

Γ. Δ. ΚΟΥΜΟΥΛΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΥ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Δ. ΚΟΥΜΟΥΛΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ

ΟΔ. ΣΟΛΩΝΟΣ 142

ΤΗΛ. 32.804

**ΕΠΙ ΜΙΑΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΩΣ ΑΣΥΜΜΕΤΡΟΥ ΔΙΑΣΠΑΣΕΩΣ
ΡΑΚΕΜΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ
ΑΣΥΜΜΕΤΡΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΙΣ**

Βιβλιοθήκη
Αναστασίου Σ. Κώνστα
(1897-1992)

Διατριβή επί διδακτορία υπο-
βληθείσα εις τήν Φυσικομαθη-
ματικήν Σχολήν τοῦ Ἐθνικοῦ
καί Καποδιστριακοῦ Πανεπι-
στημίου Ἀθηνῶν.

ΕΚΔΟΣΙΣ
“ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ.”

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
Κεφ. 1. Γένεσις του άσυμμέτρου μορίου	5
» 2. Φυσικοί άσύμμετροι παράγοντες	6
» 3. Μερική άσύμμετρος παρασκευή	6
» 4. Όλική άσύμμετρος άνάλυσις καί σύνθεσις.	7
'Άσύμμετρος προσρόφησις. 'Ημετέρα πειραματική έρευνα'	8
» 5. Μέθοδος	9
» 6. Μετρήσεις.	10
» 7. Πρωτόκολλον πειραμάτων	12
Α') Χλωρικών νάτριον	12
Β') Χαλαζίας	13
Γ') Τετραγωνικών θεικόν νικέλιον	15
» 8. Συμπεράσματα	16
Γενική βιβλιογραφία	18

ΕΠΙ ΜΙΑΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΩΣ ΑΣΥΜΜΕΤΡΟΥ ΔΙΑΣΠΑΣΕΩΣ ΡΑΚΕΜΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

ΑΣΥΜΜΕΤΡΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΙΣ

«Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui leur ont donné naissance».

P. Curie ¹⁾

1. Γένεσις του άσυμμέτρου μορίου ²⁾

Το πρόβλημα της γένεσεως του πρώτου άσυμμέτρου μορίου, άφ' ότου έτέθη υπό του Pasteur παρέμεινε άλυτον. Ο Pasteur (1860) έθεώρησε την μοριακήν άσυμμετρίαν ώς τό κυριώτερον γνώρισμα της ζώσης ύλης, άργότερον ³⁾ δέ καθώρισεν ότι ή διαφορά μεταξύ της άνοργάνου ύλης και του ένοργάνου κόσμου, έγκειται εις τό άδύνατον της παρασκευής εις τά χημικά έργαστήρια όπτικώς ένεργών μορίων, χωρίς νά έπηρεασθούν αι άντιδράσεις αύται υπό άσυμμέτρων παραγόντων.

¹⁾ J. Physique 3, 393, 1894.

²⁾ Πρώτος ό Biot (1815) ώνόμασεν «όπτικώς ένεργούς» τούς κρυστάλλους και τάς έν διαλύσει χημικάς ένώσεις αιτινες στρέφουν τό επίπεδον του εύθυγράμμου πεπολωμένου φωτός. Τό 1848 ό Pasteur απέδειξεν, ότι ή όπτική ένεργεια των κρυστάλλων όφείλεται εις την δομήν των' ότι οι κρύσταλλοι οδοι στεροούνται κέντρου και επιπέδου συμμετρίας και είναι έναντιόμορφοι. Η τάξις αύτη της συμμετρίας όνομάζεται άσυμμετρία ή έναντιομορφία (dissymétrie). Ο Pasteur ώνόμασεν άσύμμετρα και τά μόρια (dissymétrie moléculaire) των οργανικών ένώσεων των όποιων τά διαλύματα έχουν όπτικήν ένεργειαν. Η άντιστοιχία αύτη έθεωρήθη πραγματική μετά την υπό των Le Bel και Van't Hoff (1874) θέσιν περι άσυμμέτρου άτόμου άνθρακος με τέσσαρας διαφόρους όποκαταστάτας, γνομένης δυνατής της παραστάσεως των έναντιομόρφων μορίων. Σήμερον όπτικώς ένεργά μόρια θεωροϋνται όλα τά δυνατόνα νά έχουν σύνταξιν έναντιόμορφον, ανεξαρτήτως της ύπάρξεως άσυμμέτρου άτόμου άνθρακος. Η δέ όπτική ένεργεια κατά τούς Born και Kühn (βλ. περίλ. σχετικών έργασιών: Γ. Κούμουλος, Χημ. Χρον. Δ', 48 (1939) όφείλεται εις την ύπαρξιν ηλεκτρονιακών δονητών, οι όποιοι πολοϋνται διεγειρόμενοι υπό του ηλεκτρικού άνύσματος του φωτός. Ημείς θα διατηρήσωμεν τούς όρους άσυμμετρία διά την άνευ κέντρου και επιπέδου συμμετρίας συμμετρίαν, άσύμμετρον μόριον ή μοριακή άσυμμετρία διά τό όπτικώς ένεργόν μόριον και άσύμμετρος σύνθεσις ή άνάλυσις διά τάς μεθόδους παρασκευής άσυμμέτρων μορίων.

³⁾ L. Pasteur. C. R. 78, 155, 1874.

Η σημερινή εξέλιξις της συνθετικής όργανικής Χημείας έτροποποίησε και περιώρισεν άκόμη περισσότερο την σημασίαν, ή όποία κατ' άρχάς άπεδόθη εις τό άσύμμετρον μόριον, χαρακτηρισθέν ώς γνώρισμα της ζώσης ύλης. Αν όμως ή άσυμμετρία έπαυσε νά θεωρηται τό χαρακτηριστικώτερον γνώρισμα της ζώσης ύλης, έξακολουθει έν τούτοις νά θεωρηται μία από τάς άπαραιτήτους ιδιότητας, ως έπρεπε νά άποκτήση ή ύλη διά νά χαρακτηρησθή ζώσα. Αι πρωτεΐναι από χημικής άπόψεως είναι τό χαρακτηριστικώτερον γνώρισμα της ζώσης ύλης. Τόσον αι πρωτεΐναι όσον και αι άλλαι όργανικαι ένώσεις, από τάς όποιας άποτελεΐται τό ζών κύτταρον παρουσιάζουν στροφικότητα και μάλιστα έντελώς ώρισμένου σημείου. Ιδιότης του ζώντος κυττάρου είναι έπίσης νά παράγη από άνενεργούς μορφάς, όπτικώς ένεργούς. Η τελευταία ιδιότης όφείλεται εις καταλυτικήν όπτικήν ένεργοποίησιν διά της ύπαρχούσης εις τό κύτταρον άσυμμετρίας.

Και σήμερα συνθετικώς εις τό έργαστήριον είναι δυνατόν με έν άσύμμετρον μόριον διά καταλυτικής συνθέσεως και άνάλυσεως νά παρασκευασθή σειρά άσυμμέτρων μορίων. Η άσύμμετρος αύτη σύνθεσις όνομάζεται μερική, ένφ άσύμμετρος σύνθεσις άπουσία άσυμμέτρων μορίων αλλά τη έπιδράσει φυσικών παραγόντων καλεΐται **όλική ή άπόλυτος**.

Άρκει λοιπόν ή εμφάνισις ενός άσυμμέτρου μορίου, ή ακριβέστερον, άρκει ή ύπεροχή του ενός αντίποδος διά νά έπακολουθήση ή δημιουργία άσυμμέτρου κόσμου. Από ένεργητικής άπόψεως και αι δύο μορφαί άσυμμετρίας είναι έξ ίσου πιθαναί. Έπομένως χρειάζεται μία άσύμμετρος δύναμις, άξονικής δηλαδή συμμετρίας, ή όποία νά έπηρεάζη εύνοϊκώς την μίαν των δύο μορφών, διά νά έχωμεν ύπεροχήν της άσυμμέτρου αύτης μορφής.

‘Ο Jarr και άλλοι ¹⁾ ἀμφέβαλλον ἂν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν φυσικῶν ἀσυμμέτρων δυνάμεων ἐπιτυγχάνεται ὀλικὴ ἀσύμμετρος σύνθεσις. Κατ’ αὐτοὺς ἡ ζῶσα ὕλη προέκυψεν ἀπὸ μερικὴν ἀσύμμετρον σύνθεσιν. Ἡ ἐμφάνισις δὲ τῶν πρώτων ἀσυμμέτρων μορίων ἐπὶ τῆς γῆς ἦτο ἐντελῶς τυχαία. Ἀπὸ τὴν ἐργαστηριακὴν πείραν ἐπὶ τῆς μερικῆς ἀσυμμέτρου συνθέσεως γνωρίζομεν ὅτι μικρὰ ὑπεροχὴ τοῦ ἑνὸς ἀντίποδος ἀρκεῖ, ἵνα διὰ καταλύσεως ἐνεργοποιηθῶμεν ὀπτικῶς τὰς ἀντιδράσεις. Ὅταν αἱ λοιπαὶ φυσικαὶ καὶ χημικαὶ συνθηκαὶ διὰ τὴν ἐμφάνισιν τῆς ζώσης ὕλης ὑπῆρξαν ἐπὶ τῆς γῆς, τότε ἡ τυχαία ἐμφάνισις ὑπεροχῆς τοῦ ἑνὸς ἀντίποδος ἐδημιούργησε τὸ πρῶτον ἀσύμμετρον μόριον. Δὲν φαίνεται πιθανὴ ἡ ἄποψις αὕτη διότι δὲν ἐξηγεῖ τὴν μονόπλευρον ἀσυμμετρίαν τὴν παρατηρουμένην εἰς τὴν ζῶσαν ὕλην.

2. Φυσικοὶ ἀσύμμετροι παράγοντες.

Ὅθεν ἀναγκαίως ἡ γένεσις τοῦ πρώτου ἀσυμμέτρου μορίου προεκλήθη ἀπὸ φυσικοὺς παράγοντας μὲ χαρακτηριστὰ ἀξονικῆς συμμετρίας. Τοιοῦτοι φυσικοὶ παράγοντες, οἱ ὅποιοι θὰ ἦσαν ἱκανοὶ νὰ προκαλέσουν τὴν γένεσιν ἀσυμμέτρου μορίου εἶναι ἐπὶ παραδείγματι: 1) Ἡ ὑπέρθεις μαγνητικοῦ πεδίου εἰς ὁμογενὲς ἠλεκτρικὸν πεδίου, ὥστε αἱ δυναμικαὶ γραμμαὶ τῶν πεδίων νὰ εἶναι παράλληλοι πρὸς ἀλλήλας ²⁾. 2) Τὸ εὐθυγράμμως πεπολωμένον φῶς, τὸ ὅποιον μετατρέπεται εἰς κυκλικῶς ἢ ἑλλειπτικῶς πεπολωμένον ἐντὸς ἰσχυροῦ μαγνητικοῦ πεδίου. 3) Τὸ κυκλικῶς ἢ ἑλλειπτικῶς πεπολωμένον φῶς. 4) Οἱ ἑλικοειδεῖς στροβίλοι καὶ 5) Ἡ ἐναντιόμορφος δομὴ τῶν κρυστάλλων συνιστάμενη εἰς τὴν ἑλικοειδῆ διάταξιν τῶν ἀτόμων ἐντὸς τοῦ πλέγματός των.

Ἐκ τῶν ἀναγραφομένων ὡς φυσικῶν ἀσυμμέτρων παραγόντων μόνον διὰ τὸ κυκλικῶς πεπολωμένον φῶς καὶ τοὺς ἐναντιομόρφους κρυστάλλους ἀπεδείχθη πειραματικῶς ὅτι προκαλοῦν ὀλικὴν ἀσύμμετρον παρασκευήν.

