

ΥΔΡΟΛΥΤΙΚΑΙ ΔΙΑΣΠΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΑΙ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΕΙΣ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΜΕΝΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΝ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟΥ

HYDROLYSES ET CONDENSATIONS MOLÉCULAIRES OBSERVÉES PENDANT LE TRAITEMENT DE L'HUILE DE GRIGNONS

Par ANAST. ST. KONSTAS

Υπό ΑΝΑΣΤ. ΣΤ. ΚΩΝΣΤΑ

Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ συγγραφέως κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 11ης Ἀπριλίου 1938.

Εἶχον ἄλλοτε τὴν εὐκαιρίαν νὰ κατεργασθῶ βιομηχανικῶς μεγάλα ποσὰ πυρηνελαίων πρὸς παραγωγὴν καθαρῶν λιπαρῶν ὀξέων. Ἡ κατεργασία ἐγίνετο εἴτε δι' ὕδρολυτικῆς διασπάσεως τοῦ πυρηνελαίου καὶ ἀποστάξεως τῶν ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων δι' ὕδρατμῶν ἐν κενῷ εἴτε δι' ἀπ' εὐθείας ἀποστάξεως τούτων, ἐφ' ὅσον ἡ ὀξύτης των ὑπερέβαινε τὰ 50% εἰς ἐλαϊκὸν ὀξύ. Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως ὑπεβάλλετο συνήθως εἰς νέαν διάσπασιν καὶ ἐπαναπόσταξιν. Τὰ γλυκερινοῦχα ὕδατα τῆς διασπάσεως δὲν ὑπεβάλλοντο εἰς ἄλλην κατεργασίαν, διότι, λόγω τῆς μεγάλης ἀρχικῆς ὀξύτητος τῶν πυρηνελαίων, ἦσαν πολὺ πτωχὰ εἰς γλυκερίνην.

Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν κατεργασιῶν αὐτῶν προέβην εἰς διαφόρους παρατηρήσεις, ἀφ' ἑνὸς ἐπὶ τῆς ὕδρολυτικῆς ἰκανότητος τῶν διαφόρων γνωστῶν μεθόδων καὶ ἀφ' ἑτέρου ἐπὶ μοριακῶν συμπτυκνώσεων λαμβανουσῶν χώραν κατὰ τὴν ἀπόσταξιν καὶ ἐπειδὴ δὲν ἔχουν δημοσιευθῆ μέχρι σήμερον παρόμοιαι παρατηρήσεις ἐπὶ πυρηνελαίων, ἔκρινα ὅτι θὰ ἐνδιέφερε νὰ γνωσθοῦν αἱ παρατηρήσεις μου αὐταί, ἐφ' ὅσον ἄλλως τε ἀφορροῦν ἕνα σημαντικὸν προϊόν τῆς ἑλληνικῆς βιομηχανίας.

Ὑδρολυτικαὶ διασπάσεις. Ἐκ τῶν γνωστῶν μεθόδων ὕδρῳσεως ἐφήρμοσα τὰς δι' ὕδατος ὑπὸ πίεσιν ἐκτελουμένας παρουσίᾳ ZnO ἢ MgO ἢ ἀσβέστου ἢ σάπωνος καὶ τὰς ἐν βρασμῷ ἐκτελουμένας παρουσίᾳ ἀντιδραστηρίων τοῦ τύπου Twitchell.

Ἡ διάσπασις ὑπὸ πίεσιν. Ἡ διάσπασις εἶναι ἀπλή ὕδρόλυσις ὑποβοηθουμένη εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν διὰ τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς παρουσίας ἀντιδραστηρίων δρῶντων καταλυτικῶς. Διὰ τὰς διασπάσεις ἐχρησιμοποιεῖτο δοχεῖον πίεσεως (Autoclave) ἀντοχῆς 8 ἀτμοσφαιρῶν χρησίμου χωρητικότητος 2000 χλγρ. ἐλαίου με εἰσαγωγὴν ἐλευθέρου ἀτμοῦ εἰς τὸ κέντρον τοῦ πυθμένος καὶ κατάλληλον διάταξιν διὰ καλὴν ἀνάδευσιν τοῦ περιεχομένου. Ὡς πυρηνελαῖον ἐχρησιμοποιεῖτο συνήθως τοιοῦτον ὀξύτητος 50-60% (εἰς ἐλαϊκὸν ὀξύ) προκαθαρισθὲν διὰ H_2SO_4 .

