

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ. — Φασικά διαγράμματα όξεικού όξέος και φυτικών έλαίων. III. Καπνέλαιον και Σησαμέλαιον, υπό 'Εμμ. Βογιατζάκη*.

'Ανεκοινώθη υπό τοῦ κ. 'Εμμ. 'Εμμανουήλ.

Τὰ διαλυτικά τὰ όποία μέ τὰ λιπαρά σχηματίζουν ζεύγη μέ μικράν άμοιβαίαν διαλυτότητα υπό τήν συνήθη θερμοκρασίαν και πίεσιν άπετέλεσαν άντικείμενον μελέτης πλείστων έρευνητών ώς εις προηγουμένης μας άνακοινώσεις άνεφέρραμεν¹.

Σκοπός τών έργασιών τούτων είναι ή πιθανότης βιομηχανικής εφαρμογής τών λαμβανομένων άποτελεσμάτων λόγω τών πλεονεκτημάτων τὰ όποία παρουσιάζουν κυρίως από έπόψεως οικονομίας έγκαταστάσεων, καθαρότητος τών προϊόντων κ.λ.π. Δυσκολία μόνον παρουσιάζεται εις τήν έκλογήν τοῦ καταλλήλου διαλυτικού, τὸ όποιον θά άποτελή τὸ έν σκέλος τοῦ ζεύγους.

Πρός τοῦτο έχουν προταθῆ πλείστα διαλυτικά έξ ὧν έχουν μελετηθῆ περισσότερο αι κατώτεραί άλειφατικοί αλκοόλαι, αι όποία εις τήν συνήθη θερμοκρασίαν παρουσιάζουν πράγματι μικράν άμοιβαίαν διαλυτότητα μέ τὰ αντίστοιχα έλαια. Δι' ύψώσεως όμως ταύτης έπέρχεται τελεία μεΐξις. Μία δέ τελευταία μελέτη μέ τήν αιθανόλην και προπανόλην—2 άποτελεΐ τήν βάσιν δια προτεινομένην μέθοδον έκχειλίσεως τών έλαίων από τήν sóγιαν και τόν βαμβακόσπορον².

Γενικώς ή μέθοδος συνίσταται, όπως και έξ άλλων έργασιών προκύπτει, εις τήν ύψωσιν τῆς θερμοκρασίας μέχρι τοῦ κρισίμου σημείου μεΐξεως διαλυτικών και έλαίου, εις τήν άπομάκρυνσιν κατόπιν εις τήν θερμοκρασίαν αὐτήν τοῦ μείγματος και ειτα ψύξιν. Τότε λαμβάνεται εις μέν τήν μίαν, τήν έλαιουχον φάσιν, καθαρόν σχετικώς έλαιον, τὸ όποιον μέ μικράς άπωλείας έξευγενίζεται, εις δέ τήν άλλην φάσιν τοῦ διαλυτικού λαμβάνονται τὰ όξέα, διάφοροι άκαθαρσίαι και σημαντική ποσότης έλαίου³. Τὸ τελευταίον άποχωρίζεται τών άλλων συστατικών δι' εφαρμογής τών αρχών τῆς εκχυλίσεως υγροῦ δι' υγροῦ.

Τὰ διαλυτικά τὰ όποία δέν αναμιγνύονται μέ τὰ λιπαρά εις τήν συνήθη θερμοκρασίαν και πίεσιν και τὰ όποία είναι δυνατὸν νά χρησιμοποιηθοῦν και εις

* EMM. VOJATZAKIS, Diagrammes des phases d'acide acétique et d'huiles d'olive. III. Huile de tabac et huile d'olive.

1. 'Εμμ. Βογιατζάκη, α) Φασικά διαγράμματα όξεικού όξέος και φυτικών έλαίων. Πρακτικά 'Ακαδ. Αθηνών, Τόμ. 26, σ. 111-117, 1951.—β) Φασικά διαγράμματα όξεικού όξέος και φυτικών έλαίων. II. Βαμβακέλαιον και ήλιέλαιον. Πρακτικά 'Ακαδ. Αθηνών, Τόμ. 28, 195-205, 1953.

