

διαθέτοντες πρὸς τοῦτο ἐλάχιστον χρόνον, περίπου 5' λ. δι' ἕκαστον δεῖγμα καὶ συνεπῶς εὐχερέστατα ἢ μέθοδος αὕτη δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ.

Ἐπίσης παρατήρησα ὅτι καλύτερα ἀποτελέσματα λαμβάνει τις ἐὰν προβῇ εἰς τὴν μέτρησιν τῶν σταθερῶν εὐθύς μετὰ τὴν διήθησιν, καίτοι καὶ δῖωρος ἀκόμη παραμονὴ τοῦ ὄρου δὲν ἐπηρεάζει τὰ ἀποτελέσματα. Ταῦτα ὅμως ἀλλοιοῦνται μετὰ πάροδον 12 ὥρου ἀπὸ τῆς διηθήσεως τοῦ ὄρου.

Τὸ διὰ τὸν ἄνω σκοπὸν χρησιμοποιοῦμενον διάλυμα βασικοῦ ὀξεικοῦ μολύβδου παρασκευάζεται ὡς ἑξῆς:

600 γρ. οὐδετέρου ὀξεικοῦ μολύβδου καὶ 200 γρ. ὀξειδίου τοῦ μολύβδου θερμαίνονται εἰς κάψαν ἐκ πορσελάνης μὲ 1000 κ.έ. ὕδατος ἐπ' ἀτμολούτρου, μέχρις οὗ ἢ μᾶζα γίνῃ ὁμοιομερῆς καὶ σχεδὸν λευκανθῇ. Εἶτα προσθέτομεν βαθμηδὸν καὶ κατὰ μικρὰ ποσὰ 1900 κ.έ. ὕδατος καὶ ἀφίνομεν ἐντὸς φιάλης κεκαλυμμένης, ἕως ὅτου καταπέση τὸ σχηματισθὲν ἴζημα, μεθ' ὃ λαμβάνομεν τὸ διαυγὲς ὑγρὸν εἰδικοῦ βάρους 1,23 - 1,24.

Συνιστᾶται ἡ ἀνανέωσις τοῦ διαλύματος τούτου τοῦ βασικοῦ ὀξεικοῦ μολύβδου καθ' ἕκαστον μῆνα.

ZUSAMMENFASSUNG

Man giesst in einen Erlenmeyerkolben 100 c.c. Milch und 5,5 c.c. basische Bleiazetatlösung, welche einige Sekunden stark gerührt und dann durch einen Faltenfilter abfiltriert wird. Dadurch wird ein sehr klares Serum erlangt, welches die gleichen Konstanten wie das durch die Ackermanns-Methode gewonnene Serum besitzt.

ΧΗΜΕΙΑ.—Περὶ τῆς εἰς ὕδωρ περιεκτικότητος τῆς μελάσσης*, ὑπὸ **M. Κωτσιοπούλου.** Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Βέη.

Τὸ ἐν τῇ μελάσσει, τῷ κυριωτέρῳ ὑπολείμματι τῆς σακχαροποιίας, περιεχόμενον ὕδωρ, ὅπερ ἀποτελεῖ τὰ 20% περίπου τοῦ βάρους τῆς, ἀρκεῖ, ὅπως διατηρήσῃ ἐν διαλύσει ὅλα τὰ συστατικά τῆς.

Ἡ ποσότης καὶ τὸ εἶδος τῶν διαφόρων ἀλάτων καὶ κολλοειδῶν, τὰ ὅποια περιέχονται ἐν τῇ μελάσσει ἐπιτρέπουν τὴν ἐκδοχὴν ὅτι τὸ ὕδωρ αὐτῆς, τοῦλάχιστον ἐν μέρει, εὐρίσκεται ὑπὸ μορφήν κρυσταλλικοῦ ὕδατος ἢ κολλοειδῶς συγκρατουμένου καὶ τείνει πρὸς μίαν κατάστασιν ἰσορροπίας, ἣτις ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ὑγρασίαν καὶ βαρομετρικὴν πίεσιν τοῦ περιβάλλοντος. Ἐὰν ἡ κατάστασις αὕτη τῆς ἰσορροπίας διαταραχθῇ τῇ ἐπιδράσει ἐξωτερικῶν αἰτίων (δι' ἀφαιρέσεως ὕδατος), δὲν

* **M. KOTSIOPULOS.** — Über den Wassergehalt der Melasse. Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φαρμακευτικῆς Χημείας καὶ Βρωματοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Μονάχου.

