀμέσως ὅτι τὸ ἐκαστοτε διαλυόμενον ποσὸν ἐλαίου ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὸν ἀλκοολικὸν βαθμὸν καὶ ἀπὸ τὸ ποσὸν τοῦ ἐν διαλύσει σάπωνος, χωρὶς ὅμως αἱ μεταξὺ τούτων σχέσεις νὰ εἶναι ἀπλὴ συνάρτησις.

ΠΙΝΑΞ 5

Ἀλκοολικοὶ βαθμοὶ διαλυμάτων	Σάπων Ἀνδρός			
	0 0/0	100/0	25 0/0	35 0/0
0	0	X	X	X
15	0	2,0	X	X
25	0	1,1	5,0	7,6
35	0	0,8	4,2	6,7
40	0	1,0	4,5	7,1
50	0	1,5	5,2	8,0
70	0	2,6	14,8	20,0
80	0,2	2,3	11,4	X
ΔΙΑΛΥΓΕΝ ΕΛΑΙΟΝ				

Εἰς τὸ σχῆμα 3 ἔθεσα ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν X τὴν περιεκτικότητά εἰς σάπωνα καὶ ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν Y τὰ ἐκάστοτε διαλυθὲν ἔλαιον. Ἐκάστη καμπύλη ἀντιστοιχεῖ εἰς σαπωνοδιάλυμα τοῦ ἰδίου ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ. Ἀμέσως καταφαίνεται ὅτι τὰ διαλυόμενα ἔλαια δὲν αὐξάνονται ἀπ' ἀρχῆς ἀναλόγως πρὸς τὸ περιεχόμενον ποσοῦν σάπωνος, τείνουσι ὅμως αἱ καμπύλαι νὰ γίνουσι τελικῶς ὀρθοίαι.



(Σχ. 3).

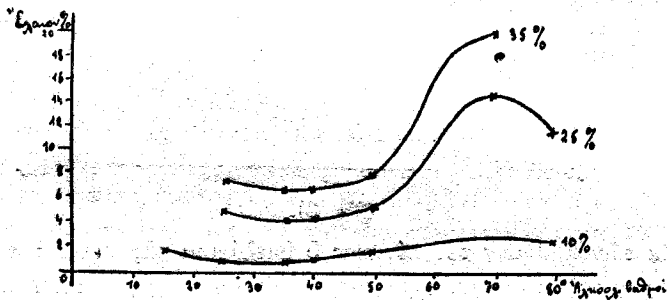
Ἐκ τῶν ἀριθμῶν τοῦ πίνακος 5 ὑπελόγησα τὰς σχέσεις τὰς ὑφισταμένας μεταξὺ τοῦ ἐνυπάρχοντος ποσοῦ σάπωνος (Σ) καὶ τοῦ διαλυομένου ἔλαιου (Ε). Π. χ. εἰς τὸ διάλυμα τὸ περιέχον 25 ο)ο σάπωνα καὶ 50° ἀλκ. διαλύονται 5, 2 ο)ο ἔλαιου, ἐπομένως ἡ σχέση $\frac{Ε}{Σ}$ θὰ εἶναι $\frac{5,2}{25} = 0,21$. Ὁ ἐπόμενος πίναξ ἀναφέρει τὰς σχέσεις ταύτας διὰ τὰ μελετηθέντα διαλύματα.

ΠΙΝΑΞ 6

Ἀλκοολικοὶ βαθμοὶ	Σάπων Ἄνυδρος		
	10 ο)ο	25 ο)ο	35 ο)ο
15	0,20	X	X
25	0,11	0,20	0,22
35	0,08	0,17	0,19
40	0,10	0,18	0,20
50	0,15	0,21	0,23
70	0,26	0,59	0,57
80	0,23	0,46	X

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω πινάκων καταφαίνεται καὶ ἡ επίδρασις τοῦ ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ ἐπὶ τῆς διαλυτικότητος τοῦ ἔλαιου. Ἐκ πρώτης ὁψεως θὰ ἠδύνατο τις νὰ φαντασθῆ ὅτι ἡ διαλυτικότης τοῦ ἔλαιου θὰ ἤμεινε

μέ τους αλκοολικούς βαθμούς των διαλυμάτων, ἐν τούτοις ἡ σχέσις δὲν εἶναι τόσο ἀπλή. Εἰς τὸ σχῆμα 4 ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν X εἶναι οἱ αλκοολικοὶ βαθμοὶ τῶν διαλυμάτων καὶ ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν Y τὸ ἑκάστοτε διαλυθὲν ἔλαιον. Αἱ διάφοροι καμπύλαι ἀντιστοιχοῦσαι εἰς διαφορετικὴν περιεκτικότητα εἰς σάπωνα ἑκάστη, εἶναι τῆς αὐτῆς μορφῆς καὶ βαίνουν παραλλήλως πρὸς ἀλλήλας. Ἡ ἀρχὴ των δὲν εἶναι γνωστὴ διότι τὰ πτωχὰ εἰς οἰνόπνευμα σαπωνοδιαλύματα εἶναι πυκνόρυστα. Ἀπὸ X = 15^ο ἄλκ. καὶ ἄνω κατέρχονται μέχρις ἑνὸς ἐλαχίστου εὗρισκομένου περὶ τὸ X = 35, καὶ κατόπιν ἀνέρχονται ταχέως διὰ νὰ σχηματίσουν ἕνα μέγιστον περὶ τὸ X = 70.



(Σχ. 4).

