

Das Gewicht der Zitronensäure berechnet man nach der Formel

$$B = (A - G \cdot 133,3) \cdot 0,07$$

wo A die zur Neutralisation des gesamten Säuregehaltes gebrauchten ccm $\frac{1}{10}$ N Natronlauge und G das Gewicht der als Eisensuccinat bestimmten Weinsäure.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Περὶ τῆς σημασίας τοῦ ἀριθμοῦ βουτυροδιαθλασιμέτρου ὡς σταθερᾶς κατὰ τὴν ἀνάλυσιν τῶν κηρῶν*, ὑπὸ κ. κ. Χρόνη Γ. Κατράκη καὶ Ἰωάν. Γ. Μεγαλοικονόμου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Ὁ κηρὸς τῶν μελισσῶν λαμβάνεται διὰ τήξεως τῶν κηρηθρῶν. Εἶναι προῖον χρώματος κιτρίνου ἀπὸ τοῦ ἀνοικτοῦ κιτρίνου μέχρι βαθέως πορτοκαλερύθρου ὁσμῆς εὐχαρίστου ὡς ἀπὸ μέλιτος.

Ὁ λευκὸς κηρὸς τῶν μελισσῶν εἶναι τουναντίον ἄσμος εἰδικῶς βαρύτερος τοῦ κιτρίνου, λαμβάνεται δὲ ἐκ τούτου δι' ἀνατήξεως μεθ' ὕδατος καὶ ἐκθέσεως εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἡλιακοῦ φωτὸς πρὸς λεύκανσιν. Μικραὶ ποσότητες τερεβινθελαίου καὶ ζωϊκοῦ λίπους ἕως 5% ἐπιταχύνουν τὴν λεύκανσιν δρῶσαι ὡς φορεῖς ὀξυγόνου κατὰ Engler.

Ὁ κηρὸς τῶν μελισσῶν νοθεύεται ἐκτὸς γαιωδῶν προσμίξεων καὶ ἀμύλου διὰ παραφίνης, κηρεζίνης καὶ στεατίνης, σπανιώτερον δὲ διὰ καρναουβικοῦ καὶ ἰαπωνικοῦ κηροῦ ἢ ζωϊκοῦ λίπους. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κηροποιίαν πρὸς παρασκευὴν κηρίων εἴτε αὐτούσιος εἴτε ἐν ἀναμίξει μετὰ τῶν ὡς ἄνω ἀναφερομένων οὐσιῶν, ἐπίσης καὶ ὡς συστατικὸν διαφόρων παρασκευασμάτων.

Κατὰ τὴν ἀνάλυσιν τοῦ κηροῦ τῶν μελισσῶν ἐκτελοῦνται οἱ κάτωθι προσδιορισμοί:

- 1) Ὁ ἀριθμὸς ὀξέων κατὰ τὴν ἄμεσον μέθοδον.
- 2) Ὁ ἀριθμὸς σαπωνοποιήσεως κατὰ διαφόρους μεθόδους.
- 3) Ὁ ἀριθμὸς ἐστέρων εὐρισκόμενος δι' ὑπολογισμοῦ.
- 4) Ὁ ἀριθμὸς σχέσεως κατὰ Hübl, ἐπίσης δι' ὑπολογισμοῦ.
- 5) Τὸ εἰδικὸν βάρος.
- 6) Τὸ σημεῖον τήξεως κατὰ διαφόρους μεθόδους.

Ἐνίοτε ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀριθμῶν τοὺς ὁποίους λαμβάνομεν κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν ἄνω προσδιορισμῶν δὲν εἶναι ἀσφαλῆς ἡ γνωμάτευσις περὶ τῆς ἀγνότητος ἢ μὴ τοῦ κηροῦ. Περίπτωσις τοιαύτη παρουσιάζεται κατὰ τὴν ἀνάλυσιν κηρῶν Ἑλλη-

* CHRONIS G. KATRAKIS et JEAN G. MEGALOÏKONOMOS. — Le nombre de réfractomètre comme constante chimique dans l'analyse des cires.

νικῶν τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμὸς σχέσεως κυμαίνεται μεταξὺ τοῦ 3,8 καὶ 4,5 καὶ οἷτινες ἔπρεπε νὰ θεωρηθῶν ὡς νοθευμένοι, ἐξ ἄλλου εὐκόλως παρασκευάζονται μίγματα στερούμενα παντελῶς κηροῦ μὲ σταθερὰς ὅμως ἀγνοῦ τοιοῦτου. Διὰ τοῦτο ἡ ἔρευνα συμπληροῦται διὰ τῆς ἐκτελέσεως ἐνίοτε καὶ τῶν κάτωθι προσδιορισμῶν:

- 1) Τοῦ ἀριθμοῦ ἀκετυλίου.
- 2) Τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς γλυκερίνης.
- 3) Διὰ τῆς ἐκτελέσεως χαρακτηριστικῶν ἀντιδράσεων, ὡς τῆς ἀντιδράσεως Weinwurm διὰ παραφίνην καὶ τῆς ἀντιδράσεως Morawski διὰ κολοφώνιον.