Εἰς τὸν ἐν τῇ ἐπομένῃ σελίδι πίνακα I περιγράφονται διάφοροι δοκιμαστικαὶ κατεργασίαι, γενόμεναι ὑπὸ πίεσιν 7-8 ἀτμοσφαιρῶν (ἀντίστοιχος θερμοκρασία 172-177°) καὶ τὰ ἐκάστοτε ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα διασπάσεως.

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν καταφαίνονται τὰ ἑξῆς :

1) Αὐξῆσις τῆς ἀναλογίας τοῦ ὕδατος ἀπὸ 30 εἰς 50% βελτιώνει τ' ἀποτελέσματα κατὰ 2% περίπου.

2) Ἀσβεστος 3% καὶ μαγνησία 2% δίδουν περίπου τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα, ἀνώτερα κατὰ 2% περίπου τῶν διὰ μόνου ὕδατος ληφθέντων.

3) ZnO εἰς ἀναλογία 0,2% δὲν ἐπηρεάζει τὴν ὕδρόλυσιν αἰσθητῶς, εἰς ἀναλογίας 0,6% βελτιώνει ταύτην κατὰ 3% περίπου, ἀλλὰ εἰς 1% δὲν φέρει νέαν βελτίωσιν. Ἐὰν διακοπῇ ἡ διοχέτευσις τοῦ ἀτμοῦ, κενωθῆ τὸ ὕδωρ καὶ προστεθῇ νέον τοιοῦτον καὶ νέον ZnO 0,6%, ἐνισχύεται ἡ ὕδρόλυσις σημαντικῶς.

4) Προσθήκη νατριοσάπωνος εἰς ἀναλογίας 1% (ὡς ἀνυδροσ ὑπολογιζόμενος) βελτιώνει τὰ ἀποτελέσματα κατὰ 1% περίπου.

Ἡ διάσπασις δι' ἀντιδραστηρίων τύπου Twitchell. Τὰ ἀντιδραστήρια ταῦτα εἶναι, ὡς γνωστόν, σουλφονικά ὀξέα ληφθέντα δι' ἐπιδράσεως θεικοῦ ὀξέος ἐπὶ μειγμάτων λιπαρῶν ὀξέων καὶ ἀρωματικῶν ὕδρογονανθράκων ἢ ἐπὶ ὠρισμένων ἀποσταγμάτων τοῦ πετρελαίου (ἀντιδραστήριον Petrow). Ἡ ὕδρολυτικὴ δράσις τούτων βασιζέται, ὡς φαίνεται, εἰς τὴν ἐμουλγωτικὴν τῶν ἰκανότητων παρουσίᾳ ἰόντων ὕδρογόνου.

Ἡ κατεργασία ἐγένετο ἐντὸς μεγάλων ξυλλινῶν κάδων χρησίμου χωρητικότητος 2000 χλγρ. ἐλαίου με ξύλινον κάλυμμα καὶ διοχέτευσιν ἐλευθέρου ἀτμοῦ πρὸς θέρμανσιν καὶ ἔντονον ἀνάδευσιν.