Ἡ ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ σάπωνος προκαλουμένη διάλυσις τοῦ ἔλαιου εἰς ἓν διαλυτικὸν μέσον τὸ ὁποῖον ἐν ἀπουσίᾳ σάπωνος δὲν τὸ διαλύει, ὑπενθυμίζει πολλὰς ἄλλας ἀναλόγους περιπτώσεις ἐκ τῶν ὁποίων ἀναφέρω μερικὰς κατωτέρω. Ἀνέφερα ἤδη ὅτι παρουσία ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων τὸ οἰνόπνευμα διαλύει μεγαλείτερα ποσὰ οὐδετέρου ἔλαιου ἢ ἐν ἀπουσίᾳ τούτου. Τὸ ἴδιον συμβαίνει μὲ τὸ ὀξικὸν ὀξὺ καὶ μὲ τὴν ἀκετόνην. Ἐὰν εἰς οἰνόπνευμα ἠραιωμένον μέχρι τοιοῦτου σημείου ὥστε νὰ μὴ διαλύη πλέον ἔλαιον, προσθέσωμεν αἰθυλικὸν αἰθέρα, τὸ παραγόμενον μίγμα διαλύει καὶ πάλιν τὸ ἔλαιον κλπ.

Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἔχομεν ἀφ' ἑνὸς οἰνόπνευμα ἠραιωμένον εἰς τοιοῦτον βαθμὸν ὥστε νὰ μὴ διαλύη πλέον ἔλαιον καὶ ἀφ' ἑτέρου νατριοσάπωνα. Τὸ ἄνυδρον ἐλαϊκὸν νάτριον εἶναι στερεὸν σῶμα τηκόμενον ἐν ἀνύδρῳ καταστάσει εἰς 232 — 235^ο μὴ διαλύον ἐπομένως τὸ ἔλαιον. Εἰς τὸ ἀπόλυτον οἰνόπνευμα εἶναι ἐλάχιστα διαλυτόν. Εἰς οἰνόπνευμα εἰδικοῦ βάρους 0,821 (94^ο ἄλκ.) καὶ εἰς θερμοκρασίαν 13^ο διαλύεται κατὰ 5^ο/₁₀₀ μόνον. Ἀντιθέτως ὁ ἄνυδρος σάπων, πηγνύμενος εἰς θερμοκρασίαν 50 — 60^ο, κατέχει ἐν ρευστῇ καταστάσει

μεγάλην διαλυτικήν ικανότητα διὰ τὸ ἔλαιον, μέρος τοῦ ὁποῖου συγκρατεῖ καὶ κατὰ τὴν πῆξιν, καὶ εἶναι διαλυτὸς εἰς τὸ οἶνόπνευμα.

Πρὸς ἐξήγησιν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ σάπωνος ἐπὶ τῆς διαλυτότητος τοῦ ἐλαίου ἄς ἐξετάσωμεν πρῶτον τί γίνεται κατὰ τὴν διάλυσιν σάπωνος εἰς τὸ ὕδωρ.

Ὁ Chevreul ⁹⁾ εἶχεν ἤδη παρατηρήσῃ ὅτι ἀπὸ ἀραιὰ διαλύματα σάπωνος ἀποβάλλεται ὄξινοσ σάπων ἐνῶ παραμένει ἐν διαλύσει τὸ ἄλκαλι. Οἱ Krafft καὶ Stern ¹⁰⁾ μελετήσαντες τὰς ιδιότητας τῶν σαπωνοδιαλυμάτων ἐπεβεβαίωσαν τὴν ὑπαρξιν τῶν ὀξίνων σαπώνων. Οὗτω διὰ διάλυσεως παλμιτικοῦ νατρίου εἰς τὸ 200 — 900 — πλάσιον ὕδωρ, ἔλαβον ἴζημα τὸ ὁποῖον ἐξετασθὲν εὐρέθη ἀποτελούμενον ἀπὸ διπαλμιτικὸν νάτριον. Διὰ διοχετεύσεως διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος εἰς διαλύματα περιέχοντα 1⁰/₀ περίπου καλιοσάπωνα διαλελυμένον εἰς μίγμα 1 — 2 μερῶν οἶνοπνεύματος μεθ' 1 μέρους ὕδατος, κατώρθωσεν ὁ Schutte ¹¹⁾ νὰ λάβῃ ἴζηματα ἀποτελούμενα ἀπὸ καθαρὸς ὀξίνους σάπωνας τοῦ στεατικοῦ, τοῦ παλμιτικοῦ, τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος κλπ. ἀποτελουμένους ἀπὸ συνένωσιν ἑνὸς μορίου ὀξέος καὶ ἑνὸς μορίου οὐδέτερου σάπωνος. Ἐπιβεβαιουῦται οὕτω ἀπολύτως ἡ ὑπαρξις ὀξίνων σαπώνων.

Πυκνὰ σαπωνοδιαλύματα στερεοποιουῦνται κατὰ τὴν ψύξιν εἰς ζελατινώδεις μάζας περιεχοῦσας τοὺς σάπωνας εἰς μικροκρυσταλλικὴν μορφήν ¹²⁾.

Αἱ ιδιότητες τῶν σαπωνοδιαλυμάτων ἐμελετήθησαν τελευταίως λεπτομερῶς ὑπὸ τοῦ J. W. Mc. Bain καὶ τῶν συνεργατῶν του ἀπὸ τοῦ 1910 καὶ ἐντεῦθεν ¹³⁾. ὑπὸ τοῦ H. Pick, τοῦ Auerbach κλπ. Συμπέρασμα τῶν ἐργασιῶν τούτων εἶναι ὅτι σάπωνες διαλυόμενοι εἰς τὸ ὕδωρ σχηματίζουν κolloειδῆ διαλύματα ἐνῶ συγχρόνως μέρος μὲν τοῦ σάπωνος ὑφίσταται ἠλεκτρολυτικὴν διάστασιν μέρος δὲ ὕδρολυτικὴν διάσπασιν.

