

## R É S U M É

L'auteur est d'avis que le coefficient de corrélation entre deux variables doit être calculé non entre les écarts de leur valeur moyenne, mais entre les écarts de deux variables par rapport aux lignes droites ou courbes qui présentent la tendance de ces variables calculées par la méthode de moindres carrés.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ. — Φασικά διαγράμματα όξεικού όξέος και φυτικών έλαιών.

II. βαμβακέλαιον και ήλιέλαιον, υπό Έμμαν. Βογιατζάκη\*. Άνεκοινώθη υπό του κ. Έμμ. Έμμανουήλ.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τά δεδομένα περί τής διαλυτότητος τών έλαιών εις διάφορα διαλυτικά είναι όλίγα και αυτά έτι τά υπάρχοντα στεροϋνται έπαρκούς άκριβείας<sup>1</sup>. Παρά τουτο όμως αί γνώσεις ήμών περί τών διαφόρων διαλυτικών, και ιδίως εκείνων τά όποια με τά φυτικά έλαια σχηματίζουν ζεύγη με μικράν άμοιβαίαν διαλυτότητα, αρχίζουν ν' άποκτοϋν βιομηχανικόν ενδιαφέρον, διότι ό θερμικός άπολογισμός κατά τον A. C. Beckel και τους συνεργάτας του<sup>2</sup>, παρά τήν ύψηλήν λανθάνουσαν θερμότητα του ύπ' αυτών χρησιμοποιουμένου διαλυτικού παρουσιάζεται κατά τους γενομένους ύπολογισμούς οικονομικώτερος. Πλήν τούτου διά τής μεθόδου ταύτης και τά λαμβανόμενα προϊόντα είναι καλύτερας ποιότητος, προσέτι δέ και νέα προϊόντα κατέστη δυνατόν να παραχθοϋν.

Κατά τά τελευταία έτη έγιναν πολλά έρευναι έπί του θέματος τούτου παρά διαφόρων έρευνητών<sup>3 5</sup> διά τής χρησιμοποιήσεως τής ισοπροπυλικής άλκοόλης ως διαλυτικού έν μείγματι με ύδωρ ή άκετόνην.

Τό έλαιον τό όποιον έμελετήθη λεπτομερέστερον ιδίως εις τας Ήνωμένας Πολιτείας τής Άμερικής είναι τό βαμβακέλαιον, καθ' όσον άποτελει τουτο μίαν

\* EMM. VOJATZAKIS, Diagrammes des phases d'acide acétique et d'huiles d'olive. II. Huile de coton et huile de tournesol.

<sup>1</sup> Al. E. Bailey, Industrial oil and fat products, p. 71. Interscience N. Y. 1945.

<sup>2</sup> A. C. Beckel, P. A. Belter, and A. K. Smith, J.A.O.C.S., 25, 10 - 11 (1948) U. S. Pat to secretary of Agriculture 2, 445, 931 (1948).

<sup>3</sup> W. D. Harris, F. F. Bishop, C. M. Lyman, and R. Helpert, J. A. O. C. S., 24 370 - 375 (1947).

<sup>4</sup> W. W. Meinke, B. R. Holland, and W. D. Harris, J. A. O. S., 26, 532 - 534 (1949).

<sup>5</sup> W. D. Harris, J. W. Hayward, and R. A. Lamb, J. A. O. C. S., 26, 719 - 723 (1949). W. D. Harris, and J. W. Hayward, ibid, 273 - 275, (1950).

ἀπὸ τὰς σπουδαιοτέρας λιπαρὰς ὕλας τῆς χώρας ταύτης. Ἡ παραγωγή του γίνεται εἰς τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν διὰ πίεσεως, μὲ τὸ μέγα μειονέκτημα τῆς συγκρατήσεως ποσότητος 4—5% ἐλαίου εἰς τὸν πλακοῦντα, παρὰ τὰς ἐφαρμοσθείσας ἐσχάτως ὑψηλὰς πιέσεις.

