

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

**ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.**—'Επίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀποξηράνσεως τῆς κορινθιακῆς, ὑπὸ N. X. Ρουσσοπούλου, Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Ζέγγελη.

Διὰ χρησιμοποιήσεως τῆς διατάξεως ἢν περιεγράψαμεν εἰς προηγουμένην ἀνακοίνωσιν (βλ. Πρ., 4, 1929, σ. 443), ἐμελετήσαμεν τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀποξηράνσεως τῆς κορινθιακῆς καὶ δὴ εἰς δύο σειρὰς πειραμάτων: Καὶ εἰς μὲν τὴν πρώτην σειρὰν ἐχρησιμοποιήσαμεν βοτρύδια ἔξ 22 ὁμογάν, ζυγίζοντα 9, 430gr. καὶ 9, 4475gr., ἀποξηρανθέντα, ἀντιστοίχως, εἰς τὰς θερμοκρασίας 37°,5 καὶ 46° Κελσίου, εἰς δὲ τὴν δευτέραν ἀνὰ 51 ὁμογάν, ζυγίζούσας 13, 224gr., 13, 364gr. καὶ 13, 1185gr., ἀποξηρανθείσας δ' ἀντιστοίχως εἰς 37°,5, εἰς 47°,5, ἀνω ἀνύδρου χλωριούχου ἀσβεστίου, καὶ εἰς 47°,5, ἀνω θειϊκοῦ δέξιος. Ἡ πρώτη σειρὰ πειραμάτων ἥρχισε τὴν 20 Αὔγουστου, ἡ δὲ δευτέρα τὴν 6 Σεπτεμβρίου. Κατωτέρω παρέχομεν

ΠΙΝΑΚΑΣ I (σειρὰ I)

·Απώλειαι μετὰ ήμέρας:	Εἰς 37°,5		Εἰς 46°	
	%	% μεγ. ἀπωλ.	%	% μεγ. ἀπωλ.
1	15,31	21,265	23,025	31,545
2	28,429	39,49	41,553	56,92
3	39,846	55,35	57,071	78,18
4	50,266	69,82	68,261	93,51
5	59,130	82,18	71,283	97,645
6	66,075	91,77	71,855	98,43
7	69,735	96,855	72,159	98,85
8	70,885	98,45	72,304	99,04
9	71,092	98,74	72,44	99,23
10	71,400	99,17	72,5275	99,36
12	71,607	99,46	72,675	99,56
13	71,702	99,58	72,739	99,64
14	71,787	99,71	72,79	99,71
15	71,855	99,8	72,824	99,75
—	72	100	73	100

εἰς τοὺς πίνακας I καὶ II τὰς ἀπωλείας κατὰ τὴν ἀποξήρανσιν, ὑπολογιζομένας ἐπὶ τοῖς % τῆς ἀρχικῆς οὐσίας καθὼς καὶ ἐπὶ τοῖς % τῆς μεγίστης ἀπωλείας.

'Ἐκ τῶν πινάκων τούτων καὶ τῶν παρατιθεμένων καμπυλῶν, ἀναφερομένων εἰς

τὴν δευτέραν καὶ τετάρτην στήλην ποσοστοῦ ἀπωλειῶν τοῦ πίνακος II, καταφαίνεται ἡ ἐπιδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀποξηράνσεως.

Ἐὰν θεωρήσωμεν τὸν χρόνον ὅστις χρειάζεται, διὰ νὰ ἔχωμεν ἀποξηρανσιν ἵσην

Π Ι Ν Α Ζ ΙΙ (σειρὰ II)

Ἀπώλειαι μετὰ ἡμέρας:	Εἰς 37°, 5		Εἰς 47°, 5 ἀνω CaCl <sub>2</sub>		Εἰς 47°, 5 ἀνω H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	%	% μεγ. ἀπωλ.	%	% μεγ. ἀπωλ.	%	% μεγ. ἀπωλ.
1	17,457	22,68	27,282	35,2	26,140	33,95
2	31,607	41,05	48,908	63,11	48,825	62,75
3	44,363	57,61	66,606	85,95	66,040	85,77
4	55,436	72	75,48	97,39	75,07	97,49
5	64,493	83,75	76,654	98,9	76,1	98,83
6	70,623	91,715	76,886	99,21	76,327	99,13
7	74,51	96,765	77,050	99,42	76,496	99,35
8	75,915	98,585	77,156	99,56	76,605	99,48
9	76,096	98,83	77,223	99,64	76,657	99,57
11	76,56	99,43	77,331	99,78	76,797	99,74
14	76,766	99,7	77,443	99,885	76,907	99,88
—	77	100	77,5	100	77	100

