

**ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Χρωστική χλωροσταφιδικών οίνων*, ὑπὸ
κ. Κωνστ. Γ. Σίμωνι.** Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Βέη.

Τὸν χρωματισμὸν εἰς τοὺς οἶνους τὸν προσδίδουσιν, ὡς γνωστόν, αἱ τρεῖς αὐτοῦ κύρια φυτικά οὐσία, ἀναλόγως δὲ τῆς περιεκτικότητος μιᾶς ἐκάστης τούτων ἔχομεν καὶ διάφορον τοῦ οἴνου χρωματισμόν.

Αἱ οὐσία αὗται εἶναι αἱ ἐξῆς : (κατὰ τὸν von der Heide).

α'. Ἡ *Ροδογανεΐνη*, οὐσία χρώματος ἐρυθρῶς ζωηροῦ (rouge brillant).

β'. Ἡ *Κυανογανεΐνη*, οὐσία χρώματος κυανοῦ καὶ

γ'. Ἡ *Φαιογανεΐνη*, οὐσία χρώματος κιτρίνου.

Ἐκ τούτων αἱ δύο πρῶται εἶναι γνωσταὶ ὑπὸ τὸ ὄνομα *Οἰνοκυανῖναι* (Oenocyanine) καὶ ἀνήκουσιν εἰς τὴν τάξιν τῶν ἀνθοκυανινῶν, αἵτινες ἀνθοκυανῖναι εἶναι φυτικά γλυκοζύδια μετὰ βασικῶν ιδιοτήτων ὀφειλομένων εἰς τὸ τετρασθενὲς ὀξυγόνο.



Ἡ ἀνθοκυανίνη τῆς σταφυλῆς ὀνομασθεῖσα ὑπὸ τοῦ Willstater *Οθινίνη* εἶναι μονογλυκοζίδιον τῆς οἰνιδίνης (Ἀγλυκόνης) τοῦ τύπου $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$.

Αἱ ἐρυθραὶ χρωστικαὶ ἀποτελοῦνται ἀπὸ δύο σώματα διάφορα ἀλλήλων. Ἀπὸ τὴν Ἀνθοκυανίνην καὶ ἀπὸ τὴν Ἀνθοκυανιδίνην.

Ταῦτα διαχωρίζονται δι' ἐκχυλίσεως ὀξινισθέντος δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος οἴνου δι' ἀμυλικῆς ἀλκοόλης, ὅποτε εἰς τὴν στιβάδα τοῦ ὕδατος παραμένει ἡ ἀνθοκυανίνη εἰς δὲ τὴν τῆς Ἀμυλικῆς Ἀλκοόλης ἡ ἀνθοκυανιδίνη.

Ὁ Willstater παραδέχεται ὅτι κατὰ τὴν ζύμωσιν τοῦ γλεύκους μικρὸν μέρος τῆς οἰνίνης διασπᾶται εἰς τὴν οἰνιδίνην.

Ἡ χρωστικὴ ἐν τῷ ἐρυθρῷ οἴνῳ εὐρίσκεται ἐν μέρει ἢ ἐν ὅλῳ ἡλλοιωμένη.

Ἡ ἀλλοίωσις ἀφορᾷ τόσον τὸ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον διασπώμενον μέρος τῆς χρωστικῆς, ὅσον καὶ τὸ τμήμα τὸ ἡνωμένον μὲ τὸ σάκχαρον.

Ἡ γ' χρωστικὴ τοῦ οἴνου οὐσία ἥτοι ἡ Κιτρίνη ἀποτελεῖται ἀπὸ τὴν Καροτίνην τοῦ τύπου $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$, ἥτις εἶναι ἀκόρεστος ὕδρογονάνθραξ, καὶ ἀπὸ τὴν Ξανθοφυλίνην τοῦ τύπου $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$, ἥτις δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς διοξειδιον τῆς Καροτίνης.