2. Fr. C. Magne and Ev. L. Skan, J.A.O.C.S., 30, 288-291, 1953.

3. W. D. Harris, J.A.O.C.S., 26, 719-723 (1949).

ἐκχύλισιν ὑγροῦ δι' ὑγροῦ εἶναι ὅλα πολικαὶ ἐνώσεις. Διαφέρουν δὲ αὐταὶ σημαντικῶς εἰς τὴν δρασίν των, ἐξαρωμένην ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν πολικῶν ὁμάδων ἐν σχέσει μὲ τὸ μέγεθος τοῦ μορίου καὶ τὴν θέσιν των ἐν τῷ μορίῳ. Συμφώνως πρὸς καθορισθέντα ὑπὸ τοῦ Freeman⁴ κανόνα, ἵνα ἐν διαλυτικὸν εἶναι δραστικὸν δέον νὰ περιέχῃ τοῦλάχιστον μίαν πολικὴν ὁμάδα ἀνὰ 4-6 άτομα ἀνθρακος καὶ εἰς τὴν περιπτώσιν τῶν ἀσθενεστέρων πολικῶν ὁμάδων ἡ ἀναλογία αὕτη δέον ν' αὐξηθῇ.

Στοιχεῖα ὅμως ἀπαραίτητα διὰ τὴν βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν ἐνὸς διαλυτικοῦ εἶναι, ὅπως προκύπτει ἐκ τῶν προηγουμένως ἀναφερθέντων, πλὴν τῶν ἄλλων καὶ τὰ δεδομένα διαλυτότητος μὲ τὰ ἀντίστοιχα ἔλαια.

Τοῦτο σκοπεῖ καὶ ἡ παροῦσα ἐργασία ἐνθα συνεχίζεται ἡ ἔρευνα τῶν ζευγῶν ὀξεικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον περιέχει τὴν πολικὴν ὁμάδα COOH καὶ διὰ τὴν ὁποῖαν ὁ πίναξ Freeman ἀπαιτεῖ δύο άτομα ἀνθρακος, μὲ τὸ καπνέλαιον καὶ τὸ σησαμέλαιον, καὶ περιλαμβάνει :

1) Τὰ δεδομένα διαλυτότητος τῶν ὡς ἄνω ἐλαίων μὲ ὀξεικὸν ὀξὺ διαφόρου περιεκτικότητος.

2) Τὴν μελέτην τῆς ἐπιδράσεως τῆς ὀξύτητος τῶν ἐλαίων.

3) Τὴν μελέτην νέου δείγματος ἐλαιελαίου μὲ ὀξεικὸν ὀξὺ τῆς αὐτῆς προελεύσεως καὶ μερίδος μὲ τὸ χρησιμοποιοῦν ἐἰς τὴν παροῦσαν καὶ προηγουμένην ἐργασίαν μας⁵.

Μέθοδος ἐργασίας.

Ἡ μέθοδος ἐργασίας⁶ εἶναι ἡ αὐτὴ μὲ τὴν ἀκολουθηθεῖσαν εἰς τὰς προηγουμένας μας ἐργασίας (ἴδε ἄνωτ., σημ. 1) καὶ ὡς διατυποῦται ὑπὸ τῶν *W. Harris* καὶ τῶν συνεργατῶν του. Στηρίζεται δὲ αὕτη ἐπὶ τῆς ἐμφανίσεως θολώματος κατὰ τὴν ψύξιν ἢ τὴν ἐξαφάνισιν τούτου κατὰ τὴν θέρμανσιν εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον μείξεως τοῦ ζεύγους.

4. *A. Bailey*, Industrial oil and fat products, p. 877 interscience, 1951.