Πᾶσαι αἱ προσπάθειαι αἱ ὁποῖαι ἐγένοντο κατὰ διαφόρους περιόδους διὰ τὴν ἀπόληψίν του δι' ἐκχυλίσεως προσέκρουον εἰς ὠρισμένας δυσκολίας· μεταξὺ τούτων ἡ σπουδαιοτέρα εἶναι ὅτι ἡ ὁμὰς τῶν ἐνώσεων τῆς γκοσσυπόλης παραμένει εἰς τὸν πλακοῦντα κατὰ τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν, καθιστῶσα οὕτω τοῦτον ἐπικίνδυνον\* ὡς τροφήν<sup>1</sup>. Καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ ἐλαίου ὅμως παραλαμβανομένη χρωστικὴ καθιστᾷ τοῦτο σταθερῶς ἐρυθρόν, δυσκόλως ἀποχρωματιζόμενον κατὰ τὴν περαιτέρω κατεργασίαν. Ἀντιθέτως εἰς τὴν διὰ πίεσεως μέθοδον ἡ χρωστικὴ τῆς γκοσσυπόλης μερικῶς ἀποσυντίθεται κατὰ τὴν προθέρμανσιν τοῦ βαμβακοσπόρου, ὡς δὲ ἀπέδειξεν ὁ *Lyman*<sup>2</sup> δι' ἐψήσεως ἐπὶ 90' εἰς 122° C. ἡ ἐνεργὸς γκοσσυπόλη εἰς τὸν πλακοῦντα κατέρχεται εἰς 0.02%. Μεταγενέστεραι ἔρευναι ὑπὸ τοῦ *Boatner* καὶ τῶν συνεργατῶν του<sup>3</sup> ἀπέδειξαν δι' ἐψήσεως μετατροπὴν τῆς γκοσσυπόλης εἰς γκοσσουκαιρουλίνην καὶ γκοσσουπουρουρίνην. Ἡ ταχύτης ἐξαφανίσεως τῆς ἐλευθέρου γκοσσυπόλης κατὰ τὴν ἐψησιν εἰς τὴν δι' ἐκθλίψεως μέθοδον ἀκολουθεῖ τὴν ἐξίσωσιν τῶν δευτέρας τάξεως ἀντιδράσεων κατὰ τὸν *G. Gribbins*<sup>4</sup>.

Παρὰ ταῦτα ὅμως κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην πλεῖστα συστατικὰ τὰ ὁποῖα θὰ ἦτο δυνατὸν ν' ἀποβοῦν χρήσιμα, ἀλλοιοῦνται ἢ καὶ καταστρέφονται κατὰ τὴν ἐψησιν, ὡς πρωτεΐναι, φωσφολιπίδια, σάκχαρα, τοκοφερόλαι, στεροΐναι κ. ἄ.

Συγκριτικαὶ μελέται τῶν πλεονεκτημάτων καὶ τῶν μειονεκτημάτων τῶν δύο μεθόδων ὠδήγησαν ἐσχάτως τὸν *N. H. Moore*<sup>5</sup> εἰς τὸν συνδυασμὸν τῆς κατεργασίας τοῦ βαμβακοσπόρου διὰ τῶν δύο τούτων μεθόδων καὶ μὲ ἀπόδοσιν 9.59% εἰς ἔλαιον. Κατὰ ταύτην γίνεται ἀρχικὴ ἐξαγωγή τοῦ ποσοστοῦ 90% τοῦ ἐλαίου διὰ πίεσεως, τὸ δὲ ὑπόλοιπον ἐξάγεται δι' ἐκχυλίσεως μὲ διαλυτικὸν τὸ ἐξάνιον. Τὴν

\* Αἱ τελευταῖαι ἔρευναι ἀποδεικνύουν ὅτι ἡ τοξικότης ὀφείλεται οὐ μόνον εἰς τὴν γκοσσυπόλην καὶ γκοσσουπουρουρίνην ἀλλ' ἐπίσης εἰς ἓν ἄλλο ἢ ἄλλα συνθετικά, τὰ ὁποῖα ἢ εἶναι τοξικώτερα ἢ ἐπαυξάνουν τὴν φυσιολογικὴν δράσιν τῆς γκοσσυπόλης (*Ed. Eagle, C. Hall, L. Castillon, C. Boatner Miller, J.A.O.C.S., 27, 300-303 (1950).*

<sup>1</sup> *Mozgov, I. E. Veterinarnya, 23, 38-42 1946, C. A., 40, 7393 (1946).*

<sup>2</sup> *C. M. Lyman, B. R. Holland and F. Hale, Ind. Eng. Chem., 35, 188-190 (1944).*

<sup>3</sup> *C. H. Boatner, C. M. O'Hall, R. I. Conder, L. E. Castillon, and M. C. Curet, J.A.O.C.S., 24, 97-106 (1947).*

<sup>4</sup> *G. H. Gribbins, J.A.O.C.S., 28, 41-45 (1951).*

<sup>5</sup> *Olcagineux, 7, 80 (1952).*

καταλληλότητα τούτου ως διαλυτικοῦ, ἰδίως διὰ τὸ βαμβακέλαιον, ἀποδεικνύει ὁ *P. H. Eaves* καὶ οἱ συνεργάται του<sup>1</sup> διὰ διαφόρων διαλυτικῶν εἰς πρόσφατον συγκριτικὴν μελέτην των.