Ὁ Pasteur ἐθεώρησε ὡς πιθανὴν αἰτίαν τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ πρώτου ἀσυμμέτρου μορίου τὸ μαγνητικὸν πεδίου καὶ ὁ Van't Hoff (1894) τὸ εἰς τὴν φύσιν ὑπάρχον εὐθυγράμμως πεπολωμένον φῶς. Ὁ Byk ³⁾ διὰ νὰ ἐξηγήσῃ τὴν σταθερὰν γένεσιν ἑνὸς μόνου εἴδους ἀσυμμέτρου μορίου ἐδέχθη ὡς φυσικὴν αἰτίαν τὴν ἠλιακὴν φωτοχημικὴν ἐνέργειαν. Ὁ Jamín ⁴⁾ εἶχεν ἀποδείξει ὅτι τὸ ἐξ ἀνακλάσεως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς θαλάσσης φῶς εἶναι πάντοτε ἑλλειπτικῶς πεπολωμένον συνεπεῖρα τοῦ γῆινου μαγνητικοῦ πε-

δίου ⁵⁾. Ἡ φορὰ τῆς πολώσεως καθορίζεται ἀπὸ ἀστρονομικὰ αἰτία, ἅτινα ἀφοροῦν τὴν ὄλην ἐπιφανείαν τῆς γῆς. Ἡ ἀσύμμετρία τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ὡς πρὸς τὸ ἐπίπεδον ἀνακλάσεως εἶναι αἰτία τῆς ὑπάρξεως εἰς ἀνίσους ποσότητας δεξιοστρόφου καὶ ἀριστεροστρόφου ἑλλειπτικῶς πεπολωμένου φωτός. Εἶναι πολὺ πιθανὸν ὅτι ἡ ὑπεροχὴ τοῦ ἑνὸς τῶν δύο ὀπτικῶν ἰσομερῶν προήλθε κατὰ τὴν φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν τῆ ἐπιδράσει ἑλλειπτικῶς πεπολωμένου φωτός.

Ὁ Ρώσος γεωχημικὸς Vernadski ⁶⁾ θεωρεῖ ὡς φυσικὸν ἀσύμμετρον παράγοντα τὸ φαινόμενον, καθ’ ὃ ἀμέσως μετὰ τὴν ἀπόσπασιν τῆς Σελήνης, ἡ γῆϊνος ὕλη ἀπέκτησε κίνησιν ἑλικοειδοῦς στροβίλου, πιθανῶς δεξιοστρόφου. Κατὰ τὴν ἀποψιν αὐτὴν ἡ μοριακὴ ἀσυμμετρία ἐδημιουργήθη κατὰ τὴν μοναδικὴν αὐτὴν στιγμὴν, ἡ ὁποία οὐδέποτε ἐπανελήθη. Ἡ μηχανικὴ αὕτη ἀντίληψις τῆς γενέσεως ἀσυμμετρίας νομιζομεν ὅτι δὲν ἔμπορεῖ νὰ ἰσχύσῃ διὰ φαινόμενα ἐνδομοριακά, ὅπως ἡ μοριακὴ ἀσυμμετρία.

Πειράματα ἀποσκοποῦντα τὴν ἀπόδειξιν τῆς ὑποθέσεως, ὅτι στροβίλοι ἀεροδυναμικοὶ καὶ ὕδροδυναμικοὶ, οἱ ὅποιοι κατὰ διαφόρους τρόπους παρήχθησαν ἐπὶ τῆς γῆς, εἶναι ἡ αἰτία τοῦ διασκορπισμοῦ τῶν d- καὶ l- ἐναντιομόρφων κρυσταλλικῶν σχημάτων, ἐκτελοῦνται εἰς τὸ ἐργαστήριον Φυσικοχημείας ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Γ. Καραγκούνη ⁷⁾. Ἡ ὑπόθεσις αὕτη δὲν ἐμπεριέχει τὸ τυχαῖον, ὅπερ παρεδέχθη ὁ Jarr, διότι προϋποθέτει τὴν ὑπαρξιν τῆς ἀσυμμέτρου δράσεως τοῦ ἀεροδυναμικοῦ καὶ ὕδροδυναμικοῦ στροβίλου ἐπὶ τῶν ἐναντιομόρφων κρυστάλλων.

Ὁ χαλαζίας μὲ τὴν ἀξονικὴν του συμμετρίαν καὶ τὴν ἐναντιομορφίαν τοῦ πλέγματός του πρέπει νὰ θεωρηθῆ ὡς φυσικὸς ἀσύμμετρος παράγων. Εἶναι ἀπὸ τὰ πρῶτα στερεὰ σώματα, ἅτινα ἐσχηματίσθησαν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς γῆς. Ἡ δὲ ἀσυμμετρία του δὲν ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπαρξιν μοριακῆς ἀσυμμετρίας.

3. Μερικὴ ἀσύμμετρος παρασκευή.

Κατὰ τὰ τελευταῖα 50 ἔτη σύντονος πειραματικὴ ἔρευνα ἀπέδειξεν, ὅτι εἶναι δυνατὴ ἢ εἰς τὸ ἐργαστήριον παρασκευή, εἴτε διὰ συνθέσεως, εἴτε δι’ ἀναλύσεως, ἀσυμμέτρων ἐνώσεων τῆ ἐπιδράσει ἀσυμμέτρων μορίων. Αἱ ἐργασίαι τῶν Marckwald καὶ Mc Kenzie περὶ διαφόρου ταχύτητος ἐστεροποιήσεως τῶν δύο ἀντιπόδων μὲ ὀπτικῶς ἐνεργῶν ἀντιδραστήριον, ἡ μελέτη τῆς καταλυτικῆς ὀπτικῆς ἐνεργοποιήσεως τῶν ἀντιδράσεων ὑπὸ ἐνζύμων καὶ ἀσυμμέτρων ὀργανικῶν μορίων ὑπὸ τῶν Fischer, Willstätter, Kuhn, Baumann, Rosenthaler, Fajans, Bredig καὶ τῆς

¹⁾ Συζήτησις γενομένη εἰς τὸ περιοδικὸν «Nature» 58 καὶ 59, 1898-99.

²⁾ Γενικῶς περὶ φυσικῶν ἀσυμμέτρων παραγόντων: Mathieu. La synthèse assymétrique p. 9, Paris 1935.

³⁾ Z. f. phys. Ch. A 49, 641, 1905.

⁴⁾ C. R. 31, 696, 1850.

⁵⁾ H. Becquerel. C. R. 108. 997, 1899.

⁶⁾ Bull. Acad. Sc. 5, 633, 1931 (Rus.).

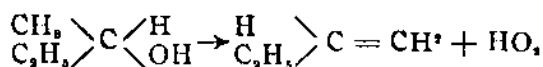
⁷⁾ Ἰδιωτικὴ ἀνακοίνωσις.

σχολής του μετά των υπό του Pasteur προταθεισών μεθόδων διασπάσεως των ρακεμικών ενώσεων εις τους όπτικούς αντίποδας, κατέστησαν την μερικήν ασύμμετρον παρασκευήν άπλην έργαστηριακήν τεχνικήν.

Οι Bredig και Fajans ¹⁾ κατώρθωσαν να αντικαταστήσουν τά ένζυμα εις την καταλυτικήν όπτικήν ένεργοποίησιν χημικών αντίδράσεων δι' ασύμμετρων μορίων γνωστής χημικής συντάξεως. Κατά τον Fajans ²⁾ ή ένεργοποίησις όφείλεται εις την διαφοράν ταχύτητος καταλυτικής διασπάσεως του παρασκευασθέντος ρακεμικού μίγματος. 'Η δι' ασύμμετρων μορίων κατάλυσις είναι όμογενής.

Ο Porter ³⁾ επέτυχε δια χημικοπροσοφήσεως επί ίνδων έρίου την μερικήν ασύμμετρον ανάλυσιν δι-χρωστικών. Οι Bredig και Gerstner ⁴⁾ επέτυχον έτερογενή κατάλυσιν δι' όπτικώς ασύμμετρων ίνδων κελλουλόζης, επί των όποιων είχε στερεωθή ή χημικώς ένεργός όμάς της διαιθυλαμίνης.

Ασύμμετρον έτερογενή κατάλυσιν επέτυχον και οι Schwab, Rudolf και Rost ⁵⁾, οι όποιοι διέσπασαν έκλεκτικώς την δευτεροταγή βουτυλικήν άλκοόλην επί του δια μετάλλου έπενδεδυμένου όπτικώς ένεργου χαλαζίου. 'Η ασύμμετρος κατάλυσις όφείλεται εις την εναντιόμορφον δομήν του κρυστάλλου. 'Η δέ έκλεκτική διάσπασις και άφυδάτωσις του ένός αντίποδος της δευτεροταγοδς βουτυλικής άλκοόλης εύνοείται υπό της διαφόρου ταχύτητος καταλυτικής διασπάσεως των δύο όπτικών αντίπόδων υπό του ασύμμετρου υποβάθρου. 'Η περίπτωσις αύτη άνήκει εις την όλικήν ασύμμετρον ανάλυσιν.



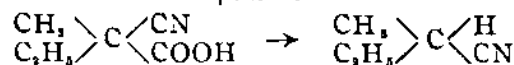
4. Όλική ασύμμετρος σύνθεσις και ανάλυσις.

'Η πειραματική έρευνα δια την έπίτευξιν όλικής ασύμμετρου συνθέσεως, δηλ. τη έπίδρασει φυσικών ασύμμετρων παραγόντων, δέν υπήρξε τόσο καρποφόρος. Ως φυσικοί ασύμμετροι παράγοντες έδοκιμάσθησαν οι αντίστοιχοι με τους εις την φύσιν υπάρχοντας, τοιοότοι δέ είναι:

α') **Έπίδρασις ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου.** Τα γενόμενα πειράματα δι' έπίδρασεως ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου απέβησαν άρνητικά. 'Η έκβασις υπήρξεν άρνητική διότι δέν υπελογίσθησαν έπαρκώς οι πειραματικοί όροι, είτε διότι αι έπιτελεσθεΐσαι χημικαι

αντιδράσεις δέν ήτο δυνατόν να επηρεασθοϋν υπό τριαύτης φύσεως ασύμμετρων δυνάμεων. 'Η έργαστηριακή αύτη πείρα ώφείλετο εις τους Guye και Drouguine, οι όποιοι ήθελον να βρωμιώσουν ασύμμετρως τó φουμαρικών μεθύλιον, και εις τον Jaeger, όστις ήθέλησεν ήλεκτρολυτικώς και υπό την έπίδρασιν μαγνητικού πεδίου να χωρίση τους όπτικούς αντίποδας των σιδηριαλάτων του ύποκατεστημένου μηλονικού όξέος, επίσης δέ και εις άλλους.

β') **Έπίδρασις εύθυγράμμως πεπολωμένου φωτός και μαγνητικού πεδίου.** 'Η έπίδρασις εύθυγράμμως πεπολωμένου φωτός εντός μαγνητικού πεδίου δέν υπήρξεν επίσης έπαρκής φυσικός ασύμμετρος παράγων. Οι Henle και Haahk ⁶⁾, δέν κατώρθωσαν να διασπάσουν έκλεκτικώς τó μεθυλ-αιθυλ-κυαν-όξικόν όξύ προς μεθυλ-αιθυλακετονιτριλιον.



γ') **Έπίδρασις κυκλικώς πεπολωμένου φωτός.** Αύτη έμελετήθη περισσότερο. 'Η δέ γενόμενη έρευνα έβασίσθη εις τó υπό του Cotton ⁷⁾ περιγραφέν φαινόμενον της άνίσου άπορροφήσεως δεξιοστρόφου και άριστεροστρόφου κυκλικώς πεπολωμένου φωτός υπό όπτικώς ένεργών ενώσεων. Αρχικώς έμελετήθησαν τά ισχυρώς άπορροφούντα έγχροα σύμπλοκα άλατα. Άνεμένετο δέ ότι ή εις άνισα ποσά άπορρόφησις του κυκλικώς πεπολωμένου φωτός του μήκους κύματος, των όπτικώς ένεργών ταινιών άπορροφήσεως, υπό των δύο αντίπόδων, θα εύαισθητοποιεί φωτοχημικώς τον ένα, ούτως ώστε ή διάσπασις να άποβή έκλεκτική. 'Εν τούτοις οι Bredig, Jaeger, Vranek, Mathieu δέν κατώρθωσαν να έπιτύχουν την διάσπασιν των ασύμμετρων συμπλόκων αλάτων του Werner. Παρατηρήθη όμως ότι δέν έγένετο φωτοχημική διάσπασις με μήκη κύματος άντιστοιχούντα εις τας πρώτας ταινίας άπορροφήσεως, διότι προφανώς τó μήκος κύματος, όπου γίνεται ή ισχυροτέρα άπορρόφησις εις τó όρατόν φάσμα, άντιστοιχεί εις την δόνησιν των ήλεκτρονίων του μορίου και όχι εις την διάσπασιν του. Ο Vranek διεπίστωσεν ότι άκτινοβολία με μήκη κύματος άντιστοιχούντα εις ταινίαν άπορροφήσεως προς τó [ώδες διέσπα φωτοχημικώς τó [Co ox₂] K₂. Ο δέ Mitchell παρατήρησεν, ότι ό κυκλικός διχροΐσμός είναι πολύ μικρός εις τó όρατόν φάσμα. Άλλη αίτία της άποτυχίας των πειραμάτων τούτων είναι ότι πειραματικώς δέν επέτυχον τελειώς κυκλικώς πεπολωμένου φως.