5. Τοῦτο κατέστη ἀναγκαῖον, ἀφ' ἐνὸς μὲν λόγῳ τῆς διαφορᾶς τὴν ὁποῖαν εὔρομεν εἰς τὰ δεδομένα διαλυτότητος διὰ τὸ αὐτὸ ἔλαιον εἰς ὀξεικὸν ὀξὺ τῆς αὐτῆς, ὡς ἀνεργάφετο, περιεκτικότητος, διαφόρου ὅμως προελεύσεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ λόγῳ τῆς ἐπιθυμητῆς συγκριτικῆς ἐρεύνης.

6. Ἐσχάτως οἱ *J. H. Purnell* and *S. T. Bowden* *J. Chem. Soc.*, 1954, 539 ἐργαζόμενοι ἐπὶ φαινομένων μείξεως καθαρῶν ἐνώσεων ἐχρησιμοποίησαν συσκευὴν βασιζομένην ἐπὶ τῆς αὐτῆς ἀρχῆς, τῆς ἐξαφάνισεως ἢ τῆς ἐμφανίσεως θολώματος, ἡ ὁποία παρουσιάζει διαφέρον καὶ διὰ πτητικὰ ὑγρά.

Π Ι Ν Α Ξ Ι

ἐμφαίνων τὰς σταθερὰς τῶν μελετηθέντων ἐλαίων.

Ἐλαιον :	Εἶδ. βάρος	Ἀριθμὸς	Ἀριθμὸς	Ὁξύτης	Δείκτης
	25°	ἰωδίου	σαπωνοποιήσεως		διαθλάσεως 25°
Καπνέλαιον	0.924	139.6	190.0	0.32	1.4738
Σησαμέλαιον	0.923	108.1	187.5	0.27	1.4725
Ἐλαιέλαιον	0.916	84.1	190.5	0.18	1.4739

Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι

ἐμφαίνων τὰς μεταβολὰς τοῦ μεγίστου σημείου μείξεως.

Μέγιστα σημεία μείξεως.

Μετάθεσις μεγίστου σημείου μείξεως

	Ὁξεικὸν ὀξύ %	Καπνέ-	Σησαμέ-	Ἐλαι-	Καπνέ-	Σησαμέ-	Ἐλαι-
		λαιον	λαιον	έλαιον	λαιον	λαιον	έλαιον
»	99.5	58.0	70.5	73.5			
»	99.	75.5	88.0	89.0	17.5	17.5	15.5
»	98.5	89.5	101.0	102.0	14.0	13.0	13.0
»	98.	101.5	113.0	113.5	12.0	12.0	11.5

Ἐρευνα τῶν ἀποτελεσμάτων.

Τὰ δεδομένα παρέχουν εἰς ἡμᾶς τὰ κρίσιμα σημεία μείξεως τοῦ καπνελαίου, σησαμελαίου καὶ ἐνὸς νέου δείγματος ἔλαιελαίου εἰς τέσσαρα, διαφόρου εἰς ὕδωρ περιεκτικότητος, διαλύματα ὀξεικοῦ ὀξέος διὰ καθαρὰ ἔλαια ὅπως καὶ παρουσία ἐλαϊκοῦ ὀξέος. Αἱ καμπύλαι εἶναι τῆς αὐτῆς μορφῆς ὅπως καὶ εἰς τὰ προηγουμένως ἐρευνηθέντα συστήματα. Ἡ ἐπίδρασις τοῦ ὕδατος καὶ τῆς ὀξύτητος παρουσιάζεται ποιοτικῶς μὲν κατὰ τὴν αὐτὴν ἔννοιαν, ποσοτικῶς δὲ ἐντὸς τῶν αὐτῶν περιπέδων ὀρίων μὲ ἐλαφρὰν ἀπόκλισιν τοῦ ἔλαιελαίου διὰ τὸ ὕδωρ, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς μελέτης τοῦ πίνακος IV. Ἡ μελέτη τῶν δεδομένων διαλυτότητος νέου δείγματος τοῦ ἔλαιελαίου μὲ ὀξεικὸν ὀξύ τῆς αὐτῆς μὲν περιεκτικότητος ὡς τοῦλάχιστον ἀνεγράφετο, διαφόρου ὅμως προελεύσεως ἀπὸ τὸ εἰς προηγουμένην ἐργασίαν μας χρησιμοποιηθὲν δικαιολογεῖ πλήρως ὡς πρὸς τὰς τιμὰς τὴν ἐπιφύλαξιν τὴν ἀναγραφομένην εἰς προηγουμένην ἐπίσης ἐργασίαν μας. Ταῦτα παρέχουν ὅμως εἰς ἡμᾶς ἀπλοῦν τρόπον ἐλέγχου τῆς εἰς ὕδωρ περιεκτικότητος τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος.

