

τῆς τοῦ ἰδρύματος, τοῦ ὁποίου σημειοῦμεν τὴν ἑκατονταετηρίδα. Ὡσαύτως καὶ ὁ Γιαννούλης Χαλεπᾶς δὲν ὑπῆρξε καθηγητὴς τῆς Σχολῆς.

Δὲν παραλείπω ν' ἀναφέρω ὅτι ὁ ἐπίσημος ἑορτασμός τῆς ἑκατονταετηρίδος τοῦ Ἑθνικοῦ Μετσοβίου Πολυτεχνείου, εἰς τὸ ὁποῖον ἀνήκε καὶ τὸ Σχολεῖον Καλῶν Τεχνῶν μέχρι τοῦ 1910, ὡς ἐσημειώθη ἤδη, ἐγένετο τὸ 1938 κατὰ τὸν ἐπισημότερον τρόπον, ἐσχολιάσθη δὲ δεόντως κατ' αὐτὸν ἡ δρᾶσις τῶν ἐκάστοτε διασῆμων διευθυντῶν καὶ καθηγητῶν Ἑλλήνων καὶ ξένων.

Τέλος θεωρῶ χρέος μου νὰ ἐξάρω ἰδιαιτέρως τὸ ἔργον τοῦ μεγάλου διδασκάλου τῆς Σχολῆς Νικηφόρου Λύτρα περὶ τοῦ ὁποίου ἐκτενῶς ὠμίλησα κατὰ τὴν πρὸ δεκατετραετίας εἰσδοχὴν μου εἰς τὴν Ἀκαδημίαν καὶ τῶν δύο νεωτέρων διδασκάλων Γεωργίου Ἰακωβίδου καὶ Κωνσταντίνου Δημητριάδου, οἱ ὅποιοι διέτελεσαν τακτικὰ μέλη τῆς Ἀκαδημίας, διὰ τὸ ἔργον τῶν ὁποίων θέλω ἀπασχολῆσαι προσεχῶς τὸ ὑμέτερον σῶμα.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.—Διερεύνησις τῆς συνθέσεως τῶν Ἑλληνικῶν ἐλαιολάδων ὑπὸ Σωκράτους Α. Καλογερά*. Τῆ συνεργασίᾳ τῶν Κ. Καλιφίδου καὶ Πατρ. Βασιματζίδου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Σπ. Δοντᾶ.

Ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι τοῦλάχιστον 40 διάφορα λιπαρὰ ὀξέα εἶναι γνωστά, τὰ ὁποῖα ὑπεισέρχονται διαφοροτρόπως εἰς τὴν σύνθεσιν τῶν διαφόρων λιπῶν καὶ ἐλαίων, τῶν ὁποίων τὰ χαρακτηρισθέντα μόνον ὑπερβαίνουν τὰ 1400 κατὰ τοὺς Grun καὶ Halden, ἀντιλαμβάνεται κανεὶς πόσον δύσκολος εἶναι ἡ ἀναλυτικὴ ἐξέτασις τῶν ἐλαίων καὶ λιπῶν· χαρακτηρισμὸς τῶν καθ' ἕκαστα λιπαρῶν ὀξέων μιᾶς ἐλαιώδους οὐσίας ἀπαιτεῖ ὅπωςδὴποτε μακρὰν, προσπάθειαν.

Γενικῶς ἐκ τοῦ βαθμοῦ σαπωνοποιήσεως τῶν ἀναμίκτων ὀξέων εὐρίσκομεν τὸ μέσον μοριακὸν βάρος, ἐκ δὲ τοῦ δείκτου ἰωδίου τὸν ὀλικὸν βαθμὸν τοῦ μὴ κορεσμοῦ αὐτῶν. Διὰ περαιτέρω ἐξέτασιν καὶ χωρισμὸν τῶν λιπαρῶν ὀξέων προβαίνομεν πρῶτον εἰς τὸν χωρισμὸν τῶν λιπαρῶν ὀξέων βάσει τῆς διαφορᾶς διαλυτότητος τῶν μετὰ μολύβδου ἀλάτων τῶν στερεῶν (κεκορεσμένων καὶ μὴ) καὶ ρευστῶν (ἀκορεστων) λιπαρῶν ὀξέων ἐντὸς αἰθέρος. Τὸ λίπος σαπωνοποιεῖται πρὸς ἀποχώρισμὸν τῶν λιπαρῶν ὀξέων, τὰ ὁποῖα κατόπιν ὑφίστανται κατεργασίαν μὲ ὀξικὸν μολύβδον καὶ κατόπιν μὲ αἰθέρα· διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἀποχωρίζομεν δύο ὁμάδας ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μὲν πρώτη περιέχει τὰ κεκορεσμένα λιπαρὰ

* SOCR. KALOGERÉAS. Recherches sur la composition des huiles d'olives grecques.