Σκοπὸς τῆς παρούσης μελέτης εἶναι ἡ εἰσαγωγή τοῦ ἀριθμοῦ βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς 70°, ὡς χαρακτηριστικῆς σταθερᾶς κατὰ τὴν ἀνάλυσιν τῶν κηρῶν πρὸς ἀπλοποίησιν τοῦ τρόπου ἀναλύσεως αὐτῶν. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον καθωρίσαμεν τὰ ὄρια ἐντὸς τῶν ὁποίων κυμαίνεται ὁ ἀριθμὸς οὗτος εἰς τοὺς γνησίους κηροὺς καὶ εἰς τὰς μᾶλλον εὐχρήστους πρὸς νοθείαν αὐτοῦ πρώτας ὕλας, καὶ τὸν τρόπον μεταβολῆς τοῦ ἀριθμοῦ τούτου εἰς μίγματα κηροῦ μετὰ παραφίνης, στεατίνης καὶ κολοφωνίου.

ΧΗΜΙΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΑΙ ΚΑΙ ΑΡΙΘΜΟΙ ΒΟΥΤΥΡΟΔΙΑΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟΥ
ΕΙΣ 70° C ΑΓΝΟΥ ΚΗΡΟΥ ΜΕΛΙΣΣΩΝ

Τὰ πρὸς ἀνάλυσιν δείγματα διαφόρων προελεύσεων ζέονται ἐπὶ ἀρκετὸν χρόνον μεθ' ὕδατος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ τυχόν ἐνυπάρχοντος μέλιτος καὶ διηθοῦνται ἐν θερμῷ. Αἱ ἀνόργανοι προσμίξεις μένουσιν ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν διαφόρων σταθερῶν ἐφηρμόσθησαν αἱ γνωσταὶ μέθοδοι. Κατὰ τὰς ὀγκομετρήσεις εἰς δείγματα καστανερόθρου χρώματος ὡς δείκτης ἐχρησιμοποιήθη Alkaliblauf 6B. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ βουτυροδιαθλασιμέτρου ἐγένετο διὰ τοῦ βουτυροδιαθλασιμέτρου τοῦ Zeiss, τῆς θερμοκρασίας τῶν πρισμάτων τηρουμένης σταθερῶς εἰς 70°C. Εἰς μερικὰ ἐκ τῶν δειγμάτων ἐγένετο ἀνίχνευσις διὰ παραφίνην καὶ στεατίνην. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως περιλαμβάνονται ἐν τῇ ἑπομένῃ πίνακι.

Ἀριθμοὶ χημικῶν σταθερῶν Ἑλληνικῶν κηρῶν.

Αὑξ. ἀριθ.	Ἀριθ. σαπων.	Ἀριθ. ὀξέων	Ἀριθ. ἐστ.	Ἀριθ. Hübbl.	Ἀρ. β. δ. μέτρ.
1	91.35	18.4	72.95	3.96	28.4
2	95.9	18.10	77.8	4.29	27.7
3	90.6	18.10	72.50	4.	28.3
4	95.	18.88	76.	4.03	27.7
5	97.45	19.65	77.80	3.94	28.5
6	96.7	19.05	77.65	4.07	27.5
7	101.5	19.8	82.42	4.31	28.2

Αῤῥ. ἀριθ.	Ἀριθ. σαπων.	Ἀριθ. ὀξέων	Ἀριθ. ἔστ.	Ἀριθ. Hübl.	Ἀρ. β. δ. μέτρ.
8	100.9	21.7	79.2	3.65	28.3
9	98.7	20.34	78.4	3.86	28.3
10 (λευκὸς κηρὸς)	104.4	19.7	84.4	4.29	28.5
11	97.8	18.37	79.4	4.3	28.3
12	106.7	23.	83.7	3.6	28.2

Οἱ ἐκ τῆς ἀναλύσεως τῶν ἄνω δειγμάτων εὐρισκόμενοι ἀριθμοὶ συμφωνοῦν πρὸς τὰ ἀποτελέσματα ἀναλύσεων τοῦ Ἐμμ. Ἐμμανουήλ ἐπὶ κηρῶν μελισσῶν Ἑλληνικῆς προελεύσεως, τοῦτέστιν ἀριθμὸν Hübl ἄνω τοῦ 3,8, γεγονός παρατηρηθὲν πρῶτον κατὰ τὴν ἀνάλυσιν γνησίων κηρῶν βορειοαφρικανικῆς προελεύσεως. Ὁ ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς τὰ ἄνω δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 27.5 καὶ 28.5.