Συνεπεία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τὰ σαπωνοδιαλύματα περιέχουν ὡς κατιὸν μὲν τὸ ἀντίστοιχον μέταλλον (π. χ. τὸ Na) ὡς

9). Chevreul. Recherches sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823.

10). Berichte 1894. 27. S 1747.

11). Seifensd. Ztg. 1929. 56. S. 85.

12). Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. 1912. 11. 156. Zsigmondy und Bachmann.

13) Αἱ ἐργασίαι τοῦ Mc. Bain εἶναι αἱ σπουδαιότεραι ἐξ ὅλων τῶν ἀφορῶν τῶν προβλήματων τῶν σαπωνοδιαλυμάτων καὶ ἐδημοσιεύθησαν κυρίως εἰς τὸ Journal of Chem. Society ἀλλὰ καὶ εἰς ὅλα τὰ εἰδικὰ περιοδικά.

άνιον δὲ ἓνα σύμπλεγμα μεγάλου μοριακοῦ βάρους καὶ μὲ ἰσχυρὸν ἤλεκτρικὸν φορτίον ἀποτελούμενον ἀπὸ ἰόντα λιπαροῦ ὀξέος μετὰ οὐδετέρου σάπωνος ὡς καὶ μικρὰ ποσὰ ἀπλῶν ἰόντων λιπαροῦ ὀξέος, ἰδίως εἰς τὰ ἀραιὰ διαλύματα. Εἰς διαλύματα 1)2 — 1)1 κανονικά, δηλ. 15 — 30⁰/₁₀₀ ἀνευρίσκονται σχεδὸν μόνον κολλοειδεῖς ἤλεκτρολύται. Εἰς ἓνα διάλυμα 1)2 κανονικὸν ἐλαϊκοῦ καλίου εὐρέθησαν ἐπὶ 1000 γραμμῶν ὕδατος τὰ ἑξῆς ποσὰ ἐκφραζόμενα εἰς γραμμομόρια : Οὐδέτερον ἐλαϊκὸν κάλιον κολλοειδὲς 0,35 — 0,36, σύμπλοκα κολλοειδῆ ἀνιόντα ὀξίνου σάπωνος 0,14 καὶ ἰόντα τοῦ καλίου 0,14. ¹⁴⁾ Κατὰ τοὺς Mc. Bain καὶ Taylor ὁ ὀξίνος σάπων τῶν διαλυμάτων τούτων δὲν εἶναι σταθερὰ ἔνωσις ἀλλὰ, λόγῳ προσροφήσεως (Adsorption) συστατικῶν ἐκ τοῦ περιβάλλοντος τὰ σχηματιζόμενα ἑκάστοτε ἰόντα δύνανται νὰ παρουσιάζουν διάφορον σύνθεσιν. Τὴν αὐτὴν γνώμην ἔχει καὶ Schrauth ¹⁵⁾, φρονῶν ὅτι ἡ σύνθεσις τοῦ ἑκάστοτε προκύπτοντος ὀξίνου σάπωνος δύνανται νὰ ἐπηρεάζεται σημαντικώτατα ἀπὸ τὴν πυκνότητα τῶν διαλυμάτων καὶ τὴν θερμοκρασίαν.

Ἡ ὑδρολυτικὴ διάσπασις τοῦ σάπωνος, εἶναι ἐν ἀντιθέσει πρὸς παλαιότερας ἀντιλήψεις, πολὺ μικρὰ καὶ εἶναι ἰσχυροτέρα διὰ σάπωνας λιπαρῶν ὀξέων μεγάλου μοριακοῦ βάρους καὶ ἀσθενεστέρα διὰ τοιούτους μικροῦ μοριακοῦ βάρους. Ἡ πυκνότης τῶν ὑδροξυλιόντων εἶναι μετὰξὺ 1)3000 καὶ 1)300 κανονικοῦ. Κατὰ τοὺς Mc. Bain καὶ Hay εἰς διάλυμα περιέχον 1⁰/₁₀₀ σάπωνος ἀνευρίσκεται μόνον 0,004⁰/₁₀₀ NaOH ἔναντι 0,13⁰/₁₀₀ περίπου ὀλικοῦ ἀλκάλους, δηλ. τὰ 3⁰/₁₀₀ μόνον τοῦ ὑπάρχοντος σάπωνος ἔχουν ὑποστῆ ὑδρολυτικὴν διάσπασιν. Ἡ ὑδρολύσις τῶν σαπωνοδιαλυμάτων προχωρεῖ ἐφ' ὅσον ἀπὸ διάλυμα ἀφαιροῦμεν ἓνα τῶν συστατικῶν. Οὕτω διὰ προσθήκης ἑνὸς ἰσχυροτέρου ὀξέος δυνάμεθα νὰ δετμεύσωμεν τὸ ἑκάστοτε ὑπάρχον ἐλεύθερον ἄλκαλι, καὶ καταστρέφοντες οὕτω συνεχῶς τὴν ἰσορροπίαν δυνάμεθα νὰ ἀπομακρύνωμεν ὅλον τὸ ἄλκαλι. Ἐνεκα τούτου εἶναι ἀδύνατος ὁ ὀγκομετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ ἐλευθέρου NaOH. Ἀγτιθέτως δυνάμεθα ἐπίσης, διὰ ἐκχυλίσσεως μὲ θερμὸν τολουένιον, νὰ ἀφαιρέσωμεν ὅλον τὸ παλμιτικὸν ὀξὺ ἀπὸ διάλυμα 1 γραμ. παλμιτικοῦ νατρίου εἰς 400 γραμ. ὕδατος ¹⁶⁾.