Πρώτοι οι Kuhn και Braun ⁸⁾ επέτυχον ασύμμετρον ανάλυσιν τη έπίδρασει κυκλικώς πεπο-

¹⁾ Ber. 41, 752, 1908.

²⁾ Z. phys. Ch. A. 73, 25, 1910.

³⁾ JACS 45, 1990, 1922.

⁴⁾ Biochem. Z. 250, 414, 1932.

⁵⁾ Naturw. 20, 362, 1932.—Kolloid Z. 68, 157, 1934.

⁶⁾ Ber. 41, 4261, 1908

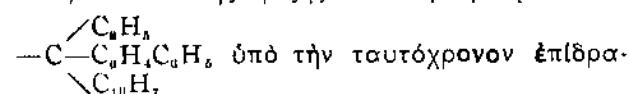
⁷⁾ C. R. 120, 989 και 1044, 1895.—J. Chim. phys. 7, 81, 1909.

⁸⁾ Naturw. 17, 227, 1929.

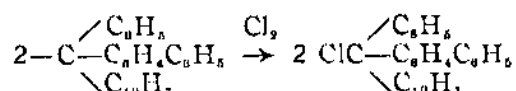
λωμένου φωτός. Ουτοι διέσπασαν έκλεκτικώς τόν α-βρωμοπροπιονικόν αίθυλεστέρα. Αί παρατηρηθείσαι στροφαί μετά τήν επίδρασιν δεξιοστρόφου κυκλικώς πεπολωμένου φωτός ήσαν τής τάξεως 0,05°. Τό φαινόμενον έγινε σαφέστερον κατά τήν υπό τών Κυηη και Κπορ¹⁾, διάσπασιν τοῦ διμεθυλαμιδίου τοῦ α-αζιδο-προπιονικου όξέος, τοῦ όποίου ή στροφική Ικανότης είναι μεγάλη. Αί παρατηρηθείσαι στροφαί ήσαν—1,04° και +0,78°. Ο Κυηη πριν προβή εις τήν πειραματικήν απόδειξιν είχε θεωρητικώς έπεξεργασθι και υπολογίσει ακριβώς τό μήκος κύματος, όπου ή μεγαλύτερα διαφορά εις τήν απορρόφησην τής μις τών δύο κυκλικών συνιστώσων τοῦ φωτός, τό όποιον θα έπέδρα επί τής διασπάσεως.

Αναλόγως εργάσθη και ό Mitchell²⁾ διά τήν διάσπασιν τής σεσκιτερπίνης C₁₅H₁₄N₂O₈ (humulene nitrosite) διά κυκλικώς πεπολωμένου φωτός. Μετά τήν ακτινοβολίαν τό βουτυρικόν αίθυλικόν διάλυμα ήτο στροφικόν.

Οι Καραγκούνης και Δρίκος³⁾ πρώτοι επέτυχον όλικήν ασύμμετρον σύνθεσιν κατά τήν άλογόνωσιν τής ρίζης τοῦ τριαρυλμεθυλίου



σιν κυκλικώς πεπολωμένου φωτός. Κατά τόν τρόπον αυτόν επέτυχον τήν έκλεκτικήν χλω-



ρίωσιν τής ρίζης. Τό άλογωνωμένον παράγω-

γον αναλόγως τής ακτινοβολίας του με d- ή l- κυκλικώς πεπολωμένον φώς έδεικνυε στροφήν τής τάξεως μεγέθους 0,07°.

δ') Επίδρασις εναντιομόρφων κρυστάλλων. Διά πυρήνων κρυσταλλώσεως εναντιομόρφων κρυσταλλικών ένώσεων χωρίς μοριακήν άσυμμετρίαν είναι δυνατόν να έπιτευχθι ό χωρισμός αντιπόδων από υπέρκορον ρακεμικόν διάλυμα. Ο Ostromisslensky⁴⁾ διά κρυστάλλων γλυκοκόλλης, οι όποιοι κρυσταλλοῦνται εις δύο εναντιόμορφα σχήματα, κατώρθωσε να χωρισθι από υπέρκορον διάλυμα άσπαραγίνης, όπτικώς ένεργόν d- και l- άσπαραγίνην. Τό αυτό επέτυχε και δι' άλλας ένώσεις.

Οι Tshuchida, Kobayashi και Nakamura⁵⁾ διατείνονται, ότι επέτυχον χωρισμόν όπτικώς ένεργών αντιπόδων δι' άσυμμέτρου προσροφήσεως επί στροφικού χαλαζίου. Έχομεν υπ' όψιν τά πειραματικά δεδομένα τά αναγραφόμενα εις τήν άγγλιστι γραφείσαν εργασία. Τό πρώτον ή έρευνα αύτη άνεκοινώθη Ιαπωνιστι, αλλά κατ' ιδιωτικήν ανακοίνωσιν τών συγγραφέων ή έφαρμοσθεΐσα τεχνική αναγράφεται λεπτομερώς και εις τήν άγγλιστι γραφείσαν εργασία. Κατ' αύτήν θερμόν υπέρκορον διάλυμα συμπλόκων άλάτων άνεταράσσετο με d- ή l- κοινοποιημένον χαλαζιαν και μετά τήν ψύξιν έπολωσιμετρεΐτο τό υπερκείμενον ψυχθέν διάλυμα, τό όποιον έδεικνυε στροφικότητα. Προφανώς πρόκειται περι άσυμμέτρου κρυσταλλώσεως αναλόγου με τήν έπιτευχθεισαν υπό τοῦ Ostromisslensky και όχι περι άσυμμέτρου προσροφήσεως.

Ασύμμετρος προσρόφησης.

Ημετέρα πειραματική έρευνα.

Σκοπός τής παρούσης πειραματικής έρεύνης είναι να εξετάσωμεν αν εναντιόμορφοι κρυστάλλοι όπτικώς άνενεργών ένώσεων προκαλοῦν δι' άσυμμέτρου προσροφήσεως διάσπασιν ρακεμικής ένώσεως εις τούς όπτικούς αντίποδας αύτης. Διά τής άσυμμέτρου προσροφήσεως τών στροφικών κρυστάλλων είναι δυνατά: 1) Η απόδειξις τής γενέσεως τοῦ πρώτου άσυμμέτρου μορίου επί τής γής ως άποτελέσματος άσυμμέτρου προσροφήσεως ρακεμικών διαλυμάτων⁶⁾ επί εναντιομόρφων όρυκτών και 2) Ο προσδιορισμός τής ύπάρξεως άσυμμετρίας εις ένώσεις, εις άς ή όπτική ένεργεία των δέν διεπιστώθη, διότι δέν έπε-

τεύχθη ό χωρισμός τών όπτικών αντιπόδων τοῦ ρακεμικου μίγματος π.χ. τών ένώσεων τοῦ τριθενουδς άζώτου, οι όποιοι θεωροῦνται ότι έχουν σύνταξιν άσύμμετρον και αίτινες δέν κατωρθώθη μέχρι σήμερα να διασποσθοῦν. Ημεΐς προσεπαθήσαμεν να τάς χωρίσωμεν εις τούς όπτικούς αντίποδας δι' άσυμμέτρου προσροφήσεως. Η έφαρμοσθεΐσα μέθοδος και τά πειραματικά άποτελέσματα αναγράφονται κατωτέρω.

Με τήν αύτήν μέθοδον όλίγον άργότερον και άνεξαρτήτως ήμών οι Henderson και Rule⁷⁾ διέσπασαν εις τούς όπτικούς αντίποδας τήν dl-π-φαινυλενο-δισ-ιμινο-καμφουράν, δι' άσυμμέτρου προσροφήσεως επί εναντιομόρφων κρυστάλλων όπτικώς ένεργου λακτόζης.

¹⁾ Z. phys. Ch. B. 7, 292, 1930.

²⁾ J. Chem. Soc. London σ. 1829, 1930.

³⁾ Z. phys. Ch. B 26, 428, 1934.

⁴⁾ Γ. Καραγκούνης και Γ. Κούμουλος. Πρακτικά 13, 414, 1938.—Nature 142, 162, 1938.—Atti del X^o Congresso Internazionale di Chimica, Roma 1938. Vol. II p. 278.

⁵⁾ Ber. 41, 3035, 1908.

⁶⁾ J. Chem. Soc. Japan 56, 1339, 1935 (Jap.)—Bull. Chem. Soc. Japan 68, 11, 1936.

⁷⁾ Nature 141, 917, 1938.

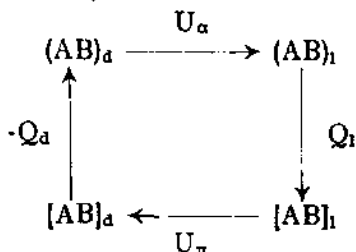
5. Μέθοδος.

Τὴν ἀσύμμετρον ἀνάλυσιν ἐπετύχομεν δι' ἀσύμμετρον προσροφήσεως. Πρὸς τοῦτο ἐχρησιμοποίησαμεν προσροφητικὴν στήλην, τὴν καλουμένην χρωματογραφικὴν στήλην (Tswett¹⁾). Ὁ Ρώσος βοτανικὸς Tswett πρὸ 4 περίπου δεκαετηρίδων διὰ προσροφητικῆς στήλης ἐξ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου ἐχώρισε τὰς χλωροφύλλας. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀπὸ τοῦ ἔτους 1931 χρησιμοποιεῖται λαν ἐπιτυχῶς εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια. Ἐπειδὴ διὰ τῆς στήλης ἐπιτυγχάνεται ἡ διαδοχικὴ προσρόφῃσις τῶν ἐντονώτερον προσροφουμένων οὐσιῶν κατορθοῦται δι' αὐτῆς ὁ χωρισμὸς ἐνώσεων ἰσομερῶν ἢ μὲ παραπλησίαν σύνταξιν.

Ἡ σκέψις, ὅπως χρησιμοποιηθῆ ἡ στήλη Tswett διὰ τὸν χωρισμὸν ὀπτικῶν ἀντιπόδων διευτυπώθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Γ. Καραγκούνη καὶ Γ. Κούμουλου, ὀλίγον ἀργότερον δὲ καὶ ἀνεξαρτήτως τούτων ὑπὸ τῶν Rule καὶ Henderson. Ἡ ἀκριβὴς θεωρία τοῦ μηχανισμοῦ τῆς διαδοχικῆς προσροφήσεως εἰς διάφορα ὕψη τῆς στήλης Tswett δὲν ἔχει διατυπωθῆ. Πάντως φαίνεται ὅτι ἡ διαδοχικὴ διαβροχὴ τῶν στιβάδων τῆς στήλης πολλαπλασιάζει τὸ φαινόμενον προσροφήσεως.

Διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ ἀσύμμετρον προσροφητοῦ ἀναμένομεν ἐκλεκτικὴν προσρόφῃσιν τοῦ ἐνὸς ἀντιπόδος.

Θερμοδυναμικὴ ἀναγωγή. Τὴν ἀσύμμετρον προσρόφῃσιν ἀπεδώσαμεν²⁾ εἰς τὴν διάφορον θερμότητα προσροφήσεως τῶν d- καὶ l- ἀντιπόδων $Q_d > Q_l$, ὅπου Q_d καὶ Q_l αἱ θερμότητες προσροφήσεως τῶν d- καὶ l- ἀντιπόδων. Ἀπὸ τὴν κάτωθι ἀναγραφομένην θερμοδυναμικὴν μετατροπὴν προκύπτει, ὅτι ἡ ἐκλεκτικὴ προσρόφῃσις τῶν d- καὶ l- ἀντιπόδων ἐξαρτᾶται, ἀπὸ τὴν διάφορον θερμότητα σχηματισμοῦ d- καὶ l- ἀσύμμετρον μορίου ἐκ προσροφημένων ἀτόμων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀσύμμετρον κρυστάλλου ὧτως ὁ σχηματισμὸς τοῦ d- ἀντιπόδος ἠνυπόθη ἐπὶ ἀσύμμετρον l- κρυστάλλου τοῦ d- ἀντιπόδος.