Ὡς πρὸς τὴν ἐξήγησιν τῶν ἀποτελεσμάτων δυνάμεθα νὰ δεχθῶμεν ὡς ἰσχύουσαν καὶ ἐν προκειμένῳ τὴν εἰς προηγουμένην ἐργασίαν μας διδομένην.

Π Ι Ν Α Κ Η Ι Ι Ι

ἐμφαίνων τὴν μεταβολὴν τοῦ σημείου μείξεως σησαμελαίου
καὶ ὄξεικοῦ ὀξέος.

Σ η σ α μ ε λ α ι ο ν

Καθαρὸν ὀξύτητος 0.27

Διὰ 99.5% ὀξεικὸν ὀξύ

Περιεκτικότης εἰς ὀξεικὸν ὀξύ ἐπὶ %	Διὰ ὀξεικὸν ὀξύ 98% ₀	Διὰ ὀξεικὸν ὀξύ 98,5% ₀	Διὰ ὀξεικὸν ὀξύ 99% ₀	Διὰ ὀξεικὸν ὀξύ 99,5% ₀	+ 1% ₀ ἐλαϊκὸν ὀξύ	+ 2% ₀ ἐλαϊκὸν ὀξύ
	Κρίσιμος φεριμοχρᾶ- σία	Κρίσιμος φεριμοχρᾶ- σία	Κρίσιμος φεριμοχρᾶ- σία	Κρίσιμος φεριμοχρᾶ- σία	Κρίσιμος φεριμοχρᾶ- σία	Κρίσιμος φεριμοχρᾶ- σία
31.6	62.0	48.5	47.0	22.0		
36.3	78.5	68.5	60.5	33.5		
40.6	90.5	79.5	67.5	39.5		
44.4	98.5	88.5	72.5	49.0	40.0	37.5
47.7	102.5	94.0	76.0	55.5	46.0	46.5
50.6	107.0	97.2	79.0	61.0	50.0	49.0
53.2	108.5	101.0	82.0	62.5	54.5	51.0
55.6	109.5	101.0	85.0	65.0	57.5	53.5
57.8	110.5	101.0	87.0	67.5	59.5	56.0
59.7	113.0	101.0	87.0	68.5	61.5	58.0
61.5	113.0	101.0	87.0	69.0	62.5	59.0
63.1	113.0	101.0	87.0	69.5	63.5	60.5
64.3	113.0	101.0	87.0	69.5	64.0	61.5
65.9	113.0	100.0	87.0	69.5	64.0	61.5
67.2	113.0	99.5	87.0	69.5	64.0	61.5
68.4	112.5	99.0	87.0	69.5	64.0	61.5
69.5	112.0	98.0	87.0	69.5	64.0	61.5
73.3	109.5	96.0	86.5	69.5	64.0	61.5
76.1	107.0	94.5	86.0	69.0	64.0	61.5
78.5	105.0	92.0	85.0	68.5	64.0	61.5
80.4	103.0	90.0		67.0	61.5	57.5
82.0	101.0	88.5		66.5	59.5	55.0
83.4	97.0	86.0		64.5	58.5	53.5
84.7	96.0	84.5	79.0	62.5	57.0	52.0
85.6	95.0	83.0	76.0	61.0	55.0	50.0
90	86.0	75.0	68.5	55.0	45.0	40.0