Εἰς ὁμοίαν κατεργασίαν ὑπεβλήθησαν καὶ ὑπολείμματα ἀποστάξεως δηλ. πυρηνελαία, ἐκ τῶν ὁποίων εἶχεν ἤδη παραληφθῆ δι' ἀποστάξεως τὸ μεγαλύτερον μέρος τῶν λιπαρῶν ὀξέων καὶ ἐδείκνυον ὀξύτητα 9%. Εἰς τὸν ἐν τῇ μεθεπομένῃ σελίδι πίνακα II ἀναφέρω τὴν πορείαν τῆς διασπάσεως μερικῶν τυπικῶν παραδειγμάτων, με προσδιορισμοὺς τῆς ὀξύτητος ἀνὰ ἕκαστον δίωρον. Εἰς ὠρισμένα ἐξ αὐτῶν, ὅταν ἡ ὕδρόλυσις ἐπεβραδύνετο πολὺ, διεκόπτετο ἡ διοχέτευσις ἀτμοῦ, ἀπεχύνετο ἡ ὕδαρῆς στιβὰς καὶ προσετίθετο νέον ὕδωρ, νέον ἀντιδραστήριον καὶ νέον H_2SO_4 , ἀναφέρω δὲ τούτο ἐν ὑποσημειώσει. Ἡ ποσότης τοῦ ὕδατος ἦτο πάντοτε περὶ τὰ 30-35% ἐπὶ τοῦ πυρηνελαίου, διότι ἡ ποσότης αὕτη εἶχεν εὐρεθῆ, ὅτι εἶναι ἐπαρκῆς χωρὶς καὶ νὰ πλεονάζῃ.

ΠΙΝΑΞ Ι

Αριθμ. κατεργασίας	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H ₂ O % Καταλύτης Ποσότης αυτού	30 — —	50 — —	30 — —	30 Ca(OH) ₂ 3%	30 MgO 2%	30 ZnO 0.2%	30 ZnO 0.6%	30 ZnO 1%	30 Na-σάπων 1%
Οξύτης αρχική %	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0
> μετά 2 ώρας	76.0	78.5	78.2	77.6	76.2	79.0	—	—	—
> > 4 >	80.0	81.2	81.8	81.6	80.2	83.5	—	83.6	81.0
< > 6 >	82.0	84.5	84.3	84.6	82.8	86.2	86.1	—	—
> > 8 >	83.0	85.0	85.1	84.8	83.0	85.5	*89.5	86.8	84.2
> > 10 >	83.6	—	—	—	—	—	92.0	—	—

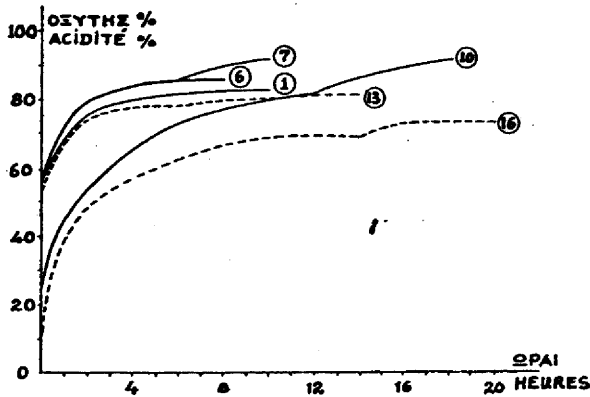
* Αντικατάστασις του ύδατος και προσθήκη 0.6% ZnO.

Εις τὸ παρατιθέμενον σχῆμα παρίστανται γραφικῶς αἱ κατεργασίαι ὑπ' ἀριθ. 1, 6, 7, 10, 13 καὶ 16.

Ἐκ τῶν δοκιμῶν αὐτῶν καταφαίνονται τὰ ἑξῆς.

1) Ὄταν τὸ πυρηνέλαιον ἔχη ἀρχικῶς χαμηλὴν δξύτητα, ἡ διάσπασις φθάνει τελικῶς εἰς τὸ αὐτὸ χρονικὸν διάστημα εἰς μεγαλύτερον ποσοστὸν.

Τοῦτο ὀφείλεται πιθανώτατα εἰς τὸ ὅτι, ὅταν ἡ δξύτης τοῦ πυρηνελαίου εἶναι ὑψηλότερα, εἶναι ἔνδει-



ξις παθολογικῶν ἀλλοιώσεων τούτου, ἥτοι παρουσίας προϊόντων δξειδώσεως καὶ μὴ σαπωνοποιήσιμων συστατικῶν εἰς μεγαλύτερας ἀναλογίας.