Ἡ τελευταία αὕτη ὅμως συνδεδασμένη μέθοδος ἐπεξεργασίας προϋποθέτει διπλᾶς ἐγκαταστάσεις πίεσεως καὶ ἐκχυλίσεως, ἐγκλείει δὲ συνάμα μεγάλους κινδύνους πυρκαϊᾶς λόγῳ τῆς πτητικότητος τοῦ ἔξανίου.

Ἔχοντες ὑπ' ὄψει τὰ ἀνωτέρω καὶ ἐν συνεχείᾳ προηγουμένης μελέτης ἡμῶν<sup>2</sup>, ἐσκέφθημεν ὅτι θὰ παρουσίαζεν ἐνδιαφέρον ἡ μελέτη τοῦ ζεύγους *βαμβακελαίου - ὄξεικοῦ ὀξέος*, ὅπως καὶ ἄλλων σπορευλαίων. Οὕτως εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν μελετῶμεν: 1) Τὰ δεδομένα τῆς διαλυτότητος τοῦ βαμβακελαίου καὶ ἠλιελαίου μὲ ὄξεικόν ὀξὺ διαφόρου περιεκτικότητος, 2) Τὴν ἐπίδρασιν: α') τῆς ὀξύτητος τῶν ἐλαίων καὶ β') τοῦ ὕδατος ἐπὶ τῶν δεδομένων διαλυτότητος<sup>\*\*</sup>.

#### ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν δύο σκελῶν τῶν καμπυλῶν λαμβάνομεν μίαν σταθερὰν κατ' ὄγκον ποσότητα τοῦ ἐνὸς τῶν συνθετικῶν καὶ προσθέτομεν βαθμιαίως τὸ δεύτερον<sup>\*\*\*</sup>. Ἡ θερμοκρασία μείξεως καθορίζεται ἀπὸ τὴν ἐξαφάνισιν κατὰ τὴν θέρμανσιν ἢ ἐμφάνισιν κατὰ τὴν ψύξιν θολώματος. Ἡ πλήρης διασπορὰ τῆς μιᾶς φάσεως ἐντὸς τῆς ἄλλης, ἡ ἀποφυγὴ ὑπερβολικῆς ψύξεως καὶ ἀναθερμάνσεως ὡς καὶ ἡ χρησιμοποίησις τῆς αὐτῆς προελεύσεως καὶ μερίδος πρώτων ὑλῶν εἶναι ὄροι ἀπαραίτητοι διὰ τὴν ἀκρίβειαν τῶν ἀποτελεσμάτων. Ὅπως ἀποφευχθῆ ὁ παράγων τῆς ὀξύτητος ἐλήφθησαν ἔλαια ἐξουδετερωθέντα καὶ ἐξευγενισθέντα. Ὡς πρὸς τὸν παράγοντα τῆς ὑγρασίας, ὁ ὁποῖος ἐπίσης ἀσκεῖ τὴν μεγαλυτέραν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ φαινομένου, τὰ ἔλαια<sup>\*\*\*\*</sup> ἐλήφθησαν ἀπ' εὐθείας ἐκ τοῦ ἀποσμητοῦ, ὅπου τοῦτο ἦτο δυνατόν, κατειργάσθησαν δὲ καὶ ὡς ἐκ περι-

<sup>1</sup> *P. H. Eaves, L. J. Molaison, C. C. Black, A. J. Crovetto, and E. L. D'Aquin*, J.A.O. C.S., 29, 88 - 94 (1952).

<sup>2</sup> *E. Βογιατζάκης*, Φασικά διαγράμματα ὄξεικοῦ ὀξέος καὶ φυτικῶν ἐλαίων, Πρακτικά τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 26, (1951), 111 κ. ἐξ.

\*\* Ἔχομεν ὑπ' ὄψει τὰ ἀποτελέσματα τῆς παρουσίας ἐργασίας νὰ ἀποτελέσουν τὴν βᾶσιν δι' ἰδιαιτέραν μελέτην πρακτικῆς ἐφαρμογῆς αὐτῶν διὰ τὴν ἀπ' εὐθείας ἐξαγωγήν τῶν ἐλαίων ἐκ τῶν σπόρων.

\*\*\* Ἡ ἐκφρασις τῶν ἀποτελεσμάτων ὡς πρὸς τὴν συγκέντρωσιν γίνεται συμβατικῶς κατ' ὄγκον, χάριν εὐκολίας, ἐφ' ὅσον τοῦτο ἄλλωστε δὲν μεταβάλλει τὴν πορείαν τοῦ φαινομένου, ἡ ὁποία καὶ μόνον ἔχει σημασίαν εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν.

\*\*\*\* Οἴκοθεν νοεῖται ὅτι αἱ διδόμεναι τιμαὶ ἀντιπροσωπεύουν μόνον ταῦτα.

