

Nous proposons ci-dessous une nouvelle méthode dont les résultats sont très satisfaisants. Elle est fondée sur l'action d'une solution de chlorhydrate de dianisidine et comme solvant éluant un mélange d'alcool isobutylique, d'acide chlorhydrique (D. 1.16) et d'acide acétique glacial, en proportion 70 : 20 : 10.

La durée de l'absorption est 21 heures à une température de 26° C. (± 2).

Pour bien préciser le front, on expose le papier Whatman No 1 aux rayons ultra violets.

Après séchage à l'air, on développe. Les zones sont bien distincts.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. F. H. J. BURSTALL, J. Chemical Soc. I, 516 (1950) London. Nature 163 (1949), 64.
2. M. LEDERER, Nature 162 (1948), 776 - 77. Science 10 (1949) 115.
3. J. R. A. ANDERSON and M. LEDERER, Anal. Chim. Acta 5 (1951), 321.
4. OSBORNE, Nature 164 (1949), 443.
5. O. SMITH, Inorganic chromatography. New York 1952.
6. POLLARD & Mc OMISE, Chromatographic methods of Inorganic Analysis London 1953.

ΧΗΜΕΙΑ.—Φαινόμενα ὀπτικὰ συνοδεύοντα τὸν σχηματισμὸν κολλοειδοῦς φάσεως, ὑπὸ Ἀγγ. Παπαϊωάννου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

ΜΕΡΟΣ Α'.

I. Γενικά. Ἡ συνάρτησις Θ.

1) Διάφορα κολλοειδῆ παρασκευάζονται δι' ἀναμείξεως μὲν ὅδωρ πραγματικῶν διαφόρου ἀραιώσεως διαλυμάτων, προερχομένων ἐξ ἐνὸς μητρικοῦ διαλύματος περιεκτικότητος S_o, κατὰ διαφόρους λόγους ὅγκων, τοῦ διαλύματος τ καὶ τοῦ κολλοειδοῦς V, διὰ προσθήκης ὅγκων ὅδατος Vag.

"Εστω N ἡ τελικὴ ἀραιώσις τοῦ κολλοειδοῦς, ὥστε ἡ περιεκτικότης του νὰ εἴναι $\frac{S_o}{N}$, D ἡ ἀραιώσις τοῦ μητρικοῦ διαλύματος, διόποτε ἡ περιεκτικότης του νὰ εἴναι $\frac{S_o}{D}$, τότε:

$$\frac{V}{\tau} = \frac{N}{D} = \varrho_v, \quad N = \varrho_v D, \quad \tau = \frac{V}{\varrho_v}$$

(μὴ λαμβανομένων ὑπὸ ὅψει τῶν θερμικῆς προελεύσεως μεταβολῶν ὅγκου λόγῳ τῆς ἀναμείξεως).

'Εάν, χρησιμοποιούμενου τοῦ τύπου $\tau = \frac{V}{\varrho_v}$, ἀναζητηθοῦν δι' ὀρισμένον ὅγ-

* ANGE PAPAI·CANNOU, Sur quelques phénomènes optiques accompagnant des cas de formation de phase colloïdale. Partie 1ère.

κον V, σταθερὸν δι' ὀλόκληρον τὸ διάγραμμα, ρ_v D, αἱ ποσότητες τ αἱ ἀναμειγνύομεναι μὲ ποσότητας Vaq ὅδατος, τότε θὰ ἔχωμεν διάφορα κολλοειδῆ παριστώμενα ἐφεξῆς διὰ τοῦ πηλίκου D/N.

Τὸ πείραμα ἀποδεικνύει ὅτι ὅλα αὐτὰ τὰ κολλοειδῆ D/N εἶναι διάφορα, δηλ. μία ἰδιότης Θ θὰ εἶναι συνάρτησις τοῦ ρ_v καὶ τοῦ D. Ἐπειδὴ δέ, ὡς γνωστόν, τὰ κολλοειδῆ εἶναι καὶ συστήματα μεταβαλλόμενα σὺν τῷ χρόνῳ, ἔχομεν τὴν γενικωτέραν συνάρτησιν :

$$\Theta = F(\rho_v, D, t)$$

2) Τεχνικὴ παρασκευῆς τῶν κολλοειδῶν.

Μετὰ τὴν ἐκτέλεσιν πολλαπλῶν πειραμάτων ἔχρησιμοποιήθησαν δύο τεχνικαὶ παρασκευῆς, ἐκ τοῦ πειράματος δ' ἀπεδείχθη ὅτι τὰ ἐκ τῶν δύο αὐτῶν τεχνικῶν τρόπων προερχόμενα κολλοειδῆ τοῦ αὐτοῦ ρ_v καὶ τοῦ αὐτοῦ D εἶναι τελείως διάφορα, ἐξ οὗ καὶ ἡ ἀνάγκη νὰ μνημονεύεται πάντοτε ἡ τεχνικὴ τῆς παρασκευῆς.

