

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικοῦσα Ἐπιτροπή:

Μ. Δέφνερ, Μ. Βαρνάβας, Θ. Γιαννακόπουλος, Π. Ζούκιος, Κ. Ἀσκητόπουλος, Α. Νικολάου

ΟΡΓΑΝΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ - ΣΙΛΙΚΟΝΑΙ

ὑπὸ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΒΑΡΒΟΓΛΗ

Καθηγητοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

Τὸ πυρίτιον—ἀτ. β. 28, 06, ἀτ. ἀρ. 14—εἶναι, μετὰ τὸ ὀξυγόνον, τὸ μᾶλλον διαδεδομένον στοιχεῖον εἰς τὸν κόσμον, ἀποτελοῦν τὰ 25% καὶ πλέον αὐτοῦ. Ἡ τοιαύτη διάδοσις αὐτοῦ καὶ τὸ γεγονός ὅτι τὸ πυρίτιον ἀποτελεῖ, ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν πολυαριθμῶν πυριτικῶν ἐνώσεων, τὸ ἀπαραίτητον συστατικὸν τῶν διαφόρων πετρωμάτων ἐφείλκυσε ἐνωρὶς τὴν προσοχὴν καὶ τὸ ἐνδιαφέρον τῶν χημικῶν. Οὕτως ἡ Χημεία τοῦ πυριτίου καὶ τῶν πυριτικῶν ἐνώσεων ἀνεπτύχθη εἰς μέγαν βαθμὸν καὶ ἀπετέλεσε ἕνα σπουδαιότατον καὶ τρόπον τινά, ἰδιαίτερον κλάδον τῆς Ἀνοργάνου Χημείας.

Τὸ ἐνδιαφέρον αὐτὸ δὲν ἦτο καὶ δὲν εἶναι μόνον θεωρητικόν—ὀφειλόμενον κυρίως εἰς τὴν ποικιλίαν τῶν διαφόρου βαθμοῦ ἐνυδατώσεως πυριτικῶν ὀξέων καὶ τῶν πολυπυριτικῶν τοιούτων—ἀλλὰ καὶ τεχνικὸν ἐφ' ὅσον ἐνώσεις τοῦ πυριτίου ἀποτελοῦν τὴν βάσιν πολλῶν ἀνοργάνων χημικῶν βιομηχανικῶν καὶ βιομηχανικῶν κλάδων, ὅπως ἡ κεραμευτική, ἡ βιομηχανία τῆς ὑάλου καὶ τοῦ τσιμέντου κ.ἄ. ἢ ἀποτελοῦν σώματα με εὐρείαν ἐφαρμογὴν ὅπως ἡ ὑδρῦαλος, τὸ οὐλτραμαρίνον, τὸ Silicagel, διὰ τὰ περιορισθῶμεν μόνον εἰς τὰ γνωστότερα.

Μετὰ τὴν κατάταξιν τῶν στοιχείων με βάσιν τὸ περιοδικὸν σύστημα τὸ πυρίτιον προσεῖλκυσε ἐκ νέου τὸ ἐνδιαφέρον τῶν χημικῶν λόγω τῆς θέσεως αὐτοῦ καὶ τοῦ γεγονότος ὅτι δύναται, τρόπον τινά νὰ θεωρηθῇ ὡς τὸ ἀνώτερον ὁμόλογον τοῦ ἄνθρακος ἂν ἐπιτρέπεται νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸν ὀργανικὸν ὅρον τῆς ὁμολογίας εἰς τὸν χαρακτηρισμὸν στοιχείων. Ἀκριβῶς ἡ τοιαύτη θέσις αὐτοῦ εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα ἔδωκε τὴν εὐκαιρίαν νὰ ἀναζητηθοῦν καὶ νὰ διαπιστωθοῦν αἱ ὁμοιότητες ἄνθρακος—πυριτίου, ὅπως τοῦτο ἄλλωστε συνέβη καὶ με ἄλλας ὁμάδας τοῦ περιοδικοῦ συστήματος—ἀλογόνα, ἀλκάλια εὐγενῆ ἀέρια κ.ἄ. Καὶ ἀνευρέθησαν πράγματι ὅχι ὀλίγαι ὁμοιότητες καὶ ἀναλογίαι, αἱ ὁποῖαι ἂν περιορισθῶμεν εἰς τὰς κυριωτέρας μόνον εἶναι αἱ ἑξῆς:

1) Τὸ πυρίτιον ἀποτελεῖ τὸ κύριον συστατικὸν τοῦ ἀνοργάνου κόσμου, ὁ ἄνθραξ τοῦ ὀργανικοῦ.

2) Καὶ τὰ δύο στοιχεῖα εἶναι τετρασθενῆ.

3) Ἡ ἠλεκτρονικὴ δομὴ τῶν δύο στοιχείων εἶναι ἀνάλογος. Οὕτω καὶ τὰ δύο στοιχεῖα ἔχουν εἰς τὴν ἐξωτάτην στοιβάδα τέσσαρα μονήρη ἠλεκτρόνια σθένους (C ἠλεκτρόνια 6, ἦτοι 2 εἰς στοιβάδα K, 4, εἰς στοιβάδα L—Si ἠλεκτρόνια 14 ἦτοι 2 εἰς στοιβάδα K, 8 εἰς L, 4, εἰς M) ἀνὰ δύο εἰς τὰς τροχίας s καὶ p.

4) Ἐπετεύχθη ἡ κατ' ἀπομίμησιν ὀργανικῶν ἐνώσεων παρασκευὴ ἐνώσεων τοῦ πυριτίου, τῶν σιλανίων. Τὰ σιλάνια ἀντιστοιχοῦν εἰς τοὺς ὑδρογονάνθρακας τῆς Ὄργανικῆς Χημείας, ὅπως δὲ ἀπὸ τοὺς ὑδρογονάνθρακας οὕτω καὶ ἀπὸ τὰ σιλάνια εἶναι γνωστὰ προϊόντα ὑποκαταστάσεως, ὅπως π.χ.

αἱ ἐνώσεις SiHCl_3 , τὸ σιλικοχλωροφόρμιον ἀνάλογον πρὸς τὸ χλωροφόρμιον κ.ἄ. Ἀνεξαρτήτως τοῦ γεγονότος ὅτι ἀνάλογος συμπεριφορὰ παρατηρεῖται καὶ εἰς ἄλλον γείτονα τοῦ ἄνθρακος εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα—τὸ βόριον, τὸ ὁποῖον παρέχει τὰ βοράνια καὶ τὰ προϊόντα ὑποκαταστάσεως αὐτοῦ—ἡ ὁμοιότης τῶν ἐνώσεων αὐτῶν τοῦ πυριτίου μετὰ τὰς ὀργανικὰς περιορίζεται εἰς καθαρὰν τυπικὴν ἀναλογίαν.

5) Ἀξιοσημείωτος εἶναι τέλος ὁ ἐξαιρετικὰ χαμηλὸς β.ζ. τῶν «ὀργανικῶν» αὐτῶν ἐνώσεων τοῦ πυριτίου, ἰδίως ὅταν λάβῃ κανεὶς ὑπ' ὄψιν εἴτε αὐτὸ τοῦτο τὸ πυρίτιον (β.τ.: 1415°, β.ζ.: 2400°) εἴτε τὴν κυριωτέραν ἐνωσιν αὐτοῦ τὸ SiO_2 , β.τ. διάφορος ἀναλόγως τῆς κρυσταλλικῆς μορφῆς, πάντως ἄνω τῶν 1500°, β.ζ.: 2590°). Οὕτω δι' ἄπλως τινὰς ἐνώσεις ὁ κατωτέρω πίναξ περιλαμβάνει τοὺς β. τ. καὶ β. ζ.

Τύπος	Β.τ.	β.ζ.
SiH_4	—185°	—112°
Si_2H_6	—132°,5	—15°
SiHCl_3	—134°	+33°
SiCl_4	—70°	+57°

Αἱ ὁμοιότητες καὶ αἱ ἀναλογίαι αὐταὶ ἄνθρακος—πυριτίου ἐδημιούργησαν εἰς τὸ μεγαλύτερον μέρος τῶν μὴ εἰδικῶς μετὰ τὴν Χημείαν τοῦ πυριτίου ἀσχολουμένων χημικῶν τὴν ἐντύπωσιν μιᾶς πραγματικῆς καὶ μάλιστα στενῆς ἀναλογίας καὶ ὁμοιότητος τῶν δύο αὐτῶν στοιχείων. Ἐν τούτοις αἱ διαφοραὶ τῶν εἶναι πολὺ περισσότεραι καὶ μεγαλύτεραι ἀπὸ τὰς ἀναλογίας—ἐκδηλοῦνται δὲ αὐταὶ πολὺ ἐμφανέστερον εἰς τὰς «ὀργανικὰς» ἐνώσεις τοῦ πυριτίου, τὰ σιλάνια καὶ τὰ παράγωγά των. Τὸ γεγονός αὐτὸ δὲν εἶναι νέον, ἐγινε δὲ τόσον ἐγκαίρως ἀντιληπτὸν ὥστε ὁ Moissan¹⁾ νὰ γράφῃ (1904): «Παρ' ὅλας τὰς ὥραιας ἐργασίας τοῦ Wöhler τοῦ Friedel καὶ τοῦ Ladsenburg, πρέπει νὰ ἀναγνωρίσωμεν ὅτι αἱ λεγόμεναι ὀργανικαὶ ἐνώσεις τοῦ πυριτίου οὐδὲ ὅπως πλησιάζουν ἀπὸ ἀπόψεως ἰδιοτήτων τὰς ἐνώσεις τοῦ ἄνθρακος τοῦ αὐτοῦ τύπου».

Καὶ θὰ ἦτο ἀσφαλῶς σκόπιμον ἔπειτα ἀπὸ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν ὁμοιοτήτων καὶ τῶν ἀναλογιῶν νὰ ἀναπτυχθοῦν καὶ αἱ διαφοραὶ τοῦ ἄνθρακος καὶ τοῦ πυριτίου, καθὼς καὶ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν, διὰ τὰς καθαρὰν ὅτι πραγματικῶς τὰ δύο αὐτὰ στοιχεῖα καὶ αἱ ἐνώσεις περισσότερον διαφέρουν ἀπὸ ὅτι ὁμοιάζουν.

1) Αἱ ἀτομικαὶ διάμετροι τῶν δύο στοιχείων διαφέρουν σημαντικὰ (C 0,77 Å, Si 1,17 Å).

1) Traité de chimie minerale, τόμος 1, σελ. 34.

2) Το πυρίτιον δεικνύει, τόσον ως στοιχείον ὅσον καὶ εἰς τὰς ἐνώσεις αὐτοῦ ἐκδηλῶν τὴν τάσιν τῆς μετατροπῆς εἰς SiO_2 , πράγματι δὲ τοῦτο σχηματίζεται ὅπου πυριτικά ἐνώσεις ἔχουν τὴν δυνατότητα νὰ ἀντιδράσῃ μεν δξυγόνον. Δὲν συμβαίνει τὸ αὐτὸ μετὸν ἀνθρακα, καίτοι βεβαίως τὸ CO_2 εἶναι τὸ τελικὸν προϊόν τῆς καύσεως ἢ τῆς ὀξειδώσεως τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Τὰ δύο αὐτὰ τυπικῶς ἀντίστοιχα ὀξειδία τοῦ ἀνθρακος καὶ τοῦ πυριτίου διαφέρουν σημαντικὰ ἀπὸ ἐνεργειακῆς ἀπόψεως. Οὕτως ἡ θερμότης σχηματισμοῦ τοῦ SiO_2 εἶναι διπλασία καὶ πλέον τῆς τοῦ CO_2 .

3) Διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ μεθάνιον ἀντιστοιχῶς τὰ ἀνώτατα προϊόντα ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς τοῦ ἀνθρακος - παρουσιάζουν περίπου τὴν αὐτὴν σταθερότητα. Δὲν συμβαίνει τὸ αὐτὸ μετὰς ἀντιστοιχῶν ἐνώσεις τοῦ πυριτίου. Οὕτως ἔχομεν

Θερμότης σχηματισμοῦ	CO_2	Kcal	+94
»	»	CH_4	+18
»	»	SiO_2	+208
»	»	SiH_4	-7

Εἰς τὰς ἐνώσεις τοῦ πυριτίου ἡ σταθερότης τῶν δεσμῶν βαίνει ταχέως αὐξανόμενη κατὰ τὴν σειρὰν:

Si-H , Si-R (R =ὀργανικὴ ρίζα), Si-N , Si-C , Si-O .

4) Ἀναλόγως ἡ δεσμευτικὴ ἐνέργεια ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τοὺς διαφόρους δεσμούς, ἐκπεφρασμένη ὁμοίως εἰς Kcal, ἔχει ὡς κάτωθι:

C-C	59	C-S	54
Si-C	58	Si-S	61
Si-Si	42	C-Cl	66
C-H	87	Si-Cl	86
Si-H	75	C-O	70
		Si-O	89

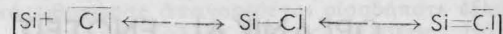
Οἱ δεσμοὶ τοῦ πυριτίου πρὸς ἄλλα στοιχεῖα εἶναι πάντοτε διαφόρου ἐνεργείας καὶ σταθερότητος ἀπὸ τοὺς δεσμοὺς τοῦ ἀνθρακος πρὸς τὰ αὐτὰ στοιχεῖα καὶ εἰς μὲν τὴν ἀριστερὰν στήλην οἱ δεσμοὶ τοῦ πυριτίου ἐμφανίζονται ἀσθενέστεροι, εἰς τὴν δεξιὰν ἀντιθέτως ἰσχυρότεροι.