Ἡ κολλοειδὴς χαρακτὴρ τῶν σαπωνοδιαλυμάτων εἶναι καταφανὴς ἐκ τῆς ἱκανότητος τούτων νὰ χρησιμεύουν ὡς προστατευτικὰ κολλοει-

14). Mc. Bain καὶ Salmon 1920.

15). Handbuch der Seifenfabrikation 4η ἔκδοσις σελ. 49.

16). Krafft und Wiglow. Berichte 1895. 28. S. 2566.

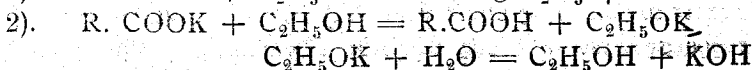
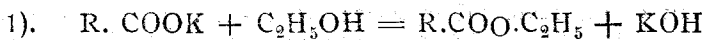
δῶν διαλύσεων, ὅπως τὸ ἀραβικὸν κόμμι κλπ. Τὰ ὑδαρῆ σαπωνοδιαλύματα εἶναι πυκνόρρευστα καὶ ἱξώδη.

Ἡ συνήθης σάπων εἶναι μία ἔνυδρος μορφή, μία ἀσταθῆς ἔνωσις σάπωνος καὶ ὕδατος.

Κατὰ τὴν ἐπικρατήσαν σήμερον θεωρίαν, ἡ διὰ τοῦ σάπωνος ἀπομάκρυνσις τοῦ ρύπου, εἶναι καθαρῶς φυσικοχημικὸν φαινόμενον ὀφειλόμενον εἰς τὸν κολλοειδῆ χαρακτήρα τῶν σαπωνοδιαλυμάτων καὶ δὴ εἰς τὴν ἱκανότητα τούτων νὰ διαλύουν τὰς λιπαρὰς οὐσίας διὰ προσροφήσεως αὐτῶν ὑπὸ τῶν μικκυλίων των.

Ἐξετάσωμεν ἤδη τι συμβαίνει κατὰ τὴν προσθήκην οἴνουπνεύματος εἰς ὑδαρῆ σαπωνοδιαλύματα.

Ὁ Kanitz ¹⁷⁾ παρατήρησεν ὅτι ἀνώτερα λιπαρὰ ὀξέα δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν ὀγκομετρικῶς μὲ φαινολοφθαλεΐνην παρουσίᾳ οἴνουπνεύματος τοῦλάχιστον 40⁰ καὶ ἀναφέρει ὅτι εἰς τὸ τοιοῦτον οἴνουπνευμα τὸ ελαϊκὸν καὶ τὸ καλμιτικὸν νάτριον ἐξακολουθοῦν μὲν νὰ εἶναι ὑδρολυτικῶς διεσπασμένα ἀλλὰ εἰς ποσὸν μὴ προσδιορήσιμον. Ὁμοίως περὶ τοῦ ἐπιδραῖ καὶ ἡ μεθυλακκοόλη. Κατὰ τὸν Holde ¹⁸⁾ εἶναι δυνατὴ ἡ διὰ βενζίνης ἐκχύλισις μικρῶν ποσῶν λιπαρῶν ὀξέων καὶ ἀπὸ ἀλκοολικῶν σαπωνοδιαλύματα 50⁰ ἀλκ. καὶ ἀκόμη καὶ ἀπὸ τοιαῦτα 80⁰ ἀλκ. Κατὰ τὸν βρασμὸν ἑνὸς διαλύματος οὐδετέρου σάπωνος εἰς οἴνουπνευμα 95⁰ παρστήρησεν ὁ Hirsch ¹⁹⁾ ὅτι παρουσίᾳ φαινολοφθαλεΐνης ἐμφανίζεται ἐρυθρὰ χρῶσις τὴν ὅποιαν ἀπέδωσεν εἰς τὴν ὑδρόλυσιν : Ὁ Holde ἐπεβεβαίωσεν τὴν ὑπαρξιν ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως καὶ μετὰ τὴν πλήρη ἀπομάκρυνσιν τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός τὸ ὅποιον ἦτο πιθανὸν νὰ προσκάλῃ διάσπασιν τοῦ σάπωνος. Ἡ ὑπαρξίς τῆς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως ἀπεδόθη ὑπὸ ἄλλων εἰς ἀλκοόλυσιν τοῦ σάπωνος κατὰ μίαν ἐκ δύο κατωτέρω ἀντιδράσεων ²⁰⁾ :



Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ δευτέρα ἀντίδρασις δὲν εἶναι δυνατὴ, διότι ἡ ἀλκοόλη φαίνεται νὰ παίξῃ τὸν ρόλον καταλύτου καὶ νὰ προκαλῇ μίαν ἀδύνατον ἀντίδρασιν.

17). Berichte 1903. 36. S. 43.

18). Zeitschrift für Elektrochemie 1910. 12. S. 436.

19). Berichte 1902. 35. S. 2874.

20). Ubbelohde - Goldschmidt. Handbuch der Chemie und Technologie der Oele und Fette.

Κατὰ τὸν Goldschmidt ²¹⁾ οὔτε ἡ μία οὔτε ἡ ἄλλη ἀντίδρασις φαίνονται πιθαναί. Τοῦναντίον θεωρεῖ ὡς πιθανοτέραν μίαν ἀσθενεστάτην ὑδρολυτικὴν διάσπασιν ἀκόμη καὶ εἰς ὑψηλοῦς ἀλκοολικοὺς βαθμοὺς. Ὅμοίως ὁ Holde ²²⁾ δὲν θεωρεῖ ἀπίθανον τὴν ἀσθενῆ ὑδρόλυσιν ἀκόμη καὶ εἰς οἰνόπνευμα 95⁰, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς εὐνοϊκῆς ἐπιδράσεως τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ὑδρόλυσεως.