σοῦ συμφώνως πρὸς τὴν ὑπὸ τῶν *A. Smith* καὶ *F. Wechter*<sup>1</sup> ὑποδεικνυμένην τεχνικήν, ἤτοι ἐθερμάνθησαν εἰς 80° καὶ κατόπιν διεβιβάσθη ἄζωτον. Παρέμειναν ἐν συνεχείᾳ ὑπὸ κενὸν ἐντὸς ξηραντήρος γλωριούχου ἀσβεστίου ἐπὶ 24ωρον, πρὶν ἀρχίσουν αἱ μετρήσεις, καθ' ὅλον δὲ τὸ διάστημα τῶν μετρήσεων ἐλαμβάνετο πρόνοια νὰ παραμένουν μακρὰν τῆς ὑγρασίας.

## Π Ι Ν Α Ξ

ἐμφαίνων τὰς σταθερὰς τῶν ἐξειασθέντων ἐλαίων.

Ἔλαια	Εἰδ. βάρος D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Ἵξότης	Ἄρ. σαπωνο- ποιήσεως	Ἄρ. ἰωδίου	Δ. διαθλάσεως 20° C
Βαμβακέλαιον . . .	0.9169	0.27	191	112	1.4717
Ἡλιέλαιον . . . . .	0.9175	0.32	190.5	123	1.4731

<sup>1</sup> *A. Smith, F. Wechter, J.A.O.C.S., 27, 378 - 380 (1950).*

## Π Ι Ν Α Κ Ι.

εμφαίνων την μεταβολήν του σημείου μείξεως βαμβακελαίου και όξεικου όξέος.

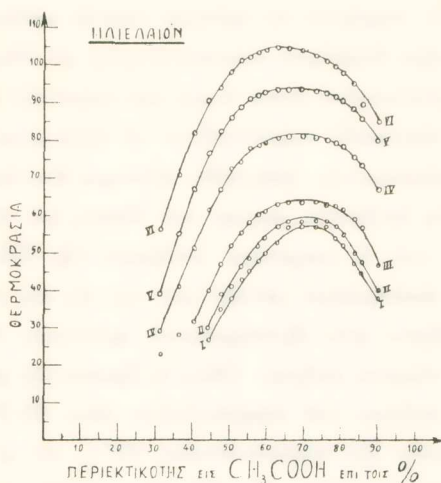
Περιεκτι- κότης εις όξεικόν όξδ επί %	Διά όξεικόν όξδ 98 % κρίσιμος θερ- μοκρασία	Διά όξεικόν όξδ 98.5 % κρίσιμος θερ- μοκρασία	Διά όξεικόν όξδ 99 % κρίσιμος θερ- μοκρασία	Διά όξεικόν 99.5 % κρίσιμος θερ- μοκρασία	Διά 99,5 % όξεικόν όξδ	
					+ 1 % έλαικόν όξδ κρίσιμος θερμοκρασία	+ 2 % έλαικόν όξδ κρίσιμος θερμοκρασία
31.6	56.0	39.0	29.0	23.0	—	—
36.3	70.5	55.0	41.0	28.0	—	—
40.6	82.0	67.0	51.5	31.5	—	—
44.4	90.5	76.5	61.5	40.0	30.0	27.0
47.7	94.0	82.5	67.0	47.0	39.0	35.0
50.6	98.0	86.0	72.5	52.0	41.0	38.0
53.2	101.5	89.0	74.5	55.5	46.5	43.0
55.6	102.0	91.0	78.0	58.0	48.5	45.0
57.8	103.0	92.0	78.5	60.0	51.5	48.0
59.7	104.0	92.5	79.0	61.0	54.0	50.0
61.5	104.5	93.5	80.0	62.5	55.5	51.5
63.1	104.5	93.5	80.5	63.0	57.0	53.0
64.3	104.5	93.5	81.0	63.5	58.0	54.0
65.9	104.5	93.5	81.0	63.5	58.5	57.0
67.2	104.5	93.5	81.0	63.5	58.5	57.0
68.4	104.5	93.5	81.0	63.5	58.5	57.0
69.5	104.0	93.5	81.0	63.5	58.5	57.0
73.3	102.5	93.0	80.5	63.5	58.5	57.0
76.1	101.0	92.5	80.0	63.0	58.5	57.0
78.5	99.5	91.5	79.5	62.5	57.0	54.0
80.4	98.0	91.0	78.5	61.5	55.0	52.5
82.0	96.0	90.0	77.5	61.0	53.0	51.0
83.4	95.0	88.5	75.5	59.0	50.0	47.5
84.7	92.0	87.0	74.5	58.0	49.0	46.0
85.6	89.5	86.0	73.5	57.0	48.0	45.0
90.0	85.0	80.0	67.0	47.0	40.0	38.0

## Π Ι Ν Α Κ Η Ι Ι.

Ἐμφαίνων τὴν μεταβολὴν τοῦ σημείου μείξεως τοῦ ἡλιελαίου καὶ ὀξεικοῦ ὀξέος.