5) Τὸ πυρίτιον, πολὺ περισσότερον ἀπὸ τὸν ἀνθρακα, τείνει εἰς ὅλας τὰς ἐνώσεις αὐτοῦ πρὸς τὴν συμπλήρωσιν τοῦ ἀριθμοῦ συντάξεως 4. Ὅπου τοῦτο δὲν συμβαίνει εἰς τὴν μονομοριακὴν μορφήν αὕτη τείνει πρὸς πολυμερισμόν, ὅποτε εἰς τὸ πολυμερὲς τὸ πυρίτιον ἐμφανίζεται μετὸν χαρακτηριστικόν του ἀριθμὸν συντάξεως. Διὰ τοῦτο ἀντιθέτως πρὸς τὸ CO_2 τὸ SiO_2 δὲν εἶναι μονομοριακόν, ἀλλὰ σχηματίζει, ὑπὸ τὴν πολυμερῆ μορφήν τετράεδρα μετὰ μονάδας SiO_4 , ὅπου ἕκαστον ἄτομον δξυγόνου εἶναι κοινὸν εἰς δύο ἄτομα πυριτίου καὶ εἰς δύο τετράεδρα. Οὕτως ἀπὸ κρυσταλλογραφικῆς ἀπόψεως τὸ CO_2 καὶ τὸ SiO_2 εἶναι τελείως διάφορα σώματα. Τὸ CO_2 ἔχει ὡς στοιχειῶδες συστατικόν τοῦ κρυστάλλου αὐτοῦ τοῦτο τὸ μόριον τοῦ CO_2 , εἶναι κυβικῆς συμμετρίας, τύπου κατὰ προσέγγισιν ὀλοεδρικῶς κεντρωμένου κύβου, κρυσταλλικοῦ πλέγματος ὁμοίου μετὰ πλέγμα τοῦ σιδηροπυριτίου FeSi_2 . Αἱ ἀποστάσεις C-O εἶναι 1,05 Å καὶ ἡ πλευρὰ τοῦ στοιχειώδους κύβου 5,63 Å. Ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων ἀνὰ κυβελίδα εἶναι 4. Διὰ νὰ παραλληλίσωμεν πρὸς γνωστότερον πλέγμα, τὸ πλέγμα τοῦ CO_2 ὁμοιάζει πρὸς τὸ τοῦ NaCl , ὅποτε εἰς τὰς θέσεις τοῦ Na πρέπει νὰ δεχθῶμεν τὸν C , εἰς τὰς θέσεις τοῦ Cl τὸ O_2 .

Τὸ SiO_2 ἐμφανίζεται ὑπὸ περισσοτέρας κρυσταλλικῆς μορφῆς, ὅπως ὁ χαλαζίας τριγωνικῆς συμμετρίας, ὁ χριστοβαλίτης κυβικῆς κ.ά. Τὰ συστατικὰ τοῦ πλέγματος εἶναι ἄτομα Si καὶ O , ὅχι μόρια SiO_2 .

Τὸ Si εὐρίσκεται εἰς τὸ κέντρον τετραέδρου, ἐνῶ τὰ ἄτομα O εἰς τὰς κορυφὰς αὐτοῦ, εἶναι δὲ κοινὰ εἰς δύο τετράεδρα. Ὅλα τὰ τετράεδρα συνδέονται πρὸς τριδιάστατον συγκρότημα. Εἰς τὸν χαλαζίαν τὰ τετράεδρα βαίνουν ἐλικοειδῶς παραλλήλως πρὸς ἄξονα 3ης τάξεως. Εἰς τὸν χριστοβαλίτην ἡ πλευρὰ τοῦ στοιχειώδους κύβου εἶναι 7,12 Å.

6) Εἰς τὰς ἐνώσεις CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ καὶ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ οἱ δεσμοὶ εἶναι ἄπλοι ἄτομικοι, ὁμοιοπολικοὶ ὅπως, ὀλιγώτερον ὀρθῶς, συνήθως καλοῦνται. Εἰς τὸ SiCl_4 ἐμφανίζονται μεσομερεῖς τύποι: ἰονικός, μετὰ ἄπλου δεσμὸν καὶ μετὰ διπλοῦν δεσμὸν.



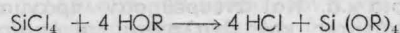
Ἡ τοιαύτη διαφορὰ καταφαίνεται καὶ μακροσκοπικῶς ἀπὸ τὸ γεγονός ὅτι ὁ CCl_4 εἶναι σταθερὸς ἐναντι τοῦ ὕδατος, ἐνῶ τὸ SiCl_4 ὑδρολύεται εὐκόλως.

7) Ἀπὸ τὸν ἀνθρακα εἶναι γνωστὰ ἐνώσεις μικροτέρου σθένους ὅπως τὰ σταθερὰ παράγωγα τοῦ διασθενοῦς ἀνθρακος (C_2O , ἰσονιτρίλια, κροτικὸν δξυ) καὶ τὰ ὀλιγώτερον σταθερὰ τοῦ τρισθενοῦς τοιοῦτου Ἀνάλογοι ἐνώσεις τοῦ πυριτίου δὲν εἶναι γνωστὰ.

8) Ἐνώσεις μεγάλου μ.β. μετὰ πολλὰ ἄτομα πυριτίου ἀπ' εὐθείας ἠνωμένα δὲν παρεσκευάσθησαν. Ἡ ἰδιότης τοῦ ἀνθρακος νὰ σχηματίζῃ μακρὰς αλυσεῖς ἐμφανίζεται πολὺ ἀσθενέστερα εἰς τὸ πυρίτιον. Οὕτως ἐναντι ἀνθρακικῶν ἀλύσεων μετὰ 70 καὶ πλέον ἄτομα ἀνθρακος, αἱ ἀντίστοιχοι ἐνώσεις τοῦ πυριτίου εἰς μὲν τὰ σιλάνια δὲν περιέχουν πλέον τῶν 6 ἀτόμων πυριτίου ἀπ' εὐθείας ἠνωμένα, ἐνῶ εἰς ἀλογονωμένα παράγωγα παρεσκευάσθησαν καὶ παράγωγα μετὰ μακροτέρας ἀλύσεις ἀτόμων πυριτίου. Ἐνῶ ὅμως τὰ ἀντίστοιχα ἀνθρακοπαράγωγα χαρακτηρίζονται ἀπὸ μεγάλην σταθερότητα, τὰ μὲν σιλάνια, ἰδίως τὰ ἀνώτερα, αὐταναφλέγονται εἰς τὸν ἀέρα καὶ μετὰ ἄλκαλι διασπῶνται εἰς ὑδρογόνον καὶ πυριτικά ἄλλα ἐνῶ τὰ ἀλογονοπαράγωγα εἶναι ἀσταθῆ τόσον πρὸς τὴν θερμότητα ὅσον καὶ πρὸς τὸ ὕδωρ. Γενικῶς ἄλλως ὅπως ἦδη ἐλέγχθη ὁ δεσμὸς Si-Si ἐμφανίζεται ἀσθενέστερος ἐναντι τοῦ δεσμοῦ C-C (βλ. ἀνωτέρω).

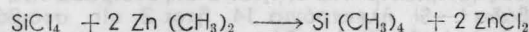
Ὡς συμπέρασμα ὅσων ἀνωτέρω ἐξετέθησαν συνάγεται ὅτι ἀνθραξ καὶ πυρίτιον εἶναι δύο στοιχεῖα τὰ ὁποῖα τόσον αὐτὰ ὅσον καὶ αἱ ἐνώσεις των παρουσιάζουν περισσοτέρας διαφορὰς παρὰ ὁμοιότητας.

Ἐλέγχθη ἦδη ὅτι τὰ σιλάνια καὶ τὰ ἄπλᾶ προϊόντα ὑποκαταστάσεως αὐτῶν πέραν τῆς τυπικῆς ἀναλογίας πρὸς τοὺς ὑδρογονάνθρακας καὶ τὰ προϊόντα ὑποκαταστάσεως αὐτῶν δὲν παρουσιάζουν ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον. Ὅμοιως ἐστέρες τοῦ ὀρθοπυριτικού δξέος ἢ καὶ ἄλλων πυριτικῶν δξέων δὲν παρουσιάζουν μεγαλύτερον ἐνδιαφέρον. Οἱ πρώτοι παρασκευάζονται δι' ἐπιδράσεως ἀλκοολῶν ἐπὶ SiCl_4 .



Καὶ εἰς τὰ σώματα αὐτὰ χαρακτηριστικὸς εἶναι ὁ χαμηλὸς β.ζ. (μεθυλεστήρ β.ζ.: 122°, αἰθυλεστήρ β.ζ.: 165°).

Ἀλκυλοπαράγωγα τοῦ πυριτίου κατὰ τὸ πρότυπον τῶν ὀργανομεταλλικῶν ἐνώσεων παρεσκευάσθησαν ἦδη πρὸ ἐνός σχεδὸν αἰῶνος (Friedel, Crafts, Ladenburg, Wöhler). Ἡ παρασκευὴ συνίσταται εἰς τὴν ἐπίδρασιν ὀργανομεταλλικῶν ἐνώσεων ἐπὶ SiCl_4 , π.χ.



Αἱ λαμβανόμεναι τετρααλκυλικά ἐνώσεις τοῦ πυριτίου εἶναι σώματα ἐξαιρετικὰ σταθερά, ὁμοιάζουν ἀρκετὰ μετὰ τοὺς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας, ἀπὸ τοὺς ὁποῖους ἄλλωστε παρουσιάζουν μικρὰν διαφορὰν εἰς τὸν β.ζ. Ἡ διαφορὰ καθίσταται ἀκόμη μικρότερα εἰς ἀνώτερα μέλη.

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	26°,5	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	9°
$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{H}_5$	63°	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}_2\text{H}_5$	50°
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	96°	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	86°,5
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$	113°	$(\text{CH}_3)_3\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$	106°
$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$	172°	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_5$	168°
$(\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	198°	$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	189°
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$	238°	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CC}_6\text{H}_5$	221°

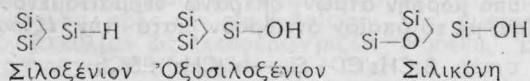
Τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εἶναι περαιτέρω γνωστὰ ἀλογονωμένα, ὑδροξυλιωμένα κ.ἀ. παράγωγα, π.χ. τοῦ τύπου $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{Cl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{OH}$, τὰ ὁποῖα συμπεριφέρονται ὅπως καὶ αἱ ἀνάλογοι γνήσιαι ὀργανικαὶ ἐνώσεις.

Ἀλλὰ καὶ παράγωγα περιέχοντα τὴν χαρακτηριστικὴν ὁμάδα ἀπ' εὐθείας ἠνωμένην πρὸς τὸ πυρίτιον εἶναι γνωστά, τὰ ὁποῖα καὶ αὐτὰ συμπεριφέρονται ἀναλόγως πρὸς τὰς ἀνθρακούχους ἐνώσεις. Οὕτως ἡ «ἀλκοόλη» $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ἐκλύει δι' ἐπιδράσεως νατρίου ὑδρογόνον καὶ παρέχει τὸ ἀντίστοιχον «ἀλκοολικόν ἄλας».

Αἱ ἐργασίαι αἱ ἀφορῶσαι τὰς ἐνώσεις τοῦ πυρίτιου περὶ τῶν ὁποίων ἀνωτέρω ἐγένετο λόγος καλύπτουν μίαν τεσσαρακονταετίαν (1863—1901) καὶ ἀποτελοῦν τὴν ἐποχὴν κατὰ τὴν ὁποῖαν οἱ χημικοὶ διεπίστωσαν τὴν ὑπαρξίν ὀργανοπυριτικών ἐνώσεων. Μία δευτέρα τεσσαρακονταετία ἀρχίζει μετὰ τὴν παρασκευὴν ἀπὸ τὸν F.S. Kipping νέων ὀργανοπυριτικών ἐνώσεων, πολὺ μεγαλυτέρου ἐνδιαφέροντος. Ὁ Kipping καὶ οἱ συνεργάται του ὄχι μόνον ὑπέδειξαν νέας μεθόδους εὐκόλου παρασκευῆς τῶν σωμάτων αὐτῶν, ἀλλὰ καὶ ἐπεσήμαναν καὶ τὰς ὁμοιότητας καὶ ὅπερ καὶ τὸ μᾶλλον ἐνδιαφέρον, τὰς διαφορὰς τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ἀπὸ τὰς ἀντιστοιχούσας ὀργανικάς. Μία τρίτη τεσσαρακονταετία, ἂν θὰ πρέπη τὴν χημεῖαν τῶν ἐνώσεων τοῦ πυρίτιου νὰ διαιρέσωμεν εἰς τεσσαρακονταετίας, ἀρχίζει ἀπὸ τὸ 1943, ἐποχὴν κατὰ τὴν ὁποῖαν ἀρχίζει νὰ διαφαίνεται ἡ μεγάλη θεωρητικὴ ἀλλὰ καὶ πρακτικὴ σημασία τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ἡ ὁποία σημασία διέφυγεν ἐν πολλοῖς ἀπὸ τὸν Kipping καὶ τοὺς συνεργάτας του. Τὸ ἔργον αὐτὸ ἀνήκει εἰς τὸν Eugene G. Rochow, εἰς τὸν ὁποῖον ἄλλωστε ὀφείλεται καὶ ἡ διαίρεσις τῆς χημεῖας τῶν ἐνώσεων τοῦ πυρίτιου εἰς τεσσαρακονταετεῖς χρονικάς περιόδους, περὶ τῶν ὁποίων ἀνωτέρω.

Ἀπὸ τὰς νέας αὐτὰς ἐνώσεις τοῦ πυρίτιου τὸ μεγαλύτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ τάξις ἐκείνη τῶν σωμάτων, ἡ ὁποία χαρακτηρίζεται μετὰ τὸ ὄνομα σιλικόναι. Πρὶν ὅμως ἡ προχωρήσωμεν εἰς τὴν μελέτην τῶν σωμάτων αὐτῶν εἶναι ἀνάγκη νὰ λεχθοῦν ὀλίγα τινὰ περὶ τῆς ὀνομασίας αὐτῶν. Silicon, ἡ ἀρχικὴ ὀνομασία ἀπὸ τὴν ὁποῖαν προήλθε καὶ ἡ ὀνομασία εἰς ἄλλας γλώσσας (Γαλλ. Silicenes, Γερμ. Silikone Ἑλλ. σιλικόναι) εἶναι ἡ Ἀγγλικὴ ὀνομασία τοῦ στοιχείου πυρίτιου. Πέραν ὅμως τοῦ στοιχείου ἡ ὀνομασία Silicon ἐδόθη εἰς δύο τάξεις σωμάτων καὶ μάλιστα διαφόρους μεταξύ τῶν.

