

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικηθσα Ἐπιτροπή:

Κ. Ἀσκητόπουλος, Γ. Δρέκος, Μ. Δέφνερ, Γ. Σκάλος, Α. Χατζημηνάς, Γ. Τσιρώνης, Χ. Στεριόπουλος

Ὀργανικά θειούχα μυκητοκτόνα

(Ἐκ τοῦ Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεωργίας «ΝΙΚ. ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ», Πειραιεύς)

ὑπὸ ΜΙΧ. Ο.Θ. ΔΕΦΝΕΡ, Ὑφηγητοῦ τῆς Ὀργανικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν

Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ θείου ὡς ἀντισηπτικοῦ ἦτο γνωστὴ ἤδη ἀπὸ τῶν ἀρχαιοτάτων χρόνων πρὸς ἀπολύμανσιν μολυσμένων τόπων, διὰ τοῦ θείου δὲ ὁ Ὀδυσσεὺς ἀπελύμανε τὰ διαμερίσματα τοῦ ἀνακτόρου του μετὰ τὸν φόνον τῶν μνηστήρων (πρβλ. Ὀμήρου «Ὀδύσσεια» Χ στιχ. 481 ἐπ. καὶ στιχ. 493 ἐπ.).

Διὰ τὴν καταπολέμησιν ὁμοῦ τῶν διαφόρων ἐπιβλαβῶν μυκήτων (ὠϊδίων κ. ἄ.) καθὼς καὶ ὠριμένων ἐντόμων (ψύλλα, τετράνυχος κ. ἄ.) εἰς τὴν γεωργίαν, ἡ χρησιμοποίησις τοῦ θείου ἤρχισεν τὸν παρελθόντα αἰῶνα. Κατ' ἀρχὰς ἐχρησιμοποιοῦντο διὰ τὸν σκοπὸν αὐτὸν θείον ὑπομορφῆν κόνεως ἢ γενικῶς κόνεις περιέχουσαι θείον καθὼς καὶ παρασκευάσματα πολυθειούχου ἀσβεστίου (θειασβεστίου), πολυθειούχου βαρίου κ. ἄ. Τὰ τελευταῖα ἔτη, ἀντὶ κόνεων θείου ἢ θειούχων παρασκευασμάτων ὑπομορφῆν κόνεων περιεκτικότητος τοῦλάχιστον 40% εἰς θείον, διὰ τὴν καταπολέμησιν τοῦ ὠϊδίου κ. ἄ. μυκήτων ἢ ἐντόμων, βαθηδὸν ὄλονεν περισσότερο χρησιμοποιοῦνται κολλοειδῆς θείον (1) ἢ ὕδατοαιωρούμενον (διαβρεχόμενον, βρέξιμον) θείον, τὰ ὅποια ἀραιούμενα δι' ὕδατος ἢ χαλκούχου πολτοῦ ἢ ἄλλου ἐντομοκτόνου ὑγροῦ ψεκάζονται ἐπὶ τῶν φυτῶν.

Οὕτω ἀφ' ἐνὸς μὲν ἐπιτυγχάνονται καλύτερα ἀποτελέσματα μὲ μικροτέραν ποσότητα θείου, λόγῳ τοῦ ὅτι εἰς τὰ παρασκευάσματα ταῦτα τὸ θείον εὑρίσκεται εἰς πολὺ λεπτοτέραν καὶ δραστικωτέραν μορφήν, ἀφ' ἑτέρου δὲ λόγῳ τῆς προσθήκης χαλκούχου πολτοῦ ἢ ἄλλου ἐντομοκτόνου ὑγροῦ καθίσταται δυνατὴ καὶ ἡ ταυτόχρονος καταπολέμησις καὶ ἄλλης φυτονόσου καὶ οὕτω ἐπέχεται οἰκονομία ἐργατικῶν. Πρὸς ἀποφυγὴν ὁμοῦ ἐγκαυμάτων ἐπὶ τῶν φυτῶν πρέπει νὰ λαμβάνονται ὠρισμένοι προφυλάξεις καὶ τὸ χρησιμοποιούμενον κολλοειδῆς θείον νὰ μὴν περιέχῃ παρά μόνον ἴχνη διοξειδίου τοῦ θείου καὶ τὸ μέγεθος τῶν κόκκων αὐτοῦ νὰ μὴν εἶναι μικρότερον τῶν 2 μ.

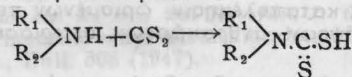
Τὸ 1937 πλέον τῶν 200.000 τόννων θείου ἐχρησιμοποιήθησαν παγκοσμίως διὰ τὴν καταπολέμησιν τῶν φυτονόσων. Ἐκ τῆς ποσότητος ταύτης καταναλώθησαν εἰς τὴν Γαλλίαν πλέον τῶν 50.000 τόννοι, εἰς τὴν Ἰταλίαν περίπου 80.000 τόννοι καὶ εἰς τὰς Ἡνωμένας Πολιτείας τῆς Ἀμερικῆς πλέον τῶν 20.000 τόννων διὰ σκοπιμοῦς καὶ 10.000 τόννοι ὑπομορφῆν παρασκευασμάτων θειασβεστίου. Εἰς τὴν Ἑλλάδα καταναλίσκονται ἔτησίως περίπου 15.000 τόννοι θείου διὰ τὰς θειώσεις ἐκ τῶν ὁποίων μικρὰ ποσότης χρησιμοποιεῖται ὑπομορφῆν θειασβεστίου ἢ κολλοειδοῦς θείου, ἡ ὑπόλοιπος δὲ ὑπομορφῆν κόνεως θείου ἢ θειούχων κόνεων.

Τὰ τελευταῖα εἴκοσι ἔτη ἤρχισεν ἡ χρησιμοποίησις καὶ ὀργανικῶν θειούχων ἐνώσεων διὰ τὴν καταπολέμησιν ὠρισμένων μυκήτων. Διὰ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ἐπιτυγχάνεται ὄχι μόνον ἡ καταπολέμησις τοῦ ὠϊδίου ποὺ προσβάλλει τὰς σταφυλάς, τὰ μπιστανικὰ (πεπόνια, καρπούζια), τὰ ἀγγούρια τοῦς φασιόλους, τὰ κρόμμυα κ.τ.λ., ἀλλὰ καὶ τοῦ περονόσπορου ποὺ προσβάλλει τὰς τομάτας, τὰ γεώμηλα, τὸ σέληνον κ.τ.λ. καθὼς καὶ ἄλλων μυκήτων ποὺ προσβάλλουν διαφόρους καλλιερ-

γείας κηπευτικῶν φυτῶν, ἀνθέων, φυτῶν φυτωρίων δένδρων κ.τ.λ.

Τὰ πλέον ἐνδιαφέροντα ὀργανικά θειούχα μυκητοκτόνα καὶ διὰ τὰ μόνα ποὺ ἔχομεν γνώσεις τινὰς διὰ τὸν τρόπον δράσεως αὐτῶν, εἶναι τὰ παράγωγα τοῦ διθειοκαρβαμιδικοῦ ὀξέος, $H_2N.C(S).SH$, καὶ ἄλλα σχετιζόμενα πρὸς αὐτὰ τὰ γνωστὰ ὡς διθειοκαρβαμιδικὰ ἢ διθειοκαρβαμικά μυκητοκτόνα (2). Τρεῖς ὁμάδες κυρίως τοιοῦτων μυκητοκτόνων ἔχουν πρακτικὴν σημασίαν. Τὰ μετὰ μετάλλων ἄλατα τοῦ διμεθυλοδιθειοκαρβαμιδικοῦ ὀξέος καὶ ἰδίως τὰ μετὰ σιδήρου καὶ ψευδαργύρου, τὰ ἄλατα τοῦ αἰθυλενο-δις-διθειοκαρβαμιδικοῦ ὀξέος καὶ ἰδίως τὰ μετὰ νατρίου καὶ ψευδαργύρου καὶ τὰ θειουραμοδισουλφίδια.

Ἀπὸ τοῦ 1931, ὅτε τὸ πρῶτον παρατηρήθη ἡ μυκητοκτόνος καὶ ἐντομοκτόνος δράσις τῶν διθειοκαρβαμιδικῶν ἁλάτων ὑπο ἐρευνητῶν τῆς ἐταιρίας du Pont Company, συνεχῶς αὐξάνει ὁ ἀριθμὸς τῶν εἰς τὸ ἐμπόριον κυκλοφορούντων ὀργανικῶν θειούχων μυκητοκτόνων. Τὸ διθειοκαρβαμιδικὸν ὀξὺ δὲν εἶναι γνωστὸν εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν, τὰ ὑποκατεστημένα ὁμοῦ διθειοκαρβαμιδικὰ παράγωγα λαμβάνονται εὐκόλως δι' ἐπιδράσεως ὑποκατεστημένων πρωτοταγῶν καὶ δευτεροταγῶν ἀλειφατικῶν καὶ ἀρωματικῶν ἀμινῶν ἐπὶ δι-θιάνθρακος ἐντὸς ἀλκαλικῶν ἀλκοολικῶν διαλυμάτων. Ἐνα μόριον ἀμίνης ἐνοῦται μεθ' ἐνὸς μορίου διθειάνθρακος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



ὅπου R_1 καὶ R_2 ἀρύλια ἢ ἀλκύλια ἢ εἰς τὴν περίπτωσιν πρωτοταγοῦς ἀμίνης δύνανται νὰ εἶναι καὶ ὕδρογόνα. Τὸ ὕδρογόνον τὸ ἠνωμένον μετὰ τοῦ θείου δίσταται καὶ δύνανται νὰ ἀντικατασταθῇ δι' ἐνὸς μετάλλου ἢ δι' ἐνὸς ἁλατος σχηματίζοντος ὀργανικὴν ἢ ἀνόργανον ρίζαν, σχηματιζομένων οὕτω πολυαριθμῶν παραγῶγων ἐχόντων ποικίλας φυσικὰς ιδιότητες. Ἡ ὁμάς

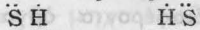
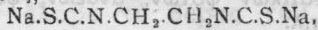
$\begin{matrix} \diagdown \\ N.C.S \\ \diagup \\ \text{S} \end{matrix}$ ἀπεδείχθη ὅτι εἶναι οὐσιώδης διὰ τὴν ἐντομοκτόνον καὶ μυκητοκτόνον δράσιν. Τὰ μετὰ νατρίου ἄλατα διαφέρουν τῶν μετὰ ἄλλων μετάλλων ἁλάτων, εἶναι πλέον εὐδιάλυτα καὶ ἰσχυρὰς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως (pH διαλύματος περίπου 10). Τὰ περισσότερα ἐκ τῶν λοιπῶν παραγῶγων παρουσιάζουν σχετικῶς μικρὴν διαλυτότητα καὶ ἀντίδρασιν τοῦ διαλύματος αὐτῶν ἀπὸ pH 4, 3 μέχρι οὐδετέρας (3). Τὰ περισσότερα διαλυτο - διθειοκαρβαμιδικὰ ἄλατα εὐκόλως αἰωροῦνται ἐντὸς τοῦ ὕδατος.