Εἰς τὸ πυκνὸν οἰνόπνευμα διαλύονται οἱ σάπωνες εἰς πραγματικὰς διαλύσεις ὄχι κολλοειδεῖς με ἐλαχίστην ἠλεκτρολυτικὴν διάσπασιν. Ἡ διαλυτότης τῶν ἀνυδρῶν σαπῶνων εἰς ἀπόλυτον οἰνόπνευμα εἶναι μικρά. Ὁ Laing ²³⁾ ἀναφέρει ὅτι 100 μέρη οἰνοπνεύματος διαλύουν εἰς 10⁰ 0,432 μ. στεατικοῦ καλίου καὶ 0, 200 μ. στεατικοῦ νατρίου. Ἡ διαλυτότης ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μοριακὸν βῆρος, ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν διπλῶν δεσμῶν καί, εἰς τὰ μίγματα τῶν ὀξέων, ἀπὸ τὴν ἀναλογίαν ὑγρῶν καὶ στερεῶν τοιούτων. Ἐνῶ ὁμοίως ὁ ἀνυδρὸς σάπων εἶναι ἐλάχιστα διαλυτὸς εἰς τὸ ἀνυδρὸν οἰνόπνευμα, ὁ ἔνυδρος τοιοῦτος εἶναι ἀντιθέτως εὐδιάλυτος. Εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην ἔχομεν διαλύματα με 35⁰/₁₀₀ σάπωνα. Ἀγόμεθα ἐπομένως εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὰ διαλύματά μας ταῦτα περιέχουν τὸν σάπωνα ὑπὸ τὴν ἔνυδρον αὐτοῦ μορφήν. Ἡ μορφή αὕτη εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπάρχη μέχρις ἑνὸς ὁρισμένου ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ καὶ ἔνεκα τούτου ἐφ' ὅσον τὸ οἰνόπνευμα γίνεται πυκνότερον ἔλαττοῦται ἢ διαλυτότης τοῦ σάπωνος. Οὕτω εἰς οἰνόπνευμα 90⁰ ἀλκ. δὲν κατέστη δυνατὴ ἡ παρασκευὴ διαλύματος οὔτε καὶ με 10⁰/₁₀₀ ἀνυδρὸν σάπωνα.

Κατόπιν τούτων, συμπεραίνομεν ὅτι ἐφ' ὅσον εἰς ἓν ὕδαρὸς σαπωνοδιάλυμα προσθέτομεν ὀλίγον κατ' ὀλίγον οἰνόπνευμα τὸ διάλυμα ὑψίσταται σημαντικωτάτας μεταβολάς. Ἦτοι α') ὁ κολλοειδὴς χαρακτὴρ τούτου ὀπισθοχωρεῖ καὶ παράγεται μία πραγματικὴ διάλυσις. β') Ἡ ἠλεκτρολυτικὴ διάσπασις τοῦ σάπωνος ἔλαττοῦται. γ') Ἡ ὑδρολυτικὴ διάσπασις τοῦ σάπωνος ἔλαττοῦται. δ') Τὸ διάλυμα καθίσταται μᾶλλον λεπτόρρευστον καὶ ε'). Εἰς ὑψηλοῦς ἀλκοολικοὺς βαθμοὺς ὁ σάπων μεταπίπτει ἀπὸ τὴν ἔνυδρον αὐτοῦ μορφήν τὴν διαλυτὴν εἰς τὸ οἰνόπνευμα, εἰς τὴν ἀνυδρὸν τοιαύτην καὶ ἀποβάλλεται ἀπὸ τὸ διάλυμα.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι τὰ ὕδαρῆ σαπωνοδιάλυματα εἶναι ἄριστα μέσα διὰ παρασκευὴν αἰωρημάτων ἐλαίου εἰς τὸ ὕδωρ. Εἶναι ἐπίσης γνωστὸν ὅτι τὰ γαλακτώματα ταῦτα εἶναι τόσο σταθερότερα ὅσον πλουσιώ-

21). Chem. Ztg. 1901. 28. S. 302.

22). Holde. Kohlenwassertoffoele und Fette. Berlin 1924.

23). Journal of the Chem. Soc. 1918. 113 S. 435.

τερα είναι εις σάπωνα, και ὅτι ὅταν τὸ περιεχόμενον ποσοστὸν σάπωνος εἶναι μικρὸν ἢ παρασκευὴ των εἶναι δύσκολος, ἐνῶ ὅταν τοῦτο εἶναι σχετικῶς μεγάλον δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν εὐκόλως αἰωρήματα, ἀπαιτεῖται δηλ. νὰ ἐμπλουτίσωμεν τὸ ὕδωρ μέχρις ἐνὸς ὠρισμένου ποσοστοῦ μὲ σάπωνα διὰ νὰ καταστῇ τοῦτο φορεὺς ἐλαίου.

Κάτι ἀνάλογον συμβαίνει και μὲ τὰ ἀλκοολικὰ σαπνοδιαλύματα.