μεταβάλλεται τὸ φυσικοχημικὸν σύστημα τῶν φάσεων τῆς μελάσσης. Τοῦτο εἶναι τελείως σταθερὸν, φαινόμενα ὑπερκορεσμοῦ καὶ ὡς ἐκ τούτου κρυσταλλώσεως τῶν συστατικῶν τῆς δὲν εἶναι δυνατὰ, καθόσον αἱ καμπύλαι διαλυτότητος τῶν διαφόρων συστατικῶν τέμνονται ποικιλοτρόπως¹.

Ἡ εἰς ὕδωρ ὅθεν περιεκτικότης τῆς μελάσσης δύναται νὰ κυμαίνεται ἐντὸς εὐρέων ὁρίων, χωρὶς νὰ ἐπέρχωνται κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον μεταβολαὶ τῆς ὑφῆς τῆς, χωρὶς δηλ. νὰ ἀποτίθενται κρυσταλλικῶς μέρη τινὰ τῶν συστατικῶν τῆς. Ἡ κροκύδωσις ἰχθῶν τινῶν μερικῶν κολλοειδῶν οὐσιῶν τῆς ἐπέρχεται συνήθως μετὰ τὴν δι' ὕδατος ἀραίωσιν, εἰς μεγαλύτερον δὲ βαθμὸν κατόπιν τῆς προσθήκης ἠλεκτρολυτῶν ἐπηρεάζοντων τὸ P_H τοῦ διαλύματος. Ἡ διακύμανσις τῆς εἰς ὕδωρ περιεκτικότητος δύναται νὰ ἀνέλθῃ ἐντὸς βραχέος σχετικῶς χρονικοῦ διαστήματος μέχρι καὶ 6% τοῦ βάρους, ὅταν ἡ διατήρησις τῆς μελάσσης γίνηται ἐντὸς δοχείων ἀνοικτῶν, ὡς ἐνδείκνυται ὑπὸ τοῦ παρατιθεμένου πίνακος 1, ὅστις διαλαμβάνει δύο τυπικὰ παραδείγματα ἀπὸ σειρὰν τινα πειραμάτων.

ΠΙΝΑΞ 1

Αἱ μελάσσαι ἐζυγίσθησαν ἐντὸς καψῶν ἐκ λευκοχρόσου ἢ ὑάλων ὥρολογίου καὶ ἀφέθησαν ἀνοικταὶ ἐπὶ μακρὸν διάστημα, ζυγίζόμεναι καθ' ὀρισμένα χρονικὰ διαστήματα.

Ποσότης 1,5208 γρ. μελάσσης ἀκαθ. σακχάρ.			Ποσότης 11,5806 γρ. μελάσσης λευκ. σακχάρ.		
Χρόνος	Ἐλάττωσις βάρους εἰς χλογο.	Ἐλάττωσις βάρους τοῖς %	Χρόνος	Ἐλάττωσις βάρους εἰς χλογο.	Ἐλάττωσις βάρους τοῖς %
5'	0.3	0.02	5'	4.0	0.04
13'	0.8	0.05	10'	7.2	0.06
32'	2.4	0.15	15'	9.5	0.08
44'	3.3	0.21	20'	5.5	0.05
53'	4.0	0.26	30'	18.3	0.16
86'	9.4	0.61	40'	22.7	0.19
15 ὥραι	44.0	2.89	70'	46.3	0.40
63 ὥραι	64.6	4.25	48 ὥραι	659.5	5.69

Ἐπειδὴ ἀπὸ πᾶσαν μεταβολὴν τοῦ βάρους ἐπηρεάζονται τὰ ἐξαγόμενα οἰασδήποτε ἐξετάσεως, ἐνδείκνυται ὅπως κατὰ τὰς ἐργασίας μὲ μελάσσαν δίδηται μεγίστη προσοχὴ εἰς τὴν διατήρησίν τῆς ἐντὸς καλῶς πωματιζομένων δοχείων.