2) Ὄταν ὑποβληθῶν εἰς διάσπασιν ὑπολείμματα ἐκ προηγηθεισῶν ἀποστάξεων τοῦ μεγαλύτερου ποσοστοῦ τῶν ἐλευθέρων λιπαρῶν δξέων, τότε ἡ διάσπασις προχωρεῖ ἀκόμη βραδύτερον, διότι τὰ παθολογικὰ συστατικὰ τοῦ πυρηνελαίου παραμένουν κατὰ μεγάλην ἀναλογίαν εἰς τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως.

Πρὸς βεβαίωσιν τούτου ἐξετέλεσα προσδιορισμὸν δξυοξέων (διὰ τῆς μεθόδου τοῦ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος) καὶ μὴ σαπωνοποιήσιμων συστατικῶν εἰς πυρηνέλαιον καὶ εἰς τὰ ὑπολείμματα τῆς ἀποστάξεως τούτου μετὰ κάτωθι ἀποτελέσματα :

	Ὁξυοξέα %	Συστατικὰ μὴ σαπωνοποιήσιμα %
Ἀρχικὸν πυρηνέλαιον	5.2	1.8
Ἐπίλοιπον 1ης ἀποστάξεως	15.3	4.1
> 2ας >	28.0	12.0

σέως διὰ τῆς προσθήκης H₂SO₄, ὡς καὶ διὰ τῆς αὐξήσεως τοῦ ποσοστοῦ τοῦ ἀντιδραστηρίου καὶ ἀκόμη χαρακτηριστικώτερα εἶναι ἡ ἐπιτάχυνσις ὅταν ἡ προσθήκη γίνῃ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς κατεργασίας.

Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν διαφόρων διασπάσεων ὑπὸ πίεσιν ἀφ' ἑνὸς καὶ μετὰ ἀντιδραστήριον Twitchell ἀφ' ἑτέρου, συνεπέρανα, ὅτι προκειμένου περὶ πυρηνελαίου, ὁ συμφερότερος τρόπος διασπάσεως εἶναι ὁ ἐκτελούμενος ὑπὸ πίεσιν διὰ μόνου ὕδατος εἰς ἀναλογία 30-50%. Πρέπει νὰ σημειώσω, ὅτι ὅταν κατὰ τὴν κατεργασίαν προστεθοῦν εἴτε ἄσβεστος εἴτε μαγνησία εἴτε ZnO, πρέπει νὰ ἐπακολουθήσῃ εἰδικὴ κατεργασία δι' ἀραιῶν H₂SO₄, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν σχηματισθέντων ἀντιστοιχῶν μεταλλικῶν σαπῶνων, ἃ ὅποια καὶ χρόνον ἀπαιτεῖ καὶ δαπανηρὰ εἶναι. Δαπανηρὰ εἶναι ἐπίσης καὶ ἡ προσθήκη τοῦ ἀντιδραστηρίου.

Γενικῶς τ' ἀποτελέσματα ὑδρολυτικῆς διασπάσεως τοῦ πυρηνελαίου εἶναι κατώτερα τῶν ἐπιτυχνομένων ἐπὶ ἄλλων λιπαρῶν οὐσιῶν, ὅπου εὐκόλως ἐπιτυγχάνονται δξύτητες ἀνω τῶν 90%. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὰ παθολογικὰ συστατικὰ τοῦ πυρηνελαίου ποῦ ἀνέφερα προηγουμένως καὶ εἰς ξένα ἕλαια διαλελυμένας κολλοειδῶς εἰς τὸ πυρηνέλαιον αἱ ὅποια παρ' ὄλον τὸν προκαθαρισμὸν τούτου διὰ κατεργασίας μετὰ H₂SO₄ δὲν εἶναι δυνατόν ν' ἀπομακρυνθῶν πλήρως. Ἐὰν ἡ διάσπασις γίνῃ ἐπὶ μὴ προκαθαρισθέντος πυρηνελαίου, τότε τ' ἀποτελέσματα ὑστεροῦν τῶν ἀνωτέρω γενικῶς κατὰ 3-6%.