Ἐφ' ὅσον ταῦτα εἶναι πολὺ πτωχὰ εἰς σάπωνα, ἢ σχέσις $\frac{E}{\Sigma}$ μεταξὺ διαλυομένου ἐλαίου και ὑπάρχοντος σάπωνος εἶναι μικρά. Ὅταν ἡ περιεκτικότης εἰς σάπωνα ἀνέλθῃ, αὐξάνει και τὸ διαλυόμενον ποσοδὸν ἐλαίου και μεγαλώνῃ ἡ σχέσις $\frac{E}{\Sigma}$ τείνουσα νὰ γίνῃ σχεδὸν σταθερὰ ἀπὸ ἐνὸς σημείου και ἄνω, τοῦ αὐτοῦ δι' οἰανδήποτε περιεκτικότητα εἰς οἶνόπνευμα. Οὕτω διὰ αὐξήσιν τῆς περιεκτικότητος εἰς σάπωνα ἀπὸ 25 εἰς 35% ἢ σχέσις $\frac{E}{\Sigma}$ ἐλάχιστα μεταβάλλεται εἰς διαλύματα τοῦ αὐτοῦ ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ, καθόσον διὰ ἀλκοολικὰ διαλύματα 25° παραμένει 0,20 — 0,22, διὰ διαλύματα 35° παραμένει 0,17 — 0,19, διὰ διαλύματα 40° 0,18 — 0,20, διὰ 50° 0,21 — 0,23 και διὰ διαλύματα 70° 0,59 — 0,57. Δηλαδή διὰ τὰ σαπνοδιαλύματα τοῦ αὐτοῦ ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ τὸ ποσοδὸν τοῦ διαλυομένου ἐλαίου εἶναι, ἀπὸ μιᾶς ὠρισμένης περιεκτικότητος εἰς σάπωνα και ἄνω, ἀνάλογον περιήπου πρὸς τὸ ποσοδὸν τοῦ ὑπάρχοντος σάπωνος.

Διὰ τὴν ἐξήγησιν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ εἰς διαλύματα τῆς αὐτῆς περιεκτικότητος εἰς σάπωνα, θὰ μᾶς χρησιμεύσουν τὰ συμπεράσματα τῆς προσηγηθείσης μελέτης τῶν ιδιοτήτων τῶν σαπνοδιαλυμάτων.

Ἐὰν λάβωμεν ἐν ὕδαρες διάλυμα περιέχον 10 0/0 σάπωνα και ὑπὸ συνεχῆ ἰσχυρὰν ἀνατάραξιν προσθέσωμεν εἰς τοῦτο ἐν θερμῷ ἔλαιον δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν γαλακτώματα, ἔχοντα ὄψιν μαγιονέζας, πλουσιώτατα εἰς ἔλαιον. Διὰ προσθήκης ἠλεκτρολυτῶν μεταβάλλεται ἡ μορφή Sol εἰς τὴν μορφήν Gel και ὁ σάπων ἀποβάλλεται σχηματίζων κατὰ πρῶτον μετὰ τοῦ ἐλαίου ἓνα μίγμα κολλοειδοῦς ἐπίσης συστάσεως, ἀπὸ τὸ ὁποῖον τελικῶς ἀποχωρίζεται τὸ μεγαλείτερον μέρος τοῦ ἐλαίου. Ἐὰν ὁμως ἀντὶ ἠλεκτρολύτου προσθέσωμεν οἶνόπνευμα, πάντοτε ὑπὸ ἀνατάραξιν, τότε κατ' ἀρχὰς μὲν τοῦτο ἀπορροφᾶται ἀπὸ τὸ κολλοειδὲς διάλυμα, ἀλλὰ διὰ τῆς περαιτέρω προσθήκης ἐπέρχεται μία στιγμὴ κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ μίγμα χωρίζεται εἰς δύο στοιβάδας. Ἡ κατωτέρα ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ ὕδωρ, τὸν σάπωνα, τὸ

οινόπνευμα και μέρος τοῦ ἐλαίου και ἡ ἀνωτέρα ἀπὸ ἐλαιον καθαρόν. Ὅταν ὁ ἀλκοολικός βαθμὸς τοῦ διαλύματος φθάσῃ τὰ 15^ο, ὁπότε ἐπιτυγχάνεται καλὸς διαχωρισμὸς τῶν στοιβᾶδων, τότε διαλύονται 2 ο)ο ἐλαίου εἰς τὸ ἀλκοολικὸν σαπωνοδιαλύμα τῶν 10 ο)ο. Ἀπὸ τὸν πίνακα 5 βλέπομεν ὅτι διὰ τοῦ ἐμπλουτισμοῦ εἰς οἰνόπνευμα τὸ ποσὸν τοῦ διαλυομένου ἐλαίου ἐλαττοῦται μέχρις ὅτου ὁ ἀλκοολικός βαθμὸς φθάσῃ τὰ 35 ο)ο. Εἶδομεν ὅτι τὰ σαπωνοδιαλύματα διαλύουν τὰς λιπαρὰς οὐσίας διὰ προσροφήσεως τούτων ὑπὸ τῶν μικκυλίων των. Εἶναι ἐπομένως φυσικόν, ἐφ' ὅσον διὰ τῆς προσθήκης οἰνοπνεύματος ὀπισθοχωρεῖ ὁ κολλοειδὴς χαρακτήρ τῶν διαλυμάτων αὐτῶν, νὰ ἐλαττοῦται συγχρόνως και ἡ ἰκανότης των νὰ διαλύουν λιπαρὰς οὐσίας. Εἶδομεν ἐπίσης ὅτι εἰς οἰνόπνευμα 40^ο ἀλκ. παύει σχεδὸν νὰ ὑφίσταται ὑδρολυτικὴ διάσπασις τοῦ σάπωνος, ἤτοι ἄνω τῶν 40^ο ἀλκ. ἐπικρατεῖ ὁ χαρακτήρ τοῦ διαλύματος εἰς τὸ οἰνόπνευμα δηλ. τοῦ πραγματικοῦ διαλύματος, ἀντὶ τοῦ ἀρχικῶς ἐπικρατοῦντος κολλοειδοῦς τοιούτου. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἠναγκάσθημεν νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἔχομεν διαλύματα τῆς ἐνύδρου μορφῆς τοῦ σάπωνος ἢ ὁποῖα μόνη εἰς τετηγμένην κατάστασιν εἶναι εἰς θέσιν νὰ διαλύσῃ σημαντικὰ ποσὰ ἐλαίου. Εἶδομεν ἐπίσης ὅτι εἰς τὸ πυκνὸν οἰνόπνευμα ἐλαττοῦται ἡ διαλυτότης τοῦ σάπωνος και ἀπεδώσαμεν τοῦτο εἰς τὸ ὅτι εἰς τοιαῦτα διαλύματα ὀπισθοχωρεῖ ἡ ἐνύδρος μορφή τοῦ σάπωνος ἢ ὁποῖα εἶναι εὐδιάλυτος εἰς τὸ οἰνόπνευμα. Τέλος παρατηρήσαμεν ὅτι ἀπὸ τῶν 35^ο ἀλκ. και ἄνω ἡ διαλυτότης τοῦ ἐλαίου εἰς σαπωνοδιαλύματα αὐξάνει μέχρι τῶν 70^ο ἀλκ. ὁπότε πάλιν ἀρχίζει νὰ ἐλαττοῦται. Οὕτω τὰ διαλύματα με 10 ο)ο σάπωνος, ἐνῶ εἰς 35^ο ἀλκ. διαλύουν 0,8 ο)ο ἐλαιον, εἰς 40^ο ἀλκ. διαλύουν 1,0 ο)ο, εἰς 50^ο ἀλκ. διαλύουν 1,5 ο)ο και εἰς 70^ο ἀλκ. διαλύουν 2,6 ο)ο ἐνῶ εἰς 80^ο ἀλκ. διαλύουν 2,3 ο)ο. Ἐντελῶς ἀναλόγως συμπεριφέρονται και διαλύματα πλουσιώτερα εἰς σάπωνα ὡς καταφαίνεται ἀπὸ τοὺς ἀριθμοὺς τοῦ πίνακος 5 και ἀκόμη παραστατικώτερον ἀπὸ τὰς καμπύλας τοῦ σχήματός 4.