δξέα με ὀλίγον ἐλαϊκόν, ἢ δὲ δευτέρα τὰ ἀκόρεστα λιπαρὰ δξέα καὶ μέρος τῶν κατωτέρων κεκορεσμένων δξέων, ἐφόσον ὑπάρχουν τοιαῦτα.

Ἐφόσον νῦν ὁ ἀριθμὸς τῶν λιπαρῶν δξέων εἰς ἐκάστην τῶν δύο ομάδων εἶναι περιορισμένος, ποσοτικὸς προσδιορισμὸς αὐτῶν γίνεται βάσει τῶν βαθμῶν σαπωνοποιήσεως καὶ δεικτῶν ἰωδίου τῶν μιγμάτων ἢ ἐνώσεων καὶ ἐν ἀνάγκη βάσει τῆς ἐξετάσεως τῶν βρωμιούχων, ἄλλως προχωροῦμεν εἰς τὸν περαιτέρω ἀποχωρισμὸν διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως κατόπιν μεθυλίωσεως τοῦ μίγματος τῶν δξέων.

Προκειμένου περὶ ἐλαιολάδων, εἰς τὰ ὁποῖα, ὡς γνωστόν, ἡ ποικιλία τῶν λιπαρῶν δξέων περιορίζεται κυρίως, εἰς μὲν τὰ κεκορεσμένα μεταξὺ παλμιτικοῦ καὶ στεατικοῦ, εἰς δὲ τὰ ἀκόρεστα μεταξὺ ἐλαϊκοῦ καὶ λινελαϊκοῦ, ἡ ἔρευνά μας ἠκολούθησε τὴν ἀκόλουθον σειρὰν.

Μετὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν στερεῶν καὶ ρευστῶν λιπαρῶν δξέων, διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Vargentrapp, προέβημεν εἰς τὴν ἐξέτασιν τοῦ δείκτου ἰωδίου ἐκάστης ἐκ τῶν δύο ομάδων. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ δείκτου ἰωδίου ἐγένετο διὰ τῆς μεθόδου Hubl, καθόσον ἡ μέθοδος Hanus δοκιμασθεῖσα εὐρέθη ὅτι μᾶς ἔδιδεν ἀποτελέσματα ὀλίγον τι ἀνώτερα τῶν ἀναμενομένων. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ρευστῶν λιπαρῶν δξέων, ὁ ἀπ' εὐθείας προσδιορισμὸς τοῦ δείκτου ἰωδίου δὲν μᾶς ἔδωσε καλὰ ἀποτελέσματα, λόγῳ τῆς λαμβανούσης χώραν ὀξειδώσεως αὐτῶν κατὰ τὴν ξήρανσιν καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐπροτιμήσαμεν τὴν ἕμμεσον μέθοδον βάσει τοῦ τύπου $I_d = \frac{I \cdot 100 - I_0 \cdot \Sigma}{\Delta}$ ἔνθα I_d = δείκτης ἰωδίου ρευστῶν, I δείκτης ἰωδίου ἐλαίου, I_0 δείκτης ἰωδίου στερεῶν, Σ ποσὸν στερεῶν καὶ Δ ποσὸν διαλυτῶν.

Ἐκ τοῦ δείκτου ἰωδίου τοῦ μίγματος τῶν ρευστῶν λιπαρῶν δξέων προσδιωρίσαμεν τὴν ἀναλογίαν τοῦ ἐλαϊκοῦ καὶ λινελαϊκοῦ, ἔχοντες ὑπ' ὄψιν, ὅτι ὁ δείκτης ἰωδίου τοῦ μὲν λινελαϊκοῦ δξέος εἶναι 181, τοῦ δὲ ἐλαϊκοῦ 89,9.