Διὰ νὰ μελετήσωμεν τὰς χρωστικὰς οὐσίας τῶν ἐκ χλωρᾶς κορινθιακῆς σταφυλῆς προερχομένων οἴνων ἐπειραματίσθημεν διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου ἐπὶ διαφόρων δειγμάτων οἴνου προερχομένων ἐκ τῶν οἰνοποιητικῶν συγκροτημάτων τοῦ Α. Σ. Ο., ὡς καὶ ἐπὶ δειγμάτων οἴνων Ἀττικῆς ὡς ἀκολούθως : ¹.

* KONSTANTIN SIMOSIS.— Über die Farbstoffe der Korinthenweine.

¹ Διὰ τὰς ἐν τῷ Ἐργαστηρίῳ τῆς Χημείας τῶν τροφίμων τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν παρασχεθείσας μοι εὐκολίας ὑπὸ τοῦ κ. Σ. Γαλανοῦ ὡς καὶ διὰ τὴν συνδρομὴν τοῦ κ. Α. Λουκᾶ εἰς τὸ ἀναλυτικὸν μέρος ἐκφράζω καὶ ἐντεῦθεν τὰς εὐχαριστίας μου.

Τὰ δείγματα ταῦτα κατειργάσθημεν διὰ βασικοῦ ὀξεικοῦ μολύβδου μέχρι τελείου ἀποχρωματισμοῦ. Τὸ ληφθὲν ἴζημα ἐπλύθη ἐπανειλημμένως ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος, μέχρις οὗ τὰ ὕδατα τῆς τελευταίας πλύσεως δὲν παρουσίαζον ἀντίδρασιν μολύβδου διὰ θειαμμωνίου.

Τὸ ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ οὕτω ληφθὲν ὑπόστημα κατειργάσθημεν δι' ὕδροθειούχου ὕδατος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ μολύβδου καὶ διηθήσαμεν ἐκ νέου. Εἰς τὰ ὕδατα τῆς πλύσεως τοῦ νέου τούτου ἰζήματος ἔσχομεν τὰς ἐρυθρὰς χρωστικὰς οὐσίας, ἀφοῦ προηγουμένως πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὕδροθειοῦ, ἐθερμάναμεν εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν ἐν κενῷ.

Εἰτα, ἐκ τοῦ αὐτοῦ δείγματος οἶνον χλωρᾶς σταφίδος ἐλάβομεν 30 κ. ἐ., προσεθέσαμεν 15 κ. ἐ. χημικῶς καθαροῦ θειικοῦ ὀξέος, ἀφήσαμεν νὰ ἐπιδράσῃ ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν, ἡραιώσαμεν δι' ὕδατος καὶ διηθήσαμεν.

Εἰς τὸ διήθημα, ἔνθα ὑπῆρχον αἱ κίτριναι χρωστικαὶ οὐσίαι τοῦ οἶνου, προσεθέσαμεν πρὸς ἐξουδετέρωσιν τοῦ θειικοῦ ὀξέος ἀνθρακικὸν βάριον, διηθήσαμεν ἐκ νέου καὶ εἰς τὸ διήθημα ἔσχομεν τὰς κιτρίνας χρωστικὰς οὐσίας.

Ἦδη μετὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν ἐρυθρῶν καὶ κιτρίνων χρωστικῶν οὐσιῶν τῶν προερχομένων ἐξ οἶνων χλωρᾶς κορινθιακῆς ὡς καὶ οἶνον λευκοῦ Ἀττικῆς προέβημεν εἰς τὴν μελέτην τῆς ἐπιδράσεως ἐπὶ τούτων τῶν ὀξέων, βάσεων καὶ τοῦ ὀξυγόνου. Εἶδομεν δὲ ὡς ὁ κατωτέρω πῖναξ δεικνύει, ὅτι :

1. Τὰ ἀσθενῆ ὀξέα καθιστῶσιν ἔτι ἐντονώτερον τὸν ἐρυθρὸν χρωματισμὸν τῶν Οἴνου κυανικῶν καὶ ὅτι ταῦτα οὐδεμίαν ἀσκοῦσιν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ χρωματισμοῦ τῶν κιτρίνων.