Πολλὰ ἐκ τῶν ἀλκυλο - διθειοκαρβαμιδικῶν παραγῶγων παρουσιάζουν φυτοτοξικὰς ιδιότητας (3). Τὸ διαλυτὸν μετὰ νατρίου ἄλας εἶναι φυτοτοξικὸν καθὼς καὶ τὰ ἄλατα χαλκοῦ, ὕδραργύρου καὶ σεληνίου. Ἐπίσης τινὲς φυτοτοξικότητα παρουσιάζουν καὶ τὰ λοιπὰ ἄλατα. Τὴν μικροτέραν παρουσιάζουν τὰ ἄλατα τοῦ μολύβδου, ψευδαργύρου καὶ σιδήρου. Ὁ διμεθυλο - διθειοκαρβαμιδικὸς σίδηρος ἀναμιγνυόμενος μετὰ χαλ-

κοῦ παρατηρήθη ὅτι προσβάλλει τὰ μῆλα, δὲν πρέπει ἐπίσης νὰ ἀναμιγνύεται μετὰ μπεντονίτου καὶ ἀσβέστου (3), ἐνῶ ἡ προσθήκη θερινῶν πολτῶν πετρελαίου, ἀρσενικοῦ μολύβδου καὶ D.D.T. δὲν βλάπτει.

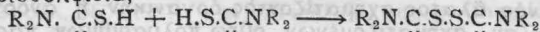
Ἀπὸ ἀπόψεως μυκητοκτόνου δράσεως εὐρέθη ὅτι τὰ διμεθυλοπαράγωγα εἶναι τὰ καλλίτερα καὶ τὰ διβουτυλοπαράγωγα τὰ ἀσθενέστερα. Τόσον τὰ μετὰ σιδήρου ὅσον καὶ τὰ μετὰ ψευδαργύρου διμεθυλο-διθειοκαρβαμιδικὰ ἄλατα φέρονται εἰς τὸ ἐμπόριον εἰς πυκνότητα 70% μὲ τὰ ἐμπορικά ὀνόματα Fermate καὶ Zerlate. Ἄλλα ἐμπορικά παρασκευάσματα περιέχοντα τὸ μετὰ σιδήρου ἄλας τοῦ διμεθυλο-διθειοκαρβαμιδικοῦ ὀξέος, [(CH₃)₂N.C.S]₂ Fe, εἶναι τὰ Methasan καὶ Milban. Ὡς πρὸς τὸ τελευταῖον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κλωστοῦφαντουργίαν.

Ἔτι τὸ δινάτριον ἄλας τοῦ αἰθυλενο-δισ-διθειοκαρβαμιδικοῦ ὀξέος,

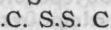
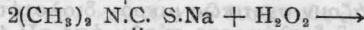


παρουσιάζει μυκητοκτόνους ιδιότητες ἀνεκοίνωσαν πρῶτοι τὸ 1941 οἱ Dimond, Heuberger καὶ Horsfall (4). Νῦν φέρεται τοῦτο εἰς τὸ ἐμπόριον ὡς Dithane. Τὸ προϊόν αὐτὸ εἶναι σχετικῶς εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, ἀλλὰ γίνεται ἀδιάλυτον, κατὰ τὴν ἔκθεσιν ὑπὸ μορφῆν λεπτῶν ἐπιστρωμάτων (films), ἐπὶ τῶν ἐπιφανειῶν τῶν φυτῶν. Τοῦτο πιθανὸν νὰ ὀφείλεται εἰς χημικὴν τινὰ μεταβολήν. Οἱ Heuberger καὶ Manns (5) εὗρον ὅτι ἡ προσθήκη θεικοῦ ψευδαργύρου καὶ ἀσβέστου εἰς τὸ δινάτριον ἄλας τοῦ αἰθυλενο-δισ-διθειοκαρβαμιδικοῦ ὀξέος σημαντικῶς αὐξάνει τὴν προστατευτικὴν δρᾶσιν αὐτοῦ. Ἀποτέλεσμα τῆς παρατηρήσεως αὐτῆς καθὼς καὶ ἄλλων πειραμάτων ἦτο ἡ παρασκευὴ τοῦ μετὰ ψευδαργύρου ἄλατος τοῦ αἰθυλενο-δισ-διθειοκαρβαμιδικοῦ ὀξέος (ισοδύναμον ψευδαργύρου 15,4%) καὶ χρησιμοποιεῖται ὑπὸ μορφῆν ψεκασμῶν ἀραιούμενων (συγκέντρωσις 2% περίπου) δι' ὕδατος ἢ ἐντομοκτόνων ὑγρῶν συμπεριλαμβανομένων καὶ τῶν περιεχόντων D.D.T., Rhothane, ροτενόνην, πύρεθρον, ἀρσενικὸν ἀσβέστιον κτλ. Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται καὶ ὑπὸ μορφῆν σκονισμάτων ἀραιούμενων δι' ἀδρανῶν ἢ ἐντομοκτόνων κόνων. Εὐρίσκει ἐφαρμογὴν διὰ τὴν προφύλαξιν καὶ καταπολέμησιν ὀρισμένων περονοσπόρων, ὠϊδίων, σήψεων, ἀνθρακώσεων, σκωριάσεων κτλ.

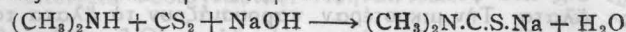
Ἐὰν ἐν διθειοκαρβαμιδικὸν παράγωγον ὀξειδωθῇ, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον γίνεται εὐκόλως, τότε, ἀφαιρουμένων ἐκ δύο μορίων τοῦ διθειοκαρβαμιδικοῦ παραγώγου δύο ἀτόμων ὑδρογόνου, λαμβάνονται τὰ θειουραμοδισουλφίδια,



Τὸ τετραμεθυλο-θειουραμο-δισουλφίδιον (ὅπου R₂=CH₃), εἶναι τὸ περισσότερο γνωστὸν καὶ χρησιμοποιεῖται μὲ τὸ ὄνομα Tuads ἀπὸ τινων ἑτῶν ὡς ἐπιταχυντικὸν τῆς θειώσεως (βουλκανισμοῦ) τοῦ ἔλαστικοῦ. Παρασκευάζεται δι' ὀξειδώσεως τοῦ διμεθυλο-διθειοκαρβαμιδικοῦ νατρίου.



Τὸ διμεθυλο-διθειοκαρβαμιδικὸν νάτριον παρασκευάζεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν,

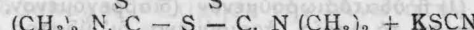
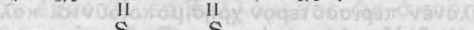
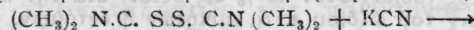


Ὡς μυκητοκτόνον τὸ τετραμεθυλο-θειουραμοδισουλφίδιον εἶναι τὸ δραστικὸν συστατικὸν τῶν μὲ τὰ ὀνόματα Arasan, Tersan, Thiosan καὶ Nomersan κυκλοφορούντων παρασκευασμάτων. Συντετρεμῶς ἀναγράφεται T. M. T. D. ἢ Thiram.

Ὁ Guy (6) πρῶτος παρατήρησεν τὰς ἐντομοκτόνους ιδιότητας τοῦ T. M. T. D. Αἱ μυκητοκτόνοι ιδιότητες αὐτοῦ ἐμελετήθησαν ὑπὸ διαφόρων ἀμερικανῶν ἐρευνητῶν. Προστατεύει τοὺς σπόρους καὶ εἶναι τοξικὸν ἐναντίον ὀργανισμῶν ποῦ προσβάλλουν τὴν γλόβην. Κατὰ τὸν Β'. Παγκόσμιον πόλεμον ὅπου ὁ ὕδραργυρος, λόγω τῶν συνθηκῶν, ἐσπίνιζεν, τὸ T. M. T. D. ἀντικατέστησεν ἐπιτυχῶς τὰ ὕδραργυρούχα μυκητοκτόνα παρασκευάσματα. Ἐπίσης κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ Β'. Παγκοσμίου πολέμου ἐχρησιμοποιήθη ἐν ἀναμίξει μετὰ ἀλάτων τινῶν τοῦ χαλκοῦ (π. χ. προσθήκη 5% ὀξυχλωριούχου χαλκοῦ εἰς τὸ παρασκευάσμα τοῦ T.M.T.D.) διὰ τὴν καταπολέμησιν καὶ τοῦ περονοσπόρου τῶν σταφυλῶν εἰς τὰς χώρας (Ἀυστρία, Γερμανία κ.τ.λ.) ὅπου ὑπῆρχεν σπάνις χαλκοῦ. Τὰ ἀποτελέσματα ἦσαν πολὺ καλά, ἀλλ' οἱ καλλιερῆται ἀπέφευγον τὴν χρῆσιν παρασκευασμάτων T.M.T.D. περιεχόντων καὶ ἄλατα χαλκοῦ, λόγω τοῦ ὅτι ὁ λαμβανόμενος πολτός δὲν εἶχε κυανοὺν χρῶμα, ἀλλ' ἐρυθρόν. Λόγῳ τῆς συνεχιζομένης ἐλλείψεως χαλκοῦ καὶ τῆς ἀκριβῆς τιμῆς αὐτοῦ, μελετᾶται ἡ εὐρύτερα χρησιμοποίησις τοιούτων παρασκευασμάτων εἰς ὀρισμένας χώρας διὰ τὴν καταπολέμησιν τοῦ περονοσπόρου.

Τὸ T.M.T.D. δὲν εὗρεν εὐρείαν ἐφαρμογὴν ὡς μυκητοκτόνον εἰς τὰς ὀπώρας καὶ λαχανικά, διότι ἐκεῖ τὰ διθειοκαρβαμιδικὰ παράγωγα πλεονεκτοῦν.

Τὰ θειουραμοδισουλφίδια κατεργαζόμενα δι' ἐνὸς δέκτου τοῦ θείου ὅπως π.χ. τοῦ καλιοκυανιδίου εὐκόλως μετατρέπονται πρὸς θειουραμο-μονοσουλφίδια.



Τὸ τετραμεθυλο-θειουραμο-μονοσουλφίδιον φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον μὲ τὸ ὄνομα Thionex ὡς ἐπιταχυντικὸν τῆς θειώσεως τοῦ ἔλαστικοῦ. Ὁ Guy (6) εὗρεν ὅτι τὰ θειουραμο-μονοσουλφίδια παρουσιάζουν ἐντομοκτόνους ιδιότητες καὶ οἱ Tisdale καὶ Flenner (7) ὅτι τὰ τετραμεθυλο-καὶ τετρααιθυλο-θειουραμο-μονοσουλφίδια δρῶν τολικῶς ἐναντίον διαφόρων μυκήτων. Τὸ τετρααιθυλο-θειουραμο-μονοσουλφίδιον εἶναι λιαν τοξικὸν ἐναντίον μυκήτων ποῦ προσβάλλουν τὸ δέρμα τοῦ ἀνθρώπου, δι' αὐτὸ εὗρον ἐπιτυχῆ ἐφαρμογὴν εἰς τὴν καταπολέμησιν τῆς ψώρας σάπυνες περιέχοντες αὐτὴν τὴν ἔνωσιν. Τὸ ἐμπορικὸν ὄνομα τῶν παρασκευασμάτων ποῦ περιέχουν τὴν ἔνωσιν ταύτην εἶναι Tetmosol.