Αἱ κυκλικαὶ παρενθέσεις παριστῶσι τὰ ἐν διαλύσει ἀντίποδα μόρια, αἱ δὲ ἀγκύλαι τὰ ἐν

¹⁾ Γ. Βάρβογλης. Ἡ χρωματογραφικὴ ἀνάλυσις. Χημ. Χρον. Β' 120, 1937.—L. Zechmeister, L. v. Cholnoky. Die Chromatographische Adsorptionsmethode. Wien 1937.

²⁾ Πρακτικά 13, 417, 1938.

καταστάσει προσροφήσεως ἐπὶ τῆς ἀσύμμετρον ἐπιφανείας. Τέλος τὰ σύμβολα U_a καὶ U_π παριστῶσι τὰς ἐνεργητικὰς διαφορὰς τῶν ὀπτικῶν ἀντιπόδων εἰς τὴν ἐν διαλύσει καὶ ἐν προσροφήσει κατάστασιν.

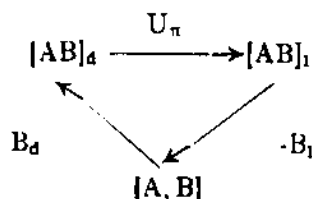
Ἐπὶ τῆ βάσει τοῦ α' θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος ἔχομεν:

$$U_a + U_\pi + Q_l - Q_d = 0,$$

ἀλλὰ $U_a = 0$, διότι οἱ δύο ἀντίποδες εἰς τὴν ἐλευθέραν κατάστασιν δὲν διαφέρουν ἐνεργητικῶς, ἄρα:

$$U_\pi = Q_d - Q_l$$

Ὡστε ἡ θερμότης μετατροπῆς τοῦ ἐνὸς ἀντιπόδος εἰς τὸν ἕτερον εἰς τὴν κατάστασιν προσροφήσεως ἰσοῦται μὲ τὴν διαφορὰν τῶν θερμοτήτων προσροφήσεως τῶν ἀντιπόδων. Μέσω μιᾶς δευτέρας θερμοδυναμικῆς μετατροπῆς ἀποδεικνύεται, ὅτι τότε τὸ U_π εἶναι διάφορον τοῦ μηδενός, ὅταν ἡ θερμότης σχηματισμοῦ τοῦ l- ἀντιπόδος εἰς τὴν κατάστασιν προσροφήσεως B_l ἀπὸ προσροφημένα ἄτομα εἶναι διάφορος τῆς θερμότητος σχηματισμοῦ τοῦ d- ἀντιπόδος:



ἐξ αὐτοῦ προκύπτει $U_\pi = B_l - B_d$.

Ὡστε $U_\pi \neq 0$ μόνον ὅταν $B_l \neq B_d$

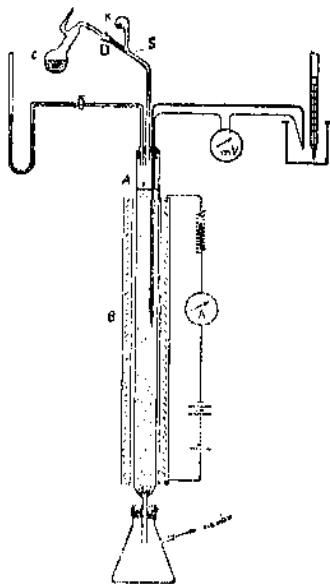
Συσκευή. Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα συσκευή, ὡς ἀπεικονίζεται ἐν σχ. 1 εἶναι ἀπλῆ. Ἰδιαιτέρα φροντίς ἐλήφθη ὥστε τὸ πρὸς διάσπασιν ρακεμικὸν διάλυμα νὰ διαβρέχῃ ὑπὸ κενὸν τὴν στήλην, χωρὶς νὰ διέρχεται διὰ στρώματος λίπους. Διὰ τῆς σφαιράς K θραύεται ἡ ἀκίς S καὶ δι' ἀναστροφῆς τῆς φιάλης C χύνεται τὸ διάλυμα εἰς τὴν στήλην. Ἡ στήλη θερμαίνεται διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ κλιβάνου B καὶ ἡ θερμοκρασία μετρεῖται διὰ θερμοηλεκτρικοῦ στοιχείου.

Προσροφητικὸν μέσον. Τὸ προσροφητικὸν ὕλικόν ὧφειλε τὴν ἀσύμμετριαν τοῦ εἰς τὴν κρυσταλλικὴν του δομὴν. Τοῦτο εἶναι ἀναγκαῖον διότι, δὲν νοθεύει τὰς παρατηρήσεις στροφικότητος τῶν διηθημάτων διὰ τυχόν διαλύσεως τῶν ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορίων τοῦ προσροφητικοῦ μέσου κατὰ τὴν κάθodon τοῦ ρακεμικοῦ διαλύματος διὰ τῆς στήλης. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν μετεχειρίσθημεν d- καὶ l- χαλαζίαν, d- καὶ l- NaClO, καὶ l- NiSO₄·6H₂O. Ὁ χαλαζίας παρουσιάζει καὶ τὸ πλεονέκτημα ὅτι ἀποτελεῖ ἕνα ἀπὸ τοὺς ἀσύμμετρον παράγοντας, οἵτινες προὔπηρχον ἐπὶ τῆς γῆς, πρὶν ἢ ἐμφανισθῆ ζωή. Ὁ τρόπος παρασκευῆς κρυστάλλ-

λων ώρισμένης στροφικότητας των άλατων NaClO_3 και $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αναφέρεται κατωτέρω.

Οι Rule και Henderson μετεχειρίσθησαν ώς προσροφητικόν μέσον έναντιομόρφους κρυστάλλους όπτικώς ένεργοθ λακτόζης και πρό της πολωσιμετρήσεως κατειργάζονται τό διήθημα διά νά άπομακρύνουν την διαλυθείσαν λακτόζην.

Η κωνιοποίησης του χαλαζίου κατά πρώτον έγίνετο εις σιδηροθν Ιγθιον, άκολούθως ουτος έκαθαρίζετο δι' ύδροχλωρικού οξέος και άφοθ έπλύνετο πολλακίς δι' ύδατος, έξηραίνετο και



Σχ. 1.

Διάταξις χρησιμοποιηθείσης συσκευής.

τέλος έλειοτριβείτο εις άχάτινον Ιγθιον. Τά άλατα NaClO_3 και $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, έλειοτριβοθνοτο άπ' εύθειας εις άχάτινον Ιγθιον. Τό χρησιμοποιηθέν κόσκινον ήτο Νο 180 (70 βροχιδες κατά cm, 0,08 mm έκάστη βροχις), ώστε ή μεγίστη διάμετρος των κόκκων ήτο 80 μ.

Τό ύψος της στήλης έχει σημασίαν διά την καλύτεραν εμφάνισιν του φαινομένου. Μετεχειρίσθημεν δέ στήλας 12, 40, 80 cm περίπου ύψους. Τά εύνοϊκώτερα άποτελέσματα έδωσαν αι ύψηλότεραι στήλαι.

Ένεργοποίησης. Πρίν διέλθη τό ρακεμικόν διάλυμα διά της στήλης, αύτη υπεβάλετο εις «ένεργοποίησην», κατά την όποιαν ή κρυσταλλική έπιφάνεια άπηλευθεροθτο άπό τά προσροφημένα άέρια διά θερμάνσεως εις κενόν (3-4 mm ύδραργύρου). Ύπό κενόν έπίσης διεβρέχετο ή στήλη ύπό του ρακεμικού διαλύματος. Ο χαλαζίας έθερμαίνετο μέχρι 220-250°, τό NaClO_3 μέχρις 120-150°, τό δέ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διετηρείτο εις συνήθη θερμοκρασίαν, διότι εις ύψηλότεραν θερ

μοκρασίαν απέβαλλε τό κρυσταλλικόν του ύδαρ.

Ρακεμικαι ένώσεις και διαλυτικά μέσα. Ως διαλυτικά μέσα έχρησιμοποιοθντο τά μη διαλύοντα τόν προσροφητήν, ώς ύγρθν δέ έκλούσεως έχρησιμοποιείτο ή αύτός ό διαλύτης ή άλλα μέσα μικροτέρας διαλυτικής Ικανότητος ώς πρός την ένωσιν, την όποιαν έπεδιώκομεν νά διασπάσωμεν. Η ύπαρξις πολικων ομάδων εις τό διαλυτικόν μέσον, έλαττώνει την στροφικότητα όπτικώς ένεργων ένώσεων. Εις την έκλογήν του διαλύτου έλήφθη ύπ' όψιν τό πολωσιμον αύτοθ, ώστε ή έπίδρασις του διαλυτικού μέσου εις τό μέγεθος της στροφής νά είναι εύνοϊκή. Έξ άλλου αι πολικαι ομάδες του διαλύτου θά άντηγωνίζοντο την προσρόφησιν των όπτικων άντιπόδων.

Ως ρακεμικας ένώσεις μετεχειρίσθημεν :

- 1) Τό άμυδαλικόν οξύ $\text{dl-C}_6\text{H}_5\text{CH(OH).COOH}$.
- 2) Διαφόρους χρωστικας : ταρτραζίνην, Diamilgelb 3G και 3GN και Diaminoscharlach 6BL.
- 3) Τόν α-βρωμιοπροπιονικόν αιθυλεστέρα $\text{dl-CH}_3\text{CHBr.COOC}_2\text{H}_5$.
- 4) Την κυανυδρίνην της βενζαλδεϋδης $\text{dl-C}_6\text{H}_5\text{CH(OH).CN}$.
- 5) Τό σύμπλοκον άλας του χρωμίου $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (en = αιθυλενοδιαμίνη).
- 6) Την μεθυλ-αιθυλ-ανιλίνην $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$.
- 7) Την μονακετινην $\text{CH}_2\text{OH.CHOH.CH}_2\text{OOCC}_6\text{H}_5$.
- 8) Τό σύμπλοκον άλας του κοβαλτίου $[\text{Co ox}_3]\text{K}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (ox = οξαλικόν οξύ).

Κατά την έκλογήν των ρακεμικων ένώσεων προετιμώθνοτο εκείναι, αιτινες είχαν είτε χημικώς ένεργουθς ομάδας, είτε ήσαν Ιόντα ή ένώσεις με μεγάλην πολώσιμον. Η κάθε περίπτωσης εύνοει ώρισμένον είδος προσροφήσεως¹⁾. Ως γνωστόν δέ ή προσρόφθσις όφείλεται: 1) Εις δυνάμεις Van der Waals. 2) Εις ήλεκτροστατικας δυνάμεις 3) Εις ήλεκτροστατικήν πόλωσιν κ.λ.

6. Μετρήσεις.

Τά διηθήματα και τά ύγρά των έκλούσεων έπολωσιμετροθντο, ή δέ στήλη παρατηρείτο με κυκλικώς πεπολωμένον φως. Ως πρός τά άποτελέσματα της μετρήσεως έχομεν νά σημειώσωμεν τας άκολουθουθς παρατηρήσεις :

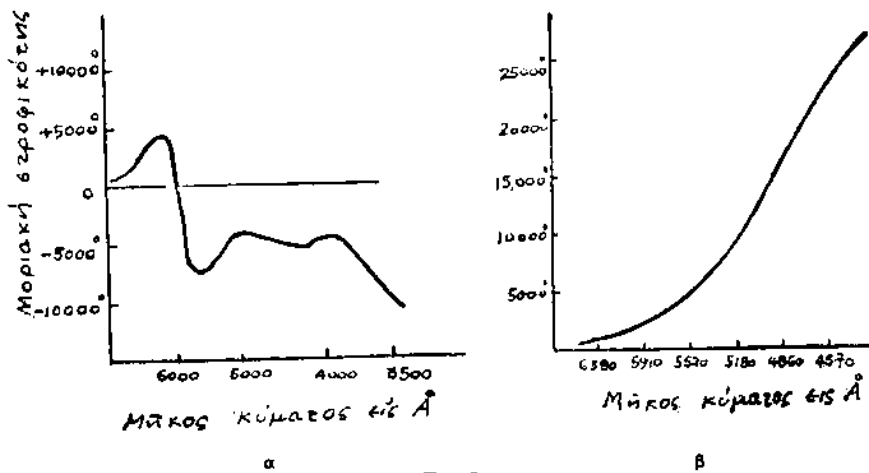
1) Ο χρόνος ροης του διηθήματος έχει σημασίαν, διότι πρέπει τό ρακεμικόν διάλυμα νά μείνη επί τινα χρόνον έν έπαφή με τόν προσροφητήν. Δέν έγένετο μετρήσις ταχυτήτων προσροφήσεως, άλλ' έπεδιώκετο ή άποκατάστα-

¹⁾ Γ. Κούμουλος. Περί προσροφήσεως. Χημ. Χρον. Γ' 8, 1938.