Ἐκ τῶν γεγονότων τούτων ἀγόμεθα εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ διαλυτικὴ ἰκανότης τῶν σαπωνοδιαλυμάτων εἰς οἰνόπνευμα ἄνω τῶν 35^ο πρὸς ἐλαιον, προσέρχεται κυρίως ἀπὸ τὴν παρουσίαν τῆς διαλελυμένης ἐνύδρου μορφῆς τοῦ σάπωνος. Ἡ διαλυτικὴ ἰκανότης εὐνοεῖται ἀπὸ τὸν ἐμπλουτισμὸν εἰς οἰνόπνευμα, εἶναι δὲ τοῦτο φυσικόν ἐφ' ὅσον και τὸ καθαρόν οἰνόπνευμα διαλύει τὸ ἐλαιον. Ἀλλὰ ἡ διαλυτικὴ ἰκανότης εὐνοεῖται μέχρις ἐνὸς σημείου, τοῦ σημείου ἐκείνου ἀπὸ τοῦ ὁποῖου ἀρχίζουν αἱ δυσμενεῖς συνθήκαι διὰ τὴν ὑπαρξίν τῆς ἐνύδρου

μορφῆς τοῦ σάπωνος, πέραν δὲ τούτου καὶ ἡ διαλυτότης τοῦ ἐλαίου ἀρχίζει νὰ ἐλαττοῦται.

Τὸ ἐλαϊον τὸ διαλυόμενον κατὰ τὰ ἀνωτέρω εἰς τὰ ἀλκοολικὰ σαπωνοδιαλύματα, δύναται νὰ ἐκχυλισθῆ διὰ πλύσεων τούτων ἐν θερμῷ μὲ πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Ἡ ἐκχύλισις εἶναι εὐκόλος εἰς τὰ ἀραιὰ διαλύματα ἀλλὰ δύσκολος εἰς τὰ πυκνά, διότι ταῦτα διαλύουν τότε σημαντικὰ ποσὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος καὶ αἱ συνθήκαι κατανομῆς τοῦ ἐλαίου μεταξὺ τῶν δύο ὑγρῶν εἶναι εὐνοϊκώτεραι εἰς τὸ σαπωνοδιάλυμα. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν πρέπει νὰ προηγηθῆ ἀραιώσις τοῦ σαπωνοδιαλύματος μὲ ἀραιὸν οἰνόπνευμα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τὰ συμπεράσματα τῆς παρούσης μελέτης εἶναι ἐν συντόμῳ τὰ ἀκόλουθα :

1). Τὸ οὐδέτερον ἐλαιόλαδον εἶναι πρακτικῶς ἀδιάλυτον εἰς οἶνον, κίτῳ τῶν 70° ἄλκ. καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 40° . Εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ μέχρι τῶν 95° ἄλκ. ἡ διαλυτότης αὐτοῦ αὐξάνει ἐλάχιστα, φθάνουσα μόνον τὸ 1,6 οἶο, ἐνῶ εἰς τὸ οἶνον τῶν $99,5^{\circ}$ ἄλκ. διαλύεται τὸ ἐλαιόλαδον κατὰ 10 οἶο.