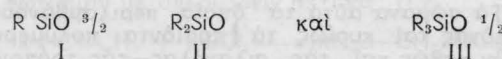
Silicon ὠνόμασεν ὁ F. Wöhler (1863) πορτοκαλλόχρουν, ὑπὸ μορφήν διαφανῶν φυλλιδίων, ἔνωσιν, τὴν ὁποῖαν ἔλαβε κατὰ τὴν ἐπιδράσιν ψυχροῦ ἀτμίζοντος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐπὶ ἀσβεστιοπυρίτιου. Τὸ σῶμα τοῦτο τὸ ὁποῖον ἀνεφλέγετο εἰς τὸν ἀέρα καίόμενον πρὸς SiO_2 καὶ ἔδιδε κατὰ τὴν θέρμανσιν, ἀπουσίαν ἀέρος, H_2 , SiO_2 καὶ Si διηυκρινίσθη ὡς πρὸς τὴν σύνταξιν αὐτοῦ πολὺ βραδύτερον ἀπὸ τὸν H. Kautsky (1921) ὁποῦς ἔλαβε τὸ Silicon τοῦ Wöhler διὰ προσεκτικῆς ὀξειδώσεως τοῦ σιλοξενίου, $\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3$, λαμβανομένου ἀπὸ τὸ ἀσβεστιοπυρίτιον. Ἡ ὀξειδωσις χωρεῖ μεταξύ τῶν δεσμῶν Si-H καὶ Si-Si κατὰ τὸ σχῆμα:



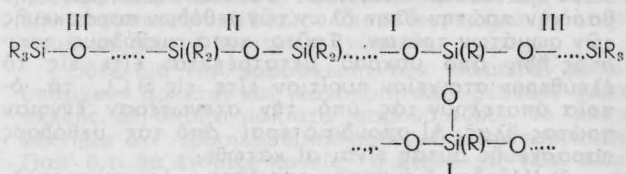
Εἰς τὰς σιλικόνας τοῦ τύπου αὐτοῦ κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰ σιλοξένια ὅπου ὅλα τὰ άτομα τοῦ πυρίτιου ἐνοῦνται ἀπ' εὐθείας, ὠρισμένα άτομα ἐνοῦνται τῇ μεσολαβήσει ἀτόμων ὀξυγόνου. Διὰ τὴν τάξιν αὐτὴν τῶν σιλικονῶν δὲν ὑπάρχει σήμερον ἄλλη γνωστὴ μέθοδος παρασκευῆς.

Ἡ δευτέρα τάξις σιλικονῶν παρεσκευάσθη ἀπὸ τοὺς Kipping καὶ Lloyd (1901). Οὗτοι κατὰ τὴν ἐπίδρασιν μεταλλικοῦ νατρίου ἐπὶ μίγματος SiCl_4 καὶ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (ἀπομίμησις τῆς μεθόδου Fittig ἢ Wurtz) ἔλαβον δύο σῶματα τοῦ τύπου $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ καὶ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$. Τὸ πρῶτον ἀντίστοιχον πρὸς τὴν τριφαινυλοκαρβινόλην ὠνόμασαν τριφαινυλοσιλανόλην, τὸ δευτέρον λόγῳ τῆς τυπικῆς ἀναλογίας πρὸς τὰς κετόνας διφαινυλο—σιλικόνην (Di—phenyl—silicone). Ἡ ὀνομασία αὕτη θέλουσα νὰ ὑποδείξῃ τὴν ἀναλογίαν πρὸς τὰς κετόνας δὲν εἶνε ὀρθὴ διότι δὲν ὑπάρχει ἀνάλογος πρὸς τὸ καρβονύλιον, $>\text{C=O}$, ὁμᾶς $>\text{Si=O}$ ἐφ' ὅσον ὅπως θὰ εἶδωμεν καὶ ὁ τύπος δὲν ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν ἀπλοῦν μονομοριακόν. Οὕτω σήμερον χρησιμοποιεῖται ἡ ὀνομασία διὰ νὰ χαρακτηρίσῃ τὰς εἰς ὀξυγονούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων τοῦ πυρίτιου, προερχομένων θεωρητικῶς καὶ ἐν τῇ πράξει ἀπὸ τὰς τρεῖς τάξεις ἀλογονούχων ὀργανοπυριτικών ἐνώσεων RSiCl_3 , R_2SiCl_2 καὶ R_3SiCl μετὰ ἀντιδράσεις ὑδρολύσεως καὶ συμπυκνώσεως.

Αἱ ἀντιδράσεις παρασκευῆς τῶν τριῶν αὐτῶν ἀλογονομένων ὀργανοπυριτικών ἐνώσεων ὀδηγοῦν εἰς τὸν παράλληλον σχηματισμὸν καὶ τῶν τριῶν εἰς διαφόρους ὅμως ἀναλογίας. Ἄν τὸ μίγμα δὲν χωρισθῇ εἰς τὰ συστατικά του, ἀλλ' ὑποβληθῇ ὡς ἔχει εἰς ὑδρόλυσιν λαμβάνονται ὀξυγονοῦχα σῶματα, τὰ ὁποῖα ἀντιστοιχοῦν εἰς τοὺς στοιχειώδεις ἐμπειρικούς τύπους.



Ὅλα τὰ σῶματα αὐτά, ὅπως καὶ αἱ σιλικόναι τῶν Wöhler—Kautsky περιέχουν δεσμούς Si-O-Si , πολυμερίζόμενα δὲ δίδουν ὕψιμοριακά προϊόντα, ὅπου τὰ ἄκρα μὲν τοῦ πολυμεροῦς συστήματος ἀποτελοῦνται ἀπὸ μόρια τοῦ τύπου III, τὸ κύριον τμήμα τῆς πολυμεροῦς ἀλύσεως ἀπὸ μόρια τοῦ τύπου II, ἐνῶ τὰ μόρια τοῦ τύπου I ὀδηγοῦν εἰς διακλάδωσιν τοῦ πολυμεροῦς συστήματος, τὸ ὁποῖον οὕτω γενικῶς παρουσιάζει τὴν κάτωθι εἰκόνα:



Ἐὰν τὰ τρία χλωρίδια περὶ τῶν ὁποίων ἀνωτέρω, χωρισθοῦν ἐπιμελῶς καὶ ὑποβληθοῦν ἕκαστον χωριστὰ εἰς ὑδρόλυσιν εἶναι δυνατόν παρὰ τὰς ὕψιμοριακάς σιλικόνας νὰ ληφθοῦν καὶ χαμηλοῦ μ. β. προϊόντα, δηλ. παράγωγα μετὰ μικρὸν ἀριθμὸν ριζῶν ὀξυγονούχων ἐνώσεων. Οὕτω π.χ. τὸ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ δι' ὑδρολύσεως δίδει $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$, μ. β. 160, β. ζ.: 100°. Οὕτως αἱ ἐνώσεις τῆς δευτέρας αὐτῆς τὰς ξεως τῶν σιλικονῶν συγκρινόμεναι πρὸς τὰς σιλικόνες τῶν Wöhler—Kautsky θεωροῦνται ὡς τὰ ὀργανικά αὐτῶν παράγωγα καὶ θὰ ἔπρεπεν ἴσως ὀρθότερον νὰ καλοῦνται ὀργανοπυριτικά σιλικόναι. Πράγματι μεταξύ τῶν δύο ἀκραίων περιπτώσεων τοῦ μονοσιλανίου, SiH_4 καὶ τοῦ SiO_2 ὑπάρχει σειρά ἐνδιαμέσων ὀξυγονούχων ἐνώσεων, π.χ. διὰ νὰ περιορισθῶμεν μόνον εἰς τὰς κυριωτέρας,

	Σχέσις H/Si	O/Si
Σιλάνιον	SiH ₄ 4	—
Δισιλοξάνιον	(SiH ₃) ₂ O 3	0,5
Σιλοξένιον	Si ₂ H ₆ O ₃ 1	0,5
Προσιλοξάνιον	SiH ₂ O 2	1,0
Διοξο-δισιλοξάνιον	Si ₂ H ₂ O ₃ 1	1,5
Διοξυ-δισιλοξάνιον	Si ₂ H ₂ O ₂ 1	2,0
Διοξειδίου πυριτίου	Si O ₂ —	2,0

Αί ενώσεις αυτές παρεσκευάσθησαν ὅλοι συνθετικῶς, ὀργανικὰ δὲ ὑποκατεστημένα αὐτῶν παράγωγα εἶναι αἱ σιλικόναι. Οὕτως αἱ σιλικόναι τοῦ τύπου τῆς διφαινυλοσιλικόνης, (C₆H₅)₂ SiO, τοῦ Kipping ἔχουν ὡς πρότυπον τὸ προσιλοξάνιον SiH₂O—παρασκευαζόμενον δι' ἐπιδράσεως δευτέρου εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν ἐπὶ SiH₄ ἢ καλὺτερον δι' ὑδρολύσεως τοῦ διχλωρο—H₂ SiCl₂, ἢ διβρωμο—σιλάνιου H₂ SiBr₂. Ἡ ἔνωση λαμβάνεται κατ' ἀρχὰς ὑπὸ τὴν μονομερὴ μορφήν—πηκτικὴν καὶ διαλυτὴν—ταχέως ὅμως πολυμερίζεται πρὸς ὕψιμοις προϊόν [H₂SiO]_x, σταθερὸν ἐν κενῷ μέχρι 300°.

Ὅσαι ἀπὸ τὰς ἀνωτέρω ἀνοργάνους ἐνώσεις—πρότυπα τῶν ὀργανικῶν—περιέχουν τὰ άτομα τοῦ πυριτίου ἠνωμένα πρὸς ὑδρογόνον ἢ ἄλλα άτομα πυριτίου, παρουσιάζουν τὴν κοινὴν ιδιότητα τῆς τάσεως πρὸς περαιτέρω ὀξειδωσιν, ἢ ὁποία συχνὰ χωρεῖ ὡς αὐτοξείδωσις ἢ διαφορικὸς καταμερισμός, εἶναι δὲ ἐνίοτε τόσο ἰσχυρὰ ὥστε νὰ προσλαμβάνῃ τὴν μορφήν ἐκρήξεως. Τὸ τελικὸν προϊόν τῆς ὀξειδώσεως εἶναι SiO₂. Ἀντιθέτως ἐνώσεις περιέχουσιν δεσμούς Si—C₂ ἢ Si—O—Si δεικνύουσιν ἀξιοσημείωτον σταθερότητα καὶ ἀποτελοῦν τὰ σώματα ἐκεῖνα ἐπὶ τῶν ὁποίων ἤδη στρέφεται τὸ ἐνδιαφέρον μας.

Τὰ σώματα αὐτὰ τὰ ὁποῖα περιλαμβάνουν τὰς σιλικόνας καὶ κυρίως τὰ προϊόντα πολυμερισμοῦ αὐτῶν καθὼς καὶ τὰς σιλανόλας—τὰς τρόπων τινὰ ἀντιστοιχοῦσας πρὸς τὰς κετόνας ἀλκοόλας—παρασκευάσθησαν παλαιότερον κατὰ διαφόρους τρόπους. Ὁρισμένον ἀπὸ τούτους τρόπους αὐτοὺς ἐφαρμόζονται καὶ σήμερον ὡς τεχνικαὶ μέθοδοι παρασκευῆς, ἄλλαι μέθοδοι προετάθησαν καὶ ἐφαρμόζονται μετὰ τὴν πρὸ δεκαετίας ἐκ νέου ἀφύπνισιν τοῦ ἐνδιαφέροντος διὰ τὴν χημείαν τῶν ὀργανοπυριτικών ἐνώσεων, ἐνῶ δύνανται νὰ θεωρηθῇ ὡς βέβαιον ὅτι καὶ ἄλλαι μέθοδοι τοῦλάχιστον βελτιώσεως παλαιότερων μεθόδων κρατοῦνται μυστικά. Τὸ SiO₂ ἀποτελεῖ τὴν βασικὴν πρώτην ὕλην ὧν τῶν μεθόδων παρασκευῆς τῶν σωμάτων τούτων. Τοῦτο κατὰ μεθόδους γνωστάς ἤδη ἀπὸ μακροῦ μετατρέπεται εἰς τὸ ἐλεύθερον στοιχεῖον πυρίτιον εἴτε εἰς SiCl₄, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὰς ὑπὸ τὴν στενωτέραν ἔννοιαν πρώτας ὕλας. Αἱ σπουδαιότεραι ἀπὸ τὰς μεθόδους παρασκευῆς αὐτὰς εἶναι αἱ κάτωθι:

1) Μέθοδος διὰ χρησιμοποίησεως ὀργανομεταλλικῶν ἐνώσεων. Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι ἡ παλαιότερα ὧν. Συνίσταται εἰς τὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ SiCl₄ ὀργανοφειδραργυρικῶν (Friedel, Crafts) ἢ ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων (Kipping). Ὁ δεῦτερος οὗτος τρόπος εἶναι πολὺ εὐρύτερας ἐφαρμογῆς. Ἡ ἀντίδρασις δύνανται νὰ χωρῇ εἰς δύο στάδια ὅποτε παρασκευάζεται πρῶτον ἡ ὀργανομαγνησιακὴ ἔνωση ἀπὸ τὰ συστατικά της, Mg καὶ ἀλκυλαλογονίδιον καὶ ἐπ' αὐτῆς ἐπιδρᾷ τὸ SiCl₄, εἴτε καὶ εἰς ἓν μόνον στάδιον δι' ἀπ' εὐθείας δηλ. ἐπιδράσεως Mg ἐπὶ μίγματος SiCl₄ καὶ ἀλκυλαλογονιδίου. Ἡ παρουσία διαλυτικοῦ μέσου εἶναι ἀπαραίτητος χρησιμοποιοῦνται δὲ κυρίως ὁ αἰθὴρ ἢ μίγμα αὐτοῦ με βενζόλιον καὶ ὁ διβουτυλαίθρ ὡς ὑψηλοτέρου β. ζ. Ἀναλόγως τῆς σχέσεως Si Cl₄/ ὀργανομαγνησιακῆς ἐνώσεως δύνανται νὰ ληφθοῦν ὅλοι αἱ ἐνώσεις ἀπὸ τῆς μονακτυλιωμένης R SiCl₃ μέχρι τῆς τετρακτυλιωμένης R₄ Si. Ἐν τούτοις εἰς οἵανδήποτε ἀναλογίαν καὶ ἂν ληφθοῦν τὰ δύο ἀντιδρώντα σώματα τὰ τέσσαρα δυνα-

τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως σχηματίζονται ὅπως σὴν ὁποῖα ἐκ παραλλήλου, ὁ δὲ χωρισμός αὐτῶν ἀπὸ τελεί τὸ σπουδαιότερον ἀλλὰ καὶ δυσκολότερον σημεῖον τῆς ὁλῆς, ἀπλῆς ἄλλωστε, συνθετικῆς αὐτῆς παρασκευῆς. Ὁ σχηματισμός πάντως τῆς συμμετρικῆς συντάξεως διχλωριδίου R₂ SiCl₂ εὐνοεῖται, οὕτω δὲ τὰ σώματα αὐτὰ λαμβάνονται εἰς καλὴν ἀπόδοσιν. Οὕτω π.χ. κατὰ τὴν ἐπίδρασιν 1 Mol SiCl₄ ἐπὶ 2,25 Mol C₂ H₅ MgCl πρὸς παρασκευὴν τῆς ἐνώσεως (C₂H₅)₂ SiCl₂ ἀπεμονώθησαν τὰ σώματα (C₂H₅)₃ Si, (C₂H₅)₂ SiCl, (C₂H₅)₂ SiCl₂, C₂ H₅ SiCl₃ εἰς ἀναλογίαν O : O, 26 : 1 : 0,5, ἐνῶ ἂν ἡ ποσότης τοῦ C₂ H₅ MgCl αὐξηθῇ εἰς 3,6 Mol, ὅποτε τὸ κύριον προϊόν τῆς ἀντιδράσεως θὰ εἶναι τὸ (C₂H₅)₃ SiCl, αἱ ἀποδόσεις, ὡς ἄνω, εἶναι O, 26 : 1 : 0, 89 : 0, 19. Κατὰ νεωτέρας ἐρεῦνας τὰ βρωμίδια τῶν ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων ἀντιδρῶν καλύτερον καὶ ὁμαλότερον τῶν χλωριδίων καὶ πρέπει νὰ προτιμῶνται.