Ὅπως ἡ συνήθης μελάσσα κατὰ τὴν διατήρησίν τῆς ἐντὸς ἀνοικτῶν δοχείων ὑπόκειται ταχέως εἰς σημαντικὰς μεταβολὰς βάρους λόγῳ τῆς ἐξατμίσεως κυρίως μέρους τοῦ ὕδατος τῆς, οὕτως ἀπορροφεῖ ξηρὰ μελάσσα ταχέως πάλιν ὕδωρ μὲ τάσιν νὰ ἐπανέλθῃ εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἡ ξήρανσις τῆς μελάσσης ἐγένετο μὲ πᾶσαν δυνατὴν προσοχὴν ὑπὸ τὴν χαμηλὴν σχετικῶς θερμοκρασίαν τῶν 60° C καὶ πίεσιν ὀλιγωτέραν τῶν 10mm ὕδραργύρου.

Ἡ ἀπορρόφησης τοῦ ὕδατος ὑπὸ τῆς κόνεως ταύτης γίνεται μὲ ταχύτητα ἐξαρτωμένην ἀπὸ τὴν ὑγρασίαν καὶ λοιπὰ ἐν γένει ἀτμοσφαιρικὰ δεδομένα.

Ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ ἐπομένου παραδείγματος τοῦ πίνακος 2 εἶναι δυνατὸν νὰ διακοπῇ μάλιστα ἡ ἀπορρόφησης ὕδατος, ἀλλ' ἀκόμη εἶναι δυνατὸν καὶ ἐλάττωσις τοῦ βάρους λόγῳ ἐξατμίσεως νὰ ἐπέλθῃ.

Ἡ ἀπορρόφησης τοῦ ὕδατος γίνεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἀμέσως νὰ εἶναι τελεία ἡ διάλυσις τῶν συστατικῶν τῆς μελάσσης. Εἰς τινὰς περιπτώσεις παρατηρήθησαν εἰς μικροσκοπικὰ παρασκευάσματα ἐλάχιστά τινα κρυστάλλια, τῶν ὁποίων ὅμως ἡ ποιοτικὴ καὶ ποσοτικὴ ἐξέτασις δὲν ἐγένετο δυνατὴ λόγῳ τῆς μικρᾶς ποσότητος.

Εἰς τὸν ἐπόμενον πίνακα 2 φέρονται δύο παραδείγματα ποσότητός τινος ξηρᾶς κόνεως μελάσσης ἀφειθείσης ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἀτμοσφαιρας, ἐξ ὧν φαίνεται ἡ συναρτήσῃ τοῦ χρόνου εἰς βάρους αὐξήσις τῆς οὐσίας.

ΠΙΝΑΞ 2

Ποσότης 0,2478 γρ.			Ποσότης 0,5883 γρ.		
Ἀπόλεια βάρους μετὰ τὴν ξήρανσιν 50.6 χιλιοσ. γρ. ἤτοι 20.42%			Ἀπόλεια βάρους μετὰ τὴν ξήρανσιν 119.9 χιλιοσ. γρ. ἤτοι 20.38%		
Χρόνος	Αὐξήσις βάρους		Χρόνος	Αὐξήσις βάρους	
	εἰς χιλ. γρ.	τοῖς %		εἰς χιλ. γρ.	τοῖς %
12'	5.0	2.00	12'	6.2	1.05
26'	6.8	2.74	26'	10.1	1.71
105'	13.8	5.56	105'	20.1	3.41
165'	15.9	6.41	165'	25.1	4.26
17 ὥραι	43.8	17.67	17 ὥραι	87.1	14.81
27 ὥραι	48.8	19.68	27 ὥραι	108.6	18.46
41 ὥραι	38.0	15.33	41 ὥραι	85.0	14.45
15 ἡμέραι	32.0	12.91	15 ἡμέραι	82.2	13.98
20 ἡμέραι	57.3	23.12	20 ἡμέραι	123.2	20.95
40 ἡμέραι	50.1	20.22	40 ἡμέραι	104.6	17.72