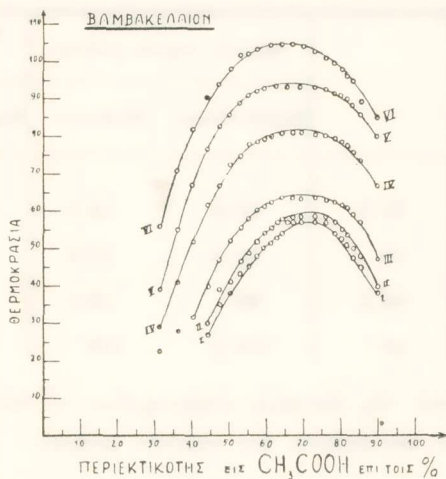
Περιεκτικότης εἰς ὀξεικὸν ὀξὺ ἐπὶ %	Διὰ ὀξεικὸν ὀξὺ 98 % κρίσιμος θερμοκρασία	Διὰ ὀξεικὸν ὀξὺ 98.5 % κρίσιμος θερμοκρασία	Διὰ ὀξεικὸν ὀξὺ 99 % κρίσιμος θερμοκρασία	Διὰ ὀξεικὸν ὀξὺ 99.5 % κρίσιμος θερμοκρασία	Διὰ 99.5 % ὀξεικὸν ὀξὺ	
					+ 1 % ἑλαικὸν ὀξὺ κρίσιμος θερμοκρασία	+ 2 % ἑλαικὸν ὀξὺ κρίσιμος θερμοκρασία
31.6	53.5	39.0	35.0	27.0	—	—
36.3	70.0	58.0	41.0	31.0	—	—
40.6	80.0	67.5	52.0	37.0	29.0	23.0
44.4	91.0	76.0	61.0	42.5	37.5	32.5
47.7	94.5	83.0	68.0	49.0	43.0	38.5
50.6	100.0	85.5	72.0	53.0	46.0	41.5
53.2	102.5	89.0	76.0	57.0	49.5	45.0
55.6	104.0	90.5	78.0	60.0	54.0	49.0
59.7	104.5	92.0	80.0	61.0	56.0	50.5
61.5	105.0	92.5	81.0	62.0	57.0	52.0
63.5	105.0	94.5	82.0	63.0	58.5	54.5
64.3	105.0	94.5	82.0	63.5	59.0	54.5
65.9	104.5	94.5	82.0	64.0	59.0	54.5
67.2	104.0	94.0	82.0	64.5	59.0	54.5
68.4	103.5	93.5	82.0	64.5	59.0	54.5
69.5	103.0	93.2	81.5	64.5	59.0	54.5
73.3	102.0	93.0	81.5	64.5	58.5	54.0
76.1	100.0	91.0	80.5	64.5	58.0	53.0
78.5	98.5	89.5	79.5	64.5	56.5	51.0
80.4	96.0	89.0	78.0	63.5	54.0	48.5
82.0	95.0	88.0	77.0	62.0	53.0	46.5
83.4	93.0	87.0	75.0	61.0	51.0	45.0
84.7	91.5	84.0	72.0	60.0	49.0	43.0
85.6	90.0	83.0	71.0	58.0	48.5	42.5
90.0	81.5	78.0	62.0	51.0	41.0	35.0

**Διαγράμματα διαλυτότητας οξεικού οξέος και βαμβακελαίου.**



I.	Όξεικόν οξύ	99.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	έξηγενισμένον βαμβακέλαιον	+ 2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	ελαϊκόν οξύ
II.	»	99.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»	+ 1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»
III.	»	99.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»		»
IV.	»	99 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»		»
V.	»	98.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»		»
VI.	»	98.0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»		»

**Διαγράμματα διαλυτότητας οξεικού οξέος και ήλιελαίου.**



I.	Όξεικόν οξύ	99.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	έξηγενισμένον ήλιέλαιον	+ 2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	ελαϊκόν οξύ
II.	»	99.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»	+ 1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»
III.	»	99.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»		»
IV.	»	99.0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»		»
V.	»	98.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»		»
VI.	»	98.0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	»		»

## ΕΡΕΥΝΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τὰ δεδομένα μᾶς παρέχουν τὰ κρίσιμα σημεία μείξεως τοῦ βαμβακελαίου καὶ ἠλιελαίου εἰς τέσσαρα διαφόρου περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ διαλύματα ὀξεικοῦ ὀξέος διὰ καθαρὰ ἐξηυγενισμένα ἔλαια ὅπως καὶ παρουσία ἑλαϊκοῦ ὀξέος.