Ἐκ τοῦ δείκτου ἰωδίου τῶν στερεῶν λιπαρῶν δξέων καὶ τῆς ἀναλογίας αὐτῶν ὑπελογίσαμεν τὸ ποσὸν τοῦ ἰσοελαϊκοῦ δξέος, βάσει τοῦ τύπου, Ἴσοελαϊκὸν δξὺν = $\Sigma \frac{I_0}{90}$.

Ὁ χαρακτηρισμὸς τῶν ὑπολοίπων δύο κεκορεσμένων δξέων (στεατικοῦ καὶ παλμιτικοῦ) ἐγένετο δι' ἀπ' εὐθείας προσδιορισμοῦ τοῦ στεατικοῦ δξέος διὰ τῆς μεθόδου τῶν Hehner καὶ Mitchell, ἐπὶ τοῦ μίγματος τῶν στερεῶν δξέων.

Ἐκ τῆς ἐξετάσεως τοῦ πίνακος, εἰς τὸν ὁποῖον περιέχονται τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐξετάσεως 24 δειγμάτων ἐλαιολάδου διαφόρων περιφερειῶν τῆς χώρας, προκύπτει ὅτι δὲν ὑφίσταται χαρακτηριστικὴ διαφορὰ εἰς τὴν σύστασιν τῶν ἐλαίων τῶν διαφόρων περιφερειῶν τῆς χώρας εἰς τὰ τυχαίως λαμβανόμενα δείγματα, οὐχ ἦττον ὅμως εἰς τὰ κανονικῆς ποιότητος δείγματα τῶν ἐλαίων τῆς Κερ-

Π Ι

Ἐξετάσεως
Analyses des

Προέλευσις δείγματος Provenence d'échantillons	Είδ. βάρους Poids Spec.	Dn εἰς 15° C. Dn à 15° C.	ὀξύτης εἰς κ.ε. N NaOH I acidité en c.c. — I	Δείκτης Ἰωδίου Indice d'Iode	Δείκτης σαπυνο- ποιήσεως Indice de saponifi- cation	Δείκτης Hehner Indice Hehner	Δείκτης ἀκετυλοῦσεως Indice d'acetylé
Κρήτης περιφερείας Χανίων Ile de Crete (Canea)							
1	0,91534	1,4709	6,773	80,20	192,36	94,84	16,70
2	0,91580	1,4711	6,115	80,70	189,756	96,20	11,06
3	0,91614	1,4708	11,788	80,70	191,80	95,33	13,75
4	0,91648	1,4716	4,80	80,65	190,10	95,36	11,51
5	0,91614	1,4709	7,422	80,66	190,008	95,99	15,84
6	0,91614	1,4712	5,594	82,00	193,200	96,59	13,82
7	0,91614	1,4710	1,743	81,86	194,068	96,00	10,22
8	0,91648	1,4712	8,292	69,86	191,328	96,31	13,02
9	0,91538	1,47075	10,05	93,64	196,0	—	—
Κρήτης Ἡράκλειον (Crete Candia).	0,91588	1,47025	7,697	95,68	194,54	—	—
Κερκύρας (Ile de Corfou)							
1 Περιθείας (Perithias). . .	0,91730	1,4708	12,21	81,95	190,12	—	10,11
2 Λευκίμης (Lefkimis). . .	0,91676	1,4713	6,544	84,24	190,37	93,59	14,79
3 Ἐπισκέψεως (Episke- rseos)	0,91730	1,4711	4,142	84,46	188,16	94,86	16,75
4	0,91737	1,4715	4,796	65,32	201,04	90,58	13,68
5	0,91711	1,4714	6,632	85,21	201,88	96,03	14,45
6 Κερκύρας (Corfou) . . .	—	—	11,13	86,19	—	96,04	8,63
Μυτιλήνης (Ile de Lesbos)							
1	0,9170	—	1,526	88,53	201,88	—	—
2	0,9167	—	3,174	86,40	199,64	—	—
3	0,9168	—	2,508	86,23	199,64	—	—
Διαφόρων περιφερειῶν (Au- tres regions)							
1 Μεσσηνίας (Messinie) . .	0,91538	1,47049	0,983	88,86	200,20	95,61	—
2 Ἀργολιδ)θίας (Argolis)	0,91638	1,47099	18,0	88,76	201,32	96,06	—
3 Ζακύνθου (Zante). . . .	0,91528	1,47019	1,966	87,64	201,88	94,92	—
4 Λακωνίας (Laconie). . .	0,91500	—	5,027	84,98	201,04	—	—
5 Κύμης (Kymi).	—	—	9,600	86,94	—	—	5,44