Καὶ ἄλλαι ὀργανικαὶ θειοῦχοι ἐνώσεις παρουσιάζουν μυκητοκτόνον δρᾶσιν, ὡς διάφοροι ἰσοθειοκυανικοὶ ἐστέρες (8) ἢ φαινοθειαζίνη καὶ ὀρισμένα προϊόντα ὀξειδώσεως αὐτῆς (9) κτλ., αὗται εὗρον ὅμως περιωρισμένην ἐφαρμογὴν ὡς μυκητοκτόνα. ἐνῶ τούναντιον χρησιμοποιοῦνται εἰς τινὰς περιπτώσεις ὡς ἐντομοκτόνα, τινὰ δὲ ἐκ τούτων (π.χ. ὁ ἰσοβορνυλο-θειοκυανικός ἐσθῆρ ὡς Thanite) εὐρίσκουν σημαντικὴν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν καταπολέμησιν τῶν ἐντόμων.

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΤΟΞΙΚΗΣ ΔΡΑΣΕΩΣ

Διὰ νὰ ἐξηγήσωμεν τὴν μυκητοκτόνον δρᾶσιν τοῦ ἐλευθέρου θείου, ἐπειδὴ τοῦτο εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, παραδεχόμεθα ὅτι ὑπὸ τὰς συνθήκας τῆς χρησιμοποίησεως του, σχηματίζεται μία θειοῦχος ἐνωσις ἐξ αὐτοῦ, εἰς τὴν ὁποῖαν καὶ ὀφείλεται καὶ ἡ μυκητοκτόνος δύναμις αὐτοῦ. Ἐπειδὴ τὸ θεῖον δρᾶ ἐπὶ τῶν ζώντων ὀργανισμῶν καὶ ἐξ ἀποστάσεως θὰ πρέπει ἢ δρᾶσις αὐτοῦ νὰ ὀφείλεται εἰς ἀέρια.

Κατά πρώτον ή δραστικότητα του θείου απέδόθη εις μηχανικήν ενέργειαν, σκονίσματα όμως με άδρανεις κόνεις δεν επέφερον ουδεμίαν προφύλαξιν των φυτών. Βραδύτερον αυτή απέδόθη είτε εις τους άτμούς θείου, είτε εις τον σχηματισμόν διοξειδίου του θείου, είτε εις τόν σχηματιζόμενον δι' όξειδώσεως του θείου πενταθειονικόν όξύ ($H_2S_2O_6$). Τελευταίως όμως αποδίδεται ή τοξικότης του θείου εις τόν υδροθειον τόν όποιον σχηματίζεται όταν επιδράσουν επί του θείου διάφορα ζώντα φύλλα ή μύκητες ή σπόρια μυκήτων (1) και (10).

Κατά τούς Mc Callan και Wilcoxon (11) οι άτμοί θείου έκ του κόκκου του θείου διαχέονται, εις την συνήθη θερμοκρασίαν, προς τά σπόρια όπου άναγονται επί είτε έντός των σπορίων και σχηματίζεται ούτω τόν τοξικόν υδροθειον. Η άναγωγή αυτή φαίνεται ότι επιτυγχάνεται φυρματικώς, ή παρουσία δέ της ομάδος -SH (πιθανώς γλουταθειον) άνιχνεύθη εις τά σπόρια του μύκητος Σκλήροτινια. Τό υδροθειον που σχηματίζεται κατά την επίδρασιν του θείου επί των φύλλων του φυτου έχει πιθανώς σημασίαν μόνον διά την φυτοτοξικότητα.

Γενικώς παραδεχόμεθα ότι εις πολλάς περιπτώσεις ή μυκητοκτόνος δράσις του θείου όφείλεται εις τόν σχηματιζόμενον υπό των σπορίων των μυκήτων υδροθειον, δεν δυναμέθα όμως νά άποκλείσωμεν ότι και άλλοι μηχανισμοί δύνανται νά είναι υπεύθυνοι διά την τοξικήν δράσιν αυτού.

Προκειμένου διά τά όργανικά θειούχα μυκητοκτόνα ή παρουσία εις πολλά έξ αυτών της χαρακτηριστικής ομάδος $>N-S$ —S— δεν ήτο άρκετη διά νά έξηγήση την μυκητοκτόνον δράσιν. Ο Horsfall (12) παραδέχεται ότι ή τοξικότης του τετραμεθυλο-θειουραμο-δισουλφιδίου όφείλεται μάλλον εις την ομάδα $>C:S$ παρά εις την —S—S—. Έν τούτοις άρκεται ένώσεις που περιέχουν την ομάδα $>C:S$ δεν δρουν ως μυκητοκτόνα. Ο Parker-Rhodes (13) υποθέτει ότι τά διθειοκαρβαμιδικά άλατα διασπώνται υπό των σπορίων των μυκήτων εις άμίνιας και διθειάνθρακα τά όποια είναι και τά δύο τοξικά. Έν τούτοις τά συστατικά αυτά είναι κατά πολύ όλιγώτερον τοξικά των διθειοκαρβαμιδικών άλάτων. Οι Barratt και Horsfall (14) υποθέτουν ότι εις δύο αντίδράσεις όφείλεται ή τοξικότης των μυκητοκτόνων τούτων ένώσεων, εις την άπελευθέρωσιν υδροθειου, τόν όποιον προκαλεί την άλλοίωσιν των πρωτεϊνών των σπορίων διά προσθήκης σουλφυδρυλικών ομάδων και εις τόν σχηματισμόν άλάτων, δι' άντικαταστάσεως του μετάλλου του μυκητοκτόνου διά των άπαραιτήτων διά τόν μεταβολισμόν των μυκήτων ίχνοστοιχείων, σχηματιζόμενων είτε μεταλλικών θειούχων ένώσεων (σουλφιδίων) ή μεταλλικών άλάτων αυτού τούτου του μυκητοκτόνου π.χ. του αιθυλενο-δισ-διθειοκαρβαμιδικου όξέος.

Διά τόν τρόπον δράσεως των λοιπών θειούχων όργανικών μυκητοκτόνων αί γνώσεις μας είναι ακόμη όλιγώτεροι, πιθανώτατα όμως ή μυκητοκτόνος δύναμις αυτών όφείλεται εις παρόμοιον μηχανισμόν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) *Ad. Dergle*, Το κολλοειδές θειον ως γεωργικόν φάρμακον και ή βιομηχανική παραγωγή του, Χημικά Χρονικά 11, 27-30 (1946).
- (2) *Mc Callan, S. E. A.*, Dithiocarbamate fungicides, Agr. Chemicals I, 7, 15-18 (1946).
- (3) *Goldsworthy, M. C., Green, E. L., και Smith M. A.*, Fungicidal and phytocidal properties of some metal di alkyl dithiocarbamates, J. Agr. Research 66, 277-291 (1943).
- (4) *Dimond, A. E., Heuberger, J. W., και Horsfall, J. G.*, A water soluble protectant fungicide with tenacity. Phytopath, 33, 1095-1097 (1943).
- (5) *Heuberger, J. W., and Manns, T. F.*, The use of zinc sulfate-lime as a supplementary material to improve the protective value of organic and inorganic copper fungicides against early blight of potatoes. Del. Agr. Expt. Sta. Pamphlet 10, 1944.
- (6) *Guy, H. G.*, Investigations of organic compounds as insecticides. Del. Agr. Expt. Sta. Bull. 206, 1937.
- (7) *Tisdale, W. H., και Flenner, A. L.*, Derivatives of dithiocarbamic acid as pesticides. Ind. Eng. Chem 34, 501-502 (1942).
- (8) *Hooker, W. J., Walker J. C. και Smith, F. G.*, Toxicity of beta-phenethyl isothiocyanate to certain fungi. Am. J. Bot. 30, 632-637 (1943).
- (9) *Goldsworthy, M. C., και Green E. L.*, The fungicidal activity of phenothiazine and some of its oxidation derivatives. Phytopath 29, 700-716 (1939).
- (10) *Mc Callan, S. E. A.*, The nature of the fungicidal action of Copper and Sulfur, Bot. Rev. 15, 629-643 (1949).
- (11) *Mc Callan, S. E. A., και Wilcoxon, F.*, The fungicidal action of sulphur II. The production of hydrogen sulphide by sulphured leaves and spores and its toxicity to spores. Cont. Boyce Thompson Inst. 3, 13-38 (1931).
- (12) *Horsfall J. G.*, Fungicides and their action. 1945.
- (13) *Parker-Rhodes A. F.*, Studies on the mechanism of fungicidal action V. Non metallic and sodium dithiocarbamic acid derivates. Ann. App. Biol 30, 170-179 (1943).
- (14) *Barratt, R. W., και Horsfall, J. G.*, Fungicidal action of metallic alkyl bisdithiocarbamates. Conn. Agr. Exp. Sta., Bull. 508 (1947).

Περί των έμφανιζόμενων δολωμάτων εις τους ρητινίτας οίνους

Υπό ΓΕΩΡΓΙΟΥ Δ. ΚΑΛΛΙΕΡΟΥ, Χημικού-Οινολόγου

Οί ρητινίται οίνοι οι όποιοι άποτελούν τους κυριώτερους οίνους έσωτερικής καταναλώσεως έν Έλλάδι, παρουσιάζουν εις μεγάλην άναλογίαν άλλοιώσεις και κυρίως θολώματα, τά όποια καταστρέφουν τας χαρακτηριστικάς τούτων ιδιότητας και καθιστούν τούτους άκαταλλήλους διά την κατανάλωσιν.

Αί άλλοιώσεις αυτές παρατηρούνται κυρίως κατά την θερινήν περίοδον, μεγάλο δέ ποσόν έκ των οίνων τούτων καθιστάμενον άκατάλληλον διά την κατανάλωσιν καταστρέφεται ή χρησιμοποιείται διά την παρασκευήν δξους.

Πρός διερεύνησιν των αιτίων των προκαλουσών τας άλλοιώσεις ταύτας, καθίσταται άπαραίτητον νά ανα-

τρέξωμεν εις τόν τρόπον της παρασκευής και διατηρήσεως των οίνων τούτων.

Ο ρητινίτης οίνος ως γνωστόν παρασκευάζεται κατά τόν πλείστον υπό αυτών τούτων των μικρών οινολογικών διαζυμώσεως του γλεύκους μετά ποσότητος ρητινης, άμέσως δέ μετά την ζύμωσιν τά δοχεία σφραγίζονται και χρησιμοποιούνται και ως δοχεία διατηρήσεως μέχρι της πλήρους τούτου καταναλώσεως, του οίνου παραμένοντος μετά των οινολασπών.