3) Τεχνικὴ παρατηρήσεως.

Εὕθυνς ἐξ ἀρχῆς τὰ πειράματα ἐπέβαλον τὴν ἀνάγκην παραλλήλων παρατηρήσεων τῶν φαινομένων σχάσεως, ἀφ' ἐνὸς κατὰ Rayleigh καὶ ἀφ' ἑτέρου τῶν φαινομένων θολότητος.

Διὰ τὰς θολομετρικὰς καταμετρήσεις κατεσκευάσθη ἐπιμελεῖς ἡμῶν ἐν θολόμετρον, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀρχῆς τῆς σβέσεως, μὲ κύριον σῶμα ἔνα σωλῆνα Νέσσλερ τῶν 100 κ.ἔκ., ἐπιτρέποντα, θεωρητικῶς τούλαχιστον, μεγάλας διαφορᾶς ὕψους σβέσεως.

Τὰ φαινόμενα σχάσεως ἐμελετήθησαν κατὰ τὴν τεχνικὴν συγκρίσεως (matching) καὶ ἔχρησιμοποιήθησαν ὑάλιναι κυψέλαι τῶν 10 καὶ 35 χμ., ἔνας συγκριτής Lovibona καὶ σταθερὸι χρωματομετρικοὶ δίσκοι Lovibona. Εἰς ὥρισμένας περιπτώσεις ἀντὶ τῶν δίσκων ἔχρησιμοποιήθησαν οἱ κατὰ τὴν τριχρωματικὴν θεωρίαν (tristimulus) πίνακες τοῦ Χάρτου χρωμάτων Munsell.

Μία ἀρχικὴ σύγκρισις μὲ διπλίνην ὕχλον ἐπέτρεψε νὰ ρυθμισθῇ ἡ σχέσις λαμπροτήτων (brightness) τοῦ ὑγροῦ καὶ τῶν δίσκων, ὥστε ἡ δευτέρα νὰ εἶναι περίπου μικροτέρα ἢ ἵση μὲ τὴν πρώτην.

Τὰ χαρακτηριζόμενα εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην ὡς φαινόμενα κανονικὰ (normal) ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ὡς ἄνω σχέσιν, δεδομένων βεβαίως τῶν χαρακτηριστικῶν τῆς πειραματικῆς διατάξεως.

II. Ἀποτελέσματα τῆς διερευνήσεως τοῦ ϱ_v , D διαγράμματος.

Μαστίχη καὶ Κολλόειδὲς Κολλόδιον.

Διερευνήθησαν αἱ μεταβολαὶ τῆς θιολότητος καὶ ὑπὸ γωνίαν 180° τῶν χρωμάτων μὲ τοὺς προαναφερθέντας σταθεροὺς χρωματομετρικοὺς δίσκους.

Αἱ μεταβολαὶ συναρτήσει τοῦ χρόνου ἔκτείνονται διὰ μὲν τὴν Μαστίχην εἰς 22 - 27 ἡμέρας, διὰ δὲ τὸ Κολλόδιον εἰς 5 - 12 ἡμέρας.

὾Ως γενικὸς κανὼν συναρτήσει τοῦ χρόνου αἱ τιμαὶ μιᾶς ίδιοτητος Θ, λ.χ. θολότης, N° δίσκων κλπ., εἴναι τοιαῦται ὥστε:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} > 0 \quad (1)$$

Κατὰ μῆκος τῶν ϱ_v , D ἔχομεν ὥσαύτως:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \varrho_v} < 0, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial D} < 0 \quad (2)$$

Κατὰ μῆκος δὲ τῶν διαγωνίων (σταθερὰ N) ἔχομεν κατὰ γενικὸν κανόνα:

$$\left[\frac{\partial \Theta}{\partial \varrho_v}, \frac{\partial \Theta}{\partial D} \right]_{N \text{const}} < 0$$

Τὰ ὡς ἄνω φαινόμενα ἔξελίσσονται ὁμαλῶς διὰ τὴν Μαστίχην, τῆς σχέσεως (1) ἐπαληθευομένης συνεχῶς. Ἀντιθέτως διὰ τὸ Κολλόδιον αἱ μεταβολαὶ εἴναι πρὸς τὰ ἄνω καὶ πρὸς τὰ κάτω κατὰ μῆκος μιᾶς διαγωνίου, συνεπαγόμεναι ἀντιστοίχως ἀλλοιώσεις τῶν φαινομένων (2).