Αἱ μορφαὶ τῶν καμπυλῶν παρουσιάζουν τὰ αὐτὰ χαρακτηριστικά, τὰ ὁποῖα παρουσίασε καὶ τὸ προηγουμένως ἐρευνηθὲν σύστημα ἑλαιελαίου καὶ ὀξεικοῦ ὀξέος. Παρατηρεῖται ἡ μεγάλη ἐπίδρασις κυρίως τοῦ ὕδατος ἐπὶ τῆς μεταβολῆς τοῦ κρίσιμου σημείου μείξεως καὶ ἡ μικροτέρα ἐπίδρασις τῆς ὀξύτητος. Συγκρινόμεναι αἱ καμπύλαι τῶν δύο συστημάτων μεταξύ των καὶ εἰς τὰς αὐτὰς περιεκτικότητας ὀξεικοῦ ὀξέος παρουσιάζουν μίαν ἀξιοσημείωτον ποσοτικὴν ἀναλογίαν εἰς τὴν μετάθεσιν τοῦ μεγίστου σημείου μείξεως. Οὕτω δι' ὀξεικὸν ὀξὺ περιεκτικότητος 99.5% τὸ μέγιστον σημεῖον μείξεως τοῦ βαμβακελαίου εἶναι 63.5° C, διὰ δὲ τὸ ἠλιέλαιον 64.5° C. Δι' ὀξεικὸν ὀξὺ περιεκτικότητος 99%, τὸ μέγιστον σημεῖον μείξεως διὰ μὲν τὸ βαμβακέλαιον εἶναι 81, διὰ δὲ τὸ ἠλιέλαιον 82°, C° ἥτοι παρατηροῦμεν μετάθεσιν τοῦ μεγίστου σημείου μείξεως κατὰ 17.5° C. διὰ τὸ βαμβακέλαιον, τὴν αὐτὴν δὲ καὶ διὰ τὸ ἠλιέλαιον. Τὸ αὐτὸ ἐξ ἄλλου συμβαίνει περίπου καὶ τὰς λοιπὰς εἰς καμπύλας ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ παρατιθεμένου πίνακος.

## Π Ι Ν Α Κ Σ Ι Ι Ι.

Ἐμφαίνων τὰς μεταβολὰς τοῦ μεγίστου σημείου μείξεως.

		Μέγιστα σημεία μείξεως		Μετάθεσις μεγίστου σημείου μείξεως	
		Βαμβακέλαιον	Ἡλιέλαιον	Βαμβακέλαιον	Ἡλιέλαιον
Ὄξεικὸν ὀξὺ % . .	99.5	63.5	64.5	—	—
» » » . .	99	81.0	82.0	17.5	17.5
» » » . .	98.5	93	93.5	12	11.5
» » » . .	98	104.5	105.	11.5	11.5

Ὡς πρὸς τὴν ἐπίδρασιν τῆς ὀξύτητος παρατηρεῖται τὸ ἀντίστροφον τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ὕδατος ἥτοι καταβίβασις τοῦ σημείου μείξεως.

## ΕΞΗΓΗΣΙΣ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Γνωρίζομεν γενικῶς<sup>1</sup> ὅτι μόρια, τῶν ὁποίων ἡ ἀμοιβαία ἔλξις αὐξάνει λόγω τῆς παρουσίας ὑδρογονικῶν δεσμῶν, ἀνθίσταται εἰς τὴν εἰσοχὴν μορίων ἐνὸς μῆ

<sup>1</sup> J. Hildebrand and R. Scott p. 263 Solubility of non electrolytes Reinhold N.Y. 1950.



πολικού υγρού. Συνεπώς η διαλυτότης εις τὸ ὕδωρ, τὸ ὁποῖον ἐμφανίζει τὴν μεγαλύτεραν τοῦ εἴδους αὐτοῦ ἔλξιν ἀπὸ οἰονδήποτε ἄλλο υγρόν, ἐνὸς ἄλλου συνθετικοῦ ἐπηρεάζεται ἰσχυρῶς ἀπὸ τὴν ἱκανότητά του νὰ σχηματίζει ὑδρογονικούς δεσμούς ἢ ἄλλως νὰ ἰονίζεται.