Π Ι Ν Α Ξ Ι V

ἐμφαίνων τὴν μεταβολὴν τοῦ σημείου μείξεως καπνελαίου
καὶ ὄξεικου ὀξέος

Κ α π ν ἑ λ α ι ο ν

Καθαρὸν ὀξύτητος 0.32

Διὰ 99.5% ὄξεικόν ὀξύ

Περιεκτικότης εἰς ὄξεικόν ὀξύ ἐπι %	Διὰ ὄξεικόν ὀξύ 98%	Διὰ ὄξεικόν ὀξύ 98,5%	Διὰ ὄξεικόν ὀξύ 99%	Διὰ ὄξεικόν ὀξύ 99,5%	+ 1 ^ο / _ο ἐλαϊκόν ὀξύ	+ 2 ^ο / _ο ἐλαϊκόν ὀξύ
	Κρίσιμος φερμοκρα- σία	Κρίσιμος φερμοκρα- σία	Κρίσιμος φερμοκρα- σία	Κρίσιμος φερμοκρα- σία	Κρίσιμος φερμοκρα- σία	Κρίσιμος φερμοκρα- σία
31.6	52.0	25.0	23.0			
36.3	71.5	41.5	41.0	31.0		
40.6	79.0	66.5	48.0	41.0	25.5	21.0
44.4	86.0	67.5	56.5	47.0	33.0	29.0
47.7	94.5	74.5	62.0	51.0	38.0	34.0
50.6	96.5	80.0	66.5	53.0	42.5	38.5
53.5	99.5	85.0	70.0	55.0	46.0	41.0
55.6	100.0	88.0	71.5	58.0	47.5	44.0
57.8	101.5	88.5	73.0	58.0	48.5	47.0
59.7	101.5	89.5	73.5	58.0	48.5	47.0
61.5	101.5	89.5	74.0	58.0	48.5	47.0
63.1	101.5	89.5	75.5	58.0	48.5	47.0
64.3	101.5	89.5	75.5	58.0	48.5	47.0
65.9	101.5	89.5	75.5	57.0	48.5	47.0
67.2	101.5	89.5	75.5	57.0	48.0	46.0
68.4	101.5	89.5	75.5	56.5	47.5	45.0
69.5	101.0	89.0	75.5	56.3	47.0	44.5
73.3	100.0	88.5	75.5	56.0	45.0	42.5
76.1	99.0	88.0	75.0	55.0	43.5	40.0
78.5	98.0	87.5	74.0	54.0	42.0	38.0
80.4	96.5	86.0	73.5	53.0	40.0	36.5
82.0	94.5	85.0	71.5	51.0	38.0	35.0
84.7	92.0	82.5	69.5	47.5	33.5	31.0
85.6	90.0	81.0	68.0	46.0	32.0	30.0
90.0	82.5	76.5	62.0	41.0	27.0	23.0