Χημικαὶ σταθεραὶ παραφίνης. Αἱ πρὸς νοθεῖαν τοῦ κηροῦ τῶν μελισσῶν καὶ δὴ πρὸς παρασκευὴν κηρίων χρησιμοποιούμεναι παραφίνας εἶναι τοιαῦται προερχόμεναι ἐξ ἀποστάξεως τοῦ πετρελαίου, προτιμωμένων τῶν ἐκ λιγνιτοπίσεως λαμβανομένων λόγῳ τοῦ ἀόσμου των, ἐξ αὐτῶν δὲ ἰδίως αἱ ἡμισκληροὶ μὲ σημεῖον τήξεως 52 - 54°.

Μαλακαὶ παραφίνας ἀναμιγνύμεναι μετὰ κηροῦ μελισσῶν δίδουσι μίγματα χαμηλοῦ σημείου τήξεως καὶ μικρᾶς συνεπῶς ἀνθεκτικότητος εἰς τὴν θερμότητα. Τὸ μειονέκτημα τοῦτο ἀποκλείει τὴν χρησιμοποίησιν τοιούτων μιγμάτων εἰς τὴν κηροπλαστικὴν.

Παραθέτομεν κατωτέρω πίνακα ἐμφαίνοντα τὰ ὄρια ἐντὸς τῶν ὁποίων κυμαίνεται ὁ ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς 70° C καὶ τὸ σημεῖον τήξεως διαφόρων δειγμάτων ἡμισκληρῶν παραφινῶν ἐξ ἀποστάξεως πετρελαίων.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ σημείου τήξεως ἐγένετο κατὰ τὴν μέθοδον Schukof.

Ἀριθ. δείγμ.	Χρῶμα	Σημεῖον τήξεως	Ἀριθ. βουτυροδιαθλ.
1	ὑποκίτρινον	53.	12.9
2	»	54.	12.8
3	λευκὸν	54.	12.9
4	»	52.8	12.5
5	λευκὸν διαφανές	52.2	12.4
6	» ἀδιαφανές	55.	12.8
7	» »	54.5	12.6
8	» »	52.	12.8
9	ὑπόφαιον	52.5	12.5
10	»	54.2	12.5

Ἀντίδρασις ὀρυκτελαίων ἀρνητικὴ εἰς ὅλα τὰ δείγματα.

Ἀριθμοὶ βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς 70° μιγμάτων κηροῦ μετὰ παραφίνης.

Διὰ προσθήκης παραφίνης εἰς κηρὸν μελισσῶν καταβιβάζεται ὁ ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου τούτου καὶ δὴ ἀναλόγως τῆς ποσότητος τῆς προστεθείσης παραφίνης.

Ἄν καλέσωμεν α τὸν ἀριθμὸν βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς εἰς 70° ἑνὸς τοιούτου μίγματος καὶ παραδεχθῶμεν κατὰ μέσον ὄρον ὡς ἀριθμοὺς βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς 70° τοῦ κηροῦ μὲν τὸν ἀριθμὸν 28, τῆς παραφίνης δὲ 13, τὸ ποσὸν τοῦ περιεχομένου ἀγνοῦ κηροῦ τοῖς % εἰς τὸ μίγμα θὰ δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου.

$$x = \frac{100(\alpha - 13)}{15} \quad (1)$$

Χημικαὶ σταθεραὶ στεατίνης.

Αἱ εἰς τὸ ἐμπόριον προσφερόμεναι στεατίναι δὲν εἶναι καθαρὸν στεατικὸν ὀξὺ ἀλλὰ μίγμα ἐκ τοῦ στεατικοῦ ὀξέος, παλμιτικοῦ καὶ ὀξυστεατικοῦ ὀξέος. Κατωτέρω παραθέτομεν τὰς χημικὰς σταθερὰς δειγμάτων τιῶν.

Αἰξ. ἀρ. δείγμ.	ἀρ. βουτυρ.	ἀριθ. ὀξέων	Σημ. τήξεως
1)	15.	208.7	53.
2)	14.2	200.	54.
3)	15.	188.7	53.5
4)	14,8	192.	53.
5)	14,5	197.5	54.

Ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου μιγμάτων κηροῦ στεατίνης.

Εἰς μίγματα κηροῦ - στεατίνης ὁ ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου μεταβάλλεται ἀναλόγως τῆς ποσότητος ἑνὸς ἐκάστου ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος.

Τὸ ποσὸν τοῦ περιεχομένου κηροῦ τοῖς % εἰς τοιαῦτα μίγματα δίδεται ἐπίσης ἐκ τοῦ τύπου.