Ἐπίσης εἶναι γνωστὸν<sup>1</sup> ὅτι ἡ προσθήκη ξένης οὐσίας εις σύστημα δύο συνθετικῶν υγρῶν μεταβάλλει τοῦτο εις σύστημα τριῶν συνθετικῶν, ἢ δὲ ἀμοιβαία διαλυτότης τῶν υγρῶν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν καὶ τὴν ποσότητα τοῦ προστιθεμένου ὑλικοῦ. Ἐὰν τοῦτο εἶναι διαλυτὸν εις ἓν μόνον ἐκ τῶν δύο υγρῶν, τότε εὐρέθη ὅτι ἡ διαλυτότης των ἐλαττοῦται καὶ ἡ κρίσιμος θερμοκρασία ἀνέρχεται· π.χ. εις τὸ κλασσικὸν παράδειγμα φαινόλης καὶ ὕδατος μία συγκέντρωσις 0,1 Mole χλωριούχου καλίου κατὰ λίτρον ὕδατος ἀναβιβάζει τὴν κρίσιμον θερμοκρασίαν τοῦ διαλύματος κατὰ 8°· ἢ ἐπίσης ἴχνη ὕδατος, τὸ ὁποῖον εἶναι διαλυτὸν μόνον εις πολικὰ διαλυτικά, προκαλοῦν μίαν ὀξιοσημείωτον αὔξησιν εις τὴν κρίσιμον θερμοκρασίαν συστημάτων, τὰ ὁποῖα περιέχουν ἓν πολικὸν π.χ. ἀλκοόλην ἢ ὀξὺ καὶ ἓν μὴ πολικὸν (ὡς ὑδρογονάνθρακος ἢ διθειάνθρακα) υγρόν.

Συνεπὸς ὁ καθορισμὸς τῆς κρίσιμον θερμοκρασίας μείξεως δύναται ν' ἀποτελέσει δείκτην τῆς καθαρότητος τῆς οὐσίας (*L. Grisner, 1895—96, 1904—06. D. C. Jones, 1923*). Ὄταν ἡ προστιθεμένη οὐσία διαλύεται εις ἀμφοτέρω τὰ υγρά, ἡ κρίσιμος θερμοκρασία μείξεως καταβιβάζεται, ὅπως εἶναι ἡ περίπτωσις τοῦ ἠλεκτρικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον προστίθεται εις τὸ σύστημα φαινόλης καὶ ὕδατος.

Εἰς τὴν περίπτωσίν μας, ἔχοντες ὑπ' ὄψει τ' ἀνωτέρω καὶ τὴν διαφορὰν πολικότητος γλυκεριδίων καὶ ὀξέων, παρατηροῦμεν τὰ ἑξῆς:

1) Ἡ προσθήκη ὕδατος εις τὰ συστήματα

α') Βαμβακέλαιον—ὀξεικὸν ὀξὺ

β') Ἡλιέλαιον—ὀξεικὸν ὀξὺ

τὸ ὁποῖον διαλύεται μὲν εις τὸ ὀξεικὸν ὀξὺ, εἶναι ἀδιάλυτον ὅμως εις τὰ γλυκεριδία: συμφώνως πρὸς παρατηρήσεις καὶ προηγουμένων ἐρευνητῶν, ἀναβιβάζει ὡς ἔδει ν' ἀνεμένετο τὴν κρίσιμον θερμοκρασίαν μείξεως τῶν ζευγῶν. Ἡ κατὰ τὸ αὐτὸ περίπου ποσὸν μετάθεσις τοῦ μεγίστου σημείου μείξεως εις συνθετικά, μὲ διάφορον ἀναλογίαν τῶν μοριακῶν εἰδῶν, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὸ ἓν τοῦλάχιστον συνθετικὸν τοῦ ζεύγους, δύναται νὰ ἐξηγηθῇ περίπου ὡς ἑξῆς κατ' ἀνάλογον πρὸς τὸν τοῦ *Hildebrand* τρόπον: "Ἄς παραστήσωμεν δι' ἀριθμῶν τὰς σχετικὰς διαλυτότητας εις τὸ ὕδωρ, τὸ ὁποῖον θεωροῦμεν ὡς συνθετικὸν ὑπ' ἀριθμ. 1, τὰ δὲ ἄλλα συνθετικά, τὸ μὲν ἔλαιον διὰ τοῦ ἀριθμοῦ 2 τὸ δὲ ὀξεικὸν ὀξὺ

<sup>1</sup> S. Glasstone *Physical chemistry* p. 729 Van nostrand Co N. Y. 1950.

διὰ τοῦ ἀριθμοῦ 2'. Ἐὰν θεωρήσωμεν ἐν συνεχείᾳ ὅτι διὰ τὸ ὑπ' ἀριθ. 2 συνθετικὸν αἱ 2—2 δυνάμεις εἶναι αἱ αὐταί, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον βεβαίως δὲν ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν πραγματικότητα ἀλλ' εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν δὲν μεταβάλλει οὐσιωδῶς τὰ δεδομένα. Κατόπιν τούτου αἱ δυνάμεις αἱ ὁποῖαι ἐμφανίζονται δρῶσαι καὶ εἰς τὰ δύο ζεύγη καὶ τῶν ὁποίων συνάρτησις εἶναι ἡ ἀμοιβαία διαλυτότης εἶναι 1—1, 2—2, 2'—2', 1—2, 1—2', 2—2'.