Ἄλλο, βιομηχανικῶς σπουδαῖον, σημεῖον εἶναι ἡ ἀνάκτησις τοῦ διαλύτου—αἰθέρος ἢ διβουτυλαίθρος ἢ σπανιότερον βενζολίου περιέχοντος μικρὸν ποσὸν αἰθυλεστέρος τοῦ ὀρθοπυριτικού ὀξέος ἢ τέλος μίγματος βενζολίου—αἰθέρος—καθότι μετὰ τὴν ἀπόσταξιν αὐτῶν ἡ ἐκ τῆς ἀτμοσφαιρας τοῦ αἰθέρος ἐξασκουμένη προστασία τῶν ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων, ἐξαιρετικὰ εὐαίσθητων ἐναντὶ τοῦ ἀέρος καὶ τῆς ὑγρασίας, ἐκλείπει. Τὰ ἀποβαλλόμενα τέλος ἄλλα τοῦ μαγνησίου συγκρατοῦν σημαντικὴν ποσότητα τῶν ὀργανοπυριτικῶν ἐνώσεων, ἢ ὁποία κερδίζεται κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον δι' ἐκπλύσεως τῶν ἀδιαλύτων ἀνοργάνων ἀλάτων μετὰ τὴν ἀντίδρασιν χρησιμοποίηθῃ καὶ ἐνδιαμέσως ἀποσταχθῇ διαλυτικὸν μέσον. Ἡ ἐργασία βιομηχανικῶς γίνεται ὡς ἐξῆς: Μετὰ τὴν καθίζησιν τῶν ἀλάτων μεταφέρεται ἡ αἰθερικὴ στοιβάς εἰς ἀποστακτήρα, ὁ δὲ ἀποστάζων διαλύτης συλλέγεται εἰς τὸ δοχεῖον τῆς πρώτης ἀντιδράσεως, ὅπου καὶ διαλύει τὴν ὑπὸ τῶν ἀλάτων τοῦ μαγνησίου συγκρατοῦμένην ὀργανοπυριτικὴν ἔνωση. Ἡ τοιαύτη ἐκπλύσις—μετὰ τὸν ἴδιον πάντοτε διαλυτὴν ἀποσταζόμενον—ἐπαναλαμβάνεται ἐν ἀνάγκῃ ἐκ δευτέρου ἢ καὶ ἐκ τρίτου.

Ἀντὶ τοῦ SiCl₄ ὡς πρῶται ὕλαι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν καὶ τὰ χλωρίδια τῶν ὀργανοπυριτικῶν ἐνώσεων, ἐνῶ ἀντὶ τῶν ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν αἱ ὀργανομεταλλικαὶ ἐνώσεις τοῦ λιθίου.

Πλὴν τῶν δύο ἀνωτέρω τονισθέντων σημείων τοῦ σχηματισμοῦ δηλ. μιγμάτων τῆς ἀναγκαίας ἐκπλύσεως τοῦ ἀποβαλλομένου ἄλατος τοῦ μαγνησίου, ἡ μέθοδος ἀπὸ βιομηχανικῆς ἀπόψεως παρυσιάζει καὶ ἄλλα μειονεκτήματα: τὴν χρησιμοποίησιν διαλύτου ἐξαιρετικὰ εὐφλέκτου, τὴν ἐργασίαν μετὰ τὰς ἐξαιρετικὰ δραστικὰς καὶ εὐπαθεῖς ἐνώσεις grignard, τὴν ἀνάγκην προστασίας ἀπὸ τῆς ὑγρασίας, τὴν μικρὰν τιμὴν τοῦ παραπροϊόντος MgCl₂ κ.ά. Μερικὰ ἀπὸ τὰ μειονεκτήματα αὐτὰ παρακάμπτονται μετὰ τὰς ὑπολοίπους μεθόδους παρασκευῆς. Ὡς παραλλαγὴ τῆς μεθόδου δύνανται νὰ θεωρηθῇ σύνθεσις χωρὺς ἀναλόγως πρὸς τὴν σύνθεσιν Wurtz, ἐπίδρασις δηλ. Na ἐπὶ μίγματος SiCl₄ καὶ ἀλκυλαλογονιδίων. Κατ' αὐτὴν λαμβάνονται κυρίως μονακτυλιωμένα καὶ διακτυλιωμένα ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι καὶ αἱ σπουδαιότεραι, δύνανται δὲ τέλος νὰ ληφθοῦν καὶ τετρακτυλιωμένα τοιαῦτα ἂν ἡ ἀντίδρασις χωρῇ εἰς δύο στάδια, ὅποτε εἰς τὸ δευτέρον στάδιον τὸ SiCl₄ ὡς πρώτη ὕλη ἀντικαθίσταται ἀπὸ τὸ μίγμα R₂ SiCl₂ καὶ R SiCl₃. Ἡ μέθοδος εἶναι ἐκ τῶν παλαιότερων διὰ τὴν παρασκευὴν ὀργανοπυριτικῶν ἐνώσεων, ἀρχίζει ὅμως νὰ εὐρίσκη ἐκ νέου πρακτικὴν, βιομηχανικὴν, ἐφαρμογὴν.

2) Μέθοδος Rochow. Ἀλκυλαλογονίδια διαβιβάζονται ὑπὸ μορφήν ἀτμῶν ὑπεραινόμενου πυριτίου, μετὰ τὸ ὁποῖον ἀντιδρῶν κατὰ τὴν ἐξίσωσιν.



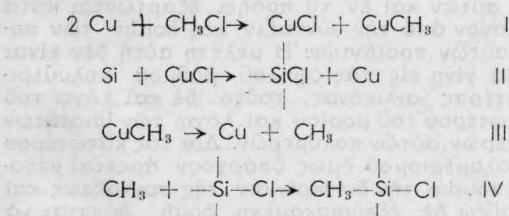
Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐξώθετος καὶ καταλύεται ἀπὸ χαλκόν. Παρ' ὅλην τὴν φαινομενικὴν ἀπλότητα ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐξαιρετικὰ πολὺπλοκος, δύνανται δὲ κατ' αὐτὴν νὰ σχηματισθοῦν καὶ παράγωγα τῶν τύπων R_2SiCl_2 , R_3SiCl , $SiCl_4$, R_4Si , R_2SiHCl_2 . Αἱ συμμετρικαὶ ἐνώσεις R_2SiCl_2 σχηματίζονται κατὰ προτίμησιν εἰς τὰ πρῶτα στάδια τῆς ἀντιδράσεως, ἐνῶ βραδύτερον σχηματίζονται καὶ τὰ ἄλλα σώματα, ἡ δὲ τελικὴ σύστασις τοῦ προϊόντος ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν βαθμὸν λειοτριβήσεως τοῦ πυριτίου, ἀπὸ τὸ εἶδος τοῦ καταλύτου, τὴν κατανομὴν αὐτοῦ ἐπὶ τῆς στερεᾶς φάσεως τοῦ πυριτίου, τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὸν χρόνον ἐπαφῆς τοῦ ἀλκυλαλογονιδίου μετὰ τὸ μίγμα πυριτίου—καταλύτου. Ἄν αἱ συνθήκαι εἶναι εὐνοϊκαὶ ἡ συμμετρικὴ ἐνωσις R_2SiCl_2 , ἡ ὁποία ἀλλοστε ἀποτελεῖ καὶ τὸ πολυτιμώτερον προϊόν τῆς ἀντιδράσεως, δύνανται νὰ ληφθῇ εἰς ἀπόδοσιν μέχρις 70%.

Ἡ λεπτομερεστέρᾳ περιγραφῇ ἐνὸς σχετικοῦ πειράματος τοῦ Rochow θὰ δώσῃ παραστατικὴν τῆς ἀντιδράσεως εἰκόνα: Πυρίτιον, καθαρότητος 98% κοσκινισθὲν ἀπὸ κόσκινον 350 βροχίδων ἀνά cm^2 ἀναμιγνύεται μετὰ 10% $CuCl$ καὶ τὸ μίγμα θερμαίνεται εἰς 265° ὅποτε τὰ δύο σώματα ἀντιδρῶν ὑπὸ σχηματισμὸν πτητικοῦ $SiCl_4$ καὶ μεταλλικοῦ χαλκοῦ καλύπτοντος τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ πυριτίου. Ἐν συνεχείᾳ ὑψοῦται ἡ θερμοκρασία εἰς 300° καὶ διαβιβάζεται ἀέριον CH_3Cl τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ ζωηρῶς μετὰ τὸ πυρίτιον. Ἀφοῦ ἀντιδράσουν τὰ 60% τοῦτου τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως χωρίζεται εἰς τὰ συστατικά του, ὅποτε λαμβάνονται:

$(CH_3)_4SiCl_2$	36,8%
$(CH_3)_2SiCl_2$	42,1%
$(CH_3)_3SiCl$] $SiCl_4$]	9,4%
CH_3SiHCl_2	11,8%

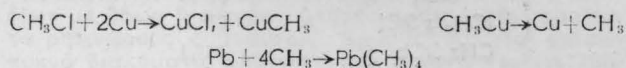
Πέραν ὅμως τοῦ πολυπλόκου τῆς ἀντιδράσεως παρουσιάζονται κατὰ τὴν τεχνικὴν ἐκτέλεσιν διάφοροι ἀνωμαλῖαι, ἀπὸ τὰς ὁποίας αἱ συνηθέστεραι εἶναι ἡ πρόωρος διακοπὴ τῆς ἀντιδράσεως, ἐνῶ ταυτοχρόνως ἐπὶ τοῦ μὴ ἀντιδράσαντος πυριτίου ἐπικάθηται στρώμα ἐξ ἀνθρακος. Οὗτος δύναται νὰ ἀπομακρυνθῇ δι' ἡπίας ὀξειδώσεως καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀναγωγῆς τοῦ ταυτοχρόνως ὀξειδωθέντος χαλκοῦ μετὰ ὕδρογόνον. Συνήθως ὅμως ἡ σχετικὴ ἀναλογία τῶν λαμβανόμενων χλωριδίων εἶναι πλέον διάφορος.

Ὅσον ἀφορᾷ τὸν καθαυτὸ χημισμόν τῆς ἀντιδράσεως οἱ Hurd καὶ Rochow προτείνουν τὸ κάτωθι σχῆμα



Ὁ χημισμὸς οὗτος ὁ ὁποῖος ἐξηγεῖ τὸν καταλυτικὸν ρόλον τοῦ χαλκοῦ στηρίζεται ἐπὶ ἀρκετῶν πειραματικῶν δεδομένων. Οὕτως ἡ ἀντίδρασις I ἀποδεικνύεται πειραματικῶς: χαλκὸς ὑπὸ μορφὴν κατόπτρου μεταβάλλεται ἀπὸ CH_3Cl εἰς 250° κατὰ τὸ 1)2 εἰς $CuCl$, ἐνῶ τὸ ὑπόλοιπον 1)2 δίδει πτητικὴν ἐνωσιν τοῦ χαλκοῦ, τὸ $CuCH_3$. Ὁμοίως $CuCl$ καὶ πυρίτιον ἀντιδρῶν ὑπὸ σχηματισμὸν διαφόρων χλωριωμένων παραγῶγων τοῦ πυριτίου ($SiCl_4$, Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 κ.ά.) Ἡ ἀντίδρασις III ἐπιβεβαιούται κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὴν ἐπιβεβαίωσιν τῆς ἐμφανίσεως τῶν ἀλκυλίων ὡς ἐλευφέρωνριζῶν (Papeith). Ἐὰν ὑπεράνω χαλκοῦ διαβιβάζωμεν CH_3Cl τὰ ἀέρια προϊ-

όντα τῆς ἀντιδράσεως ἐξαφανίζουσι κάτωπτρον μόλυβδου εὐρίσκόμενον εἰς μικρὰν ἀπόστασιν.



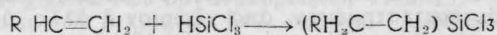
Οὕτως ἡ ἀντίδρασις IV, ἡ παρασκευὴ δηλ. τῶν ἀλογονωμένων ὀργανοπυριτικών ἐνώσεων ἐμφανίζεται ὡς διπλὴ ἀντίδρασις χλωρίωσης καὶ ἀλκυλίωσης τοῦ πυριτίου.

3) $SiCl_4$ ἀντιδρᾷ ὑπὸ ὑψηλὴν πίεσιν μετὰ ἀκορέστους ὕδρογονάνθρακας ἢ CO παρουσίᾳ $AlCl_3$ ἢ ἄλλων χλωριούχων ἀλάτων βαρέων μετάλλων ὡς καταλυτῶν. Ἀπὸ τὰ τέσσαρα ἄτομα χλωρίου τοῦ $SiCl_4$ ἀντιδρᾷ μόνον τὸ ἓν, σχηματίζομένων ἐνώσεων $RSiCl_3$. Τοῦτο ἀποτελεῖ τόσον πλεονέκτημα διότι ἡ ἐνωσις λαμβάνεται καθαρά ὅσον καὶ μειονέκτημα διότι δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ παρασκευὴ τῶν σπουδαιοτέρων συμμετρικῶν ἀλκυλιωμένων παραγῶγων. Ἡ μέθοδος περιγράφεται εἰς παλαιότερα ρωσικὰ διπλώματα εὐρεσιτεχνίας καὶ δὲν εἶναι ἐπαρκῶς γνωστὴ ἐν λεπτομερείᾳ.