$$x = \frac{100(\alpha - 15)}{28 - 15}$$

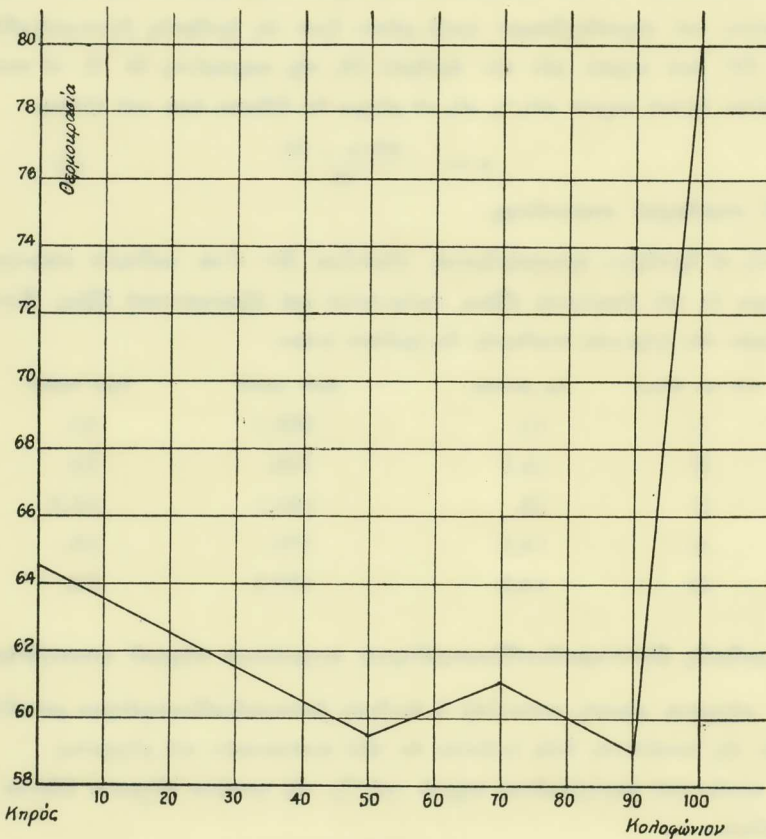
Μίγματα κηροῦ-κολοφωνίου.

Προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς 70° διαφόρων εἰδῶν κολοφωνίου δὲν ἐγένετο, διότι τὸ σημεῖον τήξεως τούτου εἶναι ἄνω τῶν 80°, τὰ διαλυτικὰ δὲ μέσα εἰς ἃ διαλύεται ἔξατμίζονται κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦττον εἰς τὴν θερμοκρασίαν ταύτην. Περιωρίσθημεν ὅθεν μόνον εἰς τὴν ἔρευναν τοῦ τρόπου μεταβολῆς τῆς ἐν λόγῳ σταθερᾶς εἰς μίγματα κηροῦ-κολοφωνίου καὶ δὴ τοιούτων μὲ περιεκτικότητα μέχρι

50% κολοφωνίου, ἄτινα συνήθως χρησιμοποιοῦνται ἐν τῇ κηροποιῇ. Ἐπαληθεύσαμεν δὲ τὴν εὐρεθεῖσαν καμπύλην εἰς μίγματα ἐκ διαφόρων εἰδῶν κηροῦ καὶ κολοφωνίου.

Τὰ σημεῖα τήξεως τῶν μιγμάτων τούτων εἶναι κάτω τοῦ σημείου τήξεως τοῦ κηροῦ, ἐπομένως εἶναι δυνατὴ ἡ μέτρησις τοῦ ἀριθμοῦ βουτυροδιαθλασιμέτρου αὐτῶν εἰς 70° C.

Κατὰ τὴν παρασκευὴν τῶν μιγμάτων τούτων μεγάλη προσοχὴ ἀπεδόθη εἰς τὴν τελείαν ἀνάμιξιν τοῦ κηροῦ μετὰ τοῦ κολοφωνίου.



Σχ. 1.

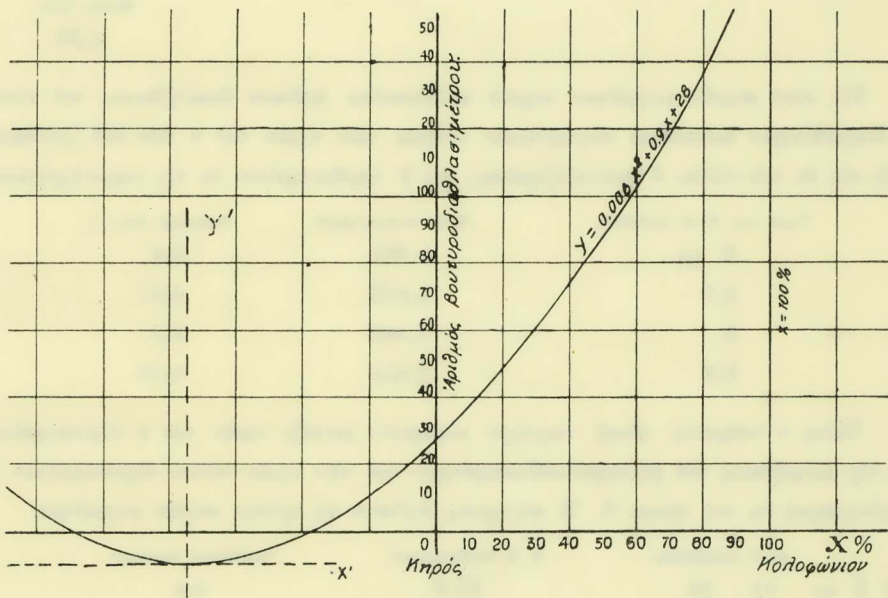
Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ σημείου τήξεως ἐγένετο διὰ τὰ μίγματα τὰ ἔχοντα μέχρι 50% κολοφώνιον, μετροῦντες τὴν θερμοκρασίαν εἰς ἕν λεπτὸν στρῶμα τοῦ μίγματος καλύπτον τὸ δοχεῖον τοῦ θερμομέτρου γίνεται διαφανές. Διὰ τὰ μίγματα τὰ περιέχοντα ἄνω τοῦ 50% κολοφώνιον ὁ προσδιορισμὸς τοῦ σημείου τήξεως ἐγένετο διὰ τῆς μεθόδου τοῦ τριχοειδοῦς σωλήνος, ἀφ' οὗ ἀφέθησαν ἐπὶ τρίωρον εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ 0° πρὸ τῆς κρυστοποίησης. Τὸ ἄνωθι σχῆμα 1 ἀναπαριστᾷ περίπου τὰ ἀποτελέσματα τῆς μετρήσεως.