Αί ιδιότητες αί χαρακτηρίζουσαι τόν ρητινίτην οίνον είναι ή έλαφρώς πικρίζουσα γεύσις λόγω της περιχομένης ρητινης, τόν χαρακτηριστικόν άρωμα όφειλόμενον εις την ποικιλίαν της σταφυλής «Σαββατιανό»

έκ της όποιας κυρίως παράγεται, ώς και τώ έλαφρώς άφρώδες όφειλόμενον εις τώ κατά την ζύμωσιν άναπτυσσόμενον διοξειδιον του άνθρακος και περιεχόμενον έντός του οίνου λόγω του ότι δέν λαμβάνει χώραν μεταγγις του οίνου μετά τώ πέρος της ζυμώσεως.

Τώ περιεχόμενον διοξειδιον του άνθρακος είναι χαρακτηριστικόν του άνωτέρας ποιότητος ρητινίου οίνου, ένεκα δέ τούτου ο οίνος λογίζεται άνωτέρας ποιότητος, όσω συντομώτερον από της άποπερατώσεως της ζυμώσεως του προσφέρεται εις την κατανάλωσιν.

Ο ρητινίτης οίνος άρα πρέπει νά καταναλισκείται συντόμως άμα τή άποπερατώση της ζυμώσεως του, δέν δύναται δέ νά διατηρηθή με τās χαρακτηριστικας του ιδιότητας πέραν του έτους τώ πολύ από της κατασκευής του. Ένεκα τούτου ούτε ή παλαιώσις ούτε ή έπιφάλωσις του ρητινίου οίνου ένδεικνυται.

Η διατήρησις όμως του οίνου τούτου έντός αυτών τούτων τών δοχείων της ζυμώσεως του έρμητικώς σφραγισμένων, διατηρεί τούτον υπό άναγωγικών περιβάλλον, του περιεχομένου διοξειδιου του άνθρακος έμποδίζοντος την διεϊσδυσιν του όξυγόνου του άτμοσφαιρικού άερος διά τών πόρων τών οίνοδοχείων και την αύξησιν συνεπώς του δυναμικού όξειδοαναγωγής του οίνου.

Με την πάροδον όμως του χρόνου και την αύξησιν της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος κυρίως δέ κατά την θερμην περίοδον, ένεκα και της βαθμιαίας διαφυγής του περιεχομένου διοξειδιου του άνθρακος, διά της διεϊσδύσεως του όξυγόνου του άτμοσφαιρικού άερος διά τών πόρων τών οίνοδοχείων, δημιουργουνται έντός του οίνου όξειδωτικαι άντιδράσεις και αύξάνεται τώ δυναμικόν όξειδοαναγωγής τούτου, ένεκα δέ τούτου παρουσιάζονται έντός αυτού διάφορα θολώματα.

Εις την περίπτωσην ταύτην ένεκα και της έν τώ μεταξύ αύξήσεως του pH του οίνου ήτοι έλαττώσεως τών έντός τούτου υπάρχοντων Ιόντων H⁺, μέχρι του 3,5 ή και περισσότερον λόγω της έν τώ μεταξύ μετατροπής μεγάλου ποσού εκ του υπό έλευθέραν μορφήν υπάρχοντος ή προστεθέντος τρυγικού όξέος εις δξινον τρυγικόν κάλιον και καταβύθισως τούτου εις την ύποστάθμην, διευκολύνεται ή δράσις τών έντός του οίνου υπάρχοντων άναεροβίων βακτηριδίων τά όποια συσπάρχουν πάντοτε λόγω της παρουσίας τών οίνολασπών.

Ένεκα της δράσεως τών βακτηριδίων της έκτροπιάσεως, έπέρχεται καταστροφή του έντός του οίνου τρυγικού όξέος και τών άλάτων τούτου, τώ δέ pH αύξάνει άλματώδως έντός ή και άκόμη περισσότερον. Η πτητική όξύτης κατ' άρχήν δέν παρουσιάζει ουσιώδη αύξησιν βαθμιαίως όμως άνέρχεται, τώ πρώτον δέ παρατηρείται έντός του οίνου αύξησις της περιεκτικότητος εις προπιονικόν και γαλακτικόν όξύ. Η παρουσία του προπιονικού όξέος δημιουργεί εις τόν οίνον χαρακτηριστικήν όσμην, λόγω δέ της βαθμιαίας δημιουργίας και άκαταμιδίου, ο οίνος παρουσιάζει έντονον δυσάρεστον όσμην καθιστώσαν τούτον άλλως άκατάλληλον διά την κατανάλωσιν.

Η ανάπτυξις του όξεικού όξέος παρατηρείται εις μεγαλύτεραν άναλογίαν εις τούς οίνους εις τούς όποίους έχει προστεθή κιτρικόν όξύ, τούτο δέ όφείλεται εις την συγχρόνως λαμβάνουσαν χώραν μηλογαλακτικήν ζύμωσιν, τά βακτηρίδια της όποιας μετά την καταστροφήν του εις μικράν άναλογίαν υπάρχοντος έντός του οίνου μηλικού όξέος, προσβάλλουν τώ κιτρικόν όξύ δημιουργούντα όξεικόν όξύ και CO₂ (1,6). Τώ pH τών ρητινιτών οίνων Άτικτής κυμαίνεται μεταξύ 3,2 και 3,4 ήτοι είναι πολύ ύψηλόν λόγω τών εις πολύ μικράν άναλογίαν περιεχομένων εις τώ γλυκος οργανικών όξέων κυρίως δέ του τρυγικού, τώ μηλικού περιεχομένου εις έλαχίστην άναλογίαν, πολλάκις δέ και τελείως έλλειποντος.

Ένεκα τούτου, καθώς και λόγω της συνυάρξεως

των οίνολασπών, οι οίνοι ούτοι είναι πολύ εύπαθείς εις την προσβολήν παρά άναεροβίων βακτηριδίων.

Με pH μικρόν ήτοι με μεγάλο ποσόν οργανικών όξέων υπό έλευθέραν κατάστασιν, άφ' ενός μεν διατηρείται έντός του οίνου ή ίσορροπία τών όξειδοαναγωγικών άντιδράσεων, άφ' έτέρου δέ έμποδίζεται ή δράσις τών άναεροβίων βακτηριδίων καθ' όσον ή δράσις τούτων άρχεται όταν τώ pH άνέλθη άνω του 3,4, κάτω του όποιου ο οίνος δύναται νά θεωρηθή ύγιης και διατηρήσιμος, έστω και εάν ή μικροσκοπική έξέτασις μάς παρουσιάση έντός αυτού την ύπαρξιν άναεροβίων βακτηριδίων (1, 2, 3).

Η έμφάνισις επίσης εις τούς ρητινίτας οίνους τών διαφόρων θολωμάτων τών όφειλομένων εις την παρουσίαν έντός τούτων άλάτων σιδήρου ή χαλκού, έξαρτάται από τώ pH τούτων καθόσον τώ ποσόν της διαλυτότητος τών άδιαλύτων συμπλόκων ένώσεων τών προκαλουσών τά θολώματα αι όποια σχηματίζονται από τά άνόργανα στοιχεια μετά τών οργανικών όξέων, έξαρτάται από τώ ποσόν τών έντός του οίνου υπάρχοντων Ιόντων H⁺ ή μεγαλυτέρα ποσότης τών όποιων διευκολύνει κατά πολύ την διαλυτότητα τούτων. Εις την περίπτωσην ταύτην ο έντός τών οίνων ύπαρχων σίδηρος εύρίσκεται δεσμευμένος υπό μορφήν ένώσεων μετά τών οργανικών όξέων ή διαλυτός τών όποιων έλλατοϋται με την αύξησιν του pH. (1, 4, 6).

Τά παρουσιάζόμενα θολώματα εις τούς ρητινίτας οίνους όφείλονται κατ' άρχήν και κυρίως εις την αύξησιν του pH τούτων έν συνδυασμώ και με την αύξησιν του δυναμικού όξειδοαναγωγής τούτων ήτοι εις τώ ύψηλόν pH.

Ουδέποτε με χαμηλόν pH κάτω του 3,4 και με χαμηλόν δυναμικόν όξειδοαναγωγής ήτοι κατά την διατήρησιν τών οίνων υπό άναγωγικών περιβάλλον εις έρμητικώς σφραγισμένα δοχεία παρατηρήθη θολωμα εις οίανδήποτε αίτιαν και άν όφείλετο τούτο.

Η αύξησις του pH εις τούς ρητινίτας οίνους και ή πτώσις της όλικής όγκομετρομένης όξύτητος λαμβάνει χώραν πολύ εύκολώτερον όταν διά την θείωσιν έχρησιμοποιήθη μεταδιθειώδες κάλιον αντί διαλύματος θειώδους όξέος.

Τούτο όφείλεται εις την μετατροπήν μεγαλυτέρας ποσότητος εκ του περιεχομένου υπό έλευθέραν μορφήν τρυγικού όξέος υπό την μορφήν του δξινον τρυγικού καλίου και καταβύθισιν τούτου εις την ύποστάθμην, λόγω έλευθερώσεως μέρους εκ του εις τώ μεταδιθειώδες κάλιον περιεχομένου καλίου.

Η έλάττωσις του pH τών ρητινιτών οίνων κάτω του 3,4 διά της προσθήκης έντός αυτών τρυγικού όξέος, δυσκόλως έπιτυγχάνεται καθ' όσον ή μετατροπή του τρυγικού όξέος ως άδιάλυτον εις άλκοόλην τρυγικόν κάλιον και ή καταβύθισις τούτου εις την ύποστάθμην, αντισταθμίζει την έπιχειρουμένην έλάττωσιν του pH. (3)

Εις τώ ύψηλόν pH τών ρητινιτών οίνων όφείλεται και τώ ότι και μικρά έστω ποσότης πτητικής όξύτητος άνερχομένη πολλάκις μόλις εις 0,6% εις όξεικόν όξύ, γίνεται άμέσως αισθητή εις την όσμην και γεύσιν, ένώ πτητική όξύτης κατά πολύ μεγαλειτέρα της άνωτέρω εις άλλους οίνους, με χαμηλώτερον pH, ουδόλως γίνεται άντιληπτή (1).

Τώ ότι τά έμφανιζόμενα θολώματα εις τούς ρητινίτας οίνους όφείλονται εις όξειδοαναγωγικά φαινόμενα άποδεικνύεται εκ του έξής:

Είναι γνωστόν ότι τά όξειδοαναγωγικά φαινόμενα είναι άμφίδρομα. "Όταν ο οίνος εύρίσκεται άποκεκλεισμένος μακράν της έπιδράσεως του άτμοσφαιρικού άερος άποκτᾶ σὺν τῷ χρόνῳ άναγωγικὰς ιδιότητας και χαμηλόν δυναμικόν όξειδοαναγωγής, τās όποιας χάνει όταν έλθη εις έπαφήν με τόν άέρα και αντιστρόφως."