4) Ἀκόρεστοι ὕδρογονάνθρακες μετὰ ἓνα διπλοῦν δεσμὸν προστίθενται εἰς χλωροσιλάνια ἢ μεθυλοχλωροσιλάνια ὑπὸ πίεσιν ἄνευ τῆς παρουσίας καταλυτῶν.

5) $SiCl_4$ ἀντιδρᾷ εἰς μίγμα μετὰ ὕδρογονάνθρακας εἰς θερμοκρασίας χαμηλότερας τῆς θερμοκρασίας διασπάσεως τῶν ὕδρογονανθράκων.

6) Διὰ προσθήκης εἰς συνήθη πίεσιν ἀκορέστων ὕδρογονανθράκων μετὰ εὐθείαν ἄλυσιν καὶ ἓνα διπλοῦν δεσμὸν εἰς σιλικοχλωροφόρμιον, $SiHCl_3$ παρουσίᾳ διακετυλοῦπεροξειδίου ὡς καταλύτου ἢ κατὰ τὸν φωτισμὸν μετὰ ὑπεριώδεις ἀκτίνες. Π.χ.



ὅπου R =ἀλκύλιον μετὰ εὐθείαν ἄλυσιν μετὰ ἓν ἕως ἑξ ἄτομα ἀνθρακος. Ὑδρογονάνθρακες μετὰ διακλαδωμένην ἄλυσιν δύνανται εἰσπῆν νὰ ἀντιδράσουν, αἱ ἀποδόσεις ὅμως εἶναι πολὺ μικρότεραι. Ἡ μέθοδος ἔχει τὸ πλεονέκτημα κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς κυρίως χρησιμοποιουμένας μεθόδους δηλ. τῶν ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων καὶ τοῦ Rochow ὅτι δίδει ἐνιαῖα προϊόντα, δὲν χρησιμοποιεῖται ὅμως διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν συνήθων πρώτων ὕλων, ἐξ ὧν δι' ὕδρολύσεως λαμβάνονται αἱ σιλικόναι, ἀλλὰ κυρίως διὰ τὴν παρασκευὴν εἰδικῶς ὑποκατεστημένων ἀλογονωμένων ὀργανοπυριτικῶν ἐνώσεων.

Οὕτω διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν σωμάτων αὐτῶν ὑπάρχουν ἀρκεταὶ καὶ ἱκανοποιητικαὶ μέθοδοι παρασκευῆς, αἱ ὁποῖαι μάλιστα παρουσιάζουν τὸ πλεονέκτημα ὅτι ἀλληλοσυμπληροῦνται ἱκανοποιητικῶς. Παρ' ὅτι θὰ ἐνόμιζε κανεὶς, ἡ ἀνεύρεσις τῶν νέων μεθόδων δὲν ὡδήγησεν εἰς τὴν ἐγκατάλειψιν τῶν παλαιότερων, ἀλλ' ἐκάστοτε ἀναλόγως τῆς ἐνώσεως τῆς ὁποίας ἐπιζητεῖται ἡ παρασκευὴ καὶ τῶν σωμάτων τὰ ὁποῖα πρόκειται νὰ ληφθοῦν ἐξ αὐτῆς δι' ὕδρολύσεως χρησιμοποιεῖται ἡ καταλληλότερα μέθοδος, παλαιὰ ἢ νέα.

Ἄν ἐξαίρεσθωμεν τὰς μεθόδους παρασκευῆς, 3 καὶ 6 αἱ ὁποῖαι δίδουν ἐνιαῖα προϊόντα ἀντιδράσεων, τὸ κοινόν μειονέκτημα ὅλων τῶν μεθόδων παρασκευῆς καὶ ἰδίως τῶν εὐρυτέρας βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς τοιοῦτων 1 καὶ 2 συνίσταται εἰς τὸ γεγονός ὅτι αὐταὶ ὀδηγοῦν εἰς τὸν σχηματισμὸν μιγμάτων, ὁ χωρισμὸς τῶν ὁποίων δὲν εἶναι διόλου εὐχερῆς. Οὕτω διὰ τὰ χλωριωμένα μεθυλοπαραγῶγα οἱ β.ζ. συμπεριλαμβανομένου καὶ τοῦ $SiCl_4$, τὸ ὁποῖον δὲν ἀντέδρασε, κείνται μεταξὺ τῶν στενῶν ὁρίων 13°, τὸ ὁποῖον γίνεταί ἀκόμη στενότερον ὅταν δὲν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τοὺς β.ζ. τῶν ἀκράιων σωμάτων, ἀλλὰ δύο γειτονικῶν τοιοῦτων, ὅπως δεικνύει ὁ κατωτέρω πίναξ.

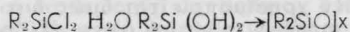
Τύπος	Β.ζ.
SiCl_4	57°,6
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	57°,7
CH_3SiCl_3	66°,1
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70°,2

Ο χωρισμός δυσχεραίνεται ακόμη περισσότερο από το γεγονός ότι ωρισμένα συστατικά παρέχουν άξιοτροπικά μίγματα, καθώς και από το ότι, αν και εις εξαιρετικώς μικρά ποσά, το τελικόν προϊόν της αντίδρασεως περιέχει $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, SiHCl_3 , υδρογονάνθρακας με 6 και 7 άτομα άνθρακος, αιθυλιδενοχλωρίδιον κ.ά. Ο χωρισμός του τριμεθυλοπαραγωγού $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ από το SiCl_4 επιτυγχάνεται κατά νεωτέραν μέθοδον δι' επιδράσεως ZnF_2 , όποτε η όργανοπυριτική ένωση δίδει το αντίστοιχον φθορίδιον, του οποίου ο β. ζ. επιτρέπει πλέον τον χωρισμόν με απόσταξιν.

Αναλόγως χωρίζεται και το παραπλησίον β.ζ. $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, το όποιον δι' επιδράσεως SbF_3 μετατρέπεται εις μίγμα CH_3SiHF_2 και CH_3SiHFCI .

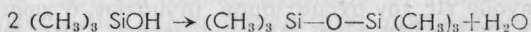
Μετά τον χωρισμόν, κατά το μάλλον ή ήττον πλήρη, ό όποιος άλλωστε δεν είναι και πάντοτε επιβεβλημένος (βλ. κατωτέρω), έπακολουθεί η υδρόλυσις των χλωριωμένων προϊόντων ή συνθέστερον ή ταυτόχρονος υδρόλυσις και πολυμερισμός.

Τό SiCl_4 υδρολεύεται με μεγάλην ευκόλιαν και εις χαμηλάς ήδη θερμοκρασίας, πλήρως μεν προς SiO_2 , μερικώς δε προς δευχλωριούχους ένώσεις. Η εισαγωγή όργανικών ριζών εις αντικατάστασιν άτόμων άλογόπου μετριάξει την τάσιν προς υδρόλυσιν πάντως όμως ή υδρόλυσις χωρεί με σημαντικήν ταχύτητα. Κατ' αυτήν ό δεσμοί $\text{Si}-\text{C}$ δεν λαμβάνουν μέρος, εξαίρεσει περιπτώσεων κατά τας όποιάς ή όργανική ρίζα περιέχει σημαντικόν αριθμόν υδρογόνων άντικατεστημένων από χλώριον ή άλλο άλογονικόν στοιχείον. Η ταχύτης της υδρόλύσεως έξαρτάται φυσικά από την φύσιν του υδρολυομένου σώματος, αλλά και από τον βαθμόν καθαρότητος αυτού. Τό τελευταίον τουτο έχει σημασίαν όχι μόνον ως προς την ταχύτητα της υδρόλύσεως, αλλά και ως προς το μ. β. των λαμβανομένων προϊόντων. Ουτως ή υδρόλυσις των συμμετρικών παραγώγων R_2SiCl_2 χωρεί κατά τό σχήμα



άναλόγως δε και των άλλων παραγώγων. Τά πρωτογενή προϊόντα της υδρόλύσεως αί σιλανόλαι, μονοσθενείς ή πολυσθενείς άναλόγως του υδρολυομένου χλωριδίου είναι όλίγον μόνον σταθερά, ή σταθερότης όμως αυτών αυξάνει δι' εισαγωγής περισσοτέρων και μεγαλυτέρων όργανικών ριζών. Εις τας σταθεράς σιλανόλας τό υδροξυλικόν υδρογόπον δύναται νά αντικατασταθί από άλκαλιμέταλλον υπό σχηματισμόν του αντίστοιχου άλατος, από τό όποιον δι' όξινίσεως λαμβάνεται και πάλιν ή σιλανόλη.

Αυτή τέλος με πυκνόν υδροχλωρικόν όξύ δίδει και πάλιν τό αρχικόν χλωρίδιον. Αί περισσότεραι όμως σιλανόλαι και ιδίως των μεγάλης πρακτικής έφαρμογής μεθυλοπαραγώγων είναι σώματα άσταθι, όποτε ταυτοχρόνως με την υδρόλυσιν χωρεί και συμπύκνωσις υπό άποβολήν ύδατος. Αυτή εις την τριμεθυλοσιλανόλην όδηγεί ήδη εις συνήθη θερμοκρασίαν παρουσία K_2CO_3 ή άλλων άφυδραντικών σωμάτων εις τον σχηματισμόν αιθέρος



Ο αιθήρ ούτος, σταθερόν σώμα, διασπᾶται με HF προς τό φθορίδιον, εύκόλως υδρολυόμενον προς την αρχικήν σιλανόλην.

Εις τας συμμετρικής συντάξεως διπαράγωγα ή υδρόλυσις χωρεί εκ παραλλήλου με την άποβολήν ύδατος και περαιτέρω συμπύκνωσιν, καθότι αί ένδι-

αμέσως σχηματιζόμεναι σιλανοδιόλαι—όπως άλλωστε και αί 1, 1 διόλαι—δεν είναι σταθερά. Ιδιαίτερον ένδιαφέρει παρουσιάζει ή υδρόλυσις του διφαινυλοπυριτιοχλωριδίου $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ ή όποία μάς επιτρέπει την άπομόνωσιν τόσον της μονομοριακής διφαινυλοσιλικόνης, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$, μάλλον σταθερού σώματος, ως και πολυμερών χαμηλού βαθμού πολυμερισμού ($X=3$ ή 4).

Η αντίστοιχος υδρόλυσις του διμεθυλοπαραγωγού ώδήγησεν εις τον σχηματισμόν πολυμερομολόγου μίγματος, τό όποιον έχωρίσθη, διά τας κατώτερα τουλάχιστον μέλη, εις τας συστατικά του με απόσταξιν έν κενώ.

Κατ' αυτήν έλήφθησαν αί κάτωθι αποδόσεις

X =	%
< 3	0
3	0,5
4	42
5	6,7
6	1,6
> 6	49,2

Τό μέσον μ.β. του πολυμερομολόγου μίγματος και συνεπώς και ό βαθμός πολυμερισμού αυτού είναι τόσον μικρότερος όσον ή καθαρότης του υδρολυομένου προϊόντος είναι μεγαλύτερα. Ουτως επί του διαιθυλοπαραγωγού ή άπλώς καθαρισθεύσα ένωση δίδει σιλικόνην μέσου μ.β. 815. τριπλή απόσταξις αυτής καταβιάζει τό μέσον μ.β. της πολυμερούς σιλικόνης εις 410, ένώ κλασματική απόσταξις της εις τριπλήν απόσταξιν υποβληθείσης ήδη αρχικής ένωσης εις 250. Η διαφορά καθίσταται ακόμη μεγαλυτέρα αν τά πρσίόντα της υδρόλύσεως ήδη άρχικής ένωσης εις την έπίδρασιν της θερμότητος όποτε ό βαθμός πολυμερισμού αυξάνει και εις τας τρεις περιπτώσεις άλλ' άνίσως. Καί επί ίσου όμως βαθμού πολυμερισμού είναι δυνατόν νά διαφέρη ή δομή του πολυμερούς. Η πολύπλοκος ήδη αυτή εικών καθίσταται πολυπλοκώτερα κατὰ την υδρόλυσιν μη πλήρως καθαρών πρώτων ύλιν, ακόμη δε περισσότερον κατὰ την υδρόλυσιν μιγμάτων τούτων.

Η διερεύνησις της δομής των πολυμερών σιλικονών είναι έν από τας θεμελιώδη ζητήματα διά την τάξιν αυτήν των σωμάτων, τουτο δε όχι μόνον από την καθαρώς θεωρητικήν πλευράν, αλλά και από την πρακτικήν τοιαύτην διότι αί ιδιότητες των σιλικονών και κατὰ συνέπειαν αί δυνατότητες χρησιμοποίησεως αυτών και έν τη πράξει έξαρτώνται κατὰ πρώτον λόγον από την σύνταξιν και δομήν των πολυμερών αυτών προϊόντων. Η μελέτη αυτή δεν είναι δυνατόν νά γίνη εις τας ύψηλού βαθμού πολυμερισμού άνωτέρας σιλικόνας, τουτο δε και λόγω του πολυπλοκώτερου του μορίου και λόγω των ιδιοτήτων των άνωτέρων αυτών πολυμερών. Διά τας κατωτέρου βαθμού πολυμερισμού όμως υπάρχουν άρκεταί μέθοδοι επιτρέπουσαι την διευκρίνισιν της συντάξεως και δομής, ή ουτω δε έξευρισκομένη δομή δύναται νά γίνη δεκτή με άρκετήν ασφάλειαν και διά τας άνωτέρας σιλικόνας. Τοιαύται μέθοδοι έχρησιμοποιήθησαν άρκεταί, από αυτάς δε τό μεγαλυτέρον ένδιαφέρον παρουσιάζουν :

1) Η χημική άνάλυσις. Ένδιαφέρει κυρίως ή σχέση R/Si , ή όποία αν και δεν επιτρέπει την διάκρισιν όλων των τύπων των πολυμερών μεταξύ των—σιλικόναι της αυτής σχέσεως R/Si είναι δυνατόν νά άνήκουν εις διαφόρους τύπους—άποτελεί έν τούτοις προσδιορισμόν άπαραίτητον και μη δυνάμενον νά παραλειφθί έν ούδεμίᾳ περιπτώσει. Εις την πράξιν ό προσδιορισμός, βασιζόμενος εις την καθύσιν και τον προσδιορισμόν των σχηματιζομένων CO_2 και SiO_2 , έμφανίζει πολλάς δυσχερείας κυριώτεροι των

οποίων είναι ο σχηματισμός SiC , μη δεξιουμένου ποσοτικώς, ή αποβολή του SiO_2 υπό μορφήν λεπτοτάτης κόκκων, λάθη όφειλόμενα εις την χρησιμοποίησην υάλινων σκευών κ.ά. Παρ' όλας τας δυσχερείας αυτάς ή μέθοδος χρησιμοποιείται όχι μόνον έργαστηριακώς διά την διεκρίνισιν τών συντάξεως αλλά και εις την βιομηχανίαν διά τόν έλεγχον του χωρισμού τού μίγματος τών οργανοπυρρικών άλογονιδίων και τής καθαρότητος τών κλασμάτων, έφ' όσον ο β.ζ. λόγω τών στενών όρίων μεταξύ τών όποιων κυμαίνεται, δέν άποτελεί χαρακτηριστικόν κριτήριον.