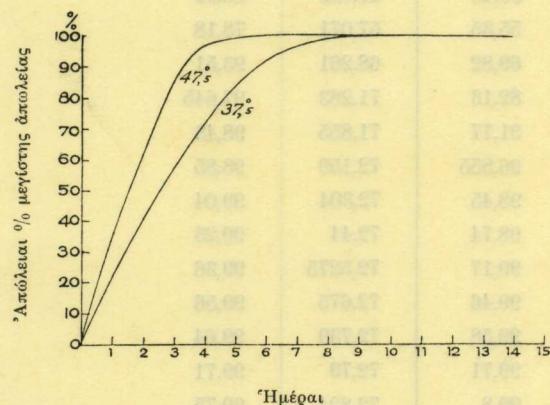
πρὸς τὰ 50 % τῆς μεγίστης ἀποξηράνσεως, βλέπομεν ὅτι ὁ χρόνος οὗτος εἰς τὴν σειρὰν I εῖναι: Εἰς 37°, 5 : 2,663 ἡμέραι· εἰς δὲ 46°, 1,710 ἡμέραι· ὅσον δ' ἀφορᾶτε εἰς

τὴν σειρὰν II εἰς 37°, 5 : 2,540

ἡμέραι καὶ εἰς 47°, 5 : 1,530 (CaCl<sub>2</sub>)

ἢ 1,557 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Ἐν ἄλλαις λέξεσι, δι' ἀντίστοιχον αὐξῆσιν κατὰ 8°, 5 καὶ 10° ἡ ταχύτης ἀποξηράνσεως μέχρι τοῦ ἥμισεος τῆς μεγίστης τιμῆς αὐξάνει διὰ τὸ διάστημα 37°, 5-47°, 5, κατὰ 1,557 φορὰς εἰς τὴν σειρὰν I καὶ κατὰ 1,66 (CaCl<sub>2</sub>) ἢ 1,631, (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) εἰς τὴν σειράν II.



Ως γνωστὸν διὰ τὴν μεταβολὴν τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μιᾶς ἀντιδράσεως μετὰ τῆς θερμοκρασίας ὁ Arrhenius ἔδωσε τὸν τύπον  $K_2 = K_1 \cdot e^{\frac{\mu}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}}$  (I), τὸν ὁποῖον δυνάμεθα νὰ θέσωμεν ἀπλούστερον ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = A \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (\text{II}),$$

ενθα  $K_1$  και  $K_2$  αι αντίστοιχοι τιμαὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος εἰς τὰς θερμοκρασίας  $T_1$  και  $T_2$ , και Α μία σταθερὰ κυματινομένη διὰ τὰς διαφόρους αντιδράσεις μεταξὺ 2000 — 4000. Τὸν τύπον τοῦτον δυνάμεθα νὰ ἐφαρμόσωμεν ἐν προκειμένῳ δεχόμενοι, κατὰ προσέγγισιν, ὅτι, ὑπὸ τοὺς ὄρους τοῦ πειράματος, ἡ ἀποξήρανσις ἀκολουθεῖ πορείαν μονομοριακῆς αντιδράσεως. Πράγματι, αἱ οὕτω ὑπολογιζόμεναι σταθεραὶ τῆς ταχύτητος δὲν εἶναι τελείως σταθεραὶ αὐξάνουν μετὰ τοῦ χρόνου, οὐα εἴται ἀρχίσωσι νὰ ἔλαττῶνται· ὅπως δ' εἰδομεν ἀλλαχοῦ (Πρ., 4, 1929, σ. 433) ὁ νόμος τοῦ φαινομένου εἶναι κάπως πολυπλοκώτερος. Ἀλλὰ κατὰ προσέγγισιν δυνάμεθα πάντας νὰ δεχθῶμεν ὡς ἴσχύουσαν τὴν ὑπόθεσιν ταύτην. "Ἀλλως τε, ἐφαρμόζοντες τὸν γνωστὸν τύπον τοῦ Van't Hoff, διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς τάξεως μιᾶς ἀντιδράσεως:  $n = \log \frac{V_1}{V_2} : \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$ , ἔχομεν π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς πρώτης σειρᾶς εἰς  $46^\circ$ , διὰ τὰς τιμὰς τὰς αντιστοιχούσας εἰς  $t=1$  και  $t=2$  και  $t=4$  και  $t=10$ ,  $n=0,820$ , διὰ  $t=1$  και  $t=2$  και  $t=6$  και  $t=12$ ,  $n=1,145$  διὰ  $t=1$  και  $t=2$  και  $t=4$  και  $t=5$ ,  $n=0,7155$  διὰ  $t=1$  και  $t=3$  και  $t=6$  και  $t=12$ ,  $n=1,198$ , διὰ  $t=3$  και  $t=4$  και  $t=4$  και  $t=5$ ,  $n=1,125$ , ἥτοι, ὡς βλέπομεν, τιμὰς τάξεως πρώτης.

Τὸ αὔτὸ δ' ἴσχύει καὶ διὰ τὴν ἀποξήρανσιν, εἰς τὴν αὐτὴν σειράν, εἰς  $37^\circ$ , 5. Πολλὰ ἐκ τῶν κυρίων σημείων τῆς σχετικῆς καμπύλης συνδέονται διὰ σχέσεως μονομοριακῆς αντιδράσεως π.χ.  $t=1$  και  $t=2$  και  $t=8$  και  $t=12$  παρέχουν  $n=0,966$ ·  $t=4$  και  $t=5$  και  $t=7$  και  $t=8$  διδουν  $n=0,879$  και τέλος  $t=5$  και  $t=6$  και  $t=7$  και  $t=8$ ,  $n=1,049$ .