αίς Ισορροπίας προσροφήσεως. Μόνον όταν ή προσρόφησης όφειλεται είς δυνάμεις Van der Waals, γίνεται αυτή άμέσως. Άλλ' άφ' έτέρου ο χρόνος ροής δέν πρέπει νά είναι μεγαλύτερος από τόν χρόνον ρακεμοποίησεως της ένώσεως. Είς τήν συσκευήν μας ήτο δυνατό, έν τινι μέτρω, ή ρύθμισις του χρόνου ροής διά κανονισμού της διαφοράς πίεσεως. Πάντως ύπήρχεν όριον ώς πρός τόν έλάχιστον χρόνον ροής. "Αν δέ συνέβαινεν ο χρόνος ρακεμοποίησεως νά είναι μικρότερος αυτού, τότε δέν παρατηρείτο στροφή.

2) Έπειδή ή παρατηρουμένη στροφή είναι συνάρτησις του μήκους κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός αί μετρήσεις έγέγοντο είς διάφορα μήκη κύματος. Έκάστη ένωσις έχει ίδίαν

λάθος άναγνώσεως δέν υπερέβη είς ούδεμίαν περίπτωσηί τó ± 0,01°, διά δέ τά άχρα διαλύματα ήτο ± 0,005°. Αί παρατηρούμεναι τιμαί άνεγράφοντο χωρίς άναγωγήν. Το δοχείον της πολωσιμετρήσεως έφερε διπλά τοιχώματα και έψύχετο καθ' όλην τήν διεξαγωγήν του πειράματος, ούτως ώστε έτηρείτο ή θερμοκρασία σταθερά. Το πολωσίμετρον και το δοχείον κατά τήν διάρκειαν κάθε πειράματος παρέμενον άκίνητα. Η διαδοχική πλήρωσις διά των πρός μέτρησιν διαλυμάτων έγίνετο διά σιφωνίου. Ούτως αί μετρήσεις είχον καθαρώς συγκριτικόν χαρακτήρα. Ως σημείον του μηδενός έλαμβάνετο ή άνάγνωσις του πολωσίμετρον με το δοχείον πλήρες διά του ρακεμικού διαλύματος πρό της διηθήσεως του διά της στήλης. Κατ' αυτόν τόν τρόπον ήτο δυνατόν νά συμπεράνη τις τήν έννοιαν της στροφής από



Σχ. 2.

Αί τιμαί της παρατηρουμένης στροφής α) d- [Co ox₃] K₂ και β) d- [Cr en₃] Cl₃. Ως φαίνεται εκ των καμπύλων ή παρατηρουμένη στροφή έξαρτάται πολύ από τó μήκος κύματος. Η καμπύλη του [Co ox₃] K₂ δείκνυει μεταβολήν σημείου μεταξύ του έρυθρου και κίτρινου φωτός.

καμπύλην μεταβολής της παρατηρουμένης στροφής είς τά διάφορα μήκη κύματος. Αί παρατιθέμεναι καμπύλαι στροφής άνήκουν είς τά συμπλοκα έλατα [Cr en₃] Cl₃ και [Co ox₃] K₂ (σχ.2).

"Αξιόν παρατηρήσεως είναι ότι τó [Co ox₃] K₂ είς τó έρυθρόν είναι δεξιοστρόφον και είς τó κίτρινον άριστεροστρόφον. Τó χρώμα του χρησιμοποιούμενου διά τήν πολωσίμετρησιν φωτός έρυθμίζεται δι' έγχρώων ύαλίνων ήθμων του Schott Gen. Jena.

Ως ήθμοί έχρησιμοποιήθησαν οι ακόλουθοι :

Έρυθρόν RG2	6440 - 20.000°
Κίτρινον GG2	5090 - 7.000°
Πράσινον VG2	4800 - 5.780°

3) Αί μετρηθείσαι τιμαί έκυμαίνοντο γενικώς μεταξύ ± 0,01° — ± 0,12° και κατά μέσον όρον ήσαν περίπου ± 0,04°. Η άκρίβεια μετρήσεως του χρησιμοποιηθέντος όργάνου ήτο 0,01°, τó δέ

τήν μεταβολήν της φωτεινότητας των έπιμήκων τμημάτων του όπτικού πεδίου.

Ίσχυρίζομεθα ότι αί παρατηρηθείσαι στροφαι είναι πραγματικά, διότι : α') Παρατηρήθη αύξησις στροφής, όταν έγένετο συμπύκνωσις διαλυμάτων μικρας στροφής. β') Τó σημείον στροφής των διαδοχικών διηθημάτων μετεβάλλετο κατά τρόπον συνεχή με άναστροφήν του σημείου (σχ.3 και 4) και γ') Όταν ώς προσροφητής έχρησιμοποιείτο ο αντίπυος του προηγούμενου, τότε τó φαινόμενον της μεταβολής των στροφων των διαδοχικών διηθημάτων άνεστρέφετο (σχ. 3 και 4).

4) Η στήλη έξητάζετο με κυκλικώς πεπολωμένον φώς. Έπειδή οι όπτικοί αντίποδες άπορροφούν άνίσως τó δεξιοστρόφον ή άριστεροστρόφον κυκλικώς πεπολωμένον φώς, αν ούτοι είχον προσροφηθη είς ίκανήν ποσότητα και είς διάφορον ύψος, τότε θα παρατηρούντο φω-

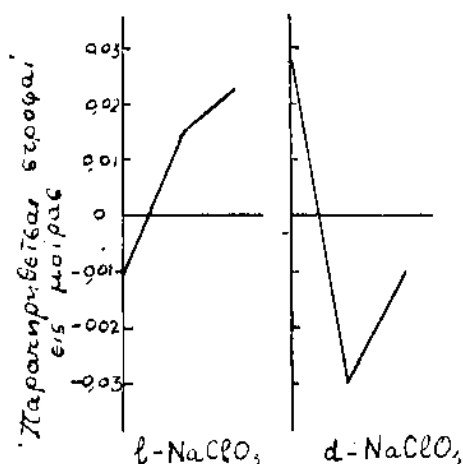
ΠΙΝΑΞ Ι

Διάσπασις dl- C₆H₅.CH(OH).COOH επί l- NaClO₃

Αριθμός πειράματος	Ύψος στήλης εις cm	Διαλύτης	Όγκος διηθηθέντος διαλύματος εις cc	Παρατηρηθείσαι στροφαί εις μοίρας διά κίτρινον φῶς			Παρατηρήσεις
				Διηθήματος	Ἐκχύλισμα στιβάδων		
					Ἄνω	Κάτω	
1	11	Βενζόλιον	75	± 0,00	—	—	Συμπόκνωσις τῶν ἐκχυλισμάτων ἔδωκε στροφήν + 0,035
4	8	Αἰθήρ	50	± 0,00	+ 0,03	+ 0,01	
5	15,5	>	50	± 0,00	+ 0,01	+ 0,022	
8	11	>	100	± 0,00	+ 0,03	+ 0,015	

τεινότεραι καὶ σκοτεινότεραι ταινίαι, δταν θὰ ἐφωτίζετο ἡ στήλη μὲ κυκλικῶς πεπολωμένον φῶς. Τὰ ἀποτελέσματα ὁμοῦ τῶν παρατηρήσεων ἀπέβησαν ἀρνητικά. Πιθανῶς λόγῳ τῆς μικρᾶς

σμός των εἶναι σχετικῶς εὐχερῆς δι' ἀπλοῦ πολωτικοῦ μικροσκοπίου. Ἄνῃκουν εἰς τὸ κυβικόν σύστημα καὶ εἶναι ἰσότροποι. Ἡ κρυστάλλωσις ἐγένετο βραδέως, ὥστε νὰ ληφθοῦν διακεκριμένοι κρύσταλλοι, δέν προέκυψαν δὲ δυσκολίαι κατὰ τὸν ἔλεγχον ὄλων τῶν χρησιμοποιηθέντων κρυστάλλων. Οὕτω μετεχειρίσθημεν στήλας συνισταμένας ἐξ 100% d- καὶ l-NaClO₃. Οἱ εἰς κόνιν κρύσταλλοι τοῦ NaClO₃ ὡς ἰσότροποι προσδιορίζοντο κατὰ τὴν μέθοδον Landolt ¹⁾.



Σχ. 3.

Σχηματικὴ παράστασις τῆς μεταβολῆς τοῦ μεγέθους καὶ τοῦ σημείου στροφῆς τῶν διηθημάτων καὶ διαδοχικῶν ἐκλούσεων κατὰ τὴν διάσπασιν τῆς dl- C₆H₅.CH(OH).CN διὰ ἀσυμμέτρου προσροφήσεως ἐπὶ d- καὶ l- NaClO₃. Εἶναι φανερὰ ἡ ἀντίθετος φορά τῆς μεταβολῆς κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῶν d- καὶ l- κρυστάλλων.

συγκεντρώσεως τῶν προσροφηθέντων ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορίων, δέν παρατηρήθη τὸ περιγραφέν φαινόμενον.

7. Πρωτόκολλον πειραμάτων.

Θὰ διακρίνωμεν τὰ πειράματα εἰς κατηγορίας ἀντιστοιχῶς μὲ τὸ χρησιμοποιηθὲν προσροφητικὸν μέσον.

Α'. Χλωρικὸν νάτριον.

Τοὺς ἐναντιομόρφους κρυστάλλους τοῦ NaClO₃ παρεσκευάσαμεν δι' ἐμβολιασμοῦ κεκορεσμένου διαλύματος τοῦ ἁλατος, διὰ κρυστάλλων, οἱ ὅποιοι εἶχον προσδιορισθῆ ὡς δεξιόστροφοὶ καὶ ἀριστεροστροφοί. Ὁ προσδιορι-

1) dl- C₆H₅.CH(OH).COOH. Τὸ κεκορεσμένον αἰθερικόν ἢ βενζολικόν διάλυμα τοῦ dl- C₆H₅.CH(OH).COOH διήλθε διὰ στήλης 12cm περιπίου l- NaClO₃. Τὸ διηθήμα δέν ἦτο στροφικόν. Μετὰ τὴν ἐκλούσιν διὰ τοῦ διαλύτου ἢ στήλης τοῦ ἁλατος ἐχωρίζετο ἐξαγομένη τοῦ σωλήνος εἰς ἄνω καὶ κάτω στιβάδα καὶ ἐξεχυλίζοντο τὰ τμήματα διὰ βενζολίου ἢ αἰθέρος. Τὰ ἐκχυλισματα, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος (πίναξ I), ἦσαν στροφικά. Πρὸ τῆς διηθήσεως ἐφηρμόζετο κενόν. Αἱ παρατηρήσεις δέν ἐπανελήφθησαν διὰ d- NaClO₃. Ἡ διάρκεια τῆς διηθήσεως ἐκυμαίνετο μεταξὺ 80-120'.

2) dl- C₆H₅.CH(OH).CN. Τὸ διάλυμα τῆς dl- C₆H₅.CH(OH).CN διηθήθη διὰ στήλης ὕψους περιπίου 40 cm, ἡ ὁποία εἶχεν ἐνεργοποιηθῆ διὰ θερμάνσεως εἰς τὸ κενόν. Μετὰ τὴν διήθησιν ἐπηκολούθησεν ἐκλούσις. Τόσον τὸ πρῶτον διηθήμα, ὡς καὶ τὰ διηθήματα τῶν διαδοχικῶν ἐκλούσεων ἐπολωσιμετροῦντο. Αἱ παρατηρήσεις ἐγένοντο ἐπὶ d- καὶ l- NaClO₃. Τὸ διαλυτικὸν μέσον εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ἦτο βενζόλιον, ἐνῶ εἰς τὴν δευτέραν μίγμα βενζολίου καὶ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Αἱ πολωσιμετρήσεις ἐγένοντο εἰς διάφορα μήκη κύματος, τῇ βοήθειᾳ τῶν ἐγχρῶν ἡθμῶν (πίναξ II).