Μοριακαὶ συμπεκνώσεις. Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν ἀποστάξεων πυρηνελαίου εἴτε ἀρχικῆς μεγάλης δξύτητος εἴτε διασπασθέντος διὰ μιᾶς τῶν ἀνωτέρω μεθόδων, παρατηρεῖται ὅτι τὸ ἄθροισμα τῶν ἀποστάξεων λιπαρῶν δξέων καὶ τῶν προσδιοριζομένων ὀγκομετρικῶς εἰς τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως ἦτα πάντοτε κατὰ πολὺ μικρότερον τοῦ πρὸ τῆς ἀποστάξεως ἐνυπάρχοντος ποσοῦ λιπαρῶν δξέων. Οὕτως ἐκ 10.000 χλγρ. πυρηνελαίου ἀρχικῆς δξύτητος 64.5% ἦτοι περιέχοντος 6450 χλγρ. λιπαρῶν δξέων (ὑπολογιζομένων ὡς ἐλαϊκὸν δξὺ) ἐλήφθησαν δι' ἀποστάξεως 5330 χλγρ. λιπαρὰ δξέα δξύτητος 98.2%, καὶ 4670 χλγρ. ὑπόλειμμα ἀποστάξεως δξύτητος 22.4%.

5330 X 0,982 =	5234	(52.34%)
4670 X 0,524 =	1046	(10.46%)
10000	6280	

ἥτοι εἰς τὰ προϊόντα τῆς ἀποστάξεως ἀνευρίσκονται

ΠΙΝΑΞ II

*Αριθμός κατεργασίας	10	11	12	13	14	15	16	
Είδος πυρηνελαιίου	Πυρηνέλαιον πράσινον			*Υπόλειμμα εκ 1ης απόστάξεως				*Υπόλειμμα εκ 2ας απόστάξεως
*Αντιδραστήριον %	1.0	1.0	1.0	2.5	1.0	1.0	1.5	1.0
Πυκνόν H ₂ SO ₄ %	—	—	1.0	1.0	—	1.0	0.5	1.0
*Οξύτης αρχική %	25.0	52.0	52.0	52.0	9.0	9.0	9.0	21.0
> μετά 2 ώρας	53.0	63.0	64.5	74.0	35.0	49.0	48.0	—
> > 4 >	66.0	69.0	71.0	77.5	36.0	58.0	56.5	—
> > 6 >	73.0	70.0	75.0	78.0	62.5	65.0	63.0	—
> > 8 >	77.0	* 75.0	75.5	** 80.0	73.0	67.0	67.0	—
> > 10 >	79.5	77.5	** 78.5	80.3	74.5	75.5	69.0	—
> > 12 >	82.0	78.0	80.0	80.5	75.0	76.0	—	—
> > 14 >	* 87.0	80.5	81.5	81.5	—	—	69.0	—
> > 16 >	90.5	—	—	—	—	—	** 73.5	41.5
> > 18 >	92.5	—	—	—	—	—	—	—
> > 20 >	—	—	—	—	—	—	73.5	45.0

* Αντικατάστασις ύδατος και προσθήκη ετέρου 1% αντιδραστήριου.