Ο ρητινίτης οίνος εύρισκόμενος επί μακρόν έντός βαρελιών έρμητικώς κεκλεισμένων μακράν της έπιδράσεως του άερος άποκτᾶ άναγωγικὰς ιδιότητας και χαμηλόν δυναμικόν όξειδοαναγωγής, του περιεχομένου

διοξειδίου του άνθρακος έμποδίζοντας την διείσδυση του άερος. Όταν όμως ούτως ύποστη μετάγγισιν, υπό την επίδρασιν του όξυγόνου του άερος, σύζαναμένου του δυναμικού όξειδοαναγωγής τούτου, δημιουργούνται όξειδωτικά αντίδράσεις και ό οίνος παρουσιάζει άμέσως θλώωμα, τό όποιον όμως και πάλιν εξαφανίζεται όταν παραμείνη επί μακρόν έντός δοχείου έν ήρεμία μακράν τής έπαφής μέ τόν άτμοσφαιρικόν άέρα. Τούτο βεβαίως δέν συμβαίνει πάντοτε αλλά όταν συγχρόνως και τό pH του οίνου είναι άρκετά ύψηλόν και φθάνει τουλάχιστον τό 3,4.

Είς την δημιουργίαν όμως τών θολωμάτων είς τούς ρητινίτας οίνους δέν είναι άμέτοχος και ή παρουσία τής ρητίνης έντός αυτών.

Διά τής βαθμιαίας διαλύσεως τής ρητίνης, παρά του οινόπνεύματος του οίνου δημιουργείται είς την άνωτέραν έπιφάνειαν τούτου στρώμα περιβινθελαιίου τό όποιον μέ την πάροδον του χρόνου είς την επίδρασιν του όξυγόνου όξειδούται και μετασχηματίζεται είς ύπεροξειδοχον τερεινθελαιον και υπό τας ύψηλάς θερμοκρασίας του θερους έν συνδυασμώ μέ τό άραιόν άλκοολικόν διάλυμα τό όποιον είναι ό οίνος, σχηματίζει γαλάκτωμα τό όποιον συντελεί είς την δημιουργίαν τών θολωμάτων.

Παραθέτομεν κατωτέρω συγκριτάς αναλύσεις ρητινιτών οίνων Άττικής ύγιών και προσβεβλημένων υπό θολωμάτων.

1) Άνάλυσις ρητινίτου οίνου περιφερείας Σπάτων Άττικής ύγιους έσοδείας 1949.

Ειδικόν Βάρος	0,9896			
Οινόπνευμα κατ' όγκον	13,20			
Όξύτης όλική είς θεϊκόν όξύ %	3,1			
Όξύτης πτητική είς όξεικ. όξύ %	0,45			
Ένεργός όξύτης (pH)	3,3			
Έκχύλισμα είς 100° άνευ σακχάρου (έπίσ. μέθ.)	18,3	γραμ.	είς τό λίτρον	
Γλυκερίνη	6,9	»	»	»
Δεψικά ούσια	0,125	»	»	»
Τέφρα	2,3	»	»	»

2) Άνάλυσις ρητινίτου οίνου περιφερείας Μεγάρων ύγιους έσοδείας 1949.

Ειδικόν Βάρος	0,9884			
Οινόπνευμα κατ' όγκον	13,50			
Όξύτης όλική είς θεϊκόν όξύ %	3,6			
Όξύτης πτητική είς όξεικ. όξύ %	0,52			
Ένεργός όξύτης (pH)	3,1			
Έκχύλισμα είς 100° άνευ σακχάρου (έπίσ. μέθ.)	21,4	γραμ.	είς τό λίτρον	
Γλυκερίνη	8,3	»	»	»
Δεψικά ούσια	0,156	»	»	»
Τέφρα	3,1	»	»	»

3) Άνάλυσις ρητινίτου οίνου περιφερείας Λιοπεσίου Άττικής έσοδείας 1949 προσβεβλημένου υπό θολώματος.

Ειδικόν Βάρος	0,9866			
Οινόπνευμα κατ' όγκον	13,30			
Όξύτης όλική είς θεϊκόν όξύ	2,3			
Όξύτης πτητική είς όξεικ. όξύ %	0,8			
pH	3,5			
Έκχύλισμα είς 100° (άνευ σακχάρου) έπίσ.				

μέθοδος	17,4	γραμ.	είς τό λίτρον
Γλυκερίνη	5,2	»	»
Δεψικά ούσια	0,121	»	»
Τέφρα	3,6	»	»

4) Άνάλυσις ρητινίτου οίνου περιφερείας Σπάτων Άττικής έσοδείας 1949 προσβεβλημένου υπό θολώματος.

Ειδικόν Βάρος	0,9874			
Οινόπνευμα κατ' όγκον	13,1			
Όξύτης όλική είς θεϊκόν όξύ	2,1			
Όξύτης πτητική είς όξεικόν όξύ %	1,2			
pH	3,7			
Έκχύλισμα είς 100° άνευ σακχάρου (έπίσ. μέθοδος)	18,6	γραμ.	είς τό λίτρον	
Γλυκερίνη	4,6	»	»	
Δεψικά ούσια	0,115	»	»	
Τέφρα	3,8	»	»	

Ός έμφαίνεται έκ τών άνωτέρω αναλύσεων οί παρουσιάζοντες προσβολήν υπό θολώματος ρητινίτα οίνοι έχουν ηύξημένον pH άνω του 3,4, μικράν όγκομετρομένην όλικήν όξύτητα, ήλαττωμένην ποσότητα γλυκερίνης, ηύξημένην πτητικήν όξύτητα, ηύξημένην ποσότητα τέφρας και έλαφρώς μικροτέραν ποσότητα δεψικών ούσιων συγκρινόμενος μέ τούς ύγιεις οίνους τών ίδιων περιφερειών.

Μικροσκοπικώς έξεταζόμενοι οί άνωτέρω υπό θολώματος προσβεβλημένοι οίνοι παρουσιάζουν μεγάλην ποσότητα άναεροβίων βακτηριδίων και πρό παντός βακτηριδίων τής έκτροπιάσεως, είς μικροτέραν ποσότητα βακτηριδίων τής μαννιτικής και μηλογαλακτικής ζυμώσεως.

Οί άλλοιωμένοι ως άνωτέρω οίνοι παρουσιάζουν σχεδόν πάντοτε ζύμωσιν μέ ταυτόχρονον έκκλισην διοξειδίου του άνθρακος, τούτο δέ κατά τό πλείστον άποδίδεται παρά τών οίνοποιών είς δευτέραν άλκοολικήν ζύμωσιν, ένώ έν τή πραγματικότητα όφείλεται ή είς μηλογαλακτικήν ζύμωσιν ή είς την δράσιν του βακτηριδίου τής έκτροπιάσεως (rouisse).

Η μηλογαλακτική ζύμωσις παρουσιάζεται είς πολύ μεγάλην αναλογίαν είς τούς ρητινίτας οίνους ειδικώς κατά την άρχήν του θερους ένώ δέ αύτη πολλάκις συντελεί είς την καλλιτέρευσιν τής ποιότητος τούτων, πολλάκις συντελεί είς την δημιουργίαν και μονιμοποίησιν τών θολωμάτων, άναλόγως τών συνθηκών υπό τας όποιās αύτη λαμβάνει χώραν.

Περί τής μηλογαλακτικής ζυμώσεως τών ρητινιτών οίνων θά πραγματευθώμεν έκτενέστερον είς άλλο άρθρον.

Οί ρητινίτα οίνοι σπανίως προσβάλλονται παρά όξεικής ζυμώσεως άφ' ένός μέν λόγω τής διατηρήσεως των είς έρμητικώς σφραγισμένα δοχεία, άφ' έτέρου δέ λόγω του επί τής έπιφανείας του οίνου έντός τών οίνοδοχείων ύπάρχοντος στρώματος τερεινθελαιίου και τής συνυπάρξεως του διοξειδίου του άνθρακος τά όποία έμποδίζουν την άμεσον έπαφήν του άτμοσφαιρικού άερος και την ανάπτυξιν συνεπώς τών μυκήτων τής όξεικής ζυμώσεως.

Η ανάπτυξις αντίθεται άναεροβίων ζυμώσεων είναι άρκετά συχνή πρό παντός δέ τών προερχομένων από τά βακτηρίδια τών Muller-Thurgau και Osterwalder και κυρίως από τά Bacterium mannitopoeum και Bacterium tartarophtorum.

Διά τής δράσεως τών βακτηριδίων τούτων μονιμοποιούνται είς τόν οίνον τά διάφορα θολώματα ή δέ δημιουργία του όξεικού όξέος προέρχεται κυρίως έμμέσως διά διασπάσεως τών προϊόντων τής δράσεως τών βακτηριδίων τούτων και ειδικώς του γαλακτικού και προπιονικού όξέος.

Είς τούτο όφείλεται και τό ότι ή παρουσία του όξει-

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Πειράματα απορροφήσεως προς διάσπασιν μιᾶς ρακεμικής ἐλευθέρης ρίζης. Ὑπὸ Γ. Καργακούνη, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) σελ. 1840.

Ἡ Ἠλεκτρονιακὴ θεωρία τῶν συζυγιακῶν διπλῶν δεσμῶν ὑπὸ τὴν νέαν τῆς μορφήν, τὴν μορφήν τῆς μεσομερίας μᾶς δίδει μίαν ἐρμηνείαν ὅσον ἀφορᾷ τὴν τάσιν διαστάσεως τῶν ἐξααρυλοαιθανίων εἰς δύο τριαρυλομεθύλια καὶ ὡς ἐκ τούτου, τὴν ἐμφάνισιν ἐλευθέρων ριζῶν. Ἡ θεωρία αὕτη δέχεται ὅτι τὸ μονήρες ἠλεκτρονιον τῶν ἐλευθέρων ριζῶν εὐρίσκεται διάχυτον καθ' ὅλον τὸ μόριον τῶν ριζῶν τὰ ἀρχικὰ δὲ τρία σθένη ἐγκαταλείπουν τὴν τετραεδρικήν οἰάταξιν καὶ μεταβαίνουν εἰς τὴν ἐπίπεδον τοιαύτην. Τοῦτο συμβαίνει διότι τὸ μονήρες ἠλεκτρονιον εὐρίσκεται εἰς συντονισμόν μὲ τὰ π-ἠλεκτρονια τῶν φαινυλικῶν πυρήνων ὡς ἐκ τούτου δὲ τὰ τριαρυλομεθύλια ἐμφανίζονται μίαν ἐλαχίστην ἐνέργειαν ἔναντι τῶν ἐξααρυλοαιθανίων. Μία μεγίστη δρᾶσις τοῦ δονισμού, ὑπὸ τῶν π-ἠλεκτρονίων τότε μόνον δύναται νὰ συμβῇ ὅταν τὰ ἠλεκτρονια ταῦτα καὶ τὰ μὲ αὐτὰ συνδεδεμένα άτομα εὐρίσκονται διατεταγμένα ἐν ἐπιπέδῳ.

Ἐάν τὸ μονήρες ἠλεκτρονιον διατηροῦσε τὴν ἀρχικήν του θέσιν εἰς τὴν κορυφήν τοῦ τετραέδρου τότε θὰ ὤφειλε ἡ ἐλευθέρη ρίζα νὰ εἶχεν διπολικὴν ροπήν. Πειράματα ὅμως τοῦ αὐτοῦ ἐρευνητοῦ διὰ τὴν μέτρησιν τῆς διπολικῆς ροπῆς τῶν ἐλευθέρων ριζῶν ἔδωσαν ἀρνητικὰ ἀποτελέσματα.