Αἱ παρατηρούμεναι στροφαί εἶναι ἐλάχιστα, πρέπει ὁμοῦ νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν, διότι :

1) Πρόκειται περὶ συγκριτικῶν μετρήσεων. 2) Δεικνύουν προκειμένου περὶ προσροφήσεως ἐπὶ d-

¹⁾ Ber. 29, 2404, 1896.

ΠΙΝΑΞ II

Διάσπασις τοῦ dl - C₆H₅.CH(OH).CN

Ἀριθμὸς πειράματος	Προσοφητής	Χρῶμα φωτὸς πολωσιμετρήσεως	Παρατηρηθεῖσαι στροφαὶ εἰς μοίρας		
			Διηθήματος	Α' ἐκλούσεως	Β' ἐκλούσεως
22	l - NaClO ₂	Ἐρυθρὸν Κίτρινον Πράσινον	- 0,01	+ 0,013	+ 0,022
			- 0,005	+ 0,014	+ 0,023
			-	+ 0,018	+ 0,023
21	d - NaClO ₂	Ἐρυθρὸν Κίτρινον Πράσινον	+ 0,017	- 0,002	- 0,010
			+ 0,017	- 0,003	- 0,011
			+ 0,025	- 0,002	- 0,009

ἢ 1· κρυστάλλων ἀντίθετον σημεῖον καὶ 3) Αἱ τιμαὶ τῶν διαδοχικῶς λαμβανομένων διηθημάτων ἐδείκνυον ἀναστροφήν σημείου, τεκμήριον τῆς ἀσύμμετρου προσροφήσεως (σχ. 3).

3) dl - C₆H₅.CHBr.COOC₂H₅. Ὡς καὶ ἀνωτέρω τὸ διάλυμα τοῦ dl - C₆H₅.CHBr.COOC₂H₅ διήλθε διὰ στήλης d- καὶ l- χλωρικοῦ νατρίου. Ὡς διαλύτης τὴν πρώτην φοράν ἐχρησιμοποιήθη πετρελαϊκὸς αἰθέρ καὶ τὴν δευτέραν μίγμα πετρελαϊκοῦ αἰθέρος καὶ βενζολίου. Αἱ παρατηρηθεῖσαι μικραὶ στροφαὶ εἶναι πιθανόν νὰ ὀφείλωνται: 1) Εἰς τὸ ὅτι δὲν ἐγίνε προσρόφησης. 2) Ὅτι ἐγίνε μὲν ἀσύμμετρος προσρόφησης, ἀλλ' ἢ συγκέντρωσις τοῦ ἐλευθερωθέντος ὀπτικοῦ ἀντίποδος εἶναι μικρά· πρὸς τούτοις καὶ ἡ μοριακὴ στροφικότης τῆς ἐνώσεως εἶναι καὶ αὕτη μικρά καὶ 3) Ὅτι ἡ ἔνωσις, προσερροφήθη μὲν, ἀλλὰ ρακεμοποιεῖται ταχέως. Ἀπὸ τὰς ἀναγνωσθεῖσας μικρὰς στροφὰς σημασίαν ἔχει μόνον ἡ συνεχῆς μεταβολὴ τῶν τιμῶν τῶν στροφῶν τῶν διαδοχικῶν διηθημάτων (πίναξ III).

B'. Χαλαζίας

Οἱ ἐναντιόμορφοι κρύσταλλοι τοῦ χαλαζίου προήρχοντο κυρίως ἀπὸ τὰ ὄρυχεῖα τῆς Ἰου. Πάντοτε ἐδίδετο προσοχὴ ὥστε οἱ κρύσταλλοι νὰ εἶναι διαφανεῖς, καθαροὶ καὶ μὲ σαφῆ τὰ κρυσταλλικὰ τῶν στοιχεῖα. Ὅπωςδήποτε ὁ προσδιορισμὸς τοῦ σημείου τῆς ὀπτικῆς ἐνεργείας ἐγίνετο δταν ἐκονιοποιεῖτο ὁ κρύσταλλος, κατὰ τὴν προταθεῖσαν ὑπὸ τοῦ κ. Κοκκόρου μέθοδον ¹⁾ καὶ τῇ βοηθείᾳ τῆς τραπέζης Fedogon, διὰ τῆς ὁποίας προσανατολιζομεν τοὺς μονάξονας κρυστάλλους τοῦ χαλαζίου ὥστε νὰ εἶναι εὐχερῆς ἡ παρατήρησις. Ἐπιβάλλεται ὁ προσδιορισμὸς κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον, διότι παρὰ τὴν ἐμφανῆ ὁμοιογένειαν τῶν κρυστάλλων ἔχει ἀποδειχθῆ ὅτι ὑπάρχουν χώροι ἐντὸς τοῦ

κρυστάλλου, οἱ ὁποῖοι ἔχουν ἀντίθετον σημεῖον ἢ εἶναι ἐντελῶς ἀνενεργεῖς. Ἡμεῖς ἐπὶ τῇ βάσει τῶν παρατηρήσεων τούτων διακρίνομεν τὴν ὀπτικὴν ἰκανότητα τοῦ κρυστάλλου ἐπὶ τοῖς ἑκατόν, π.χ. 98% ἀριστεροστροφὸς κ.ο.κ. Ἡ αὕτη στήλη ἐχρησιμοποιοεῖτο κατ' ἐπανάληψιν ἀφοῦ προηγεῖτο ἐκάστοτε ἐντατικὴ ἐκπλυσίς, ὥστε νὰ ἀπομακρυνθῆ ἡ προσροφηθεῖσα ἔνωσις, ξήρανσις καὶ ἐκ νέου ἐνεργοποίησης. Ἡ διάρκεια τῆς διηθήσεως προκειμένου δι' ὕδατικά διαλύματα ἦτο 4-12 ὥραι, διὰ δὲ τοὺς ὀργανικοὺς διαλύτες μικροτέρα.

1) [Cr en₃] Cl, 3 $\frac{1}{2}$ H₂O. Ἐξελέγη τὸ σύμπλοκον τοῦτο ἄλας τοῦ Werner, διότι ἡ ρακεμοποίησης του εἶναι σχετικῶς βραδεία καὶ ἡ μοριακὴ στροφικότης του μεγάλη [M]₅₀₀ = 3422°, [M]₅₀₀ = 2133°. Παρεσκευάσθη ὑφ' ἡμῶν κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Pfeiffer ¹⁾ ἐξ ἀνύδρου CrCl₃ ἀφοῦ τῇ ἐπιδράσει πυριδίνης (=Py) ἐσχηματίσθη ἡ ἔνωσις [Cr_{Py}Cl₂]. Ἡ προκύπτουσα ἔνωσις εἶναι ἠλεκτρολύτης. Παρεσκευάσθη δὲ τὸ χλωρίδιον αὐτῆς. Τὸ ἀσύμμετρον ἰόν εἶναι τρισηνές καὶ ἀντιδρᾷ εὐκόλως μὲ τὸν χαλαζίαν, ὅστις εἶναι βασικὸς. Οἱ παράγοντες οὗτοι, ὡς γνωστόν, εὐνοοῦν τὴν προσρόφησην. Τὸ ἄλας εἶναι φωτοπαθὲς καὶ ἡ διεξαγωγὴ τῶν πειραμάτων ἐγένετο εἰς σκοτεινὸν θάλαμον. Τὸ ἄλας διελύετο εἰς ὕδωρ, ἢ συγκέντρωσις τοῦ ὁποῦ ἦτο 10%. Αἱ ἐκλούσεις τῆς στήλης ἐγίνοντο διὰ 80% ἀλκοόλης, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ διαλυτότης τοῦ ἁλατος εἶναι μικροτέρα (πίναξ IV).

Παρατηροῦμεν σαφῶς τὸ φαινόμενον τῆς ἀναστροφῆς (σχ. 4). Ἐπίσης ἄξιον παρατηρήσεως εἶναι, ὅτι ἐφ' ὅσον αὐξάνει τὸ ὕψος τῆς στήλης, ἐπὶ τοσοῦτον τὸ φαινόμενον γίνεται σαφέστερον. Αἱ παρατηρήσεις ἐγένοντο μὲ ἐρυθρὸν ἤμῶν, διότι τὸ κίτρινον καὶ πράσινον φῶς ἀπερροφῶντο ἀπὸ τὸ διάλυμα.

2) dl - C₆H₅.CH(OH).CN. Τὸ βενζολικὸν διά-

¹⁾ Πρακτικὰ 10, 58, 1935. Ἐπιθυμοῦμεν νὰ εὐχαριστήσωμεν τὸν κ. Π. Κόκκορον διὰ τοὺς ὑπ' αὐτοῦ γενομένους προσδιορισμοὺς.

¹⁾ Z. f. an. Ch. 24, 286, 1900.

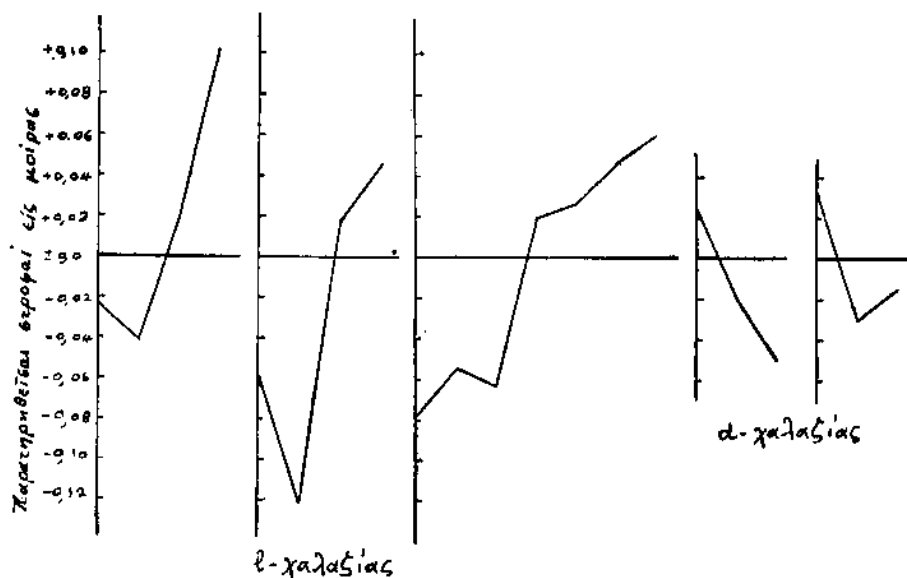
ΠΙΝΑΞ III
Διάσπασις τοῦ di- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$

Ἀριθμὸς πειράματος	Προσοφθῆς	Χρῶμα φωτὸς	Παρατηρηθεῖσαι στροφῆι εἰς μίρας		Παρατηρήσεις
			Διηθήματος	Α' ἐκλούσεως	
18	l- NaClO_3	Ἐρυθρὸν Κίτρινον Πράσινον	-0,02 — -0,056	-0,008 — -0,008	
19	l- NaClO_3	Ἐρυθρὸν Κίτρινον Πράσινον	-0,017 -0,017 -0,015	-0,005 -0,005 -0,003	Ἡ πολωσιμέτρῳις ἔγινε μετὰ θωρον
20	d- NaClO_3	Ἐρυθρὸν Κίτρινον Πράσινον	+0,03 — +0,019	— — —	Τὰ διηθήματα τῶν ἐκλούσεων δὲν διηθήθησαν ἐγκαίρως.

λυμα διήλθε διὰ στήλης l-χαλαζίου 89%, 75 cm ὕψους. Τὰ διηθήματα δὲν ἦσαν στροφικά.

3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} < \text{CH}_3 \\ < \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. Διὰ τῆς ἐνώσεως ταύτης ἐδοκιμάσθη ἡ μέθοδος τῆς ἀσύμμετρου προσ-

παραδεκτὸν ὅτι τὸ ἄζωτον δονεῖται συμμετρικῶς ὡς πρὸς τὴν βᾶσιν τῆς πυραμίδος. Ἡμεῖς προσεπαθήσαμεν νὰ δεσμεύσωμεν τὴν μίαν μορφήν δι' ἀσύμμετρου προσροφῆσεως καὶ παρατηρήσαμεν : 1) Ἐάν γίνεται ἀπ' εὐθείας ἐπὶ τοῦ χαλαζίου ἐκλεκτικὴ προσρόφησης. 2) Ἐάν πρά-



Σχ. 4.