Ἐκ τούτων αἱ 1—1, 2—2 καὶ 2'—2' εἶναι αἱ αὐταὶ καὶ διὰ τὰ δύο ζεύγη, ἐφ' ὅσον χρησιμοποιοῦμεν τὰ ἴδια συνθετικὰ καὶ ἐθέσαμεν ὡς προϋπόθεσιν ὅτι αἱ 2—2 δυνάμεις εἶναι αἱ αὐταὶ καὶ διὰ τὰ 2 εἶδη ἐλαιούχου συνθετικοῦ.

Αἱ δυνάμεις 1—2 εἶναι μεγάλαι καὶ δὲν δύνανται νὰ ὑπερπηδηθοῦν εἰς τὰ ὅρια εἰς τὰ ὁποῖα ἐργαζόμεθα ἢ καὶ περαιτέρω ἄνευ φόβου ἀλλοιώσεως τῶν συνθηκῶν. Ἡ δὲ ποσοτικὴ μεταβολὴ τῶν 2 συνθετικῶν δὲν ἐπηρεάζει αἰσθητῶς ταύτας\*.

Αἱ 1—2' δυνάμεις λόγῳ πλήρους μείξεως τῶν συνθετικῶν παρουσιάζουν ἐνιαίαν κατανομήν, μεταβαλλόμεναι ἐκάστοτε μόνον ἀπὸ τὸ ποσὸν τοῦ προστιθεμένου ὕδατος. Συνεπῶς παραμένουν δρῶσαι αἱ δυνάμεις 2—2', τῶν ὁποίων τὰ ἀποτελέσματα μᾶς παρουσιάζουν αἱ χαραχθεῖσαι καμπύλαι καὶ τῶν ὁποίων ἡ μεταβολὴ εἶναι συνάρτησις μόνον τῶν 1—1 δυνάμεων, αἱ ὁποῖαι προστίθενται ἐκάστοτε εἰς τὰς 2'—2' δυνάμεις. Ἐπειδὴ ὅμως προστίθεται πάντοτε τὸ αὐτὸ ποσὸν εἰς ὕδωρ καὶ εἰς τὰ δύο ζεύγη, δέον νὰ ἀναμένεται ἡ αὐτὴ περίπου πάντοτε μετὰθεσις μεγίστου καὶ διὰ τὰ δύο ζεύγη.

2) Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀυξήσεως τῆς ὀξύτητος διὰ τῆς προσθήκης ἐλαϊκοῦ ὀξέος εἶναι φυσικὸν ν' ἀναμένῃ τις τὴν καταβίβασιν τῆς κρισίμου θερμοκρασίας μείξεως, δεδομένου ὅτι τὸ τρίτον συνθετικὸν διαλύεται μὲν τελείως εἰς τὰ γλυκερίδια, περισσότερον δὲ ἀπὸ τὰ τελευταῖα εἰς τὸ ὀξεικὸν ὀξύ.

#### Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α

Ἐμελετήθη τὸ σύστημα α') ὀξεικοῦ ὀξέος—βαμβακελαίου β') ὀξεικοῦ ὀξέος—ἠλιελαίου μὲ διαφόρου περιεκτικότητος ὀξεικὸν ὀξύ. Παρέχονται τὰ φασικά διαγράμματα τούτων. Δεικνύεται ἡ μεγάλη ἐπίδρασις ἐλαχίστων ποσοστῶν ὕδατος εἰς τὴν ὑψώσιν τοῦ κρισίμου σημείου μείξεως αὐτῶν, ὅπως καὶ ἡ εἰς τὰς αὐτὰς περιοχὰς ἰδίᾳ ποσοτικὴ μετὰθεσις τοῦ μεγίστου σημείου μείξεως εἰς τὰ δύο συστήματα. Τέλος καθορίζεται ὅτι ἡ ὀξύτης δρᾷ ἀντιστρόφως πρὸς τὸ ὕδωρ, καταβιβάζουσα τὸ κρισίμον σημεῖον μείξεως.

\* Πιθανῶς εἰς αὐτάς, ὡς καὶ εἰς τὰς 2—2 δυνάμεις, νὰ ὀφείλωνται αἱ παρατηρούμεναι μικραὶ διαφοραὶ μεταθέσεων τῶν μεγίστων.

## R É S U M É

L'auteur étudie le système a) acide acétique - huile de coton. b) acide acétique - huile de tournesol et construit les diagrammes des phases. Il constate la grande influence de la présence de minimes quantités d'eau sur l'élévation du point critique de miscibilité. De même l'acidité a un effet contraire qui provoque un abaissement du point critique de miscibilité. On note que ce déplacement est constant pour les mêmes régions de températures des deux systèmes étudiés.