Ἡ κλασσικὴ θεωρία τῆς στερεοχημείας δέχεται ὅσον ἀφορᾷ τὴν διάστασιν τῶν ἐξααρυλοαιθανίων ὅτι τὸ κεντρικὸν ἄτομον τοῦ ἀνθρακός ἔλκεται τόσον πολὺ ὑπὸ τῶν ὁμάδων τῶν ἀρυλίων ὥστε νὰ ἐξασθενίζη κατὰ πολὺ ἢ τετάρτη μονὰς συγγενείας καὶ τελικῶς νὰ διασπᾶται. Τοῦτο ὅμως ἔρχεται εἰς ἀντίθεσιν εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ τετραφαινυλομεθανίου τὸ ὁποῖον δὲν εἶναι κἂν σταθερόν. Ἐξ ἀντιθέτου πάλιν ἡ θεωρία τοῦ συντονισμού δὲν ἐπαρκεῖ μόνη διὰ νὰ μᾶς ἐξηγήσῃ τὴν σταθερότητα τῶν ριζῶν καὶ πρὸ πάντων τὴν διαδοχικὴν σειρὰν τῶν διαφόρων ἐξααρυλοαιθανίων γνωστοῦ δντος ὅτι ἡ τάσις διαστάσεως τῶν ἀλειφατικῶν αἰθανίων εἰς μεθύλια εἶναι πολὺ μικρὰ καὶ ὅτι αὕτη μεγαλύνει μὲ τὴν αὐξησιν τῶν ἀκορέστων ὁμάδων τῶν ἀρυλίων οὕτως ὥστε νὰ φθάνωμεν εἰς τὸ ἐξαφαινυλοαιθανιον τὸ ὁποῖον εἰς συνήθη θερμοκρασίαν εὐρίσκεται εἰς ἰσορροπίαν μὲ τὸ τριφαινυλομεθύλιον.

Μία δυνατότης νὰ γνωρίσωμεν τὴν στερεοχημικὴν δομὴν τῶν ἐλευθέρων ριζῶν θὰ ἦτο ἡ διάσπασις ἐλευθέρων ριζῶν μὲ ἀσύμμετρον ἄτομον ἀνθρακός εἰς τὰ ὀπτικῶς ἐνεργὰ συστατικὰ αὐτῆς. Ἀπὸ τῆς ὀργανικῆς παρασκευαστικῆς πλευρᾶς ἔχουν γίνῃ πολλὰ πειράματα χωρὶς νὰ κατορθωθῇ τοῦτο. Ἄλλ' ἂν τοῦτο δὲν κατορθώθῃ, πράγμα τὸ ὁποῖον, ἂν συνέβαινε, θὰ ἦτο μία σοβαρὰ ἀπόδειξις τῆς τετραεδρικῆς τῆς μορφῆς, δὲν ἐπιβεβαιώθῃ, ἀντιθέτως καὶ ἡ ἀνταπόδειξις περὶ τῆς ἐν ἐπιπέδῳ διατάξεως αὐτῆς.

* Ἀφ' ἑτέρου τὴν παρατηρηθεῖσαν ἄλλοτε στροφικὴν

ἰκανότητα τῶν ἐλευθέρων ριζῶν κατὰ τὴν προσθήκην χλωρίου ἐπὶ τοῦ ἀσύμμετρον τριαρυλομεθυλίου ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν κυκλικῶς πεπολωμένου φωτός ἐρμηνεύει σήμερον ὁ ἐρευνητὴς ὡς ὀφειλομένην οὐχὶ εἰς τὴν κατὰστάσιν τῆς ἐλευθέρης ρίζης ἀλλὰ πιθανῶς εἰς μίαν ἄκρην μορφήν παραγομένην ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ φωτός. Ἡ μέθοδος τὴν ὁποῖαν ἐξέλεξεν ἤδη διὰ τοὺς πειραματισμοὺς τοῦ εἶναι ἡ μέθοδος τῆς ἀσύμμετρον προσροφήσεως. Δηλαδή ἐάν ἐκλέξωμεν μίαν οὐσίαν τοιαύτην ὥστε αὕτη νὰ δεικνύη, εἴτε διὰ τοῦ ἀσύμμετρον ἀτόμου τοῦ ἀνθρακός τῆς, εἴτε διὰ τῆς ἀσύμμετρον κρυσταλλικῆς τῆς δομῆς, μίαν ἐκλεκτικὴν προσροφήσιν τοῦ ἐνός τῶν ἀντιπῶδων τῆς ρίζης, τότε θὰ δυνάμεθα νὰ διασπᾶσωμεν μίαν ρακεμικὴν ρίζαν εἰς τὰ συστατικὰ τῆς. Διὰ τὰ πειράματά του ἐξέλεξε τὴν ρίζαν τοῦ φαινυλο διφαινυλοναφθυλομεθυλίου χρησιμοποιοῦσας προσροφητικὰ μέσα ὡς τὴν d-γαλακτόζην, καλαμοσάκχαρον, d-χαλαζιαν, d-NaClO₂, ὅπως καὶ Αἰ₂O₃ τοῦ ὁποῖου τὴν ἐπιφάνειαν ἐκάλυπτε διὰ d-ἀλανίνης ἢ d-γαλακτόζης. Διὰ τὴν ἀπόδειξιν τῆς διαστάσεως ἢ τοῦ διαλύμα τῆς ρίζης διήρχετο διὰ τοῦ προσροφητικοῦ μέσου ἐπανηλειμμένως καὶ κατόπιν ἐφέρετο εἰς τὸ πολωσίμετρον πρὸς πολωσίμετρον. Τὰ διενεργηθέντα ὅμως πειράματα ἀπέβησαν ἀρνητικά. Ἐκ τῶν ἀρνητικῶν ἀποτελεσμάτων, ὁ ἐρευνητὴς συνάγει τὰς ἐξῆς δύο δυνατότητας ἐρμηνείας.

Κατὰ τὴν πρώτην εἶναι μὲν ἡ ρίζα οἰκοδομημένη εἰς τετραέδρον καὶ διασπᾶται κατὰ τὴν προσροφήσιν τῆς, ἀλλὰ στροφικὴ ἰκανότης δὲν δύναται νὰ παρατηρηθῇ λόγῳ τῆς μεγάλης ταχύτητος ρακεμοποιήσεως τῆς. Διὰ νὰ γίνῃ ἡ ρακεμοποίησις αὕτη πρέπει τὸ ἄτομον τοῦ ἀνθρακός τὸ εὐρισκόμενον εἰς τὴν κορυφήν τῆς τριγωνικῆς πυραμίδος νὰ διολισθαίη διὰ τῆς βάσεως τῆς πυραμίδος μὲ ἓνα εὖρος κυμάτων 3—4 Å. Ἄλλὰ ἓνα τοιοῦτον εὖρος δονήσεων δὲν συναντᾶται εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Ἐπίσης εἶναι ἀπίθανος μία διολίσθησις τοῦ ἀτόμου τοῦ ἀνθρακός βάσει τοῦ φαινομένου Tunnel τῆς κυματομηχανικῆς, ἐπομένως ἡ μὴ ἐμφάνισις ὀπτικῆς ἐνεργείας ὀφειλομένης εἰς τὴν ταχύτητα αὐτορακεμοποιήσεως μιᾶς τετραεδρικῶς οἰκοδομημένης ἐλευθέρης ρίζης φαίνεται ἄλλον ἀπίθανος.

Κατὰ τὴν δευτέραν δυνατὴν ἐρμηνείαν ἡ ἐλευθέρη ρίζα εὐρίσκεται διατεταγμένη ἐν ἐπιπέδῳ. Ἐπομένως δὲν εἶναι δυνατόν νὰ παρουσιάζη ἀντίποδας. Ἐάν ὅμως θελήσωμεν νὰ κατασκευάσωμεν ἓνα πλήρες τριγωνικὸν ἐπίπεδον τοῦ τριαρυλομεθυλίου, βάσει τῶν ἀποστάσεων τῶν ἀτόμων κατὰ Pauling, τότε ἀποδεικνύεται ὅτι τὰ ὀρθο-ὑδρογόνα τῶν φαινυλικῶν πυρήνων συγκρούονται μεταξύ των ὥστε μία ἐπίπεδος διάταξις νὰ εἶναι μόλις κατορθωτή. Κατὰ τὸν ἐρευνητὴν ὑπάρχουν αἱ ἐξῆς δύο δυνατότητες νὰ ἀποφευχθῇ τοῦτο.

α) Ἐάν αὐξηθῇ ἡ ἀπόστασις τοῦ ἀνθρακός πρὸς τοὺς φαινυλικούς πυρήνας. Αὕτη ἡ δυνατότης πρέπει νὰ ἐρευνηθῇ πειραματικῶς δι' ἀκτίνων Röntgen.

β) Ἐάν οἱ παρα-ἄξονες τῶν φαινυλικῶν πυρήνων εὐρίσκονται ἐπὶ ἐνός ἐπιπέδου τὰ ὀρθο-ὑδρογόνα ὅμως νὰ ἐξέχουν ἀπὸ τὸ ἐπίπεδον διὰ μικρᾶς στροφῆς τοῦ φαινυλικοῦ πυρήνος ὡς πρὸς τὸν παρα-ἄξονα, τοιοῦτοτρόπως ὥστε τὸ μόριον νὰ παρουσιάζη τὴν μορφήν πτερυγῶν ἀνεμομύλου. Ἡ περίπτωσις αὕτη δὲν ἔρχεται εἰς ἀντίφασιν μὲ τὴν θεωρίαν τοῦ δονισμού. Τὸ μόριον τοῦτο ὑπὸ τὴν ἀνατέρω ἐκτεθειάν μορφήν παρουσιάζει ἐναντιομορφίαν ἀναλόγως τῆς κλίσεως τῶν πτερυγῶν ὡς πρὸς τὸν παρα-ἄξονα. Ἐάν αὐτὸ δὲν συνέβη κατὰ τὰς μετρήσεις, τοῦτο ὀφείλετο εἰς τὴν μεγάλην ταχύτητα ρακεμοποιήσεως ὡς ἐκ τῆς ταχείας στροφῆς τῶν πτερυγῶν ὡς πρὸς τὸν παρα-ἄξονα. Μᾶς δίδεται ὅμως, ἐπιλέγει ὁ ἐρευνητὴς, μία ἄλλη δυνατότης τῆς βάσει τοῦ προτύπου τούτου τοῦτέστιν ἡ δυνατότης τῆς ἀντικαταστάσεως τῶν ὀρθο-φαινυλικῶν ὑδρογῶν δι' ὁμάδων ὑποκαταστασάτων. Τότε αἱ ὁμάδες

κοῦ ὀξέος δὲν παρουσιάζεται ἀμέσως ἅμα τῇ ἐμφάνισι τοῦ θολώματος ἀλλὰ μετὰ παρέλευσιν ἄρκετοῦ χρόνου κατόπιν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) J. Ribereau—Gayon—Traité d' Oenologie—Paris 1950
- 2) J. H. Fabre—Maladies des vins—Alger 1946
- 3) Jule Vendre—Traité de vinification—Montpellier 1946
- 4) L. Genevois et J. Ribereau—Le vin—Paris 1947
- 5) L. Benvegnin—Em. Capt—G. Piquet—Traité de vinification—Lausanne 1947
- 6) I. Ζαγανιάρη, Ολινοπιτα—Ἀθήναι 1949
- 7) Bulletin de l' Office international du vin 1949—1950

αυτά πρέπει να εμφανίζονται υπό δύο μορφές, μίαν *cis* και μίαν *trans* αναλλοίως του αν και οι τρεις ομάδες εύρισκονται προς την μίαν πλευράν του υπό των παρα αξόνων καθοριζομένου επίπεδου ή εάν οι δύο εύρισκονται από την μίαν πλευράν και η άλλη από την έτεράν.