N A E

Ἑλληνικῶν ἐλαίων
huiles d'olives Grecques

Ρευστὰ λιπαρὰ - Acides gras liquides				Στερεὰ λιπαρὰ - Acides gras solides				
Ὀλικὸν ποσὸν Total	Δείκτης Ἰωδίου Indice d'iode	Ἐλαϊκὸν ὄξύ Acide oleiq.	Λινελαϊκὸν ὄξύ Acide linol.	Ὀλικὸν ποσὸν Total	Δείκτης Ἰωδίου Indice d'iode	Ἴσοελαϊκὸν ὄξύ Acide isooleique	Στεαρινὸν ὄξύ Acide stearique	Παλμιτικὸν ὄξύ Acide palmitique
82,21	96,19	76,53	5,68	12,70	8,80	1,240	—	—
64,08	95,32	79,06	5,02	11,66	4,74	1,614	—	—
80,50	98,72	72,76	7,74	12,87	9,52	1,362	—	—
82,84	95,22	78,00	4,84	12,75	13,86	1,966	—	—
81,939	96,98	75,58	6,36	13,23	9,01	1,323	—	—
82,16	99,13	73,83	8,33	11,66	4,70	0,600	—	—
62,12	99,07	73,85	6,27	11,50	4,37	0,558	1,92	9,022
62,0	108,25	65,48	16,52	10,52	10,34	1,208	—	—
78,156	115,79	55,84	22,21	12,20	25,75	3,490	—	—
81,17	116,39	57,56	23,60	14,89	6,10	1,340	—	—
77,68	102,77	66,70	10,98	17,06	12,40	2,35	1,316	14,394
80,280	104,40	67,50	12,78	14,14	3,0	0,471	—	—
81,27	103,42	69,20	12,07	12,78	3,20	0,454	—	—
79,84	105,79	65,91	13,93	14,57	5,77	0,553	—	—
81,65	104,23	68,80	12,85	13,24	8,34	1,227	—	—
81,57	104,69	68,69	12,88	13,19	8,41	1,232	—	—
85,78	99,59	76,65	9,13	11,26	27,54	—	—	—
83,15	102,54	71,61	11,54	12,12	9,37	1,261	—	—
82,71	100,60	73,39	9,32	13,77	24,70	—	—	—
82,40	106,10	67,788	14,662	13,98	9,84	1,528	—	—
85,32	103,61	72,29	13,03	9,09	2,006	0,202	—	—
79,94	108,24	63,846	16,09	16,75	6,62	1,232	—	—
82,18	102,07	71,20	10,98	13,05	8,42	1,221	—	—
82,92	104,00	70,08	12,84	11,85	5,94	0,782	—	—

κύρας καὶ ἐκείνων τῶν ἄλλων περιφερειῶν τῆς χώρας ὑφίσταται διαφορὰ ὡς πρὸς τὴν περιεκτικότητα εἰς λινελαϊκὸν ὀξύ. Ἡ διαφορὰ αὕτη, κατὰ τὴν γνώμην μας, ὀφείλεται μᾶλλον εἰς τὸν τρόπον τῆς συλλογῆς τῶν ἐλαιῶν εἰς τὴν Κέρκυραν, ἔνθα αὕτη γίνεται μετὰ τὴν ὑπερωρίμασιν καὶ πτώσιν τῶν ἐλαιῶν εἰς τὸ ἔδαφος, ὅποτε, ὡς ἀπέδειξαν προηγούμενα ἔρευνα ἡμῶν καὶ ἄλλων ἐπιστημόνων (Nichols, Friar κ. ἄ.) (Fruit Products Journal, August 1939 καὶ Olii Minerali Grassi e Saponi No 10 1940 XVIII), ἐπέρχεται ἀύξησις τῶν ρευστῶν λιπαρῶν ὀξέων, ἀναλόγως πρὸς τὴν πρόοδον τῆς ὠριμάσεως καὶ τὴν τυχὸν προσβολὴν τῶν ἐλαιῶν ὑπὸ εὐρώτων, γεγονός πού εἶναι ἐνδεχόμενον νὰ συμβῆ εἰς μεγαλύτερον βαθμὸν εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς Κερκύρας.