Οὕτω, δεδομένου ὅτι ὁ χρόνος ὅστις ἀπαιτεῖται διὰ νὰ ἔχωμεν τὰ 50% τῆς μεγίστης τιμῆς ἴσοϋται πρὸς  $\frac{\log 2}{K}$ , βλέπομεν ὅτι δυνάμεθα εὐκόλως ἐκ τοῦ τύπου (II) νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ Α εἰς τὰς δύο σειρᾶς πειραμάτων.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον εὑρίσκομεν ἐκ τῆς πρώτης σειρᾶς πειραμάτων  $A=2,241$ , ἐκ δὲ τῆς δευτέρας  $A=2,190$  ( $\text{Ca Cl}_2$ ) ἢ  $A=2,114$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ἥτοι κατὰ μέσον δρον  $A=2,181$ .

Ἡ τιμὴ αὗτη τοῦ Α εἶναι σύμφωνος πρὸς τὰ μέχρι σήμερον γνωστὰ σχετικῶς πρὸς τὴν αὔξησιν μετὰ τῆς θερμοκρασίας τῆς ταχύτητος αντιδράσεως, τὴν αὔξησιν τῆς τάξεως ἀτμῶν, τὴν αὔξησιν τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως ἀμφιδρόμων τινῶν ἀντιδράσεων καὶ τέλος τὴν αὔξησιν τῆς ἐντάξεως πλείστων βιολογικῶν φαινομένων.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς μέσης τιμῆς τοῦ  $A=2,182$  δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν αὔξησιν τῆς ταχύτητος ἀποξηράσεως διὰ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ  $10^\circ$  (ἥτοι τὸν λόγον  $\frac{Kt+10}{Kt}$ ) διὰ τὰ διάφορα διαστήματα θερμοκρασίας. Οὕτω εὑρίσκομεν ὅτι ἡ αὔξησις αὕτη εἶναι, διὰ τὸ διάστημα  $37^\circ,5 - 47^\circ,5$ :  $\frac{Kt+10}{Kt} = 1,66$ , διὰ τὸ διάστημα

$10^{\circ} - 20^{\circ}$ :  $\frac{Kt+10}{Kt} = 1,833$ , διὰ τὸ ἀπὸ  $20^{\circ} - 30^{\circ}$ :  $\frac{Kt+10}{Kt} = 1,761$  καὶ διὰ τὸ ἀπὸ  $30^{\circ} - 40^{\circ}$ :  $\frac{Kt+10}{Kt} = 1,699$  (ἔναντι  $1,9 - 1,7$  διὰ τὴν βλάστησιν σπερμάτων, μεταξὺ  $4^{\circ} - 23^{\circ}$ ).

"Οθεν δί' αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ  $10^{\circ}$ , ὑπὸ τοὺς ὄρους τοῦ πειράματος ( $37^{\circ},5 - 47^{\circ},5$ ), ἡ ταχύτης τῆς ἀποξηράνσεως αὔξάνει κατὰ 1,66 φορᾶς (ἐπομένως διὰ ταπεινοτέρας θερμοκρασίας μέχρις 1,8, συμφώνως πρὸς τὰ γενικῶς ἵσχυοντα) διὰ τὰς διαφόρους μέχρι σήμερον μελετηθείσας ἀντιδράσεις καὶ βιολογικὰ φαινόμενα.

#### RÉSUMÉ

La valeur de A, dans la formule  $\log \frac{K_2}{K_1} = A \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$ , donnant l'augmentation de la vitesse de réaction, avec la température, est égale, dans le cas de la vitesse de séchage du raisin de corinthe, en atmosphère confinée, en présence de déshydratants ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et pour l'intervalle  $37^{\circ},5$  à  $47^{\circ},5$ , à  $A=2182$ .

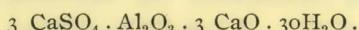
Elle est donc comprise entre les limites généralement valables de  $2000 - 4000$ .

Il en résulte que, pour une augmentation de  $10^{\circ}$  la vitesse de séchage du corinthe augmente de 1,66 pour l'intervalle de température  $37^{\circ},5 - 47^{\circ},5$ , et un peu plus (1,8) pour des températures plus basses (au dessus de  $10^{\circ}$ ).

#### ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Étude sur la corrosion des différents ciments et bétons, par C. Th. Kawassiadis. Ανεκοινώθη ὑπὸ κ. K. Ζέγγελη.

On connaît, déjà depuis longtemps, l'influence nocive qu'exercent sur des constructions en ciment les sels de l'acide sulfurique, et surtout, le sulfate de calcium, se trouvant dans des eaux de mer et des eaux souterraines ayant traversé des terrains gypseux.

Suivant Candlot, il se forme un sel complexe de sulfoaluminate de chaux nommé sel de Candlot :



Ce sel se forme à l'intérieur du béton et provoque la désagrégation de celui-ci.

Pour la formation de ce sel par des eaux riches en sulfate, deux réactions se produisent :