2) **Ο προσδιορισμός του μ.β.** Ούτος είναι δυνατός μόνον εις τας χαμηλούς βαθμούς πολυμερισμού σιλικόνας, αίς όποιαί παρουσιάζουν διαλυτότητα εις συνήθει οργανικούς διαλύτες ή καμφουράν. Ο προσδιορισμός γίνεται είτε κρυσκοπικώς, είτε διά της μετρήσεως του ιξώδους διαλυμάτων μικράς συγκέντρωσεως.

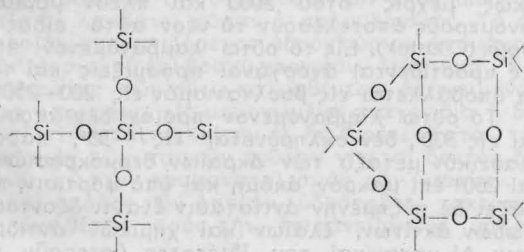
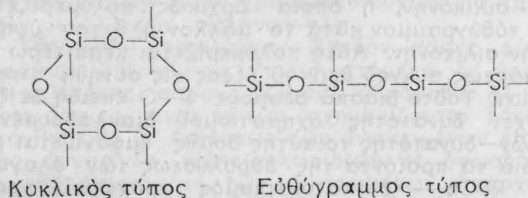
3) Έρευνα της κρυσταλλικής δομής. Αυτή εφαρμόζεται επί των κατατεθέντων κρυσταλλικών σιλικονών και ίδιως των κυκλικής συντάξεως τοιούτων δίδει ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Κατώτεροι δακτύλιοι εμφανίζουν τάσιν, ενώ οκταμελείς και άνωτεροι έμφανίζονται άνευ τάσεως.

4) Μετρήσεις ἐπὶ μονομοριακῶν ὑμενίων ὡς ταῦτα λαμβάνονται ἀπὸ τὰς εὐθυγράμμους σιλικόνας κατὰ τὴν ἐξάπλωσιν αὐτὴν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδατος.

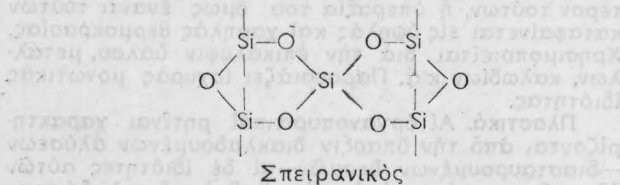
5) Μετρήσεις διπολικής ροπής ιδίως ἐπὶ ὑγρῶν
σιλικονῶν.

δ) Μετρήσεις της δέσσεως καί της έντάσεως των μεγίστων άπορροφήσεως εις τὸ υπέρυθρον, τὸ σπουδαιότερον συμπέρασμα τῶν ὁποίων εἶναι ὅτι δεσμοὶ Si=O, ἀνάλογοι πρὸς τὸ καρβονύλιον, C=O, δὲν ἐμφανίζεται.

Ὡς συμπέρασμα τῆς ἐφαρμογῆς καὶ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν μεθόδων αὐτῶν προκύπτει ὅτι ὑπάρχουν διάφοροι τύποι σιλικονῶν, οἱ σκελετοὶ τῶν ὁποίων παρίστανται κατωτέρω σχηματικῶς.



Διακλαδούμενος τύπος Κυκλικός—διακλαδούμενος



Εἰς ὅλους τοὺς σκελειοὺς αὐτοὺς εἰς τὰς ἐλευ-
θέρας μονάδας συγγενείας τοῦ πυριτίου ἱσοῦνται
ἠνωμένοι ὀργονικαὶ ρίζαι.

Πρακτικῶς ἡ ὑδρόλυσις γίνεται διὰ διασπάσεως τῶν αἰθερικῶν διαλυμάτων ἢ τῶν ἀτμῶν τῶν χλωρίδιον με ὑδρὸς ἢ πάγον, ὁπότε λαμβάνονται προϊόντα ρητινώδους συστάσεως. Χρησιμοποιούνται ἐπίσης πυκνὰ διαλύματα ἀλάτων ἢ καὶ στερεὰ ἔνυδρα κρυσταλλικά ἅλατα. Τέλος διαλύματα τῶν χλωρίδιων τῶν ὀργανοπυρριτικῶν ἐνδῶσεων ὑποβάλλονται εἰς τὴν ἐπίδρασιν μίγματος ὕδατος—βουτανόλης, ὁπότε παραλλήλως πρὸς τὴν ὑδρόλυσιν χωρεῖ καὶ ἀλκοόλυσις. Ὑδρόλυσις με πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ εἰς διαλύματα μεθανόλης δίδει ἐλαιώδη προϊόντα.

Αἱ ἀρχικῶς λαμβανόμεναι μονομερεῖς σιλικάναι πολυμερίζονται εἴτε ἀφ' ἑαυτῶν, εἴτε μὲ τὴν καταλυτικὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμότητος, τοῦ ἀέρος, διαφόρων ἀλάτων (AlCl_3 , ZnCl_2 , η FeCl_3 παρουσία HCl) ἢ καὶ βενζοϋλοϋπεροξειδίου. Ὁ βαθμὸς πολυμερισμοῦ μὲ τὴν ἐπίδρασιν τῶν καταλυτῶν αὐξάνεται καὶ λαμβάνονται σώματα μεγαλυτέρου μ.β. μεῖς ιδιότητες ρητινῶν ἢ καουτσούκ. Κατὰ τὴν θέρμανσιν εἰς 300° ἀποβάλλονται πτηντικὰ προϊόντα μεταξὺ τῶν ὁποίων ἀνιχνεύθη φορμαλεϋθὶ διὰ τὰ μεθυλοπαράγωγα καὶ ἡ ἀκεταλδεϋθὶ διὰ τὰ αἰθυλοπαράγωγα, ὁπότε ἐμφανίζονται διασταυρούμενοι δεσμοὶ ἢ αὐξάνει ὁ ἀριθμὸς ἥδη ὑπαρχόντων ἐνῶ φυσικὰ ἀλλοιοῦται καὶ ἡσχέσις R/Si .

Ἡ σχέσις αὐτὴ R/Si διὰ τὰς τρεῖς τάξεις τῶν ἀλογονιδίων τῶν ὀργανοπυριτικών ἐνώσεων εἶναι $RSiO_{3/2}$ 1 : 1, R_2SiO_2 2 : 1 καὶ $R_3SiO_{1/2}$ 3 : 1.

Λόγω του συνήθους πολυμερισμού μιγμάτων προ-
ερχομένων εξ υδρολύσεως περισσότερων του ενός
χλωριδίων και του τρόπου του πολυμερισμού ἡ ἀνα-
λογία αὐτὴ δὲν ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀκαταίτητους ἀριθμούς
ὅπως ἀντικρίνω καὶ διὰ τὴν σχέσιν 2:1 (περίπτω-
σις τῶν σιλικονῶν) Συνήθως ἡ σχέσις εἶναι μικροτέ-
ρα 1,2—1,7:1.

Ἡ χημεία τῶν ὀργανοπυρρικών ἐνώσεων καὶ ἰδιαιτέρως τῶν σιλικονῶν δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι παρουσιάζει ἐξαιρετικὸν θεωρητικὸν ἐνδιαφέρον, ὅπως ἄλλωστε τοῦτο συνάγειται καὶ ἀπὸ τὰ μέχρι τοῦδε ἐκτεθέντα. Δὲν ὑπάρχει ὅμως ἀμφιβολία ὅτι καὶ ἀπὸ πρακτικῆς ἀπόψεως, λόγῳ τῶν τεχνικῶν αὐτῶν ἐφαρμογῶν, αἱ σιλικόναι παρουσιάζουσιν ἐξ ἴσου ἐξαιρετικὸν ἐνδιαφέρον. Αἱ δύο ἀπόψεις ἄλλωστε αὐταὶ δὲν εἶναι οὔτε χωρισμένοι, οὔτε ἀσύνδετοι. Ὅταν μία τάξις σωματικῶν εὗρῃσκει πρακτικὴν ἐφαρμογὴν αἱ τεχνικαὶ καὶ οἰκονομικαὶ ἀπαιτήσεις τῆς βιομηχανίας δύνανται νὰ εὗρουν τὴν λύσιν των μόνον εἰς τὴν θεωρητικὴν μελέτην τοῦ ζητήματος, τὸσον ἀπὸ ἀπόψεως συντάξεως ὅσον καὶ ἀπὸ ἀπόψεως ἰδιότητων, ἰδιῶς ὅμως ἀπὸ τὴν ἀποψιν τῆς ἐξαρτήσεως τῶν τελευταίων ἀπὸ τὴν πρώτην. Τὸ γεγονὸς τοῦτο ἐμφανίζεται ἰδιαίτερος χαρακτηριστικὸν εἰς τὰς σιλικόνας. Πράγματι αἱ τεχνικαὶ ἐφαρμογαὶ τούτων εἶναι ἄμεσος συνάρτησις τῆς συντάξεως καὶ δομῆς. Οἱ βασικοὶ τρόποι κατὰ τοὺς ὀποίους πολυμερίζονται καὶ συμποικνοῦνται αἱ σιλικόναι μετὰ τὴν ὑδρόλυσιν ἢ ἐκ παραλλήλου μὲ αὐτὴν εἶναι ὅπως ἦδη ἐξετέθη τρεῖς—εὐθύγραμμος, κυκλική, διακλαδουμένη συμπύκνωσις—καὶ ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν σύστασιν τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος τῶν χλωριδίων καὶ τὰς συνθήκας τῆς ὑδρόλυσεως καὶ τοῦ πολυμερισμοῦ, κυρίως δὲ ἀπὸ τοῦ pH. Ἀναλόγως τῆς ἀναλογίας, τῆς παρουσίας ἢ μὴ ὀρισμένων τῶν τριῶν βασικῶν τύπων πολυμερισμοῦ λαμβάνονται ὕψιστοι καὶ σιλικόναι κατὰλληλοι εἰς διαφόρους βιομηχανικὰς χρήσεις. Ἡ φύσις τῶν ὀργανικῶν ριζῶν ἔχει ἐπίσης βασικὴν ὁημοσίαν. Τὰ μεθυλοπαράγωγα ἐξακολουθοῦν νὰ εἶναι τὰ περισσότερον χρησιμοποιούμενα.

Διὰ διακυμάνσεως τῶν ὁρῶν παρασκευῆς, ὑδρολύσεως καί πολυμερισμοῦ τῶν σιλικονῶν δύναται νὰ ληφθῇ ὁλόκληρος κλίμαξ πολυμερῶν προϊόντων τὰ ὁποῖα ἔχουν τὰς ἰδιότητες γνησίων ὑγρῶν, θερμοπλαστικῶν σωμάτων, καουτσούκ, τριδιαστατῶν τέλους συγκροτημάτων μὲ διακλαδουμένους (διασταυρουμένους) δεσμούς, πλαστικῶν δηλαδὴ. Ὁ βαθμὸς τῆς

όργανικής υποκαταστάσεως όρίζει την έκτασιν των διακλαδουμένων δεσμών και συνεπώς των ιδιοτήτων των πολυμερών, κυρίως δέ την διαλυτότητα, την σκληρότητα και τó εύηκτον ή μή. Αί μηχανικά και χημικά ιδιότητες εξαρνώνται κατά πρώτον λόγον από τó είδος των όργανικών ριζών. Όλοι τέλος αί ιδιότητες από την σχέσιν R/Si και τόν βαθμόν πολυμερισμού.

Ούτως αί σιλικόναι παρουσιάζονται ως τó ευρύτερον πεδión όλων των άλλων συνθετικών ρητινών, αί όποιαι παρέχουν πολυμερή ύψιμοριακά προϊόντα ώρισμένων μόνον κατηγοριών. Βιομηχανικώς όμως δέν έχουν ακόμη χρησιμοποιηθή όλαι αί δυνατόι κατηγορίαι ύψιμοριακών σιλικονών. Άν θεωρήσωμεν τās άκρας περιπτώσεις του SiO₂ άφ' ένός και των καθαρώς όργανικών ένώσεων άφ' έτέρου, ή πρώτη μόν παρουσιάζει αξιοσημείωτον μηχανικήν άντοχήν και σταθερότητα έναντι της θερμότητος όχι όμως και εύκαμψίαν, ένω ή δεύτερα μέσην μηχανικήν άντοχήν, ικανοποιητικήν εύκαμψίαν, όχι όμως ικανοποιητικήν θερμοσταθερότητα δι' ύψηλότερας τούλάχιστον θερμοκρασίας. Ούτω καταφαίνεται διά τās όργανικάς ένώσεις του πυριτίου μία βαθμιαία μετάβασις από τās ιδιότητες της πρώτης τάξεως προς τās ιδιότητες της δευτέρας έφ' όσον ή σχέσις R/Si αυξάνει.

Αί σιλικόναι εύρίσκουν έκτεταμένην τεχνικήν εφαρμογήν και χρησιμοποιήσιν κυρίως ως λιπαντικά, μονωτικά καουτσούκ, πλαστικά, θερμοσταθερά βερνίκια και αδιάβροχοι έπικαλύψεις. Η πρακτική αξιοποίησις και έν πολλοίς και ή θεωρητική μελέτη των σιλικονών όφείλεται εις δύο μεγάλας Άμερικανικάς Έταιρείας την General Electric Company και την Dow Chemical Company, από τās όποιας ή δεύτερα συνεστήθη με αποκλειστικόν σκοπόν την μελέτην και την τεχνικήν αξιοποίησιν των σιλικονών.