2). Κατὰ τὴν ἀνάμιξιν ἐλαιολάδου μετὰ ἀλκοόλης τὸ ἐλαιόλαδον διαλύει ποσὸν ἀλκοόλης ἐξαρτώμενον ἀπὸ τοὺς ἀλκοολικούς βαθμοὺς ταύτης. Ἐκ τῆς παρούσης μελέτης κατεδείχθη ὅτι ὅταν μετὰ καλὴν ἀνατάραξιν ἐπέλθῃ ἰσοροπία, τότε ἡ ἀλκοόλη κατανέμεται μεταξὺ τῆς ἐλαιώδους καὶ τῆς ὕδαρουᾶς στοιβάδος ἀκολουθοῦσα τὸν νόμον τῆς κατανομῆς μιᾶς οὐσίας μεταξὺ δύο διαλυτικῶν ὑγρῶν (τοῦ ἐλαίου καὶ τοῦ ὕδατος) κατὰ τὸν ὁποῖον ὁ συντελεστὴς τῆς κατανομῆς εἶναι, διὰ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν, σταθερὸς ($\frac{K_1}{K_2} = C$) μετ' ἀρκετῆς προσεγγίσεως καὶ μέχρι ἀρκετὰ ὑψηλῶν πυκνοτήτων. Οὕτω εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 40° εὐρέθη ὅτι ἡ σχέση τῶν πυκνοτήτων K_1 (= Γραμμάρια αἰθυλαλκοόλης εἰς 100 κ. ἐμ. τῆς ὕδαρουᾶς στοιβάδος) πρὸς K_2 (= Γραμμάρια αἰθυλαλκοόλης εἰς 100 κ. ἐμ. τῆς ἐλαιώδους στοιβάδος, κυμαίνεται ἀπὸ 12,5 μέχρι 13,0 διὰ τιμὰς K_2 ἀπὸ 0 μέχρι ἄνω τῶν 60, ἐνῶ διὰ τιμὰς τοῦ K_1 μεγαλειτέρας, ἡ σχέση $\frac{K_1}{K_2}$ ἀρχίζει νὰ ἐλαττοῦται. Συγχρόνως κατεδείχθη ὅτι τὸ ἐλαιόλαδον διαλύει σημαντικὰ ποσὰ πυκνῆς ἀλκοόλης. Οὕτω 100 γραμμάρια ἐλαίου διαλύουν εἰς θερμοκρασίαν 40° 30,2 γραμ. ἀλκοόλης $99,5^{\circ}$ ἄλκ.

3). Τὸ ἐλαιον διαλύεται πολὺ περισσότερον εἰς τὴν ἀραιὰν ἀλκοόλην ὅταν αὕτη περιέχει διαλελυμένον σάπωνα. Κατεδείχθη ὅτι διὰ διαλύματα τοῦ αὐτοῦ ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ, τὸ ποσὸν τοῦ διαλελυμένου ἐλαίου εἶναι περίπου ἀνάλογον πρὸς τὸ ποσὸν τοῦ περιεχομένου σάπωνος. Ἐπίσης κατεδείχθη ὅτι διὰ διαλύματα τῆς αὐτῆς περιεκτικότητος εἰς σάπωνα τὸ ποσὸν τοῦ διαλελυμένου ἐλαίου ἐλαττοῦται κατ' ἀρχὰς ἐφ' ὅσον αὐξάνει ὁ ἀλκοολικὸς βαθμὸς μέχρι τῶν 35° — 40° ἄλκ. καὶ κατόπιν αὐξάνει μέχρι τῶν 70° ἄλκ. ἐνῶ δι' ἀνωτέρους ἀλκοολικούς βαθμοὺς ἐλαττοῦται πάλιν.

4). Τέλος ἐκ τῆς θεωρητικῆς διερευνήσεως τῶν σχέσεων αὐτῶν καὶ τῆς συγκρίσεως τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν πρὸς τὰ ἀποτελέσματα ἄλλων μελετῶν ἐπὶ τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως, τῆς ὑδρολυτικῆς διασπάσεως καὶ τῶν κολλοειδῶν ἰδιοτήτων τῶν ἀλκοολικῶν σαπωνοδιαλυμάτων συμπεραίνομεν α΄.) ὅτι ἡ μεγαλειτέρα διαλυτότης τοῦ ἐλαίου εἰς τὰ πτωχὰ εἰς ἀλκοόλην σαπωνοδιαλύματα ὀφείλεται εἰς τὸν κολλοειδῆ χαρακτῆρα τούτων β΄.) ὅτι ἡ ἐλάττωσις τῆς διαλυτότητος διὰ τῆς αὐξήσεως τῆς περιεκτικότητος τῶν σαπωνοδιαλυμάτων εἰς ἀλκοόλην καὶ τὸ ἐλάχιστον τὸ παρουσιαζόμενον διὰ 35 — 40° ἀλκ. ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι λόγῳ τῆς ὑψώσεως τοῦ ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ ὀπισθοχωρεῖ ὁ κολλοειδῆς χαρακτῆρ καὶ ἐπικρατεῖ ὁ χαρακτῆρ τοῦ πραγματικοῦ διαλύματος. γ΄.) ὅτι ἄνω τῶν 40° ἀλκ. ὁ σάπων εὐρίσκεται διαλελυμένος ὑπὸ τὴν ἔνυδρον αὐτοῦ μορφήν καὶ δ΄.) ὅτι ἄνω τῶν 70° ἀλκ. ὀπισθοχωρεῖ ἡ ἔνυδρος μορφή ἢ ὀπισθοχώρησις δὲ αὕτη συνεπάγεται καὶ ἐλάττωσιν τῆς διαλυτότητος τοῦ ἐλαίου. — Δηλαδή ἐκ τῆς διαλυτότητος τοῦ ἐλαίου εἰς τὰ ἀλκοολικὰ σαπωνοδιαλύματα καταλήγομεν εἰς συμπεράσματα ἐπὶ τῆς μορφῆς ὑπὸ τὴν ὅποιαν εἶναι διαλελυμένος ὁ σάπων, τὰ ὅποια συμφωνοῦν ἀπολύτως πρὸς ἄλλας σχετικὰ παρατηρήσεις.