Ἄπο πρακτικῆς ἀπόψεως ἐπαληθεύεται ὁ ἀκόλουθος κανών.

Διὰ τῆς ἐπιλογῆς καταλλήλων τιμῶν ϱ_v , D, t ἀνευρίσκεται ἀπειρία συνδυασμῶν, ἵνα ἐπιτευχθῇ μία τιμὴ Θ δεδομένη ἐκ τῶν προτέρων. (Οἱ διάφοροι συνδυασμοὶ ἀντιστοιχοῦν εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα καὶ διάφορα ζεύγη ϱ_v , D).

Αἱ μεταβολαὶ τῶν N° τῶν δίσκων ἐμελετήθησαν μὲ ναλίνας κυψέλας, ὡς ἀνεφέρθη, τῶν 10 καὶ 35 χμ., ἡ δὲ σύγκρισις μεταξὺ τῶν δύο σειρῶν παρατηρήσεων μὲ τὰς ὡς ἄνω κυψέλας ἀπεκάλυψεν διλόκληρον σειρὰν φαινομένων (λεπτὰ στρώματα, παχέα στρώματα). Η συσχέτισις δὲ ἀφ' ἐνός τῆς θιολότητος — πράγματι τῶν ἀντιστρόφων τιμῶν HCl — καὶ ἀφ' ἐτέρου N° δίσκων ὡδήγησεν εἰς μίαν καμπύλην κεκλιμένου S.

Τὰ ὡς ἄνω συμπεράσματα ἐπαληθεύονται κυρίως διὰ τὴν Μαστίχην, ἰδίᾳ εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν συσχέτισιν HCl - N°, ὅχι ὅμως διὰ τὸ Κολλόδιον ὅπου ἔξαφανίζεται ἡ καμπύλη τῆς Μαστίχης. Τοῦτο εἴναι μία πρώτη ἐμφάνισις μὴ «κανονικοῦ» φαινομένου ((abnormal)) καὶ ἔνδειξις ὅτι τὸ κολλοειδὲς Κολλόδιον εἴναι ἀσταθὲς σύστημα.

III. Θεωρητική βάσις διερευνήσεως τῶν φαινομένων.

Αὕτη στηρίζεται ἐπὶ τῆς διαπιστώσεως ὅτι ἡ σχέσις τῶν ἀκραίων μικελλιακῶν μεγεθῶν εἶναι τῆς τάξεως περίπου τοῦ $5 \cdot 10^2$. Ἐπομένως φαινόμενα ἀνάλογα μὲ τὸ «μοριακὸν βάρος» τοῦ κολλοειδοῦς, τοιοῦτον εἶναι ἡ θολότης, εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 10^8 , ἐνῷ τὰ φαινόμενα σχάσεως, ἀνάλογα μὲ τὸ τετράγωνον τοῦ μικελλιακοῦ ὅγκου, εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 10^{16} . Ἐκ τούτου συνάγεται ὅτι αἱ ιδιότητες τῶν κολλοειδῶν συνδέονται κυρίως μὲ τὴν πέριξ τῆς μεγίστης ἀκτῖνος μικελλίων περιοχὴν τῆς συναρτήσεως:

$$n = \psi(r) (\text{ἀριθμὸς - ἀκτὶς μικελλίων})$$

Δηλαδὴ ὅτι τὰ μεγάλα μικέλλια κυριαρχοῦν ἀπολύτως τῶν μικρῶν καὶ μεσαίων μικελλίων.

RÉSUMÉ

Deux colloïdes, Mastic et Collodion colloidal, obtenus par précipitation avec l'eau de solutions réelles (alcoolique pour le Mastic, cétonique pour le Collodion), sont étudiés pour des dilutions D de la solution mère S_0 variables, et pour des rapports de volume: $\varrho_v = V/\tau$ (V vol du colloïde et τ volume de la solution mélangé à l'eau) également variables. On s'est arrangé pour que D et ϱ_v , soient proportionnels, de sorte qu'à des produits $N = \varrho_v \cdot D = \text{const.}$ correspondent des concentrations de substance dissoute: S_0/N constantes.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit;

1) Les mesures turbidimétriques, seules - entendues dans le sens de la loi de Lambert - Beer, non plus que les mesures colorimétriques, à 180° , en application de la diffusion de la lumière, seules, ne peuvent donner une idée précise des faits. Ceci parceque les deux séries des phénomènes ne sont pas toujours parallèles,

2) Pour les cas de $N = \varrho_v \cdot D = \text{const.}$ mentionnés plus haut, les propriétés colloïdales ne sont pas constantes - tout au moins pour des délais de temps que pour le Mastic, p.ex. vont jusqu'à 20-25 jours. Dès lors les propriétés sont fonction des deux paramètres: ϱ_v et D et comme elles sont toujours fonction du temps, t , la fonction la plus générale des phénomènes est: $\Theta = F(\varrho_v, D t)$.

