

Il n'y a pas de phase de surimmunité, tout au contraire après l'acmée, la courbe des anticorps baisse et la répétition des injections consomme au lieu d'augmenter les anticorps.

Fait rémarquable; on observe que suivant les époques de l'année, la réactivité générale des animaux présente de très grandes variations, qui sont indépendantes des espèces et des qualités de l'antigène utilisé.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

**ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—** 'Επίδρασις τῶν ἠθμῶν ἐπὶ τῆς διὰ φελιγγείου ὑγροῦ ὀγκομετρικῆς σακχαρομετρήσεως, ὑπὸ 'Αθανασίου Βέη\*. 'Ανεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Βέη.

Ὡς γνωστὸν οἱ συντελεσταὶ τοῦ Φελιγγείου ὑγροῦ ἀπέναντι τῶν ἀναγόντων αὐτό, διαφόρων σακχάρων, θεωροῦνται καθωρισμένοι, ἀφ' ἑνὸς μὲν ἐκ τοῦ κατὰ λίτρον ποσοστοῦ τῶν συστατικῶν του (κυρίως τοῦ χαλκοῦ), ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐκ τῶν συνθηκῶν ὑφ' ἧς τελεῖται ἡ σακχαρομέτρησις. Πρὸ πολλοῦ ἐν τούτοις παρετηρήθησαν ὑπὸ τινων χημικῶν διαφοραὶ μεταξὺ τῶν ἀποτελεσμάτων σακχαρομετρήσεως τοῦ αὐτοῦ σακχαροῦχος διαλύματος εἰς περιπτώσεις καθ' ἧς αἱ εἰρημέναι συνθήκαι ἦσαν αἱ αὐταὶ πλὴν τοῦ ποιοῦ καὶ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν χαρτίνων ἠθμῶν τῶν χρησιμοποιουμένων κατὰ τὴν τελικὴν δι' ὄξεικου ὀξέος καὶ σιδηροκυανίουχος καλίου δοκιμασίαν. Συγκεκριμένως ἀναφέρομεν τοὺς κ. 'Αντώνιον Κωνσταντινίδην καὶ 'Ανέστην Κωνσταντινίδην τεχνικοὺς διευθυντὰς Οἰνοποιητικῶν Ἐταιρειῶν, οἵτινες κατὰ καιροὺς ἐπέστησαν προφορικῶς τὴν προσοχὴν συναδέλφων των ἐπὶ τῆς ἀνάγκης νὰ ἐξετασθῆ τὸ ζήτημα τοῦτο, ἐνῶ ἄλλοι χημικοὶ ἐκ τῶν ἀσχολουμένων περὶ σακχαροῦχος ὕλας ἠρνοῦντο τὴν ὑπαρξίν τῶν ἀνωτέρω διαφορῶν. Ὡς ἐκ τούτου καὶ διότι ἀφ' ἑτέρου τὸ θέμα παρουσιάζει διὰ πολλὰς ἑλληνικὰς βιομηχανίας μεγάλην οἰκονομικὴν σπουδαιότητα, ἠθελήσαμεν νὰ τὸ μελετήσωμεν συστηματικῶς, νὰ ἐρευνήσωμεν δηλαδὴ κατὰ πόσον παρουσιάζεται πραγματικῶς τὸ περὶ οὗ ὁ λόγος φαινόμενον καὶ νὰ προσπαθήσωμεν ἐν θετικῇ περιπτώσει νὰ τὸ ἐξηγήσωμεν.

Διεξηγάγομεν τὴν μελέτην ἡμῶν ταύτην εἰς τὰ χημεῖα τῶν ἐν Ἐλευσίνι καὶ Καλάμαις ἐργοστασίων τῆς Ἑλληνικῆς Ἐταιρείας Οἴνων καὶ Οἰνοπνευμάτων, ἔσοχον δὲ τὰ ἐξῆς ἐξαγόμενα.

Πράγματι ὁ διηθητικὸς χάρτης ἀφαιρεῖ ἐκ τοῦ Φελιγγείου ὑγροῦ αἰσθητὸν ποσὸν χαλκοῦ καὶ τοῦτο κατὰ δύο τρόπους: ἀφ' ἑνὸς μὲν δι' ἀπλῆς ἀφολλκῆς<sup>1</sup> (καθ'

\* ATHANASE G. VÉIS, Influence des filtres sur les résultats de la saccharimétrie volumétrique par la liqueur de Fehling.

<sup>1</sup> Αφολλκὴν καλεῖ ὁ καθηγητὴς κ. Κ. ΒΕΗΣ τὴν γαλλιστὶ λεγομένην adsorption.