Αυτή παρουσιάζει δύο εϋτηχτα σημεία, ένα εις τήν περιεκτικότητα κολοφωνίου περίπου 55% και ἕτερον με 90% κολοφώνιον. Ἀναλόγως τῶν σημείων τήξεως κηροῦ καὶ κολοφωνίου μεταβάλλεται καὶ ἡ σύστασις τῶν εϋτήκτων μιγμάτων.

Ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου μιγμάτων κηροῦ καὶ κολοφωνίου.

Ὁ προσδιορισμὸς οὗτος ἐγένετο εις μίγματα με περιεκτικότητα μέχρι 50% κολοφώνιον. Αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ ἀναγράφονται ἐν τῷ κάτωθι πίνακι.

Περιεκτικότης εις κολοφώνιον	Ἀριθ. βουτυροδιαθλασιμέτρου.
0	28,3
10 %	37,9
20 %	48,3
25 %	54,4
30 %	60,3
40 %	73.
50 %	88.



Σχ. 2.

Ἐπὶ χιλιοστομετρικοῦ χάρτου ἡ τὰ σημεία συνδέουσα γραμμὴ εἶναι κλάδος παραβολῆς¹ (Σχ. 2) ἥς ἡ ἐξίσωσις εἶναι:

$$\psi = 0,006 x^2 + 0,9 x + 28. \quad (2)$$

¹ Ἡ χάραξις τῆς καμπύλης ταύτης εἶναι εὐκολος καθ' ὅσον ἡ ἐξίσωσις $\psi = 0,006 x^2 + 0,9 x + 28$ ἔχει διὰ τιμὴν $x = -75$, ψ ἐλάχιστον $= -5,45$ ἄρα ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἀναφερομένη εις τοὺς ἀξονας $x = -75$ καὶ $\psi = -5,45$ γίνεται $\psi = 0,006 x^2$ ἥς ἡ κατασκευὴ εἶναι εὐκολωτάτη.

ἔνθα ψ ὁ ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου, καὶ x ἡ περιεκτικότης εἰς κολοφώνιον τοῦ μίγματος. Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ τύπου 2, δυνάμεθα ἔχοντες τὸ ψ ἐκ τῆς μετρήσεως νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν περιεκτικότητα εἰς κολοφώνιον εἰς μίγμα κολοφωνίου κηροῦ λύοντες τὴν ἐξίσωσιν ὡς πρὸς x .

Παραθέτομεν συγκριτικὸν πίνακα περιέχοντα τιμὰς τοῦ ψ λαμβανομένας ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ τύπου 2 πρὸς τὰς λαμβανομένας διὰ μετρήσεως.

Περιεκτικότης % εἰς κολοφώνιον	Τιμαὶ ψ ἐξ ὑπολογισμοῦ	ψ ἐκ μετρήσεως	Ἀπόλυτος διαφορὰ
$X = 0$	$\psi = 28.$	28,3	0,3
$X = 10$	$\psi = 37,6$	37,9	0,3
$X = 20$	$\psi = 48,4$	48,3	0,1
$X = 25$	$\psi = 54,5$	54,4	0,1
$X = 30$	$\psi = 60,4$	60,3	0,1
$X = 40$	$\psi = 73,6$	73.	0,6
$X = 50$	$\psi = 88.$	88.	0.
			Μέσος ὄρος 0,20

Εἰς νέαν σειρὰν μιγμάτων κηροῦ κολοφωνίου ἐγένετο ἐπαλήθευσις τοῦ τύπου 2. Παραθέτομεν κατωτέρω συγκριτικὸν πίνακα τῶν τιμῶν τοῦ x τῶν διὰ ζυγίσεως, πρὸς τὰς ἐκ τοῦ τύπου 2 ὑπολογιζομένας, τοῦ ψ λαμβανομένου ἐκ τῆς παρατηρήσεως.