R É S U M É

Si l'on prend en considération qu'il existe à notre connaissance du moins quarante différents acides gras, qui entrent, plus ou moins, dans la composition des huiles et des graisses connues, dont le nombre est, selon Grun et Halden, supérieur à 1400, on comprendra bien à quel point l'examen analytique des huiles et des graisses doit-il être difficile.

L'identification des différents acides gras constitutifs d'une substance huileuse n'est pas, vraiment, une opération facile et demande assez de temps.

En général, d'après l'indice de saponification des différents acides mixtes, on trouve le poids moléculaire moyen et d'après l'indice d'iode, la valeur totale de leur degré de saturation. Pour un examen plus profond, on sépare d'abord les acides gras en deux groupes, suivant leur solubilité de sels de plomb dans l'éther du pétrole. Si alors le nombre des acides gras dans chaque groupe est limité, comme c'est le cas pour l'huile d'olive, on peut faire une détermination quantitative en se basant sur les indices de saponification et de l'iode des deux groupes des acides et de l'huile; mais quand le nombre en est grand, on doit procéder à l'examen des dérivés bromés et à la séparation plus avancée par distillation fractionnée après méthylation du mélange des acides.

Dans le cas de l'huile d'olive la variation des acides gras est limitée surtout entre les acides cléic, linoléic, palmitic, stéaric et (en quantité minime) l'acide myristique*. Dans notre travail, après la séparation des acides solides et liquides par la méthode de Varrentrapp nous avons procédé à l'examen

* Olio tipico di Bitondo Pantaneli et Brandonisio.

de l'indice d'iode ce chaque groupe par la méthode de Hüble (la méthode de Hanus essayée nous a donné des valeurs plus grandes). Dans le cas des acides liquides, la détermination directe de l'indice d'iode ne nous a pas donné de bons résultats à cause de l'oxydation inévitable qui avait lieu lors de la dessiccation. Aussi nous avons préféré la méthode indirecte en employant la formule $I_0 = \frac{(I \times 100) - (IS \times S)^*}{L}$

ou I_0 l'index d'Iode des acides liquides

I Index d'Iode de l'huile

S pourcentage des acides solides

L » » » liquides.

La détermination quantitative de l'acide stéarique a été faite par la méthode de Hehner et Mitchell, sur les mélanges des acides gras solides.

Les huiles examinées appartiennent aux trois plus importantes régions oléicoles de la Grèce: Corfou, Crète et Lesbos. Les huiles de Corfou examinées présentent, en général, une plus grande proportion de l'acide linoléique par comparaison aux autres huiles. Comme à Corfou les olives sont cueillies à un état de maturité plus avancé (à cause de la grande hauteur des arbres, on les laisse mûrir et on l'attend qu'elles tombent par terre elles-mêmes pour être cueillies après) c'est peut être la raison d'existence d'une plus grande proportion des acides non pas saturés et surtout de l'acide linoléic, puisque comme nous avons déjà montré dans un travail entier (olii minerali grassi e saponi No 10-1940-XVIII) l'index l'iode de l'huile et par conséquent la proportion des acides gras liquides augmentent avec la maturité des olives pourtant sans dépasser un certain point.

ΦΥΣΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Δοκιμαὶ ἐπιδράσεως ὑπερήχων ἐπὶ ἐλαίων κτλ.—

ὑπὸ Σ. Καλογερέα, Τῆ συνεργασία τῶν κ. κ. Ἀλεξοπούλου καὶ Μά-
 νου τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Σπ. Δοντᾶ.

Ἐπέρηχοι ὀνομάζονται τὰ ἤχητικὰ κύματα, τῶν ὁποίων ἡ συχνότης ὑπερβαίνει τὸ ὄριον τῆς ἀνθρωπίνης ἀκοῆς, δηλαδὴ ὑπερβαίνει τοὺς 20.000 παλμοὺς κατὰ δευτερόλεπτον. Ὁ κλάδος οὗτος τῆς φυσικῆς, ὅστις εἶναι νεώτατος, εὔρε μέχρι σήμερον ποικίλας θεωρητικὰς καὶ πρακτικὰς ἐφαρμογὰς εἰς τὴν χημείαν καὶ βιολογίαν. Μεταξὺ τῶν γνωστῶν χημικῶν ἐπιδράσεων τῶν ὑπερήχων εἶναι

* Bolton a Oils and fats page 59.