** Αντικατάστασις ύδατος και προσθήκη ετέρου 1% αντιδραστήριου και 1% H₂O.

μόνον 6280 χλγρ. οξέων έναντι των αρχικῶν 6450 χλγρ. Ἐπειδὴ εἰς τὰ ἀποστάγματα δὲν ὑπῆρχε δυνατότης σφάλματος, ἔπρεπε τὰ ἐλλείποντα οξέα νὰ ἐνυπάρχουν ὑπὸ ἄλλην μορφήν εἰς τὸ ὑπόλειμμα, ἔπρεπεν ἐπομένως τὸ ὑπόλειμμα νὰ περιέχῃ πραγματικῶς 6450—5234=1216 χλγρ. οξέων, ἕναντι τῶν δοκομετρικῶς ἀνευρισκομένων 1046 χλγρ., δηλαδὴ ἔπρεπε νὰ ἔχῃ πραγματικὴν οξύτητα 26,0% ἕναντι τῆς φαινομενικῆς τοιαύτης 22,4%. Ὅπως ἀποδεικνύεται τὰ $\frac{26,0 \cdot 22,4}{26,0} \times 100 = 13,8\%$ τῶν ὑπαρχόντων εἰς τὸ ὑπόλειμμα λιπαρῶν οξέων ἔχουν δεσμευθῆ εἰς τρόπον ὥστε νὰ μὴ προσδιορίζωνται δοκομετρικῶς.

Ἡ ἀνωμαλία αὕτη παρουσιάζεται εἰς μεγαλύτεραν κλίμακα ἐπὶ ὑπολειμμάτων ἐκ πρώτης ἀποστάξεως ὑποβληθέντων εἰς ὑδρολυτικὴν διάσπασιν καὶ νέαν ἀπόσταξιν. Εἰς τὸν ἐν τῇ ἐπομένῃ σελίδι πίνακα III ἀναφέρω τὸ ἀνωτέρω παράδειγμα πυρηνελαιίου ὑπ' ἀριθμ. 1 καὶ δύο ἄλλα παραδείγματα ἐκ διασπασθέντων ὑπολειμμάτων (ὑπ' ἀριθμ. 2 καὶ 3), ὅπου ἡ φαινομενικὴ ἀπώλεια οξέων εἰς τὸ ὑπόλειμμα τῆς 2ας ἀποστάξεως ὑπερβαίνει τὰ 30%. Οἱ ἀναφερόμενοι ἀριθμοὶ ἔχουν ὑπολογισθῆ ἐπὶ 100 χλγρ.

Ἐάν ὁ προσδιορισμὸς τῆς οξύτητος εἰς τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως ἐκτελεσθῆ μετὰ τινος ἡμέρας, τότε εὐρίσκεται ὀξύτης μεγαλύτερα τῆς ἀρχικῆς. Ἐάν ὁμοίως τὸ δείγμα πρὸ τῆς οξυμετρήσεως κατεργασθῆ διὰ βρασμοῦ μεθ' ὕδατος ὀξεινωμένου, τότε ἡ ἀνευρισκομένη συμφωνεῖ ἐντελῶς μετὰ τὴν ἐξ ὑπολογισμοῦ τοιαύτην, δηλαδὴ ἀνευρίσκονται εἰς τὸ ὑπόλειμμα ὅλα τὰ μὴ ἀποσταχθέντα λιπαρὰ οξέα.

Πρὸς παρακολούθησιν τῆς φαινομενικῆς ταύτης ἐξαφάνισεως τῶν οξέων κατεργάσθη δι' ὕδατος ὑπόλειμμα ἀποστάξεως, καὶ ἀφοῦ προσδιώρισα τὴν οξύτητά του, τὸ ἐχώρισα εἰς 4 δοκιμαστικούς σωλήνας, τοὺς ὁποίους ἐθέρμανα εἰς ἐλαιόλουτρον 250° ἐπὶ διάφορον χρόνον μετὰ κάτωθι ἀποτελέσματα :

*Αρχικὴ οξύτης	32.0%
εἰς 250° ἐπὶ 1/4 ὥρας	> 25.2%
> > > 1/2	> 19.4%
> > > 1	> 18.8%
> > > 1 1/2	> 18.2%

Ὅς ἀποδεικνύεται, ἡ οξύτης ταπεινοῦται κατ' ἀρχὰς ταχέως, κατόπιν βραδύτερον, τείνουσα πρὸς ἐν ὄριον, τὸ ὁποῖον πλησιάζει σχεδὸν μετὰ 1 1/2 ὥραν.