Τιμαὶ τοῦ X ἐκ ζυγίσεως	X ἐξ ὑπολογισμοῦ	Διαφορὰ τοῖς %
2. γρ.	1.983	0,6
2,5	2,475	0,57
3.	2,983	0,7
3,5	3,458	0,85

Τέλος ὁ ἐπόμενος πίναξ περιέχει σύγκρισιν μεταξὺ τιμῶν τοῦ ψ εὑρισκομένων ἐκ τῆς μετρήσεως διὰ βουτυροδιαθλασιμέτρου καὶ τῶν τιμῶν αὐτοῦ εὑρισκομένων ἐξ ὑπολογισμοῦ ἐκ τοῦ τύπου 2. Ἡ σύγκρισις ἐγένετο εἰς τρίτην σειρὰν μιγμάτων.

Διὰ $X =$	ψ ἐκ μετρήσεως	ψ ἐξ ὑπολογισμοῦ	Ἀπόλυτος διαφορὰ
10.	38.	37,6	0,4
20.	48,2	48.0	0,2
25.	54,3	54,3	0,0
30.	60,2	60,4	0,2
40.	73,2	73,6	0,4

Ἰαπωνικὸς κηρὸς, καρναουβικὸς καὶ ζωϊκὸν λίπος χρησιμοποιοῦνται σπανίως ὡς μέσον νοθείας τοῦ κηροῦ. Αἱ χημικαὶ σταθεραὶ των ἀναγράφονται κάτωθι:

	Ἀριθ. ὀξέων	Ἀριθ. βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς 70
Ἰαπωνικὸς κηρὸς	20.	31 - 32.
Καρναουδικὸς κηρὸς	4 - 8	42 - 44.
Ζωϊκὸν λίπος	1 - 18	28 - 29.

Ὁ ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς ἄγνους κηροὺς μελισσῶν κυμαίνεται μεταξὺ λίαν στενῶν ὁρίων. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ διὰ τὰς εὐχρηστοτέρας πρὸς νοθείαν τοῦ κηροῦ οὐσίας.

Διὰ προσθήκης παραφίνης ἢ στεατίνης ὁ ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου καταβιβάζεται. Τοῦναντίον νοθεία κηροῦ μελισσῶν διὰ κολοφωνίου ἰαπωνικοῦ ἢ καρναουδικοῦ κηροῦ ἀναδιβάξει τὸν ἀριθμὸν βουτυροδιαθλασιμέτρου. Συνεπῶς ἐκ μόνου τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀριθμοῦ βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς 70°, δυνάμεθα νὰ ἀχθῶμεν εἰς συμπεράσματα περὶ τῆς ἀγνότητος τοῦ δείγματος καὶ νὰ προσανατολισθῶμεν πρὸς τὸ εἶδος τῆς νοθείας, διευκολυνομένης οὕτω τῆς ἀναλύσεως.

Προσδιορίζοντες τὸν ἀριθμὸν βουτυροδιαθλασιμέτρου κηροῦ τινος ὡς καὶ τὸν ἀριθμὸν ὀξέων δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν τὰς ἐξῆς περιπτώσεις.

A. Ἀριθμὸν βουτυροδιαθλασιμέτρου κάτω τοῦ 27,5. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτήν, ἂν μὲν ὁ ἀριθμὸς ὀξέων εἶναι κατώτερος τοῦ ἀγνοῦ κηροῦ ἦτοι τοῦ 18 ὑπάρχει παραφίνη ὡς νοθεία, ἂν δὲ ὁ ἀριθμὸς ὀξέων ἄνω τοῦ 18 στεατίνη. Θὰ ὑπάρχη δὲ μόνον στεατίνη ἢ μόνον παραφίνη, ἂν τὸ ποσὸν τοῦ ἀγνοῦ κηροῦ ὑπολογιζομένου ἐκ τοῦ εὐρεθέντος ἀριθμοῦ βουτυροδιαθλασιμέτρου τοῦ δείγματος ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ τύπου 1, εὐρίσκειται τὸ αὐτὸ πρὸς τὸ ὑπολογιζόμενον ἐκ τοῦ εὐρεθέντος ἀριθμοῦ ὀξέων.

B. Ἀριθμὸν βουτυροδιαθλασιμέτρου τοῦ δείγματος ἐντὸς τῶν ὁρίων τοῦ ἀγνοῦ κηροῦ.

α') Ὁ ἀριθμὸς ὀξέων εἶναι κάτω τοῦ 18, ὁ κηρὸς εἶναι νοθευμένος διὰ ζωϊκοῦ λίπους ἢ διὰ μίγματος παραφίνης καὶ καρναουδικοῦ κηροῦ (ἢ ἀντιδράσεις *Weinwurm* πρέπει νὰ εἶναι θετική).