2. Αἱ ἀσθενεῖς βάσεις καθιστῶσιν ἰσχυρῶς κυανοῦν τὸν χρωματισμὸν τῶν ἐρυθρῶν χρωστικῶν οὐσιῶν καὶ σχεδὸν οὐδεμίαν ἀσκοῦσιν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν κιτρίνων καὶ

3. Ὅτι τὸ ὀξυγόνον κιτρινίζει τὰς ἐρυθρὰς χρωστικὰς οὐσίας, ἐνῷ ἐπὶ τῶν κιτρίνων οὐδεμίαν καὶ τοῦτο ἀσκεῖ ἐπίδρασιν.

Π Ι Ν Α Ξ

Ἐμφαίνων τὴν ἐπὶ τῶν χρωστικῶν οὐσιῶν τῶν ἐκ χλωρᾶς κορινθιακῆς καὶ οἶνων λευκῶν Ἀττικῆς, ἐπίδρασιν τοῦ ὀξυγόνου τῶν ὀξέων καὶ βάσεων.

Χρωστικαὶ οὐσίαι χλωροσταφιδιτῶν	Ὁξυγόνον	Ἀσθενῆ ὀξέα	Ἀσθενεῖς βάσεις	Πυκνὰ ὀξέα
ἐρυθραὶ	κίτρινίζει	Καθιστοῦν ἐντονώτερον τὸν χρωματισμὸν	Καθιστοῦν κυανοῦν τὸν χρωματισμὸν	Καταστρέφουσιν
κίτριναι	οὐδὲν	οὐδὲν	οὐδὲν	οὐδὲν

Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου βλέπομεν ὅτι αἱ μᾶλλον ἀσταθεῖς χρωστικαὶ οὐσίαι εἶναι αἱ ἐρυθραί, αἵτινες τῇ ἐπιδράσει μὲν τοῦ ὀξυγόνου καὶ ἀραιῶν βάσεων ἀλλάσσωσι χρωματισμὸν, ἀραιῶν δὲ ὀξέων καθίστανται ἐντονωτέρου ἐρυθροῦ χρωματισμοῦ καὶ τῇ ἐπιδράσει τέλος τῶν πυκνῶν ὀξέων καταστρέφονται. Ἀντιθέτως πρὸς ταύτας αἱ

κίτρινοι χρωστικοί ουσίαι διὰ τῆς ἐπιδράσεως τῶν ὡς ἄνω σωματίων οὐδεμίαν ὑφίστανται ἀλλοίωσιν.

Μετὰ τὴν μελέτην τῶν ὡς ἄνω ἰδιοτήτων τῶν χρωστικῶν οὐσιῶν προέβημεν εἰς τὸν ποσοτικὸν αὐτῶν προσδιορισμὸν.

Εἰς τοὺς προσφάτως παρὰ σκευασθέντας γλωροσταφιδίτας οἶνους καὶ δὴ τοὺς ἐντόνως κεχρωσμένους τοιοῦτους, ἐν ᾧ ὑπάρχουσιν ἐν ἀφθονίᾳ αἱ ἐρυθραὶ χρωστικαὶ οὐσίαι, αἱ κίτριναὶ σχεδὸν ἐλλείπουσιν, ἢ εὐρίσκονται ὑπὸ ἀναλογίαν τοσαύτην, ὥστε ὁ ποσοτικὸς τούτων προσδιορισμὸς νὰ εἶναι λίαν δύσκολος.

Διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦτον εἰργάσθημεν ὡς ἀκολούθως:

Α'. Ἐπὶ ποσότητος γλωροσταφιδίτου οἶνου κατεβυθίσσαμεν τὰς χρωστικὰς τοῦ οἶνου οὐσίας διὰ βασικοῦ ὀξεικοῦ μολύβδου καὶ ἀπεμακρύνσαμεν τὸν μολύβδον, ὅποτε ἔσχομεν ἐν ὕδατι διάλυμα τῶν χρωστικῶν οὐσιῶν τοῦ οἶνου. Εἰς τὸ ὕδαρὲς τοῦτο διάλυμα προσδιωρίσαμεν τὸ ποσὸν τῶν δι' KMnO_4 ἀναγωγικῶν οὐσιῶν, τὰς ὁποίας εὗρομεν ἴσας πρὸς $4.2\%_{00}$ εἰς ταννίνην.

Μετὰ ταῦτα ἐπὶ μέρους τοῦ ληφθέντος διαλύματος τῶν χρωστικῶν οὐσιῶν προσεθέσαμεν αἰθέρα πρὸς παραλαβὴν τῶν κιτρίνων.

Ὁ αἰθὴρ ὅμως οὐδεμίαν παρέλαβε χρωστικὴν. Τὸ τοιοῦτον διεπιστώθη ἀφ' ἐνὸς μὲν ἐκ τῆς μὴ κεχρωσμένης στιβάδος τοῦ αἰθέρος καὶ ἀφ' ἑτέρου ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ εἰς τὴν ὕδατιν στιβάδα τῶν δι' KMnO_4 ἀναγωγικῶν οὐσιῶν, αἵτινες εὐρέθησαν ἴσαι πρὸς $4.2\%_{00}$ εἰς Ταννίνην, ὅσαι δηλαδὴ καὶ πρὸ τῆς δι' αἰθέρος ἐκχυλίσεως.

Β'. Ἐπὶ ποσότητος οἶνου προσεθέσαμεν θεικὸν ὀξύ, κατεβυθίσσαμεν τὰς χρωστικὰς δι' ἀμμωνιακοῦ διαλύματος ὀξεικοῦ ψευδαργύρου, παρελάβομεν τὸ σχηματισθὲν ἕζημα καὶ προσδιορίσαντες τὸ σύνολον τῶν ἀναγωγικῶν οὐσιῶν δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου εὗρομεν ταύτας ἴσας πρὸς $0.42\%_{00}$ εἰς Ταννίνην.

Γ'. Ἐπειραματίσθημεν διὰ ζωϊκοῦ ἄνθρακος ἐπὶ μίγματος οἶνων γλωρῶς κορινθιακῆς καὶ οἶνου Ἀττικῆς πρὸς ἀποχρωματισμὸν, ἐπροχωρήσαμεν δὲ ψηλαφητῇ καὶ εὗρομεν ὅτι ὁ ζωϊκὸς ἄνθραξ παραλαμβάνει πρῶτον ἀπάσας τὰς ἐρυθρὰς καὶ εἰτα χωρεῖ ἐπὶ τῶν κιτρίνων.

Τεκμαίρεται ὅθεν ὅτι ἐὰν ὁ γλωροσταφιδίτης οἶνος ἐνέιχε κιτρίνας χρωστικὰς οὐσίας, ἔδει νὰ παρὰμείνωσιν αὗται μετὰ τὴν διὰ ζωϊκοῦ ἀπομάκρυνσιν τῶν ἐρυθρῶν τοιούτων καὶ οὐχὶ ὡς συμβαίνει μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τούτων νὰ λαμβάνωμεν ἕνα προῖόν ἄχρουν.

Διὰ διαφόρων ὀξειδωτικῶν σωματίων καὶ ἰδίᾳ δι' ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου ἐπῆλθε μετατροπὴ τῶν ἐρυθρῶν εἰς κιτρίνας, αἵτινες δὲν μετέπιπτον εἰς ἐρυθράς.