Διὰ νὰ ἐξακριβώσω ἐάν ἡ δέσμευσις τῶν οξέων συμβαίνει καὶ ἐπὶ πυρηνελαιῶν μὴ ὑποβληθέντων εἰς ἀπόσταξιν καὶ εἰς ποίας ἀναλογίας, ὑπέβαλα εἰς θέρμανσιν εἰς 250° (συνήθη θερμοκρασίαν τῆς ἀποστάξεως) ἐπὶ 1 1/2 ὥραν τὰ κάτωθι δείγματα διαφόρων προελεύσεων.

- 1) Πυρηνέλαιον πράσινον ἀτελῶς προκαθαρισθὲν.
- 2) Πυρηνέλαιον ὡς ἀρ. 1 ἐπιμελῶς προκαθαρισθὲν.
- 3) Ὑπόλειμμα ἐξ ἀποστάξεως πυρηνελαιίου προκατεργασθὲν διὰ ζέοντος ὕδατος.
- 4) Ὑπόλειμμα ὡς ἀρ. 3 ἐπιμελῶς προκαθαρισθὲν.
- 5) Ὑπόλειμμα ἐξ ἀποστάξεως πυρηνελαιίου διασπασθὲν δι' ἀντιδραστήριου.
- 6) Ὑπόλειμμα ἐξ ἀτελοῦς ἀποστάξεως διεσπασμένου πυρηνελαιίου.

Τ' ἀποτελέσματα ἀναχθέντα ἐπὶ 100 γρ. ἀναφέρονται εἰς τὸν πίνακα IV.

ΠΙΝΑΞ IV

	*Αρχικὴ οξύτης	Τελικὴ οξύτης	Δεσμευθέντα οξέα	
			*ἐπὶ τῶν οξέων %	ἐπὶ συνόλου γραμμαρ.
1	66.3	51.5	22.3	14.8
2	66.3	53.2	19.7	13.1
3	30.0	18.4	39.0	11.6
4	30.0	19.5	35.0	10.5
5	49.0	32.0	34.7	17.0
6	32.0	18.2	43.2	13.8

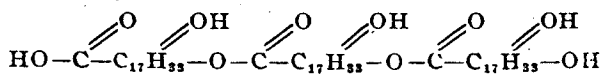
Ἐπομένως ἡ δέσμευσις τῶν οξέων παρατηρεῖται ἀκόμη καὶ εἰς φυσικὰ πυρηνέλαια, ἀλλὰ εἶναι πολὺ

ΠΙΝΑΞ III

	Άρχική δξύτης %	Άποσταχθέντα δξέα χλγρ.	Υπόλειμμα χλγρ.	Όξύτης υπολείμματος		Δεσμευθέντα δξέα	
				Φαινομενική %	Πραγματική %	Έπι τών δξέων του υπολείμματος	Έπι συνόλου
1	64.5	52.3	46.7	22.4	26.0	13.8	1.7
2	67.0	49.5	49.0	24.0	35.7	32.8	5.7
3	58.0	37.1	62.0	22.0	33.8	34.9	7.3

μεγαλύτερα εις τὰ πυρηνέλαια εκ τών όποίων άφηρέθη δι' άποστάξεως ένα μέγα μέρος τών προύπαρχόντων δξέων, δηλαδή ή ούσία ή προκαλούσα την δέσμευσιν αύτην παραμένει εις τό υπόλειμμα τής άποστάξεως.