β') Ὁ ἀριθμὸς ὀξέων εἶναι ἄνω τοῦ 20, δύναται νὰ ὑπάρχη ὡς νοθεία κολοφώνιον ἢ στεατίνη. Αἱ ποιοτικαὶ ἀντιδράσεις διὰ τὰ ἄνω σώματα θὰ εἶναι θετικά. Διὰ ποσοτικὸν προσδιορισμὸν πρέπει νὰ ἐκτελεσθῶσιν οἱ ἐν τῇ εἰσαγωγῇ ἀναφερόμενοι προσδιορισμοί.

γ') Ἐὰν τέλος καὶ ὁ ἀριθμὸς ὀξέων εἶναι ἐντὸς τῶν ὁρίων τοῦ ἀγνοῦ κηροῦ, τότε εἶναι δυνατὸν ὁ ἐξεταζόμενος κηρὸς νὰ εἶναι ἄγνος ἢ καὶ νὰ εἶναι μίγμα στερούμενον παντελῶς κηροῦ. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτήν δεόν νὰ ἐκτελεσθῶσιν αἱ ποιοτικαὶ ἀντιδράσεις διὰ παραφίνην, κολοφώνιον, στεατίνη κ.τ.λ. διὰ δὲ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν οἱ ἐν τῇ εἰσαγωγῇ ἀναφερόμενοι προσδιορισμοί. Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ποσότητος ἐνὸς ἐκάστου τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος γίνεται οὕτω :

Ἐάν Α, Β, Γ εἶναι οἱ ἐκ τῆς ἀναλύσεως τοῦ ἐξεταζομένου δείγματος εὐρισκόμενοι ἀριθμοὶ σαπωνοποιήσεως ὀξέων, ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου κ.τ.λ. καὶ α, β, γ, — α₁, β₁, γ₁ — α₂, β₂, γ₂ κ.τ.λ. αἱ ἀντίστοιχοι χημικαὶ σταθεραὶ τῶν ἀποτελούντων τὸ μίγμα συστατικῶν, ὧν ἡ ἄγνωστος ποσότης ἔστω x, y, z κ.τ.λ. δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν τὰς ποσότητας ἐνὸς ἐκάστου τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος, δι' ἐπιλύσεως τοῦ συστήματος ἐξισώσεων:

$$\alpha x + \beta y + \gamma z \dots = A$$

$$\alpha_1 x + \beta_1 y + \gamma_1 z \dots = B$$

$$\alpha_2 x + \beta_2 y + \gamma_2 z \dots = \Gamma$$

... ..

Γ. Ἐάν ὁ ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου εἶναι ἄνω τοῦ 28,5.

α') Ὁ ἀριθμὸς ὀξέων εἶναι κατώτερος τοῦ 18· ὑπάρχει λαπωνικὸς ἢ καρναουδικὸς κηρὸς ὡς νοθεία.

β') Ὁ ἀριθμὸς ὀξέων εἶναι ἐντὸς τῶν ὀρίων τοῦ ἀγνοῦ κηροῦ· τότε τὸ μίγμα εἶναι νοθευμένον μὲ λαπωνικὸν κηρὸν.

γ') Ὁ ἀριθμὸς ὀξέων εἶναι ἄνω τοῦ 20· ὑπάρχει κολοφωνίου ὡς νοθεία. Τὸ ποσὸν τοῦ κολοφωνίου δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου 2.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Ἐν τῇ ἀναλύσει τῶν κηρῶν εἰσήχθη ὡς χαρακτηριστικὴ σταθερὰ ὁ ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς 70°. Ἐκ τῆς παρουσίας μελέτης ἤχθημεν εἰς τὰ ἑξῆς συμπεράσματα.

1) Ὁ ἀριθμὸς οὗτος κυμαίνεται ἐντὸς λίαν στενῶν ὀρίων εἰς τὸν κηρὸν μεταξὺ 27,5 — 28,5. Ἐπίσης ἐντὸς στενῶν ὀρίων κυμαίνεται ὁ ἀριθμὸς οὗτος εἰς τὰς μᾶλλον εὐχρήστους πρὸς νοθείαν τοῦ κηροῦ οὐσίας.

2) Ἡ μεταβολὴ τοῦ ἀριθμοῦ τούτου εἰς μίγματα κηροῦ παραφίνης καὶ κηροῦ στεατίνης εἶναι ὁμαλὴ. Τὸ ποσὸν τοῦ ἐνυπάρχοντος κηροῦ καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου.

$$x = \frac{100 (\alpha - \alpha')}{\alpha'' - \alpha'}$$

3) Ὁ ἀριθμὸς βουτυροδιαθλασιμέτρου εἰς μίγματα κηροῦ - κολοφωνίου δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου.

$$y = 0,006 x^2 + 0,9 x + 28$$

Ἐκ τοῦ τύπου τούτου δυνάμεθα ἐπιλύοντες πρὸς x τὴν ἐξίσωσιν ἔχοντες τὸ y ἐκ μετρήσεως νὰ εὕρωμεν τὸ ποσὸν τοῦ κολοφωνίου μὲ μεγάλην προσέγγισιν τὸ ὑπάρχον εἰς μίγμα αὐτοῦ μετὰ κηροῦ.