Π Ι Ν Α Κ Ε Σ

εμφαίνων την μεταβολήν του σημείου μείξεως έλαιολαίου
καί όξεικού όξεος

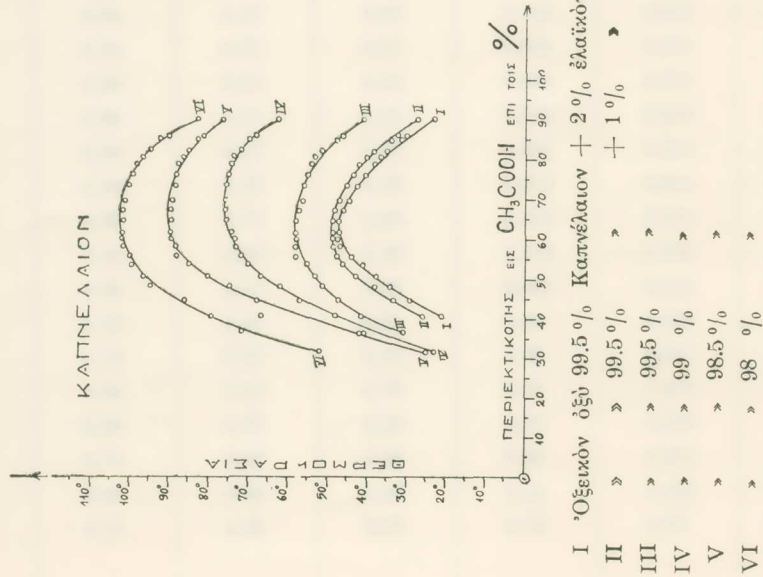
Έ λ α ι έ λ α ι ο ν

Καθαρόν όξύτητος 0.18

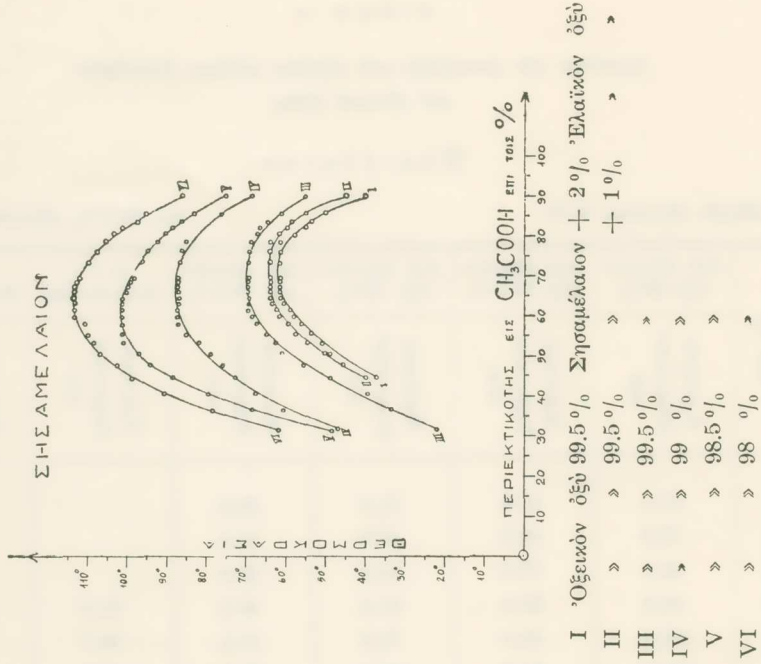
Δια 99.5% όξεικόν όξύ

Περιεκτικότης εις όξεικόν όξύ επί %	Δια όξεικόν όξύ 98%	Δια όξεικόν όξύ 98,5%	Δια όξεικόν όξύ 99%	Δια όξεικόν όξύ 99,5%	+ 1% έλαικόν όξύ	+ 2% έλαικόν όξύ
	Κρίσιμος φεριμοκρα- σία	Κρίσιμος φεριμοκρα- σία	Κρίσιμος φεριμοκρα- σία	Κρίσιμος φεριμοκρα- σία	Κρίσιμος φεριμοκρα- σία	Κρίσιμος φεριμοκρα- σία
31.6	61.0	47.0	31.5	25.0		
36.3	75.0	62.0	43.0	31.0		
40.6	86.0	73.0	59.0	39.0		
44.4	94.0	83.0	67.0	49.0	31.0	26.0
47.7	100.0	88.0	75.0	55.5	39.5	35.0
50.6	104.0	91.0	80.0	61.0	45.5	41.5
53.2	107.0	96.0	82.5	64.0	51.0	46.0
55.6	109.0	98.0	85.5	67.0	53.0	50.0
57.8	110.0	100.0	87.0	69.0	56.5	53.5
59.7	111.5	101.0	87.5	70.5	58.5	56.0
61.5	112.0	101.5	88.0	71.5	60.5	58.5
63.1	112.5	102.0	89.0	73.0	62.0	59.0
64.3	113.5	102.0	89.0	73.0	63.5	60.5
65.9	113.5	102.0	89.0	73.5	63.5	61.5
67.2	113.5	102.0	89.0	73.5	63.5	61.5
68.4	113.5	102.0	89.0	73.5	63.5	61.5
69.5	113.5	101.5	89.0	73.5	63.5	61.5
73.3	112.0	101.5	89.0	73.5	63.5	61.5
76.1	111.5	100.5	89.0	73.5	63.5	61.5
78.5	111.0	99.0	88.0	73.4	63.5	61.5
80.4	110.0	98.5	88.8	73.2	61.5	60.0
82.0	108.5	97.0	87.0	73.0	60.0	58.0
83.4	107.0	96.5	86.0	72.5	59.0	57.0
84.7	106.0	95.0	85.0	71.5	57.0	55.0
85.6	105.0	94.0	84.0	68.0	56.0	53.5
90.0	99.0	87.0	80.5	66.5	51.5	49.0