Τό άπόσταγμα άποτελείται σχεδόν άπό καθαρά λιπαρά δξέα, έπομένως εις τό υπόλειμμα παραμένουν τὰ γλυκερίδια, μέγα μέρος τών μη σαπωνοποιήσιμων συστατικών και τὰ δξυοξέα. Έκ τούτων τὰ γλυκερίδια έφ' όσον είναι τριεστέρες δέν είναι δυνατόν νά ένωθούν με τὰ μόρια λιπαρών δξέων. Έάν υπάρχουν μονο- ή διγλυκερίδια, τότε είναι δυνατή ή ένωσις πρός τριγλυκερίδια, άλλα τὰ σχηματισθόσόμενα δέν θά ύδρολύονται μόνον διά βρασμού δι' ύδατος, έπομένως ή περίπτωσις αύτη άποκλείεται. Τά μη σαπωνοποιήσιμα συστατικά άποτελούμενα κυρίως έξ άνωτέρων ύδρογονανθράκων και εις μικράς άναλογίας δέν είναι δυνατόν νά ένωθούν με λιπαρά δξέα. Άπομένουν έπομένως τὰ δξυοξέα. Ταύτα είναι πολύ όλιγώτερον πτητικά τών λιπαρών δξέων και τό υπόλειμμα τής άποστάξεως είναι πλουσιώτερον του άρχικού ελαίου, ώς άνέφερα και εις τό πρώτον μέρος τής παρούσης μελέτης, έπομένως τό πιθανώτερον όλων είναι, ότι έχομεν έστεροποίησιν τών καρβοξυλίων μετά τών ύδροξυλίων τών δξυοξέων, έχομεν δηλαδή την καλουμένην έστολιδικήν συμπύκνωσιν. Η συμπύκνωσις αύτη έμφανίζεται πάντοτε κατά την θέρμανσιν εις ύψηλάς θερμοκρασίας λιπαρών ούσιων περιεχουσών δξυοξέα και κυρίως κικινελαίου *, π.χ. τό διοξυστατικόν δξύ δύναται νά δώση έστολιδια του κάτωθι τύπου :



Η συμπύκνωσις αύτη χρησιμοποιείται βιομηχανικώς, διότι τὰ προϊόντα της έχουν μεγάλα μοριακά βάρη (μέχρι 10.000 και άνω), είναι παχύρρευστα και ιζώδη εις μεγάλα όρια θερμοκρασίας και χρησιμοποιούνται ώς μαλακυντικά μέσα.

Μελετώ ήδη τὰ προϊόντα τής τοιαύτης συμπύκνωσεως επί πυρηνελαίων και έλπίζω εις προσεχή άνακοίνωσιν νά δύναμαι νά δώσω περισσότεράς λεπτομερείας έπ' αύτης.

RÉSUMÉ

1) L'auteur décrit d'abord les résultats de différents essais d'hydrolyse de l'huile de grignons par l'eau pure sous pression (8 atm.) ou en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , ZnO et savon et par le réactif Twitchell et il arrive aux conclusions suivantes :

a) Avec les huiles à basse acidité l'hydrolyse sous pression conduit à des produits contenant 90 % d'acides gras et plus, tandis que avec les huiles à forte acidité, provenant de grignons fermentés, on ne peut dépasser facilement les 80 %, même après un traitement de 10 heures.

b) Les meilleurs résultats sont obtenus avec 30-35 % d'eau et 0,6 % ZnO . L'acidité finale des divers essais diffère entre le traitement à l'eau pure et à ZnO pour les mêmes durées, jusqu' à 7 %. Les résultats sont sensiblement améliorés si on remplace après quelques heures l'eau et les réactifs.

c) Les résultats obtenus par le procédé Twitchell en présence de 1 % de réactif et 1 % de H_2SO_4 ressemblent sensiblement aux précédents mais avec un traitement plus long.

d) La quantité d'oxyacides et matières insaponifiables contenues dans l'huile, influe défavorablement sur l'acidité finale.

e) D'après ces essais et en tenant compte de la qualité et pureté des huiles hydrolysées, le procédé plus économique est le traitement à l'eau pure (30-50 %) sous pression.

2) L'auteur décrit ses observations sur les produits de distillation des huiles hydrolysées en insistant sur le fait que la quantité des acides libres dosés volumétriquement dans ces produits est toujours inférieure à la quantité contenue dans les huiles avant la distillation. Mais en faisant bouillir les résidus de la distillation à l'eau pure ou acidulée, on voit reparaître les acides manquants. L'auteur se basant sur le fait que cette disparition des acides gras est d'autant plus grande que les huiles traitées sont plus riches en oxyacides, il conclut qu'elle est due à une condensation estolodique entre les carboxyles et les hydroxyles de ces acides.

*) Hefter-Schönfeld, 1936, T. 1, σελ. 272 και 291.