Διὰ μερικῆς ὀξειδώσεως τῶν ἐρυθρῶν χρωστικῶν γλωροσταφιδίτου οἶνου, (0,4-0,5 γραμμάρια ὀξυγόνου τοῖς χιλίοις) καὶ διὰ περαιτέρω ἀπομακρύνσεως τῶν ὑπολοίπων ἐρυθρῶν διὰ ζωϊκοῦ ἄνθρακος ἐλάβομεν οἶνον, οὗτινος ὁ χρωματισμὸς ἦτο ὅμοιος πρὸς τὸν τοῦ ξηροῦ Γαλλίας, ἄνευ οὐδεμιᾶς ἐπιδράσεως ἐπὶ τῆς καθόλου συστάσεως καὶ γεύσεως αὐτοῦ.

Ἡ δι' ὀξειδώσεως μετατροπὴ τῶν ἐρυθρῶν εἰς κιτρίνας δύναται νὰ γίνη δι' αἰρίου ὀξυγόνου διαβιβαζομένου ἐκ φιάλης ἀπ' εὐθείας εἰς τὴν μᾶζαν τοῦ οἴνου ἢ κάλιον μέσῳ bougie Τσάμπερλεν, ὅποτε δρᾷ ἰσχυρότερον, καθόσον εὐρίσκεται ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ (κατὰ Ζέγγελιν). Ἡ διὰ μέσῳ bougie διαβίβασις τοῦ ὀξυγόνου κέκτηται τὸ πλεονέκτημα ὅτι δύναται νὰ ἐλαττώσῃ εἰς τὸ πέμπτον καὶ ἀκόμη ὀλιγώτερον τὴν ἀναγκαιοῦσαν ποσότητα ὀξυγόνου πρὸς μετατροπὴν τῶν ἀναγκαιοῦσων ἐρυθρῶν εἰς κιτρίνας.

Διὰ τῆς μερικῆς τῶν χρωστικῶν οὐσιῶν ὀξειδώσεως ἐπιτυγχάνεται καὶ σοβαρὰ οἰκονομία εἰς ζωϊκὸν ἄνθρακα κατὰ τὴν ἐπίτευξιν τοῦ χρωματισμοῦ τοῦ οἴνου ξηροῦ τύπου Γαλλίας.

Ἡδὴ κατόπιν τῶν ὡς ἄνω ἐκτεθέντων ἐξηγεῖται εὐκόλως τὸ ζήτημα τῆς ὑφισταμένης δυσχερείας ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐπίτευξιν οἴνου λευκοῦ ἐκ προσφάτως κατασκευασθέντος χλωροσταφιδίτου οἴνου, ἢ ἐπαναφορὰ τούτου, μετὰ μικρὸν χρονικὸν διάστημα, εἰς τὸν ἐλαφρῶς ροδίζοντα χρωματισμόν, ὡς καὶ ἡ σὺν τῇ παρόδῳ τοῦ χρόνου ἐλάττωσις τῆς δυσχερείας πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ ζητουμένου χρωματισμοῦ.

Ὁ ἐκ προσφάτου χλωροσταφιδίτου δι' ἀποχρωματισμοῦ διὰ ζωϊκοῦ ἄνθρακος λαμβανόμενος ἄχρους οἶνος, ὅστις σὺν τῇ παρόδῳ τοῦ χρόνου μεταπίπτει εἰς τὸν ἐλαφρῶς ροδίζοντα, ὀφείλεται ὡς ἀνωτέρῳ ἀναλυτικῶς ἐξεθέσαμεν εἰς τὴν παντελεῖ σχεδὸν ἔλλειψιν τῶν κιτρίνων χρωστικῶν.

Ἡ ἐπαναφορὰ δὲ τούτου εἰς τὸν ἐλαφρῶς ροδίζοντα χρωματισμόν ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπαρξίν, μετὰ τὴν διὰ ζωϊκοῦ ἄνθρακος κατεργασίαν, ἐλαχίστης ποσότητος χρωστικῆς οὐσίας τῆς τάξεως τῆς κυανογανείνης, ἥτις ἀλλοιουμένη προσδίδει εἰς τὸν οἶνον τὴν ἐλαφρῶς ροδίζουσαν χροῶσιν.