Λιπαντικά. Ποικίλης συστάσεως μίγματα σιλικονών του εύθυγράμμου, κυκλικού και διακλαδουμένου τύπου χρησιμοποιούνται ως πολύτιμα λιπαντικά. Προέρχονται κυρίως από τó μεθυλοπαράγωγα και έχουν σχετικώς χαμηλόν μ.β. Έναντι των εκ πετρελαίου λιπαντικών παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα και κυρίως χαμηλόν β. τ., σταθερότητα έναντι της θερμότητος, χαμηλήν τάσιν ατμών και άσήμαντον μεταβολήν του ιξώδους και συνεπώς και της συστάσεως αυτών μεταξύ εύρέων όρίων θερμοκρασίας. Αί ιδιότητες αυτάί επιτρέπουν την χρησιμοποίησιν των λιπαντικών αυτών τόσο εις ύψηλās θερμοκρασίας, 175° και άνω, ως και εις λίαν χαμηλās τοιαύτας, μέχρι 40°, ως τουτό απαιτείται διά στρατοσφαιρικής πτήσεως και πολικάς έπιχειρήσεις. Η παρεχομένη ούτως εύχέρεια να εργάζονται οι κινητήρες μεταξύ των εύρέων όρίων 200° και πλέον καταδεικνύει την μεγάλην σημασίαν της νέας αυτής τάξεως λιπαντικών. Η κατά βάρος άπόλεια εις 175° μετά 40 ώρας είναι μόλις 4% ένω διά τó εκ πετρελαίου λιπαντικά αντίστοιχως 40%, τó υπόλειμμα δέ εξακολουθεί να διατηρή την σύστασιν του και να είναι περαιτέρω χρησιμοποιήσιμον. Η ζωή των σωμάτων αυτών ως λιπαντικά είναι 5—10 πλάσια έναντι των συνήθων λιπαντικών και δη τόσοσν σχετικώς μεγαλύτερα όσον αί συνθήκαι, υπό τās όποιας γίνεται ή σύγκρισις, απομακρύνονται των συνήθων. Τό εκ σιλικονών λιπαντικά είναι περαιτέρω φυσιολογικώς άδρανή, δέν επιφέρουν διάβρωσιν εις τά μέταλλα, είναι σταθερά προς όξυγόνον και όξειδωτικά μέσα, όξέα, αλκάλια και άλατα, δέν προσβάλλουν τó καουτσούκ και τά πλαστικά. Καίτοι ούτω τά λιπαντικά της τάξεως αυτής πλεονεκτούν εις πολλά σημεία των συνήθων και δύνανται να άναπληρώσουν πολλούς τύπους έξ αυτών δι' ένός και μόνου λιπαντικού έν τούτοις προς περαιτέρω βελτίωσιν των ιδιοτήτων αυτών χρησιμοποιούνται διάφοροι προσθήκαι όπως αϊθάλη, μεταλλικοί σάπωνες (άλατα λιπαρών και άκορέστων άνωτέρων όξέων με βαρέα μέταλλα) κ.ά. Ούτως αναλόγως των προ-

σθηκών δημιουργούνται δύο τύποι : εις τύπος λιπαντικού κατάλληλος δι' ύψηλās θερμοκρασίας και δεύτερος κατάλληλος διά χαμηλās τοιαύτας.

Αί σιλικόναι της τάξεως αυτής δύνανται να χρησιμοποιηθούν και εργαστηριακώς ως λιπαντικά συμμοριμάτων, όποτε ή έλαχίστη τάσις ατμών, τó χημικώς αδιάφορον αυτών και ή άσήμαντος αλλοίωσις του ιξώδους αυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζουν ιδιαιτέραν σπουδαιότητα.

Μονωτικά. Αί σιλικόναι χρησιμοποιούνται ως εξαιρετικά μονωτικά του ήλεκτρισμού πλεονεκτούντα καταφανώς έναντι των συνήθως παλαιότερον χρησιμοποιουμένων άνοργάνων και όργανικών μονωτικών και συνδυάζουσα τά πλεονεκτήματα των δύο αυτών τάξεων, ένω τά μειονεκτήματα εξαφανίζονται. Τά κυριώτερα πλεονεκτήματα των μονωτικών σιλικονών είναι τó θερμοσταθερόν, τó άνθεκτικόν και ή εξαιρετικώς μεγάλη διηλεκτρική σταθερά έν συνδυασμώ προς τó άπρόσβλητον από την υγρασίαν. Κατά την θέρμανσιν έναντι των όργανικών μονωτικών παρουσιάζουν τó πλεονέκτημα ότι δέν αποβάλλουν άνθρακα. Η βασική αύτη διαφορά έχει ως άναγκαίον έπακολούθημα ότι αί σιλικόναι δέν ένδεικνυται να χρησιμοποιούνται όμοι με όργανικά μονωτικά (χάρτις, βάμβαξ, κηροί), ένω συνδυασμός αυτών, με άνόργανα μονωτικά (υαλοβάμβαξ, άμίαντος, μίκα) άποδεικνύεται ιδιαιτέρως έπιτυχής. Ιδιαιτέρως θερμοσταθερά έμφανίζεται σιλικόνη περιέχουσα ως όργανικάς ρίζας πολυαλογονωμένα φαινύλια. Μονωτής παρουσιάζων εις συνήθη κατάστασιν άντίστασιν 1 Μεγαώμ ανά εκ² δύναται να αυξήση την άντίστασιν αυτού δι' έπικαλύψεως με στρώμα κηρού εις 120—400 Μεγαώμ, ένω δι' αντίστοιχου έπικαλύψεως με σιλικόνην εις 200.000 Μεγαώμ.

Χάλκινοι και άλλοι μεταλλικοί άγωγοί μονούνται δι' έπικαλύψεως με διάλυμα σιλικόνης εις όργανικόν διαλύτην και θερμάνσεως εις ύψηλήν θερμοκρασίαν όποτε ό όργανικός διαλύτης άφίπταται και έπιτελείται ό πολυμερισμός.

Καουτσούκ. Παρασκευάζεται από καθαράν διμεθυλο—σιλικόνην, ή όποία άρχικώς πολυμερίζεται προς εύθύγραμμον κατά τó μάλλον ή ήττον ύψιμορικήν σιλικόνην. Αύτη πολυμερίζεται περαιτέρω δι' έπιδράσεως πυκνοσθ θεϊκού όξέος εις συνήθη θερμοκρασίαν. Τούτο διασπά δεσμούς Si—O έπειδή δέν υπάρχει δυνατότης σχηματισμού διακλαδουμένων δεσμών—δυνατότης τοιαύτης δομής έμφανίζεται μόνον διά τά προϊόντα της ύδρολύσεως των άλογονιδίων RSiCl₃—ό πολυμερισμός προχωρεί γραμμικώς μέχρις ότου 2000 και πλέον μόρια του μονομερούς αποτελέσουν τó νέον αυτό είδος καουτσούκ (Cilaslex). Εις τó ούτω λαμβανόμενον πολυμερές προστίθενται άνόργανοι προσμίξεις και τó μίγμα υποβάλλεται εις βουλκανισμόν εις 200—250°.

Τό ούτω λαμβανόμενον προϊόν δέν άποσυντίθεται εις 300°, δέν σκληρύνεται εις —55°, παραμένει έλαστικόν μεταξύ των άκρίων θερμοκρασιών —20° και 260° επί μακρόν ακόμη και υπό φόρτισιν, παρουσιάζει δέ ηύξημένην άντίστασιν έναντι όζοντος, ύπεριωδών ακτίνων, έλαίων και χημικών αντιδραστηρίων. Αί μηχανικάί του ιδιότητες ύστερούν έναντι πολλών ειδών φυσικού και τεχνητού καουτσούκ, ούτω δέ εις συνήθη θερμοκρασίαν έμφανίζεται κατώτερον τούτων, ή υπεραξία του όμως έναντι τούτων καταφαίνεται εις ύψηλās και χαμηλās θερμοκρασίας. Χρησιμοποιείται διά την έπικάλυψιν ύάλου, μετάλλων, καλωδίων κ.ά. Παρουσιάζει ισχυράς μονωτικές ιδιότητας.

Πλαστικά. Αί όργανοπυριτικά ρητίναι χαρακτηρίζονται από την ύπαρξιν διακλαδουμένων αλύσεων—διασταυρουμένων δεσμών—αί δέ ιδιότητες αυτών εξαρτώνται τόσο από τόν βαθμόν διακλαδώσεως όσο και από την φύσιν των όργανικών ριζών και τó μ.β. Ούτως εις τά μεθυλοπαράγωγα αναλόγως της σχέσεως CH₃/Si λαμβάνονται διά την σχέσιν

1,2—1,7:1 άχροα στερεά πολυμερή, είδ. β. 1,20—1,06, τὰ όποία άπαιτούν προς σκληρύνειν θερμανσιν εις 100° από 2—24 ώρας. Κάτω της σχέσεως 1,2:1 λαμβάνονται ιξώδεις μάζαι μετατρεπόμεναι προς σκληρά, εύθρυπτα, υαλώδη σώματα. Άνω της σχέσεως 1,7:1 λαμβάνονται ελαιώδεις μάζαι, παρουσιάζουσai σημαντικήν πητικότητα. Τά αίθυλοπαράγωγα είναι όλιγώτερον σκληρά, παρουσιάζουν ηύξημένην διαλυτότητα και ήλατιωμένην ταχύτητα ξήρανσεως. Βινυλοπαράγωγα παρουσιάζονται πολύ περισσότερον ένεργά. Ταύτα συμπολυμεριζόμενα με βινυλικάς ρητίνας δίδουν προϊόντα εξαιρετικών ιδιοτήτων. Τά άρυλοπαράγωγα λαμβάνονται κατά την υδρόλυσιν των άρυλοπυριτιαλογονιδίων ως τριμοριακά και τετραμοριακά προϊόντα κυκλικής συντάξεως. Ό συμπολυμερισμός άλκυλο—και άρυλοσιλικονών δίδει προϊόντα εξαιρετικών ιδιοτήτων. Αί ιδιότητες αύται άποτελοΰσαι ένδιάμεσον μεταξύ των ιδιοτήτων των άλκυλοπαρογώνων και των άρυλοπαρογώνων δύναται νά έπιτευχθούν και δι' υδρόλύσεως και πολυμερισμού μικτών παραγώνων περιεχόντων προς τό πυρίτιον ήνωμένα άλκύκιον και άρύλιον. Ούτω τά πυριτικά πλαστικά καταλαμβάνουν τρόπον τινά ένδιάμεσον θέσιν μεταξύ των κυρίως πλαστικών και της ύάλου. Τά πλαστικά της τάξεως αύτης έμφανίζονται—όπως άλλωστε όλαι αί τάξεις των σιλικονών—ιδιαιτέρως άνθεκτικά προς την θερμότητα. Εις 200° παραμένουν άναλλοίωτα έπ' άόριστον, εις 300°, παρουσιάζ άέρος έμφανίζονται φαινόμενα βραδείας όξειδώσεως. Παρ' όλον τό ύψηλόν άκόμη κόστος αύτών τά πυριτικά πλαστικά εύρίσκουν έκτεταμένην πρακτικήν έφαρμογήν.

Θερμοσταθερά βερνίκια. Πολυμερείς μεθυλοσιλικόναι χαμηλού βαθμού πολυμερισμού εις μίγμα με ξηραίνόμενα έλαια παρέχουν βερνίκια θερμοσταθερά. Μίγμα πολυμερούς χλωριωμένης διφαινυλοσιλικόνης και γραφίτου δίδουν θερμοσταθερόν βερνίκιον τό όποίον μετό 600 ώρων θερμανσιν παραμένει άναλλοίωτον, ένώ τά συνήθη θερμοσταθερά βερνίκια καίονται υπό τας αύτάς συνθήκας ήδη μετά 300 ώρας. Υπό την μορφήν αύτην χρησιμοποιούνται διά την κάλυψιν μεταλλικών σωλήνων κλπ.

Υδρόφοβοι έπικαλύψεις. Σχεδόν πάσης φύσεως ύλικά και άντικείμενα έπικαλυπτόμενα δι' ύμενίου (film) σιλικόνης παρουσιάζονται υδρόφοβα. Αί προς τοϋτο άπαιτούμεναι ταινίαι σχηματίζονται εύκόλως κατά Ρaiηnode δι' έκθέσεως των άντικειμένων εις άτμούς οργανικών πυριτιοχλωριδίων. Η όπωσδήποτε έπί της έπιφανείας των άντικειμένων ύπάρχουσα ύγρασία προκαλεί την υδρόλυσιν των χλωριδίων, έν συνεχεία δέ λαμβάνει χώραν ό πολυμερισμός. Τό ως παραπροϊόν σχηματιζόμενον υδροχλώριον άπομακρύνεται δι' άερισμό έπί βραχύ χρονικόν διάστημα. Έπί της έπιφανείας των ούτω καλυφθέντων άντικειμένων τό ύδωρ παραμένει εις μεμονωμένα σταγονίδια ή δημιουργεί στενωτάτην κοίτην έξ ής έκρέει. Κατά τόν σχηματισμόν των ταινιών τούτων γίνεται δεκτόν ότι λαμβάνει χώραν προσανατολισμός των μορίων, αί μεθυλικά όμάδες των όσίων, υδρόφοβοι, τακτοποιούνται άντιθέτως προς την έπιφάνειαν της ύάλου.

Εις τοιαύτην έπικάλυψιν δύναται νά ύποβληθούν άντικείμενα έξ ύάλου, πορσελάνης, μετάλλων, οργανικά τοιαύτα κλπ. Τό προσκολληθέν ύμένιον άπομακρύνεται διά κατεργασίας με υδροφθόριον ή διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.

Μίγματα σιλικονών με φυσικόν και συνθετικόν καουτσούκ, με άσφαλτον, ξυλόπισσαν, φυσικάς και συνθετικάς ρητίνας, έστέρας της κυτταρίνης, διοξειδίου του πυριτίου κ.ά. εύρίσκουν ήδη διαφόρους πρακτικάς έφαρμογάς έμφανίζοντα πολλαπλώς βελτιωμένας ιδιότητας.

Έξ άλλου παρά τας συνήθεις σιλικόνας με τας όποιάς μέχρι τοϋδε ήσυχολήθημεν νέοι τύποι οργανοπυριτικών ένώσεων μελετώνται ως προς την παρασκευήν, τας ιδιότητας και την δυνατότητα πρακτικής έφαρμογής. Μεταξύ αύτών θα άναφέρωμεν διαμίνες του τύπου π.χ. $[(CH_3)_2Si(NH_2)_2]$, διαιθοξυπαράγωγα π.χ. $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$, παράγωγα του σιλικοχλωροφορμίου $SiHCl_3$ κ.ά.