Διά την όρθότητα ή μη των άνωτέρω σκέψεων ο έρευνητής συνεχίζει τα πειράματά του προς την κατεύθυνσιν ταύτην.

Γ. Μ. ΔΡΙΚΟΣ

Νέα σύνδεσις κατά την άπόσταξιν άμμωνία: κατά Kjeldahl Υπό *C Willits, H John and L Ross J. Assoc. Offic. Ag. Chemists* 31 σ. 432 (1948).

Ένα από τα λάθη που συμβαίνουν κατά την άπόσταξιν με Kjeldahl είναι ή μεταφορά του μη πτητικού άλκαλιου από την άποστακτική φιάλη εις τόν υποδοχέα. Διά να άποφύγωμεν αυτό τό λάθος καινά κατορθωθή πλήρης ανάκτησις της NH_3 προτείνεται μία νέα σύνδεσις σφαίρας ή όποια φέρει δύο σφαιρικά προφυλακτήρες χρησιμεύοντα ως συμπυκνωτά ώστε να σχηματισθή λεπτόν στρώμα ύδατος κατά την άρχήν της άποσταξέως, ως φύλλα προς συγκράτησιν του συμπυκνωμένου ύδατος και ως διαχυταί του άποσταγμένου άτμου. Έγένετο σύγκρισις αυτής της σφαίρας με μίαν συσκευήν *Davison* και με 3 *Kjeldahl*. Πολύ όλιγώτερον μη πτητικόν ύδροξειδιον άλκαλιου διέρχεται διά μέσου του τύπου της ψήκτρας παρά από συσκευάς άνευ ψήκτρας.

Η νέα σύνδεσις είναι περισσότερο από 3 φορές άποτελεσματική από την του *Davison* και περισσότερο από 13 άποτελεσματική από τόν καλύτερον τύπον συσκευής άνευ ψήκτρας. Είναι επίσης χρήσιμος ή σύνδεσις αυτή ως μία παγίδα διά τόν άφρισμόν. Έπίσης ούτε NH_3 χάνεται κατά την άρχικήν περίοδον κατεργασίας διά μεταφοράς, μέσω του παγιδευμένου ύγρου εις μεγάλας πομόλυγας, του έκτοπισθέντος άέρος. Έλαφρώς χαμηλότερα άποτελέσματα διά τό N που έλήφθησαν δι' αναλύσεως καθαρώς άζωτούχων ενώσεων δέν άπεδόθησαν εις την παγίδα, αλλά εις την έλλειψιν του όξέος εις τόν υποδοχέα διά να συγκρατήση όλην την NH_3 . Ένας δείκτης συνιστάμενος από ένα μίγμα 4:1 *methylred*—*methylene blue* εις μίαν συγκέντρωσιν 0,1% βάρος εις 95% άλκοόλην άνεγνωρίσθη ως πλέον ίκανοποιητικός με H_3BO_3 . Τό φαιδν χρώμα της έξουδετερώσεως αυτού του μίγματος δεικτών συμπίπτει άκριβώς με τό στοιχειομετρικόν σημεϊον του πέρατος της άντιδράσεως (pH 4,7).

Μ. Ν. ΒΑΡΝΑΒΑΣ

Έπί των άπολειών κατά την διάλυσιν των μετάλλων και κραμάτων. Υπό *L. Hertelendi Z. Anal. Chemie* 128 (115—127) 1947.

Άποδεικνύεται διά σειράς πειραμάτων ότι τόσον κατά την βραδείαν όσον και κατά την ταχείαν διάλυσιν μετάλλων και κραμάτων έντός ποτηρίων ζέσεως ή φιαλών *Erlenmeyer* κεκαλυμένων δι' ύάλων ώρολογίου έπέρχονται σημαντικά άπόλωται όφειλόμενα εις σταγονίδια παρασυρόμενα υπό των ταχέως έκλυομένων άερίων. Μέθοδος: άπηλλαγμένη του σφάλματος τούτου είναι ή υπό του *L. N. Winkler* προτεινομένη κατά την όποϊαν τό μέταλλον ή τό κράμα διαλύεται έντός φιάλης *Kjeldahl* της όποϊας ο λαϊμός φέρει στενωσιν υπεράνω δε της στενώσεως τίθεται βάμβαξ. Μετά την διάλυσιν πλύνεται ο βάμβαξ. Η πλώσις του βάμβακος είναι άπλη διότι λόγω της ψύξεως του έντός της φιάλης άέρος προκαλείται κενόν όπερ άποροφά τό ύδωρ πλώσεως.

Δ. Γ. ΠΑΝΑΣ

Προσδιορισμός ισχύος διαβρεκτικων ύφανσίμων ύλών Υπό *J. Pauney* και *A. J. Fuel* έκ του *Research* 2 3314 (1949).

Κατά την μέθοδον αυτήν ο προσδιορισμός της δια-

βρεκτικής και άπορροπαντικής ίκανότητος γίνεται επί τεμαχισμένων ακαθάρτων ίνων άντι των συνήθων τεχνιώς ακαθάρτων δοκιμίων ύφασματος. Τεμάχια του ύφασματος αναταράσσονται έντός του ύζατος δι' ειδικού συστήματος αναταράξεως μέχρις ου άποσυντεθούν πλήρως εις μεμονωμένους ίνας. Η μάζα των ίνων διηθείται και καθίσταται ακάθατος διά μείγματος γραφίτου, ύγρας παραφίνης και τετραχλωριούχου άνθρακος. Αί ίνες είτα πλύνονται έντός ειδικής μηχανής πλώσεως διά διαλύματος του υπό εξέτασιν διαβρεκτικού. Είτα έκπλύνονται και ξηραίνονται. Αί ξηραί ίνες κατόπιν συγκρίνονται είτε άπ' εύθείας είτε φωτομετρικώς με ίνας περιεχούσας γνωστόν ποσόν άκαθαρσιών. Διά της μεθόδου αυτής δύνανται να έπιτευχθούν τά αυτά άποτελέσματα (εις διπλοϋν) με μέγιστον σφάλμα $\pm 5\%$. Έπίσης έπιτυγχάνεται μεγίστη οικονομία χρόνου κυρίως κατά την φωτομέτησιν έν συγκρίσει προς τόν χρόνον όστις άπαιτείται διά την δοκιμήν με τεμάχιον ύφασματος, διότι χρειάζεται μία μόνον φωτομέτησις άντι των 8 αίτνες χρειάζονται εις τό ύφασμα. Αί δοκιμαί έχουν έκτελεσθή επί βάμβακος αλλά είναι δυνατή ή χρησιμοποίησις της μεθόδου επί έριου και rayon.

Δ. Γ. ΠΑΝΑΣ

Άμεσος όγκομετρικός προσδιορισμός σιδηριόντων διά διχλωριούχου κασιτέρου. Υπό *Zoltan Szabo* και *Edith Sugar, (University of Szeged, Hungary)*, έκ του *Analytical Chemistry* τόμ. 22 σελ. 361 2 (1950).

Έντός στενολαιμου φιάλης, χωρητικότητος 100 cc ml, μεταφέρομεν διά σιφονίου 20 ccml εκ του προς εξέτασιν διαλύματος (διά 3-150 mg Fe). Όξινίζομεν με 1-2 ccml πυκνού ύδροχλωρικού όξέος, προσθέτομεν 1g χλωριούχου άμμωνίου και θερμαίνομεν τό μίγμα εις θερμοκρασίαν 60°—70° C. Είτα προσθέτομεν 2—3 σταγόνας διαλύματος θειοκυανιούχου καλιου (4,85g KCNS εις 100g H_2O) και τεμάχια τινά άνθρακικου άσβεστιου. Όγκομετροϋμεν με διάλυμα 0,1 N διχλωριούχου κασιτέρου μέχρις ώχροκιτρίνου χροιάς, είτα δε προσθέτομεν 4 σταγόνας διαλύματος μολυβδαινικου άμμωνίου (1,96g $(NH_4)_2 MoO_4$ εις 100g H_2O) και 3 σταγόνας διαλύματος φωσφορικού δινατρίου (1,1g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ εις 100g H_2O), συνεχίζομεν βραδείως την τιτλοδότησιν μέχρι άλλαγής της πρασίνης χροιάς εις κυανήν. Η μέθοδος συνιστάται διά τόν προσδιορισμόν του σιδήρου εις μεταλλεύματα, καθότι δέν παραβλάπεται από την παρουσίαν άργιλίου, μαγγανίου, ψευδαργύρου, μολύβδου, βολφραμίου, άρσενικου, χαλκού (εις μικράς αναλογίας) και άντιμονίου υπό πεντασθενή μορφήν.

Α. Σ. ΑΝΔΡΕΟΥ

Διαχωρισμός του φωσφορικού όξέος ύπο μορφήν φωσφορικού βισμουθίου εις ποσοτικήν ανάλυσιν. Υπό *August, Keschan Z. Anal. Chemie* 128 (215-221) 1948

Εις μίαν δευτέραν του έργασίαν ο έρευνητής εξέταξε την καταβύθισιν των φωσφορικων δια της λεγομένης μεθόδου βισμουθίου παρουσία διαθενων ίόντων Mg, Zn, Mn, Co, Ni. Ο διαχωρισμός αυτός δύναται να έπιτευχθή έντός εύρέων όριων συμπυκνώσεως του διαλύματος και υπό διαφόρους θερμοκρασίας είναι δε εις όλας τας περιπτώσεις πλήρης. Αί ευνοϊκότεραι συνθήκαι έργασίας είναι θερμόν διάλυμα όξινον διά νιτρικού όξέος. Μετά την καταβύθισιν άραίωσις του διαλύματος δι' ίσου όγκου θερμού ύδατος και θέρμανσις επί ύδρολούτρου επί 6—8 ώρας ή ανατάραξις έν θερμώ επί 1 ώραν.

Δ. Γ. ΠΑΝΑΣ

Φωτομετρικαί μελέται επί του άντιδραστηριου Nessler. Υπό *Fukuji Yokoyama, J. Pharm. Soc. Japan* 63 5-13 (1943), C-A. σελ. 6760 (1950).

Η ακόλουθος μέθοδος έδωσεν έξαιρετικά άποτελέσματα.

1) Έπειδή τό $KHgJ_2$ εις τό άντιδραστήριον Nes-

sler εύκολως άποσυντίθεται δι' άραιώσεως, ή παρουσία αυτού του συμπλόκου άλατος εις μεγάλα ποσά έλαττώνει την σταθερότητα του. Έν τούτοις αύξησις της συγκεντρώσεως του άλκαλιου, ειδικώς με ΚΟΗ, συνεπάγεται αύξησιν της σταθερότητος του αντιδραστηρίου.