ὄν τρόπον δηλαδὴ ἐνεργεῖ καὶ ὁ ζωϊκὸς ἢ φυτικὸς ἄνθραξ) καὶ ἀφ' ἐτέρου δι' ἀναγωγῆς τοῦ  $\text{CuO}$  πρὸς  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ὅπερ παραμένει ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ. Τὴν ἀφελκτικὴν ἐνέργειαν τοῦ διηθητικοῦ χάρτου ἐπὶ τοῦ χαλκοῦ ἐξηκριβώσαμεν διὰ δοκιμῶν ἐπὶ ἀραιοτάτων διαλυμάτων θειϊκοῦ χαλκοῦ (0,007 γρ. εἰς 100 κυβ. ἐκ. ὕδατος καὶ 0,007 γρ. εἰς μίγμα 10 κυβ. ἐκ. Φελιγγείου Β' καὶ 90 κυβ. ἐκ. ὕδατος). Διηθοῦντες ταῦτα διὰ χαρτίνων ἡθμῶν διαφόρων κατ' ἀριθμὸν καὶ ποιὸν (πάντοτε ὅμως πλυθέντων δι' ὀξέων ἀλκαλίων καὶ ὕδατος καὶ πάντοτε ξηρανθέντων μετὰ τὴν πλύσιν) ἐξητάζομεν μετὰ πόσων κυβ. ἐκ. ἐκροὴν διηθήματος, παρατηρεῖτο εἰς τοῦτο ἢ δι' ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ σιδηροκυανιοῦχοῦ καλλίου ἀντίδρασις τοῦ χαλκοῦ. Οὕτω δὲ παρατηρήσαμεν ὅτι, ὅταν ἐχρησιμοποιοῦντο πλέον τῶν δύο ἡθμῶν, οὐδὲν εἶδος διηθητικοῦ χάρτου, ἐξ ὧν ἐδοκιμάσαμεν, παρεῖχε διήθημα δίδον τὴν ἀντίδρασιν τοῦ χαλκοῦ εὐθὺς ἀπὸ τῶν πρώτων 5 κ. ἐκ. Εἰς πολλὰς δὲ περιπτώσεις πολλαπλῶν ἡθμῶν διὰ νὰ εἶναι ἡ ἀντίδρασις ἐμφανής, ἔπρεπε νὰ ἔχουν ἤδη ἐκρέυσει πλέον τῶν 25 κ. ἐκ. Ἐννοεῖται ὅτι αἱ δοκιμαὶ αὗται προκειμένου περὶ διαλύματος ἐνέχοντος τὸ ἀλκαλικὸν μέρος τοῦ Φελιγγείου ὑγροῦ, ἔγιναν μόνον ἐν ψυχρῷ πρὸς ἀποφυγὴν συγχύσεως μετὰξὺ ἀφελκτικῶν καὶ ἀναγωγικῶν ἰδιοτήτων τοῦ διηθητικοῦ χάρτου.

Ἀναφέρομεν ὡς ἐν παρόδῳ ἐνταῦθα ὅτι δοκιμαὶ γενόμεναι παρομοίως ἐπὶ διαλυμάτων  $\text{AgNO}_3$  καὶ  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  ἔδειξαν ὅτι ὁ περὶ οὗ ὁ λόγος χάρτης κατέχει καὶ ἀπέναντι τούτων ἀφελκτικὰς ἰδιότητες. Ὅθεν εἶναι λίαν πιθανὸν ὅτι τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ προκειμένου περὶ πολλῶν ἄλλων ἀλάτων.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἀναγωγικὴν ἰδιότητα τοῦ διηθητικοῦ χάρτου, παρατηρήσαμεν ταύτην, ἐπιζητοῦντες νὰ τὸν κορέσωμεν χαλκοῦ διὰ θερμάνσεως μετὰ Φελιγγείου ὑγροῦ. Παρατηρήσαμεν δηλαδὴ ὅτι κατέπιπτεν ἐπὶ τοῦ χάρτου ἕζημα ἐξ  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ἐπειδὴ δὲ ὁ χάρτης εἶχεν ὑποστῆ προηγουμένως τὴν πρὸς παρασκευὴν τῆς κυτταρίνης κατεργασίαν, ἡ ἀναγωγή ἔδει ν' ἀποδοθῆ εἰς τὴν κυτταρίνην.