3) La relation entre les phénomènes turbidimétriques - observés avec des disques standard et des cellules de 10 et 35mm - et les hauteurs nécessaires pour amener l'extinction d'un spot lumineux - est représentée par une courbe en S incliné. Pour le Mastic cette courbe se confirme, en général, pour diverses dilutions. L'effet est beaucoup moins net avec le Collodion.

4) On a fait usage de deux techniques de préparation: l'une en versant la solution sur la surface de l'eau prise en glace. L'autre en ajoutant l'eau très lentement au fond du vase contenant l'eau.

5) Les observations eurent lieu à: $D = \text{const}$ et des q_v variables, à $q_v = \text{const}$ et des D variables, et à des $N = \text{const}$, pour des q_v et des D variables. On s'est servi des deux techniques comparativement,

BYZANTINH TEXNH.— Τεχνοκριτικαὶ παρατηρήσεις εἰς τὰς μικρογραφίας τοῦ Φυσιολόγου τοῦ Μιλάνου, ὑπὸ Μαρίας Σ. Θεοχάρη*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἀναστ. Ὁράνδου.

*Ἐν τῇ συλλογῇ Ἑλληνικῶν χειρογράφων τῆς Ἀμβροσιανῆς Βιβλιοθήκης τοῦ Μιλάνου ἀπόκειται καὶ ὁ κώδιξ E. 16 sup., ἀλλως φέρων ἀριθμὸν 273¹.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΚΩΔΙΚΟΣ

Ἡ κώδιξ οὗτος ἐκ περγαμηνῆς ἀποτελεῖται ἐκ φύλλων ἑβδομήκοντα, ἔξ ὡν τὸ πρῶτον ἀσελίδωτον, καὶ τριῶν χαρτών ἐν ἀρχῇ μὴ συνηριθμημένων, ἃτινα ἐσημειώθησαν διὰ λατινικῶν I - III. Διαστάσεις τοῦ κώδικος 173 × 114 χιλστ. Περιέχει διάφορα κείμενα ἐν οἷς καὶ τὸ τοῦ Φυσιολόγου, ὅπερ καταλαμβάνει τὰ φύλλα 1 - 39α. Διατηρεῖται μᾶλλον ἐν καλῇ καταστάσει². Ἐπὶ τοῦ χαρτώου φύλλου IIIβ εὑρηται σημείωμα δηλοῦν ὅτι τὸ χειρόγραφον ἡγοράσθη ἐν Τάραντι τῷ 1606: Emptus cum aliis aliquot codicibus valde 16 bonis Tarenti 1606.

Τὸ κείμενον τοῦ Φυσιολόγου εἶναι γεγραμμένον διὰ στρογγυλοσχήμου γραφῆς, καθαρᾶς, χαρακτηριστικῆς τῶν καλλιγράφων τῆς Κάτω Ἰταλίας³. Τὰ κατὰ τὴν ἀρ-

* MARIA S. THEOCHARIS, Quelques remarques sur le style des miniatures du *Physiologus* de Milan.

¹ AE. MARTINI - D. BASSI, Catalogus codicum graecorum Bibliothecae Ambrosianae, tōμ. I, Milano, 1901 καὶ F. SBORDONE, *Physiologi graeci singularum aetatum recensiones codicibus fere omnibus tunc primum excussis collatisque, in lucem protulit*, Milano, Roma, Napoli 1936.

² "Ἐχει ἐκπέσει μόνον τὸ μεταξὺ τοῦ 21 καὶ τοῦ 22 φύλλον. Κατὰ τὴν ἐπισκευὴν τὴν γενομένην ἐν Κρυπτοφέρρῃ τὸν Ἀπρίλιον 1953 ἀπεδόθη εἰς τὸν κώδικα καὶ τὸ πρῶτον ἀσελίδωτον ἐκ περγαμηνῆς φύλλον, ὅπερ φέρει τὴν μικρογραφίαν τοῦ λέοντος,

³ G. MERCATI, Per la storia dei manoscritti greci di Genova, di varie badie basiliane d' Italia e di Patmo, Studi e Testi No 68, Città del Vaticano 1935, M.-L. CONCASTY, Manuscrits grecs originaires de l' Italie méridionale conservés à Paris, Atti dell' VIII Congresso Intern. di Studi Bizantini (Studi bizantini e neoellenici, tōμ. VII) I, σελ. 22 - 34 καὶ κυρίως R. DEVREESSE, Les manuscrits grecs de l' Italie méridionale (Histoire, classement, paléographie), Studi e Testi, No 183, Città del Vaticano, 1955.