4) Ἀπεδείχθη ἔτι ἡ σταθερὰ αὕτη συνδυαζομένη μετὰ τοῦ ἀριθμοῦ δξέων ἀπλοποιεῖ τὴν μέθοδον ἀναλύσεων τῶν κηρῶν.

R É S U M É

Dans l'analyse des cires le nombre du réfraktometre a été introduit comme constante caractéristique. La détermination a été faite à la température constante de 70°.

Dans la cire ce nombre varie dans des limites très étroites entre 27,5—28,5 ainsi que dans les matières employés pour falsifier la cire.

Le nombre varie régulièrement dans les mélanges de cire-paraffine et de cire-stéatine. Dans les deux cas le pourcentage de cire est déterminé d'après la formule.

$$x = \frac{100 (R - r')}{r - r'} \quad (1)$$

Où R le nombre réfraktométrique du mélange r, r' les nombres réfraktométriques de la cire, paraffine ou stéatine, la différence r - r' est pour le mélange cire-paraffine égal à 15; et pour cire-stéatine égal à 13.

Dans les mélanges de cire-colophane cette constante est déterminée d'après la formule

$$y = 0,006 x^2 + 0,9 x + 28 \quad (2)$$

Où y le nombre réfraktométrique du mélange et x la quantité du colophane contenue.

De cette formule, nous pouvons, ayant y par observation directe et résolvant l'équation (2) par rapport à x comme inconnue, trouver le pourcentage du colophane, dans son mélange avec la cire.

Il a été démontré que l'analyse des cires est simplifiée par la détermination respective de la constante réfraktométrique ainsi que du nombre des acides. Nous avons distingué les trois cas suivants :

1) Nombre réfraktométrique inférieur à 28.

a) Le nombre des acides inférieur à 18; dans ce cas la cire est falsifiée par de la paraffine; le pourcentage est déterminé d'après la formule (1).

b) Le nombre des acides supérieur à 20; la cire est falsifiée par de la stéatine.

2) Nombre réfraktométrique dans les limites de celui de la cire.

a) Le nombre des acides inférieur à 18; la cire est falsifiée par de la graisse animale ou par un mélange de paraffine et de la cire de carnauba; dans ce cas la réaction Weinwurm sera positive.

b) Le nombre des acides supérieur à 20; la cire doit avoir été falsifiée par du colophane ou de la stéatine.

c) Le nombre des acides dans les limites de celui de la cire. Dans ce cas la cire peut être pure ou un mélange artificiel qui ne contient point de cire. Dans ce cas on est obligé de faire une analyse complète.

3) Nombre réfraktometrique supérieur à 28,5.

a) Le nombre des acides inférieur à 18; falsification par de la cire du japon ou de carnauba.

b) Le nombre des acides 18-20; la cire est falsifiée par de la cire du japon.

c) Le nombre des acides supérieur à 20; il y a du colophane comme fraude; le pourcentage du colophane se calcule d'après l'équation (2).

ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Die monopolähnliche Stellung des Nitroglycerines in der Sprengstofftechnik, von Dr. phil. Phokion Naoum.* Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. **A. X. Βουργάζου.**

Seit Jahrhunderten war das Schwarzpulver bekannt und hatte als einziges verfügbares Treib- und Sprengmittel kriegerischen und friedlichen Zwecken gedient. Seine Einführung in die Kriegstechnik im 14 Jahrhundert hatte tiefgreifende Veränderungen des Kriegswesens bewirkt, ebenso wie die wesentlich später erfolgte Ausnutzung seiner Kraft als Sprengmittel Bergbau und andere Kulturaufgaben mächtig gefördert hatte. Seine Herstellung aus von der Natur dargebotenen Rohstoffen (Kohle, Schwefel, Salpeter) oder in primitiver Weise zu gewinnenden Grundstoffen (Plantagensalpeter) hatte keine chemische Industrie, keine chemische Technik zur Voraussetzung.

Da trat mit der Entwicklung der organischen Chemie, die zur Entdeckung der Salpetersäureester führte (und zwar 1846 der Schiessbaumwolle und 1847 des Nitroglycerines) und mit der industriellen Verwertung der neuen Erkenntnisse in der 2 Hälfte des 19 Jahrhunderts auch für die Schiess- und Sprengstofftechnik ein gewaltiger Umschwung ein. Die neuen Errungenschaften der aufblühenden Chemie wiesen dieser Technik ganz neue Bahnen, schufen ihr ganz neue Voraussetzungen, die ihr die Möglichkeit überraschender Leistungen gaben.

An die Stelle der relativ langsam sich umsetzenden mechanischen Pulvergemische traten die chemischen Explosivstoffe mit ihrer weit

* Φ. ΝΑΟΥΜ.—Ἡ μονοπωλιακὴ θέσις τῆς νιτρογλυκερίνης ἐν τῇ τέχνῃ τῶν ἐκρηκτικῶν ὑλῶν.