Σχηματικὴ παράστασις τῆς μεταβολῆς τοῦ μεγέθους καὶ τοῦ σημείου στροφῆς τῶν διηθημάτων καὶ τῶν διαδοχικῶν ἐκλούσεων τῆς l- καὶ d- στήλης χαλαζίου κατὰ τὴν διάσπασιν τοῦ di- $[\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{CBr}$. Ἡ φασὶς μεταβολῆς κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῆς στήλης τοῦ l-χαλαζίου εἶναι ἀντίθετος τῆς παρατηρουμένης μεταβολῆς κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῆς στήλης d-χαλαζίου.

ροφῆσεως προκειμένου νὰ διαπιστωθῇ ἡ ἀσύμμετρία τοῦ ἄζωτου. Ἡ ἔνωσις $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} < \text{CH}_3 \\ < \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ ἔχει μορφήν πυραμίδος, τὴν κορυφήν τῆς ὁποίας κατέχει τὸ ἄζωτον. Ἡ ἔνωσις αὕτη παρὰ τὴν ἀσύμμετρίαν τῆς δὲν κατωρθώθη νὰ διασπασθῇ εἰς τοὺς ἀντίποδάς της. Εἶναι

γματι ἐγένετο ἀσύμμετρος προσρόφησης, τότε, δι' ἐκλούσεως μὲ πικρικὸν ὀξύ θὰ ἦτο δυνατόν μὲ τὸν σχηματισμὸν τοῦ πικρικοῦ συμπλόκου νὰ δεσμεύσωμεν τὰς ὁπτικῶς ἐνεργοὺς μορφὰς καὶ 3) Πρὸ τῆς διηθήσεως τοῦ διαλύματος τῆς ἐνώσεως ἡ στήλη ἐνεποτίσθη διὰ πικρικοῦ ὀξέος, ὥστε ἂν ὑπῆρχον οἱ ὄροι ἀσύμμετρου προσρο-

ΠΙΝΑΞ IV
Διάσπασις dl- [Cr en]₃ Cl₃

Αριθμός πείρας	Προσοφθητής	Ύψος στήλης en εως 75 cm	Ενεργοποίησις	Διάλυμα	Χρώμα φωτός πολωσιμετρή- σεως	Παρατηρήσεις στροφαί εις μοίρας							
						Διηθήμα- τος	Α' έκλου- σεως	Β' έκλου- σεως	Γ' έκλου- σεως	Δ' έκλου- σεως	Ε' έκλου- σεως	ΣΤ' έκλου- σεως	
13	l- χαλαζίας 89%	37	Εις 220° υπό κενόν	50ccm ύδατικ. 10%	Έρυθρόν	-0,023	-0,041	+0,02	+0,108				
14	"	37	"	"	"	-0,058	-0,121	-0,018	+0,046				
17	"	37	"	κεκορ. αλκοολικόν	"	+0,00	+0,00	+0,00					
25	l- χαλαζίας 98%	75	Εις 230° υπό κενόν	75ccm ύδατικ. 10%	Έρυθρόν Κίτρινον	-0,058	-0,038	-0,056	+0,007	+0,022	+0,036	+0,06	
15	d- χαλαζίας 96%	35	Εις 230° υπό κενόν	50ccm ύδατικ. 10%	Έρυθρόν	+0,023	-0,020	-0,050	+0,02	+0,027	+0,047	+0,06	
16	"	35	"	"	"	+0,029	-0,030*	-0,015*					

* Αι τιμαί αδται ήσαν τών έκλούσεων τής κάτω στιβάδος τής στήλης. Το έκχύλισμα τής άνω στιβάδος ήτο + 0,035.

φήσεως, να δεσμευθούν άμέσως αι όπτικώς ενεργοί μορφαί υπό τόν τύπον τών πικρικών συμπλόκων. Ουδόλως όμως παρατηρήθη στροφή εις τά διηθήματα. Η παρατήρησις έγένητο εις στήλην 75 cm l-χαλαζίου 89%.

4) [Co ox]₃ K₂ 3 $\frac{1}{2}$ H₂O. Με τό άλας τουτο δέν παρατηρήθη φαινόμενον στροφής, διότι ό χρόνος τής διηθήσεως ήτο μεγάλος και τό άλας ρακεμοποιείται ταχέως¹⁾.

5) dl-C₆H₅.CH(OH).COOH. Δέν παρατηρήθη φαινόμενον στροφής.

6) Χρωστικά. Έδοκιμάσαμεν τās κάτω χρωστικās με άσύμμετρον σύνταξιν. Αι χρωστικά ήσαν του έμπορίου, ή δέ σύνταξις των άνεγράφετο υπό του Schultz²⁾. Όμοίως και εις τήν περίπτωσιν αυτήν φαινόμενον στροφής δέν παρατηρήθη. Όποσδήποτε όμως δέν έπρόκειτο περι καθαρών ένώσεων, ούτε ζιδιον μοριακά διαλύματα. Αι δοκιμασθεισαι χρωστικά ήσαν ταρτραζίνη, Dianilgelb 3G και 3GN και Diaminoazoscharlach 6BL).

Γ'. Τετραγωνικόν θειικόν νικέλιον.

Τό τετραγωνικόν NiSO₄.6H₂O παρουσιάζεται εις δεξιοστρόφον και άριστεροστρόφον μορφήν. Διά τήν παρασκευήν ήκολουθήσαμεν τήν μέθοδον του Borghijis³⁾. Κατά τήν μέθοδον ταύτην λαμβάνομεν κρυστάλλους ώρισμένης στροφής, εάν κατά τήν κρυστάλλωσιν φωτίσωμεν με δεξιοστρόφον ή άριστεροστρόφον κυκλικώς πεπολωμένον φως Wood (σχ 5). Το ύδατικόν διάλυμα του θειικου νικελίου διετηρείτο έντός θερμοστάτου εις τήν θερμοκρασίαν των 38°. Η παρασκευή των κρυστάλλων τουτων έπετεύχθη μόνον όταν δι' αυτόματου ήλεκτρικου κλιβάνου κατωρθώθη να διατηρήσωμεν τήν θερμοκρασίαν σταθεράν εις 37° ± 2. Η μορφή υπό τήν όποιαν κρυσταλλοϋται τό θειικόν νικέλιον έπηρεάζεται πολυ υπό τής θερμοκρασίας. Μόνον εις τά άναγραφόμενα όρια κατωρθώθη να ληφθή ή τετραγωνική μορφή του NiSO₄.6H₂O, ή όποια είναι στροφική. Ο έλεγχος τής στροφικότητας έγένητο καθ' υπόδειξιν του κ. Π. Κόκκορου, όπως και διά τόν χαλαζίαν. Έλάβομεν εις τό κρυσταλλωτήριο 60% άριστεροστρόφους κρυστάλλους, οι ύπολειπόμενοι δέ ήσαν άνενεργοί. Διά στήλης ύψους 80 cm διηθήθησαν τά διαλύματα των α) dl-C₆H₅.CH(OH).CN β) dl-CH₃.CHBr.COOC₂H₅ γ) CH₃(OH).CH(OH).CH₂OOCCH₃, χωρίς να παρατηρηθή εμφάνισις στροφής εις τά διηθήματα.

¹⁾ Pascal. Chimie Minérale X, p. 971.

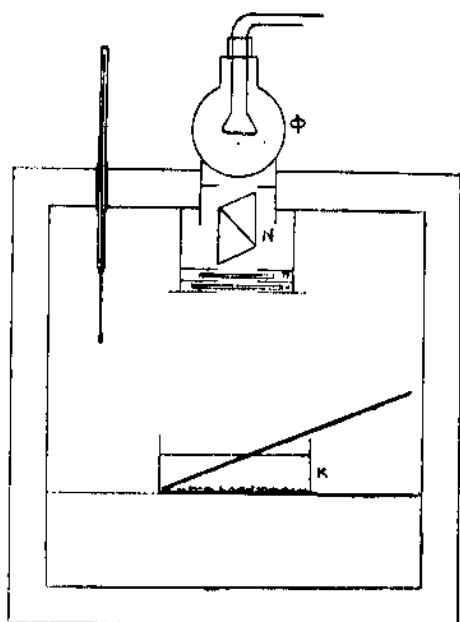
²⁾ Farbstoff Tabellen.

³⁾ Natuurwetenschappelijk Tijdschrift 19,115,1937.

8. Συμπεράσματα.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθέντων καὶ ἐκ τῶν ἐκτεθέντων ἀποτελεσμάτων συνάγεται ὅτι:

1) Διὰ στήλης Tswett μὲ προσροφητὴν ὀπτικῶς ἐνεργοῦς κρυστάλλους ἐπιτυγχάνεται ἀσύμμετρος προσρόφησης. Εἶναι ἡ μόνη περίπτωσις εἰς τὴν βιβλιογραφίαν, καθ' ἣν διαπιστοῦται ἡ ἀσύμμετρος προσρόφησης, διότι αἱ παρατηρούμεναι στροφαὶ τῶν διαδοχικῶν διηθημάτων μεταβάλλονται συνεχῶς καὶ ἀναστρέφονται κατὰ



Σχ. 5.

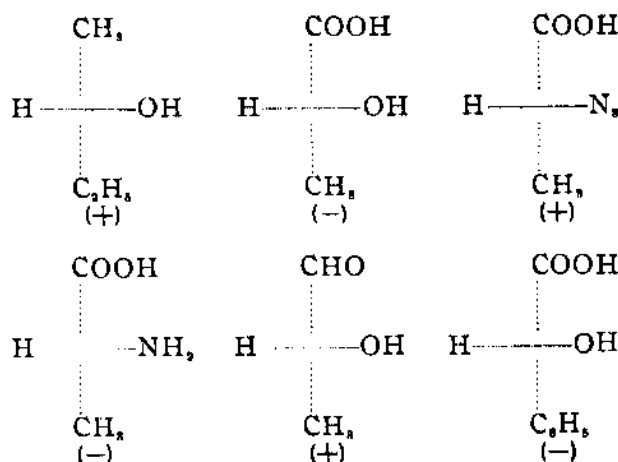
Διάταξις συσκευῆς διὰ τὴν παρασκευὴν στροφικοῦ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Τὸ κεκορεσμένον εἰς 37° διάλυμα τοῦ θειικοῦ νικελίου διατηρεῖται εἰς τὴν σταθερὰν θερμοκρασίαν $37^\circ + 2^\circ$ ἐντὸς αὐτομάτως λειτουργοῦντος ἠλεκτρικοῦ κλιβάνου καὶ φωτίζεται διὰ θεξιοστροφου κυκλικῶς πολωμένου φωτός Wso_2 . Τὸ φῶς τῆς κοινῆς ἠλεκτρικῆς λυχνίας διέρχεται διὰ τοῦ πολωτοῦ NiO N, διὰ τοῦ $\lambda/4$ πλακιδίου Π καὶ τέλος διὰ τοῦ θαλίμου ἡθμοῦ FG_2 . Τὸ ἐξερχόμενον φῶς εἶναι κυκλικῶς πολωμένον. Ἡ θερμοκρασία παρακολουθεῖται διὰ θερμομέτρων.

σημεῖον (πίνακες II καὶ IV, καὶ σχ. 3 καὶ 4) καὶ διότι προσροφητὴς εἶναι στροφικὸς κρυστάλλος ἀνενεργοῦ ἐνώσεως.