Ἡ σὺν τῇ παρόδῳ τοῦ χρόνου ἐπὶ ἔλαττον βαίνουσα δυσχέρεια πρὸς ἀπόκτησιν τοῦ ποθουμένου χρωματισμοῦ τοῦ οἴνου ἐκ χλωρᾶς σταφίδος ἀποδοτέα εἰς τὸ ὡς ἐκ τῆς χημικῆς συνθέσεώς των εὐοξείδωτον¹ τῶν ἐρυθρῶν χρωστικῶν οὐσιῶν, δι' ἣν τὸ ὀξυγόνον ἀπορροφούμενον ὑπ' αὐτῶν μετατρέπει ταύτας εἰς σταθερὰς κιτρίνας.

ZUSAMMENFASSUNG

In der Einleitung macht der Verfasser darauf aufmerksam, dass man bei der Herstellung von Weissweinen aus Korinthenmost auf beträchtliche Schwierigkeiten stösst. Diese Schwierigkeiten bestehen darin, dass die ursprünglich rosagefärbten Weine mit Tierkohle zwar entfärbt werden, doch kehrt nach einiger Zeit die Rosafarbe, wenn auch schwächer, zurück.

Nach Versuchen des Verfassers werden genannte Schwierigkeiten

¹ CHAR. MOUREU. Discours et conferences sur la science et ses applications, σ. 276. La Catalyse Antioxygène,

verringert, wenn der Wein vor der Entfärbung längere Zeit gelagert wird, wobei Zusammensetzung des Weines, Temperatur, Anwesenheit oxydierend wirkender Bakterien eine wesentliche Rolle spielen.

Es wird weiter gezeigt, dass im frischen Korinthenwein die gelben Farbstoffe fast vollständig fehlen und dass die Wiederkehr der Rosafarbe nach der Entfärbung durch geringe Mengen blauen Weinfarbstoffes verursacht wird, welche von der Tierkohle nicht absorbiert waren. Der rote Farbstoff entsteht aus dem blauen unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes.

Diese anfangs erwähnten Schwierigkeiten können umgangen werden durch eine gelinde Oxydation der färbenden Prinzipien des zu entfärbenden Weines. Von den verschiedenen in Betracht kommenden Oxydationsmitteln zieht der Verfasser aus leicht ersichtlichen Gründen die Verwendung von Sauerstoff, welcher durch eine Chamberlain-Kerze hindurchgeleitet wird, vor. Bei dieser Vorbehandlung entstehen die fehlenden gelben Farbstoffe, die sonst nur bei längerem Aufbewahren des Weines entstehen, wodurch die Entfärbung und somit auch die Gewinnung von handelsüblichem Weisswein glatt von statten geht.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — Sur la détermination expérimentale des tensions locales à l'intérieur d'un solide homogène par l'interférence de deux courants de haute fréquence*. *Par M. Paul Santo Rini.*¹ Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Μαλτέζου.

Un des procédés les plus sensibles pour l'appréciation d'infimes variations de longueurs est celui défini par *l'interférence de deux circuits oscillants* constitués chacun essentiellement par une capacité et une inductance.

Envisageons l'un d'eux, que l'on pourrait appeler *circuit explorateur*, réglé à la même fréquence que l'autre, que nous qualifierons de *circuit de mesure*.

En laissant subir au cours de nos expériences au circuit explorateur de légères variations de capacité, il s'ensuit le dérèglement de l'accord de ce circuit avec le circuit de mesure, l'onde d'interférence devenant audible après redressement et en tant que comprise dans les limites pouvant être reproduites par un écouteur téléphonique ou un haut parleur (env. 0,1 à 5 kilocycles).

* Π. ΣΑΝΤΟΡΙΝΗ. — Προσδιορισμὸς τῶν ἐλαστικῶν ἀλλοιώσεων στερεοῦ σώματος, ὑποκειμένου εἰς ἐξωτερικὰς δυνάμεις.

¹ Plî cacheté déposé à l'Académie le 25 février 1930 et ouvert en la séance du 10 avril 1930.