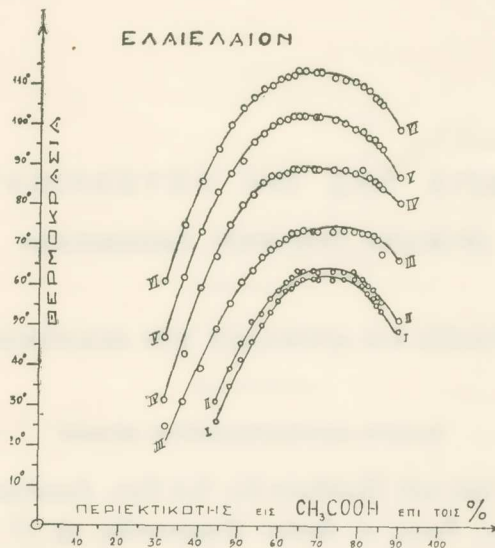
Διαγράμματα διαλυτότητας Όξεικού δέξος και Καπνέλαιου



Διαγράμματα διαλυτότητας Όξεικού δέξος και Σησαμελαίου



Διαγράμματα διαλυτότητας 'Οξεικού ὀξέος και 'Ελαιελαίου



I	'Οξεικόν ὄξύ 99.5 %	'Ελαιέλαιον + 2 %	'Ελαϊκόν ὄξύ
II	»	» 99.5 %	» + 1 %
III	»	» 99.5 %	»
IV	»	» 99 %	»
V	»	» 98 %	»
VI	»	» 98 %	»

Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α

'Εμελετήθη ἔνταῦθα τὸ σύστημα: α) Καπνελαίου καὶ ὀξεικοῦ ὀξέος εἰς διαφόρους περιεκτικότητας.

β) Σησαμελαίου καὶ ὀξεικοῦ ὀξέος εἰς διαφόρους περιεκτικότητας.

γ) 'Ελαιελαίου καὶ ὀξεικοῦ ὀξέος εἰς διαφόρους περιεκτικότητας.

'Ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὰ προηγούμενα ἡμέτερα^{1α,β} δεδομένα, ὅπως καὶ ἄλλων ἔρευνητῶν², δεικνύεται ἡ μεγάλη ἐπίδρασις τοῦ ὕδατος διὰ τὴν ὑψωσιν τοῦ κρυσίμου σημείου μείξεως εἰς τὰ ζεύγη, τὴν ποσοτικὴν μετάθεσιν τούτου ὅπως καὶ τὴν κατ' ἀντίστροφον ἔννοιαν μετάθεσιν δι' αὐξήσεως τῆς ὀξύτητος.

CONCLUSION

On étudie la miscibilité de l'acide acétique avec l'huile de tabac et l'huile d'olive. Les courbes de solubilité ont la même allure que les précédents. On remarque la même influence de l'eau et de l'acidité. Le point maximum de miscibilité se déplace d'une même quantité pour les différentes huiles.