2) Η εύαισθησία έν τούτοις είναι καλύτερα εις αντιδραστήρια με μεγαλύτερον ποσόν ΗgJ₂, δηλαδή, όσον άσταθερότερον είναι τό διάλυμα, τόσον καλύτερα είναι ή εύαισθησία. Η εύαισθησία είναι καλύτερα εις άλκαλικά διαλύματα περιέχοντα ΝιΟΗ μάλλον παρά ΚΟΗ.

3) Δέν ύπάρχει φωτομετρική διαφορά εις τόν χρωματισμόν από 10' έως 15' ώρες. Αντιδραστήρια περιέχοντα ΚΟΗ γίνονται θολά, αυτό δέ αύξάνει με την αύξησιν της συγκεντρώσεως της ΝΗ₃ και δέν δίδει έναν άκριβή βαθμόν χρωματισμού. Πρός χρῆσιν εις χρωματομετρικόν προσδιορισμόν εις εύρεία κλίμακα ή εύαισθησία πρέπει να θυσιασθή εις κάποιαν έκτασιν ίνα έλαττωθῇ τό ποσόν του ΗgJ₂ και συνιστάται ένα αντιδραστήριον περιέχον 0,3—0,4 mole ΝαΟΗ εις 100 cm³ διαλύματος. Διά την άνίχνευσιν και τόν προσδιορισμόν της ΝΗ₃ ένα αντιδραστήριον ίων άκολουθών ένώσεων φαίνεται να είναι τό πλέον κατάλληλον. Διαλύομεν 3 γρ. ΚJ εις όλίγον ύδωρ, προσθέτομεν 44 γρ. ΗgJ₂ κατά δόσεις, ένά αναδεύομεν σταθερώς. Προσθέτομεν ένα διάλυμα 18 γρ. ΝαΟΗ εις 30 cm³ Η₂Ο και άραιόνομεν τό μίγμα εις 100 cm³. Φυλάσσομεν εις σκοτεινόν και ψυχρόν χώρον επί όλίγας ήμέρας και χρησιμοποιούμεν τό ύπερκείμενον διαυγές διάλυμα ως αντιδραστήριον Nessler.

M. N. ΒΑΡΝΑΒΑΣ

Παραγωγή θειϊκού χαλκού από οξειδίων χαλκού και άέρια περιέχοντα διοξειδίων του θείου και όξυγόνον. Υπό Y. Pesin and Shahashova Zhur Priklad Khim 23 σ. 460 (1950).

Η πρακτική δυνατότης μετατροπής του χαλκού εις διάλυμα θειϊκού χαλκού από CuO δι' έπαφής με SO₂+O₂ άπεδείχθη με τρία είδη CuO, τό πρώτον παρεσκευάσθη δι' οξειδώσεως του Cu₂O εις 500°—600° (79,8% Cu), τό δεύτερον δι' οξειδώσεως κόνας Cu με τεμάχιον σιδήρου (79,96% Cu) και τό τρίτον δι' οξειδώσεως του Cu εις 600°—700° (80,2% Cu). Με ένα άέριον περιέχον 7% SO₂ ήλθεν εις έπαφήν με ταχύτητα 10 λίτρα/ώραν εις 85—95° και ή μετατροπή του χαλκού ήτο πλήρης εις όλα τά δείγματα π.χ.: Με τό τρίτον δείγμα μετά από 0, 60, 120 και 150 λεπτά ό περιεχόμενος εις τό διάλυμα CuSO₄·5H₂O ήτο 9,58, 12,79, 16,41 και 17,99%. Ο βαθμός της μετατροπής του Cu από CuO ήτο 0, 38,3, 81,3 και 100% έλεύθερον δέ Η₂SO₄ 0, 0,34, 0,22 και 0,10%. Η στερεά φάσις με πραγματικών CuO ύψίστατο όρατάς μεταβολάς πριν αυτό διαλυθῇ. Δι' αναλύσεως και έξετάσεως δι' ακτίνων X εύρέθη ότι ή στερεά φάσις είναι ένα μίγμα Cu₂O και CuSO₃·Cu₂SO₃·2H₂O (I) τό ποσόν του τελευταίου αύξάνει με τόν χρόνο. Τό πρώτον προϊόν της αντιδράσεως μεταξύ SO₂ και CuO είναι τό I τό όποιον εις ύδωρ αντιδρά περαιτέρω: 3(I)+15CuO→6CuSO₄+9Cu₂O+ύδωρ ή οξειδωσις του I προχωρεί σύμφωνα με την αντιδρασιν (I)+SO₂+2O₂=3CuSO₄+2H₂O.

Η άνωτέρω πορεία έμπεριέχει ταυτοχρόνως άμεινον διάλυσιν του CuO εις Η₂SO₄ σχηματισθέν δι' οξειδώσεως του SO₂ εις SO₃ παρουσία ιόντων Cu++ και σχηματισμόν του (I) τό όποιον περαιτέρω μετατρέπεται εις CuSO₄. Τό τελευταίον παρεσκευάσθη τόσον ταχέως όσον και άπουσία ιόντων Cu++. Η τεχνική πορεία δύναται να έκτελεσθῇ με άέρια περιέχοντα άκόμη και 1—4% SO₂ έφοδιασμένα με όξυγόνον εις αναλογίαν ταύτην ώστε να ύπάρχη ό λόγος O₂:SO₂ ουχί χαμηλότερον του 4. Ο συντελεστής της χρησιμοποιήσεως του Cu είναι 94—97%.

M. N. ΒΑΡΝΑΒΑΣ

Έπί της άναγωγής του θειϊκού βαρίου προς θειϊκό βαρίον κατά την καύσιν του ήθμου. Υπό Nikola Kolarow Z. Anal. Chemie 128 (215—221) 1948.

Ο έρευνητής διά σειράς πειραμάτων επί έπακριβώς γνωστού ζήματος θειϊκού βαρίου απέδειξεν ότι ή καύσις του ήθμου προκαλεί πράγματι μίαν διαφοράν εις τό βάρος του θειϊκού βαρίου όταν τό ζήμα είναι διεσπαρμένον επί του ήθμου και όταν κατά την καύσιν διατηρείται επί μακρόν εις έπαφήν μετά του άνθρακος. Όταν όμως ή άποτέφρωσις έκτελεσθῇ έντός 5—8 λεπτών ή διαφορά αύτη είναι άσήμαντος (εις βάρος θειϊκού βαρίου μικροτέρα του 0,0001 γρ.). Τό αυτό συμβαίνει όταν όλον τό ζήμα είναι συγκεντρωμένον εις τόν κώνον του ήθμου. Η κλίσις του χωνευτηρίου κατά την καύσιν δέν έπιδρά επί του θειϊκού βαρίου. Τυχόν άκαθαρσίσι εις τό ζήμα (χλωριούχον βαρίον, θειϊκά) δέν έπιδρούν επί της άναγωγής.

Δ. Γ. ΠΑΝΑΣ

ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. ΙΙΙ. Αί κυκλικαί ένώσεις. Υπό Γεωργίου Α. Βάρβογλη, τακτικού καθηγητού της Οργανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Σχήμα 80ν (μέγα) σελ. 101' και 664. Έκδόσις έκδοτικού όίκου Νικ. Σ. Ζλατάνου, Θεσσαλονίκη 1950.

Με τόν παρόντα τρίτον τόμον περατοῦται ή έκδοσις του συγγράμματος του κ. Βάρβογλη και ούτω ή Έλληνική βιβλιογραφία αποκτά μίαν ένημερωμένην, έκτενη και πλήρη «Οργανικήν Χημείαν». Η έλλειψις ένός τοιούτου συγγράμματος ήτο λίαν αισθητή, διότι ή παλαιά έπίτομος Οργανική Χημεία του καθηγητού κ. Γ. Θ. Ματθαιοπούλου, άρίστη διά την έποχήν της, δέν άνταποκρίνεται πλέον εις τάς σημερινάς μας απαιτήσεις. Τά διάφορα δέ χημικά συγγράμματα τά όποία έξεδόθησαν μετά την Οργανικήν Χημείαν ταύτην, είτε ήσαν περιωρισμένης έκτάσεως είτε άφορούσαν ώρισμένα τμήματα ή ειδικότητας της Οργανικής Χημείας.

Ο Ι τόμος του υπό κρίσιν βιβλίου άσχολείται με τάς διαφόρους θεωρίας της Οργανικής Χημείας, ό ΙΙ τόμος με τάς άκύκλους ένώσεις και ό ΙΙΙ και τελευταίος τόμος με τάς κυκλικάς τοιαύτας. Ο συγγραφέας έπροτίμησε τόν γενικώς καθιερωμένον τύπον συγγράμματος Οργανικής Χημείας, πρωτοτυπήσας εις τό ότι τάς διαφόρους θεωρίας τάς διεπραγματεύθη ιδιαιτέρως εις τόν πρώτον τόμον. Τούτο, έφ' όσον τό παρόν σύγγραμμα, προορίζεται διά τούς έχοντας ήδη γνώσεις τινάς της Οργανικής Χημείας, δέν είναι μειονέκτημα, τουναντίον μάλιστα ούτω δίδεται ή δυνατότης εις τούς παλαιότερον άσχοληθέντας με την μελέτην της Οργανικής Χημείας, εύκολώτερον να ένημερωθούν με τάς σημερινόν ισχυούσας νεώτερας θεωρίας. Έλαχίστας μόνον παρατηρήσεις δύναται να διατυπώση κανείς όπως π.χ. τό ότι ή χρῆσις περισσοτέρων ήλεκτρονιακών τύπων εις τά κεφάλαια τά πραγματευόμενα τάς διαφόρους ένώσεις, θα καθίστα εύκολώτερον την έξήγησιν ώρισμένων ιδιοτήτων των ένώσεων αυτών καθώς, ιδίως λόγω της έλλείψεως ένημερωμένου έλληνικού συγγράμματος Φυσικοχημείας, και ή χρησιμοποίησις περισσοτέρων φυσικοχημικών στοιχείων εις ώρισμένα κεφάλαια. Διά τούς σπουδαστάς θά ήτο ίσως σκοπιμώτερον, τά μη δι' αυτούς άναγκαστά να άτυπώνοντο διά μικροτέρων στοιχείων, ούτως ώστε να καθίστατο εις αυτούς εύκολώτερα ή έπιλογή των άπαραιτήτων διά την μελέτην των. Η κάπως έκτενεστέρα περιγραφή των βιταμινών, όρμονών, χημειοθεραπειάς (πενικιλίνη κλπ.), πλαστικών ύλων και έλκαλοειδών εύρίσκει σύμφωνον τόν άναγνώστην λόγω του έξαιρετικού ένδιαφέροντος αυτών.

Διά της παρουσίας έκδόσεως όχι μόνον ή σπουδάζουσα νεολαία αλλά και τό έπίσημον κοινόν άποκορύν ένα άριστον και πολύτιμον σύγγραμμα, έφάμιλλον των καλύτερων ξένων τοιούτων.

MIX. ΘΘ. ΔΕΦΝΕΡ