Αἱ διὰ ξηράσεως τῆς μελάσσης ἐν τῷ κενῷ (ὑπὸ πίεσιν 10mm καὶ 60° C) λαμβανόμεναι κόνεις περιέχουν ἀκόμη μικρὰς τινὰς ποσότητας ὕδατος, δυναμένης νὰ προσδιορισθῶσι κατὰ τὴν χημικὴν μέθοδον² δι' ἀνθρακασβεστίου κατὰ τὸν W. A. Jacowenko³. Ἡ ξηρὰ κόνις ἐκ μελάσσης ἀναμειγνύεται καλῶς καὶ ὁμοιομερῶς μετὰ τῆς κόνεως τοῦ ἀνθρακασβεστίου, τοῦθ' ὅπερ ἐπιτυγχάνεται εὐκόλως, ὅταν αὕτη, εὐθὺς ὡς ἐξαχθῇ ἐκ τῆς συσκευῆς ξηράσεως, τριβῆ ἐπιμελῶς ἐντὸς ἰγδίου. Ἡ ξηρὰ αὕτη κόνις δὲν ἀντιδρᾷ ὅμως ὑπὸ κοινὴν θερμοκρασίαν μετὰ τοῦ ἀνθρακασβεστίου. Μετὰ πάροδον 24 ὥρῶν ἐκλύεται ἀέριον ὄγκου μικροτέρου τῶν 0,2ccm, ποσοῦ πλη-

σιάζοντος πρὸς τὸ ὄριον τοῦ συστηματικοῦ λάθους τῆς συσκευῆς. Ὑπὸ θερμοκρασίαν ὅμως τῶν 103° C ἀντιδρᾷ ταχέως, ἐξ οὗ συμπεραίνει τις ὅτι τὸ τελευταῖον τοῦτο ὑπόλειμμα τοῦ ὕδατος τῆς μελάσσης, ὅπερ ὑπερβαίνει κατὰ τι τὸ 1%, δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς χημικῶς ἠνωμένον.

Ἐν τῷ ἐπομένῳ πίνακι 3 φέρεται ἡ ξηρὰ οὐσία διαφόρων δειγμάτων μιᾶς μελάσσης ῥαφινάρισματος ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ διαθλασιμέτρου προσδιορισθεῖσαν καὶ ἀνερχομένην εἰς 78,45%.

ΠΙΝΑΞ 3

Ποσὸν οὐσίας περισσότερον τῶν	Ξηρὰ οὐσία (μέθοδος κενοῦ)	Ξηρὰ οὐσία (μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τῆς δι' CaC ₂ εὐρεθείσης τιμῆς)	Ξηρὰ οὐσία (μέθοδος δι' ἄμμου)
10 g	—	—	79.03 %
5.0	79.96 %	78.81 %	78.81 %
0.5	79.62 %	78.47 %	—
0.2	79.58 %	78.43 %	—

Ἐξ ἀναλόγων πειραμάτων προέκυψεν ὅτι ἐπὶ τοσοῦτον περισσότερο πλησιάζει τις πρὸς τὰς διὰ τοῦ διαθλασιμέτρου παρεχομένας τιμὰς, ὅσον μικροτέρας ποσότητας πρὸς προσδιορισμὸν τῆς εἰς ὕδωρ περιεκτικότητος χρησιμοποιεῖ. Ὅριόν τι δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ, ὑπὸ θερμοκρασίαν 60° C καὶ πίεσιν 10mm, κατόπιν 24ώρου ξηράνσεως ποσοτήτων περὶ τὸ 0,5g· ἢ συνέχισις τῆς θερμάνσεως ἐν τῷ κενῷ οὐδεμίαν περαιτέρω μεταβολὴν τῆς ποσότητος τῆς ξηρᾶς οὐσίας ἐπιφέρει. Ἀποτελέσματα σύμφωνα πρὸς τὰ τοῦ διαθλασιμέτρου λαμβάνει τις, ὅταν ἀπὸ τὴν τιμὴν τῆς ξηρᾶς οὐσίας, τὴν εὐρεθεῖσαν διὰ τῆς μεθόδου τοῦ κενοῦ, ἀφαιρέσῃ τὰς ὑπολοίπους ποσότητας ὕδατος, τὰς προσδιοριζομένας διὰ τῆς μεθόδου τοῦ ἀνθρακασβεστίου.