Ἡ βιβλιογραφία, τὴν ὁποίαν εἶχομεν ὑπ' ὄψιν οὐδὲν ἀναφέρει. Μόνον ἐν τῷ ἐγχειριδίῳ χημείας τοῦ Kager (κατὰ πληροφορίαν τοῦ καθηγητοῦ κ. Ι. Γαζοπούλου) ὑπάρχει φράσις, καθ' ἣν ἢ ἐπὶ τοῦ Φελιγγείου ὑγροῦ ἀναγωγικὴ ἐπίδρασις τῆς κυτταρίνης εἶναι ἀναξία μνείας. Καὶ βεβαίως μὲν ἡ κυτταρίνη ἀνάγει τὸ Φελιγγεῖον ὑγρὸν πολὺ ὀλιγώτερον ἢ αἱ διάφοροι ἐξόζαι, ἀλλὰ πάντως δὲν εἶναι ἀναξία μνείας ἡ ἀναγωγικὴ τῆς δύναμις, ἀφοῦ δύναται νὰ ἐπιδράσῃ ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς σακχαρομετρήσεως κατὰ τρόπον οὐχὶ ἀσήμαντον ἀπὸ οἰκονομικῆς πρὸ πάντων ἀπόψεως.

Ἐπειραματίσθημεν ἐπίσης ἐπὶ βάμβακος ὕδροφιλοῦ καὶ ὡς ἦτο ἐπόμενον τὰ παρατηρηθέντα ἀποτελέσματα ἦσαν ἀνάλογα πρὸς τὰ τοῦ πειραματισμοῦ ἐπὶ τοῦ διηθητικοῦ χάρτου.

Ἐξετάσαμεν ἀκόμη καὶ τὸ ζήτημα τῆς ἀντικαταστάσεως τοῦ διηθητικοῦ χάρτου δι' ἀμιάντου, εὔρομεν δὲ ὅτι ὁ κοινὸς ἀγοραῖος ἀμιάντος ἐνέχει συνήθως προσμίξεις ἀναγούσας τὸ Φελίγγειον ὑγρὸν καὶ ὅτι αὐταὶ ἀπομακρύνονται πλυνομένου τοῦ ἀμιάντου δι' ὕδατος μετὰ προηγουμένην κατεργασίαν αὐτοῦ δι' ὀξέων καὶ ἀλκαλίων. Παρὰ ταῦτα δὲν προτιμῶμεν τὴν δι' ἀμιάντου διήθησιν τῆς διὰ χάρτου, λόγῳ τοῦ ὅτι διὰ νὰ ἐπιτύχωμεν διαυγὲς δι' ἀμιάντου διήθημα πρέπει νὰ ἔχωμεν μεταχειρισθῆ πολλὰς ἰνας τοῦ τοιοῦτου ὀρυκτοῦ καὶ νὰ τὰς ἔχωμεν πολὺ συμπιέσει. Ἀλλὰ τότε λόγῳ τῆς βραδύτητος τῆς διηθήσεως ὑπάρχει κίνδυνος ὀξειδώσεως ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ἐπομένως καὶ διόδου  $\text{CuO}$  εἰς τὸ διήθημα.

Ἐκ πάντων λοιπὸν τῶν ἀνωθι ἐκτεθέντων ἐξάγονται τὰ ἐπόμενα συμπεράσματα :

Ἡ τίτλωσις τοῦ Φελίγγειου ὑγροῦ δὲν πρέπει νὰ γίνεται ἀπλῶς καὶ μόνον ἐπὶ τῇ βάσει τῆς περιεκτικότητος αὐτοῦ εἰς  $\text{Cu}$ , διότι, ὡς ἀπεδείχθη, ὁ διηθητικὸς χάρτης ἀσκεῖ ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς σακχαρομετρήσεως. Ἡ πορεία τῆς τιτλώσεως ταύτης δέον νὰ εἶναι ἡ ἀκόλουθος. Ἐξετάζομεν πρῶτον πόσοι ἠθμοὶ ἐκ τοῦ χάρτου, ὃν διαθέτομεν ἀρκοῦν διὰ νὰ μὴ διέρχεται  $\text{Cu}_2\text{O}$  μετὰ τὴν ἐκροὴν τῶν πρώτων 5 κ. ἐκ. τοῦ διηθήματος. Πρὸς εὔρεσιν τούτου, διηθοῦμεν Φελίγγειον ὑγρὸν ζεσθὲν μετὰ περισσεύσεως σακχαρούχου διαλύματος, ὥστε νὰ εἴμεθα βέβαιοι ὅτι δὲν ὑπάρχει ἐν διαλύσει χαλκὸς ἀνιχνεύσιμος. Ἐστω π. χ. ὅτι εὔρομεν ἀρκοῦντας τρεῖς ἠθμούς, τότε προβαίνομεν εἰς τὴν τίτλωσιν τοῦ Φελίγγειου ὑγροῦ μεταχειριζόμενοι διὰ τὴν ἀναγωγὴν αὐτοῦ καθαρὸν σταφυλοσάκχαρον, ἐν διαλύματι ἀκριβῶς καθωρισμένης περιεκτικότητος, καὶ χρησιμοποιοῦντες διὰ τὴν διήθησιν χάριν ἀσφαλείας τέσσαρας ἠθμούς. Εὐνόητον δὲ τυγχάνει ὅτι ἂν προμηθευθῶμεν ἄλλον χάρτην πρέπει νὰ προβῶμεν εἰς νέαν τίτλωσιν τοῦ Φελίγγειου ὑγροῦ. Ἐκ τοῦ εἰς σταφυλοσάκχαρον εὑρεθέντος συντελεστοῦ ὑπολογίζομεν—περιπτώσεως τυχεύσεως—τὸν εἰς τὸ ἄλλο σάκχαρον ἀντιστοιχοῦντα συμφώνως πρὸς τὰ γνωστά.