2) Διὰ τῆς ἀσύμμετρος προσροφῆσεως ἐπιτυγχάνεται διάσπασις εἰς τοὺς ὀπτικοὺς ἀντιπόδας ἐνὸς ρακεμικοῦ σώματος. Ἐφ' ὅσον δὲ ὁ προσροφητὴς ὀφείλει τὴν ἀσύμμετριαν τοῦ εἰς τὸ πλέγμα, μέσῳ τῆς ἀσύμμετρος προσροφῆσεως ἐπετεύχθη ὀλικὴ ἀσύμμετρος ἀνάλυσις. Ἡ ἐμφάνισις τοῦ πρώτου ἀσύμμετρος μορίου γίνεται πιθανῆ διὰ διαδοχικῶν προσροφῆσεων καὶ ἐκλούσεων ρακεμικῶν διαλυμάτων ἐπὶ ὀπτικῶς ἐνεργῶν ὀρυκτῶν. Αἱ δύο μορφαὶ τῶν ὀπτικῶν ἀντιπόδων τοῦ χαλαζίου ὑπάρχουν χωρισμέναι καὶ διεσκορπισμέναι ἐπὶ τῆς

γῆς καὶ στατιστικῶς ἀναλογοῦν περίπου 50% ἐξ ἐκάστης ¹⁾ ὥστε νὰ φαίνεται πιθανόν ὅτι ἡ χωριστὴ ἀνεύρεσις τῶν ὀφείλεται εἰς ἀσύμμετρον μηχανικὸν διεσκορπισμόν. Ἐάν γίνῃ δυνατόν νὰ ἀποδειχθῇ ἡ ἀνωτέρω διατυπωθεῖσα ὑπόθεσις (Γ. Καραγκούνης) περὶ εἰδικῆς δράσεως τῶν ἀεροδυναμικῶν κ.λ. στροβίλων ἐπὶ d- καὶ l- στροφικῶν κρυστάλλων, τότε τὸ ὅλον πρόβλημα τῆς γενέσεως τῆς ἀσύμμετρίας πρέπει νὰ θεωρηταὶ λελυμένον.

3) Κατὰ τὸν Kuhn ²⁾, τὸ σημεῖον τῆς παρατηρουμένης στροφῆς δὲν ἔχει ἄμεσον σχέσιν μὲ τὴν ἀπόλυτον εἰς τὸν χώρον διάταξιν τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον. Π.χ. ὀπτικῶς ἐνεργὰ μόρια μὲ τὴν αὐτὴν δομὴν ἔχουν ἀντίθετον σημεῖον, ὡς:



Σημασίαν ἔχει ἡ ἀνισότροπος «χρωμοφόρος» ὁμάς, ἡ ὁποία ἀναλόγως πολώνει τὸ ὅλον μόριον. Ὡς πρὸς τὰ ἔγχροα ὀπτικῶς ἐνεργὰ μόρια, δηλ. τὰ ἀπορροφούντα εἰς τὸ ὄρατον τμήμα τοῦ φάσματος, σημασίαν ἔχει τὸ σημεῖον τοῦ φαινομένου Cotton εἰς τὴν πρώτην ὀπτικῶς ἐνεργῶν ταινίαν ἀπορροφῆσεως. Ἀπὸ τὴν παρατηρηθεῖσαν κανονικότητα σχέσεων μεταξὺ τοῦ σημείου τοῦ στροφικοῦ κρυστάλλου καὶ τοῦ σημείου στροφῆς τῶν διαδοχικῶν διηθημάτων εἰς τὰς μετρήσεις τῶν πειραμάτων μας (πίνακες II καὶ IV), εἶναι δυνατόν νὰ θεωρηθῇ ἡ ἀσύμμετρος προσρόφησης ὡς μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς ἐν τῷ χώρῳ διατάξεως τῶν ἀτόμων εἰς τὰ ἐναντιόμορφα μόρια καὶ κατ' ἀκολουθίαν μέθοδος ἀποδείξεως ἀσύμμετρίας ³⁾. Προκειμένου δὲ περὶ προσδιορισμοῦ τῆς σχετικῆς ἐν τῷ χώρῳ διατάξεως τῶν ἀτόμων εἰς τὰ ἀσύμμετρα μόρια, μὲ τὴν ἐπιφύλαξιν, ἥτις διευτώθη διὰ τὴν ἔννοιαν τοῦ ση-

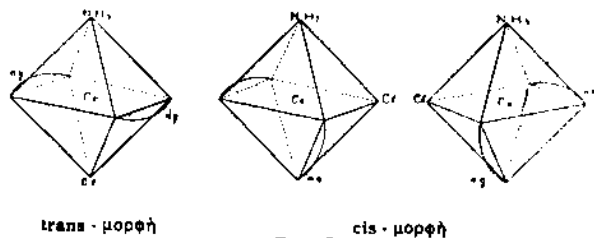
¹⁾ T. Wolf. Neues Jahrbuch f. Mineralogie Beil. Bd 72 A 464-495.

²⁾ Διὰ πλήρη βιβλιογραφίαν Kuhn: Naturw. 26, 289, 1938.

³⁾ Γ. Κούμouλος. Ἀπόλυτος διάταξις τῶν ἀτόμων εἰς τὰ ἐναντιόμορφα μόρια κ.λ. Χημ. Χρον. Δ' 48, 1939.

μείου στροφής, θά ἦτο δυνατόν νά διαμορφωθῶσιν ὠρισμένοι κανόνες ἐπὶ τῆ βάσει τῶν παρατηρήσεων αὐτῶν. Ὁ προσδιορισμὸς ὁμῶς τῆς ἀπολύτου εἰς τὸν χῶρον διατάξεως παρουσιάζει ὠρισμένας δυσκολίας καὶ ἐπὶ τοῦ σημείου αὐτοῦ θά ἐπανέλθωμεν κατωτέρω.

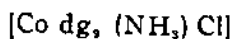
Ἡ ὑπαρξὶς ἀσυμμετρίας γίνεται καταφανῆς ἐφ' ὅσον συντρέχουν οἱ ὅροι ἀσυμμέτρου προσροφήσεως. Ὄταν ἡ παρασκευασθεῖσα ἔνωσις σχηματίζεται εἰς δύο μορφάς, ἐξ ὧν ἡ μία με-



Σχ. 6.

Τὸ ἄλλο $[\text{Co dg}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]$ παρασκευάζεται συγχρόνως εἰς τὴν trans- καὶ cis-μορφήν. Ἡ trans-μορφή $[\text{Co dg}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]$ εἶναι ἐνεργὸς μορφή. Ἡ cis-μορφή $[\text{Co dg}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]$ εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργὸς μορφή, διότι ἡ σύνταξις δύναται νά γίνῃ εἰς δύο ἐναντιόμορφα σχήματα.

ὀπτικὴν ἀσυμμετρίαν καὶ ἡ ἄλλη ἀνεργὸς ἢ δταν τὸ ρακεμικὸν μίγμα τῶν ἐναντιόμορφων μορίων δὲν κατωρθώθῃ νά διασπασθῇ, τότε εἶναι δυνατὴ ἡ διαπίστωσις τῆς ὑπάρξεως τῆς ὀπτικῆς ἐνεργείας διὰ τῆς ἀσυμμέτρου προσροφήσεως. Π.χ. ἡ ἔνωσις χλωρο-δισ-διγλυοξίμοσαμινο-κοβάλτιον :



(dg = διμεθυλογλυοξίμη), ἥτις σχηματίζει τὴν cis- καὶ trans- μορφήν, ἐξ ὧν μόνον ἡ cis- εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργὸς (σχ. 6). Οἱ Ἰάπωνες ἐρευνηταὶ Tsuchida, Kobayashi καὶ Nakamura¹⁾, ἠθέλησαν νά ἐξακριβώσουν ἐάν παρεσκεύασαν τὴν ὀπτικῶς ἐνεργὸν cis-μορφήν

τῆς ἐνώσεως αὐτῆς. Συμφώνως πρὸς τὴν ἀνωτέρω γενομένην κριτικὴν τοῦ πειράματός των δὲν πρόκειται περὶ ἀσυμμέτρου προσροφήσεως, ἀλλὰ περὶ ἐμβολιασμοῦ δι' ἐναντιόμορφων κρυστάλλων, διὰ τοῦ ὁποῦ ἐπίσης ἀποδεικνύεται ἡ ὑπαρξὶς ἀσυμμετρίας. Τὸ πρόβλημα ὁμῶς τοῦ προσδιορισμοῦ διὰ τῆς ἀσυμμέτρου προσροφήσεως τῆς ἀπολύτου ἐν τῷ χῶρῳ διατάξεως τῶν ἀτόμων τῶν ἐναντιόμορφων μορίων εἶναι καὶ παραμένει πολὺ πλοκόν. Τοῦτο ἐξαρτᾶται : α) Ἀπὸ τὸ εἶδος τῶν δυνάμεων, οἱ ὁποῖαι ἀσκοῦν προσρόφῃν, διότι ἀνάλογος θά εἶναι καὶ ὁ προσανατολισμὸς τοῦ μορίου. β) Ἀπὸ τὸ προσροφούμενον μόριον, δηλαδὴ ἀπὸ τὴν ὑπαρξὶν ἐνεργῶν καὶ πολικῶν ὁμάδων εἰς τὸ μόριον γ) Ἀπὸ τὰς διαστάσεις τῶν μορίων καὶ τὰς σταθερὰς τοῦ πλέγματος τοῦ κρυστάλλου καὶ δ) Ἀπὸ τὴν δομὴν τοῦ ἀσυμμέτρου κρυστάλλου, διότι ἐξ αὐτῆς θά συμπεράνωμεν καὶ περὶ τῆς ἀπολύτου διατάξεως τῶν ἀτόμων τῶν προσροφουμένων ἐναντιόμορφων μορίων. Ἴσως νά ὑπάρχουν καὶ ἄλλοι δευτερεύοντες παράγοντες. Τὰ σύμπλοκα ἄλατα τοῦ Werner λόγω τῆς ὀκταεδρικής των συμμετρίας παρουσιάζουν δυσκολίας ὑπαγωγῆς εἰς τὰς ἀνωτέρω περιγραφείσας συνθήκας.

Τελευταίως μόλις οἱ Gorin, Walter καὶ Eyring²⁾ ὑπελόγησαν τὴν ὀπτικὴν ἐνεργεῖαν ἀσυμμέτρων μορίων ἐπὶ τῆ βάσει ἐνὸς μόνου δονητοῦ. Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν λαμβάνουν πάντοτε ὑπ' ὄψιν τὸν προσανατολισμὸν τῶν ἐνεργῶν καὶ πολικῶν ὁμάδων. Κατ' ἰδιωτικὴν ἀνακοίνωσιν, καταγίνονται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀπολύτου ἐν τῷ χῶρῳ διατάξεως διὰ τῆς μελέτης τοῦ προσανατολισμοῦ τῶν ἀσυμμέτρων προσροφουμένων μορίων. Ἡ ἀποψὶς αὕτη τοῦ προσδιορισμοῦ ἀποτελεῖ μερικὴν ἀποψὶν τοῦ ὅλου προκύπτοντος προβλήματος τῆς ἀπολύτου ἐν τῷ χῶρῳ διατάξεως τῶν ἀτόμων εἰς τὰ ἐναντιόμορφα μόρια δι' ἀσυμμέτρου προσροφήσεως. Τὸ πρόβλημα τοῦτο ἀναμένει λύσιν.

¹⁾ Bull. Chem. Soc. Japan 11, 38, 1936.

²⁾ J. Ch. Physics 6, 824, 1938.

Ἡ ἐργασία αὕτη ἐγένετο εἰς τὸ Ἐργαστήριον Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. Ἐκθύμως εὐχαριστῶ θερμῶς τὸν διδάσκαλόν μου καθηγητὴν κ. Γ. Καραγκούνην διὰ τὴν ἀνάθεσιν τοῦ θέματος τῆς ἀσυμμέτρου προσροφήσεως καὶ τὴν παρασχεθεῖσαν μοι κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τῶν πειραμάτων καθοδηγίαν καὶ βοήθειαν.

ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) J. H. de Boer: Electron emission and adsorption phenomena. London 1935.
- 2) F. M. Jaeger: Spatial arrangements of atomic systems and optical activity. London 1930.
- 3) » » » Het Problem der dissymmetrische Synthese. Chemisch Week Blad **33**, No 37, 1936.
- 4) » » » Sur les configurations steriques et relatives etc. Bull. Soc. Chim. p. 1201, 1937.
- 5) W. Kuhn: In «Ergebnisse der Enzymforschung» V. Leipzig 1936.
- 6) » » Das Problem der absoluten Konfiguration optisch aktiven Stoffe. Naturw. **26**, 289 καὶ 305, 1938.
- 7) T. M. Lowry: Optical rotary power. London 1935.
- 8) L. P. Mathieu: La synthèse assymétrique. Paris 1935.
- 9) A. J. Oparin: The origin of Life. New York 1938.
- 10) M. W. Pirie: In «Perspectives in Biochemistry». London 1938.
- 11) F. Rost: Die Entstehung der optischen Assymetrie. Ang. Ch. **48**, 73, 1935.
- 12) M. Schoen: Problèmes d'assymétrie dans les processus biochimiques. Paris 1936.
- 13) G.-M. Schwab: Catalysis. London 1938.