Προκειμένου ὅμως διὰ μελάσσης ὀξίνου ἀντιδράσεως, ὡς παρατηρήθη π.χ. εἰς μελάσσαν καλαμοσακχαροῦ, δὲν εὐρίσκεται συμφωνία ὡς πρὸς τὰς ἀνωτέρω τιμὰς τῆς ξηρᾶς οὐσίας, καθὼς ἐξαιρετικῶς δυσκόλως ἐπιτυγχάνεται σταθερὰ ἀπώλεια βάρους κατὰ τὴν ξήρανσιν. Ἦδη ἡ μεταβολὴ τοῦ χρώματος κατὰ τὴν ξήρανσιν ὡς καὶ ἡ ἔκλυσις ἰσχυρᾶς ὀσμῆς ἐδήλου ὅτι ἔλαβε χώραν μερικὴ τις ἀποσύνθεσις τῆς οὐσίας. Ἡ διαρκὴς ἀπώλεια βάρους, ἥτις ἐσημειοῦτο μεθ' ἐκάστην ξήρανσιν ἔφερε τὴν ξηρὰν οὐσίαν τῆς ἐν λόγῳ μελάσσης ὡς πολὺ μικροτέραν ἀπὸ τὴν διὰ τοῦ διαθλασιμέτρου προσδιορισθεῖσαν.

Ἡ ἐξήγησις ὅτι λόγῳ τῆς ὀξίνου ἀντιδράσεως τῆς μελάσσης ταύτης ἐκλύονται τὰ πτητικὰ ὀξέα, ἐλαττοῦντα συνεπῶς τὸ βᾶρος, δὲν ἀρκεῖ, δεδομένου ὅτι ἡ ἐλάττωσις τοῦ βάρους δὲν ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν εἰς πτητικὰ ὀξέα περιεκτικότητα.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde beobachtet, dass beim Liegen der Melasse an der Luft Schwankungen (bis zu 6%) im Wassergehalte auftreten können, die aber das physikalisch-chemische Phasensystem der Melasse nicht beeinflussen und keine Kristallisationsvorgänge hervorrufen, was im Einklang zu den Melassebildungstheorien steht.

Trockenes Melassepulver nimmt in Abhängigkeit von den Atmosphärlinien Wasser auf und erreicht den ursprünglichen Wassergehalt und physikalischen Zustand wieder, ohne nennenswerte Kristallisationserscheinungen zu zeigen.

Die refraktometrisch ermittelte Trockensubstanz der Melasse stimmt mit der durch die Vakuummethode bestimmten überein, wenn man von der letzteren den durch die chemische Calciumcarbid-Methode festgestellten Wassergehalt abzieht.

Aus obigen Resultaten geht hervor, dass öfters beim Lagern von Melasse an der Luft Gewichtsänderungen eintreten, die sowohl ihren Kaufwert, wie auch die Resultate einer unterbrochenen Untersuchung beeinflussen können. Getrocknete Melasse, wie sie zur Herstellung von Trockenfuttermitteln Verwendung findet, kann in verhältnismässig kurzer Zeit Feuchtigkeit anziehen.

Die refraktometrische Trockensubstanzbestimmung der Melasse ist vollständig ausreichend, umfasst aber noch dazu einen Teil des Wassers, bei dem die Reaktion mit Calciumcarbid erst bei 103° C eintritt.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. I. DEDĚK, *Zentralblatt für Zuckerindustrie*, **36**, 1928, σ. 13, 44.
2. B. BLEYER und W. BRAUN, *Ztschr. f. anal. Chemie*, **83**, 1930, σ. 241.
3. W. JAKOWENKO, *Ztschr. für Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel*, **41**, 1925, σ. 360.

K. A. Κς