Δὲν θεωροῦμεν περιττὸν νὰ προσθέσωμεν ὅτι διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ  $\text{Cu}$  εἰς τὰ διηθήματα δὲν ἐξετάζομεν ἂν σχηματίζεται δακτύλιος ἐρυθρόφαιος ἐκ σιδηροκυανίουχου χαλκοῦ, καὶ τοῦτο, διότι λόγῳ τῆς μεγάλης εὐαισθησίας τῆς ἀντιδράσεως, ὅταν οὕτως ἐκτελῆται, εἶναι δυνατόν νὰ νομίσωμεν εἰς τινὰς περιπτώσεις ὅτι τὸ διήθημα περιέχει ἀκόμη ἐλάχιστα ἵχνη  $\text{CuO}$  ἐκ τοῦ ἀρχικῶς ὑπάρχοντος ἐν διαλύσει, ἐνῷ πράγματι πρόκειται περὶ ἐλαχίστων ἵχνων  $\text{Cu}_2\text{O}$  διεληθόντων τυχαίως διὰ τῶν ἠθμῶν καὶ ὀξειδωθέντων. Ὅθεν προτιμῶμεν νὰ παρατηρῶμεν ἂν ὀλόκληρον τὸ διήθημα χρωματίζεται διὰ τοῦ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  καὶ τοῦ  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  ἐρυθρόφαιον, ὅτε ἡ ἀντίδρασις δὲν παρουσιάζει τόσην εὐαισθησίαν. Εἶναι δὲ προφανὲς ὅτι ἐργαζόμενοι τοιοῦτοτρόπως δὲν ὑπολείπομεθα εἰς ἀκρίβειαν, ἐφ' ὅσον πᾶσα σακχαρομέτρησις γίνεται καθ' ὃν τρόπον καὶ ἡ τίτλωσις τοῦ Φελίγγειου ὑγροῦ.

## RÉSUMÉ

On sait que le dosage volumétrique d'un sucre réduisant la liqueur de Fehling est fait au moyen de cette liqueur et dans les conditions indiquées par Soxlet. On sait aussi que lors d'un tel dosage, la réduction de la solution cuprique par la solution saccharine est considérée comme terminée lorsque l'addition d'acide acétique et de ferrocyanure de potassium dans le filtrat du mélange de deux solutions ne décèle plus de cuivre. Nous avons pourtant constaté que le papier à filtrer—même quand il est constitué par de la cellulose pure—prive la liqueur de Fehling d'une partie appréciable de son oxyde de cuivre parce qu'il exerce sur cet oxyde une action d'adsorption et une action de réduction. La première d'elles a lieu surtout à froid et la seconde presque exclusivement à chaud. Toujours est il que quand on emploie plus de deux filtres à la fois—comme on est forcé de faire la plupart du temps—on risque de trouver des excès de sucre montant souvent à 2%.

L'amiante privé de ses impuretés par un traitement convenable ne provoque pas la susdite réduction. Cependant on ne saurait le préférer au papier parce qu'il présente le désavantage de ne bien filtrer que quand il est en couche épaisse suffisamment tassée. Mais alors la filtration est lente ce qui fait que souvent l'oxyde cuivreux déposé sur le filtre a le temps de s'oxyder en oxyde cuivrique qui, se dissolvant dans la liqueur de Fehling et passant dans le filtrat cause des erreurs.

Il résulte de ce qui précède que le titrage de la liqueur de Fehling par un sucre reducteur pur, doit être fait en tenant compte de la qualité et de la quantité des filtres. Il en résulte également que pour chaque sacharimétrie, on doit se placer en ce qui concerne les filtres dans les conditions dans lesquelles la liqueur de Fehling a été titrée.

---

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΣΤΕΡΓΙΟΠΟΥΛΟΥ.— Πώς αντίκρουσαν την Ελλάδα οι παλαιοί γάλλοι χαρτογράφοι.

---