Αί άνωτέρω ένδεικτικώς μνημονευθείσαι χρήσεις των σιλικονών οϋδόλως έξαντλούν τας δυνατότητας της χρησιμοποιήσεως και των έφαρμογών αύτών. Δέν πρέπει άλλωστε νά λησμονήται τό γεγονός ότι ή πρακτική χρησιμοποίησις των σιλικονών ήρχισε μόλις πρό μιάς δεκαετίας και ότι κατά τά πρώτα πολεμικά έτη της δεκαετίας αύτης έμελετήθησαν κυρίως αί ιδιότητες και δυνατότητες έφαρμογής άκριβώς έκείναι αί όποιαι παρουσιάζον προοπτικήν άμέσου πρακτικής έφαρμογής και μάλιστα εις σκοπούς άμέσους ή έμμέσους σχετιζόμενους με τόν διεξαγόμενον πόλεμον. Η συνεχιζόμενη μελέτη των σιλικονών δι' έφαρμογήν αύτών εις καθαρώς ήρηνικούς σκοπούς και ή συνεργασία έργαστηρίου—βιομηχανίας, ή όποία τόσον πλουσίους καρπούς απέδωσε μέχρι σήμερα, μάς παρέχουν την βεβαιότητα ότι ή εύτυχής αύτη διασταύρωσις της μονοπλεύρου δομής του πυριτικού όξέος και της άδρανείας των πυριτικών ένώσεων άφ' ένός με την ποικιλίαν και δραστικότητα των οργανικών ριζών άφ' έτέρου δημιουργούν όχι μόνον διά τό άπώτερον αλλά και διά τό έγγύς μέλλον δυνατότητας χρησιμοποίησεως της νέας αύτης τάξεως των οργανικών σωμάτων, τά όποια είναι τόσον οργανικά, όσον και άνόργανα, οχεδόν άπεριορίτους.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Rochow, Eugene, An introduction to the Chemistry of the Silicones (1946).

Schwarz, Robert, Die Chemie der Silicone.—Naturwissenschaften **34** (1947) 285-288.

Kohlschütter, H.W., über die Chemie der Silicone. Fortschritte der chemischen Forschung, τ. 1, σ. 1-60 (1949).

Winding, C.C. and Hasche, R. L. Plastics, Theory and Practice (1947).

Simonds, H. R., Weith, A.J. and Bigelow, M.H. Handbook of Plastics (1949).

και διάφοροι ανακοινώσεις και έργασιαί έκ του περιοδικού έπιστημονικού τύπου.

ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΕΩΣ ΤΩΝ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΚΩΝ ΚΑΤΑΘΕΣΕΩΝ

Υπό ΑΝΤ. Χ. ΚΑΝΕΛΛΗ

Καθηγητού Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

Το σώμα των οργανισμών αποτελείται από έν ή περισσότερα, συνήθως πολλά εκατομμύρια, κύτταρα. Είς κάθε κύτταρον υπάρχει μία διαφοροποίηση, ὁ πυρήν. Είς δὲ τὸν πυρήνα εὐρίσκονται τὰ χρωματοσώματα καὶ ἐπάνω εἰς αὐτά, αἱ κληρονομικαὶ καταθέσεις ἢ γονίδια, ἀπὸ τὰ ὁποῖα ἐξαρτᾶται ἡ τύχη κάθε κυττάρου καὶ κάθε οργανισμοῦ.

Τοῦτο δὲν σημαίνει ὅτι κληρονομικαὶ καταθέσεις δὲν εὐρίσκονται καὶ ἔξω ἀπὸ τὸν πυρήνα. Ὑπάρχουν μάλιστα καὶ ἀρκεῖται ἐνδείξεις διὰ τοῦτο. Μέχρι σήμερον ὅμως δὲν κατ'ὀρθωσαν νὰ τὰς ἀναλύσουν λεπτομερῶς καὶ νὰ τὰς ἐντοπίσουν εἰς ὀρισμένα στοιχεῖα τοῦ κυτταροπλάσματος.

Ἡ ἀνάπτυξις τῶν γνώσεών μας, σχετικῶς μὲ τὰ γονίδια, ὑπενθυμίζει τὴν ἀνάπτυξιν τῶν ἀντιλήψεών μας διὰ τὴν φύσιν καὶ τὴν δομὴν τοῦ ἀτόμου.

Ὅπως ἄλλοτε ἡ Χημεία, ἀπὸ τὸ εἶδος καὶ τὴν πορείαν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, κατέληξεν εἰς τὴν ἀτομικὴν ὕψην τῆς ὕλης, τοιοῦτοτρόπως καὶ ἡ Βιολογία, ἀπὸ τὸ εἶδος καὶ τὴν κατανομήν τῶν κληρονομικῶν χαρακτήρων, κατέληξεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὴν κληρονομικὴν σύστασιν τοῦ οργανισμοῦ ἀποτελοῦν πολυάριθμοι, χωρισταὶ κληρονομικαὶ καταθέσεις, αἱ ὁποῖαι διπλασιάζονται πρὸ τῆς πυρηνοδιαρρέσεως καὶ μεταβιβάζονται συνεχῶς ἀπὸ κυττάρου εἰς κύτταρον. Ὅπως δὲ ἄλλοτε οἱ Χημικοί, ἀπὸ τὰς ιδιότητάς τῶν οὐσιῶν καὶ τὴν σταθερότητα μὲ τὴν ὁποίαν ὀρισμέναι ρίζαι, ἥτοι ἀθροίσματα ἀτόμων, χωρίζονται καὶ ἀνταλλάσσονται μὲ ἄλλας, κατέληξαν εἰς ὀρισμένα συμπεράσματα, ὅσον ἀφορᾷ τὴν θέσιν καὶ τὴν διάταξιν τῶν ἀοράτων ἀτόμων εἰς τὸ μόριον, τοιοῦτοτρόπως καὶ οἱ Βιολόγοι, ἀπὸ τὸν τρόπον μὲ τὸν ὁποῖον μεταβιβάζονται οἱ κληρονομικοὶ χαρακτήρες καὶ ἀπὸ τὴν συχνότητα μὲ τὴν ὁποίαν ἀνταλλάσσονται μεταξὺ τῶν κατὰ τὴν ὀρίμανσιν τῶν γεννητικῶν κυττάρων, κατέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι αἱ κληρονομικαὶ καταθέσεις, τὰ γονίδια, ἔχουν τελείως καθωρισμένην διάταξιν ἐπάνω εἰς τὰ ὁρατὰ μὲ τὸ μικροσκόπιον χρωματοσώματα. Ἐπέτυχαν μάλιστα καὶ νὰ κατασκευάσουν χρωματοσωμικούς χάρτας, ἀκόμη καὶ διὰ τὸν ἄνθρωπον, οἱ ὁποῖοι νὰ δεικνύουν τὴν θέσιν καὶ τὴν σειρὰν διαδοχῆς ὀρισμένων γονιδίων.

Ἐνῶ ὅμως ἡ πειραματικὴ ἔρευνα, ἡ ὁποία ἤρχισεν ἀκριβῶς εἰς τὰς ἀρχὰς τοῦ αἰῶνος μας μὲ τὴν ἐκ νέου ἀνακάλυψιν τῶν νόμων τοῦ Mendel, εἰς τὸ διάστημα τῆς πρώτης τριακονταετίας μᾶς ἀπεκάλυψεν, τουλάχιστον εἰς τὰς γενικὰς του γραμμάς, τὸν μηχανισμόν τῆς μεταβιβάσεως τῶν κληρονομικῶν καταθέσεων, αἱ γνώσεις μας διὰ τὴν φύσιν καὶ τὸν τρόπον δράσεώς των, ἐξακολουθοῦν πάντοτε νὰ εἶναι πολὺ περιορισμέναι.

Σήμερα οἱ Βιολόγοι προσπαθοῦν, ἀπὸ μεταλλάξεις τῶν γονιδίων, μεταβολὰς δηλαδή, αἱ ὁποῖαι παρουσιάζονται μόναι τῶν ἢ προκαλοῦνται πειραματικῶς, νὰ κατασκευάσουν ἕνα πρότυπον τῆς ἐσωτερικῆς ὕψης τοῦ γονιδίου, ἀκριβῶς ὅπως ἄλλοτε οἱ Φυσικοί, ἀπὸ τὰς ιδιότητάς τῶν ἀτόμων καὶ τὴν μεταβολὴν των κατὰ τὴν ραδιενεργὸν διάσπασιν, ἐπέτυχαν νὰ κατασκευάσουν τὸ πρῶτον πρότυπον διὰ τὴν ἐσωτερικὴν δομὴν τοῦ ἀτόμου.

Ἡ πειραματικὴ ἔρευνα τῶν μεταλλάξεων κατέληξεν εἰς τὴν ἀντίληψιν, ὅτι τὰ γονίδια ἀποτελοῦν καλῶς καθωρισμένας ομάδας ἀτόμων καὶ ὅτι κατὰ πᾶσαν πιθανότητα πρέπει νὰ θεωρηθοῦν ὡς μεγάλα ὀργανικά—χημικά μόρια.

Τὰ γονίδια κατὰ κανόνα εἶναι σταθερά. Ἡ ἐμφάνισις ὅμως φυσικῶν μεταλλάξεων δεικνύει ὅτι ταῦτα δύνανται νὰ μεταπέσουν ἀπὸ τὴν μίαν σταθερὰν κατάστασιν εἰς τὴν ἄλλην. Ὡς αἰτίαν διὰ τὴν τοιαύτην μετάπτωσιν δέχονται τὴν τυχαίαν συσσώρευσιν θερμικῆς ἐνεργείας, ἡ ὁποία συνδέεται μὲ τὴν στατιστικὴν—κινητικὴν φύσιν τῆς θερμότητος. Σύμφωνα μὲ τὴν ἀντίληψιν αὐτήν, τὸ φαινόμενον τῆς μεταλλάξεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Πράγματι ἀκολουθεῖ τὸν κανόνα τῶν Arrhenius—Van 't Hoff καί, ὅταν ἡ θερμοκρασία αὐξηθῇ κατὰ 10°, τὸ ποσοστὸν τῶν μεταλλάξεων αὐξάνεται κατὰ τι περισσότερον ἀπὸ τὸ διπλάσιον.

Ἡ συχνότης τῶν μεταλλάξεων δύνανται ἐπίσης νὰ αὐξηθῇ καὶ δι' ἐπιδράσεως ἀκτινοβολίας μικροῦ μήκους κύματος λ.χ. ἀκτίνων Χ ἢ ὀρισμένων χημικῶν οὐσιῶν π.χ. οὐρεθάνης.

Ποσοτικαὶ μετρήσεις δεικνύουν προσέτι, ὅτι ἡ συχνότης τῶν γονιδιακῶν μεταλλάξεων αὐξάνει κατ' εὐθείαν γραμμὴν μὲ τὴν δόσιν τῶν ἀκτίνων καὶ ὅτι ἰσοδύναμοι δόσεις διαφόρων ἀκτινοβολιῶν, ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἴδιαν αὐξησιν τοῦ ποσοστοῦ τῶν μεταλλάξεων.

Ἐπειδὴ αἱ ἀκτίνες δροῦν προσβάλλουσαι ἀπ' εὐθείας αὐτὰ ταῦτα τὰ γονίδια, ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἀρχῆς τῶν κρούσεων ἐπιτρέπει τὸ συμπέρασμα, ὅτι αἱ μεταλλάξεις προκαλοῦνται ἀπὸ μίαν μόνον κρούσιν. Τὸ φαινόμενον τῆς μεταλλάξεως εἶναι ἐπομένως ἕνα ἀπλὸ φυσικοχημικὸν φαινόμενον τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ περίπου, μὲ τὴν μετατόπισιν μιᾶς μόνον ὁμάδος ἀτόμων, εἰς ἕνα συγκρότημα ἀτόμων. Ἄν τοῦτο συμβαίνει πράγματι, τότε ἕνα γονίδιον θὰ πρέπει μὲ μεγάλην πιθανότητα, νὰ ἀποτελῇ ἕν μόνον μόριον εἰς ἕν συγκρότημα ἀτόμων προσόμοιον μὲ κρύσταλλον.

Ἰστολογικαί, ἱστοχημικαὶ καὶ ὀπτικαὶ ἔρευναι τῶν γιγαντιαίων χρωματοσωμάτων, τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται εἰς τοὺς σιελογόνους ἀδένους τῶν Διπτέρων, ἕν συνδυασμῷ μὲ διασταυρώσεις ἀτόμων εἰς τὰ ὁποῖα τὰ χρωματοσώματα εἶχον τεμαχισθῇ προηγουμένως μὲ ἀκτίνες Χ, ἀπέδειξαν ὅτι εἰς τὰς θέσεις ὅπου εὐρίσκονται τὰ γονίδια ὑπάρχουν νουκλεοπρωτεΐδας.

Ἀμεσος σχέσις τῆς ὕψης τῶν γονιδίων μὲ τὰς νουκλεοπρωτεΐδας δὲν προκύπτει οὔτε ἀπὸ τὰ γενετικὰ πειράματα οὔτε ἀπὸ τὴν ἀνάλυσιν τῶν χρωματοσωμάτων. Εἰς τὴν Βιοχημείαν ὅμως ἐπέτυχαν νὰ εὑροῦν νουκλεοπρωτεΐδας αἱ ὁποῖαι τόσον ὡς πρὸς τὴν σύστασιν καὶ τὸ μέγεθός των, ὅσον καὶ ὡς πρὸς πολλὰς φυσιολογικὰς ιδιότητάς των, φαίνεται ὅτι δύνανται νὰ συγκριθοῦν μὲ τὸ περιεχόμενον τῆς θέσεως ἐνὸς γονιδίου. Αἱ νουκλεοπρωτεΐδαὶ αὗται εἶναι οἱ διηθητοὶ Ιοί. Μὲ τὸ ὄνομα τοῦτο χαρακτηρίζονται ὡς γνωστὸν ὀρισμένοι πρόξενοι ἀσθενειῶν, τῶν ὁποίων τὸ μέγεθος κυμαίνεται μεταξὺ τῶν μικροτάτων βακτηριδίων καὶ τῶν μεγαλύτερων χημικῶν μορίων καὶ οἱ ὁποῖοι ἀναπαράγονται μόνον ἐντὸς ζώντων κυττάρων.

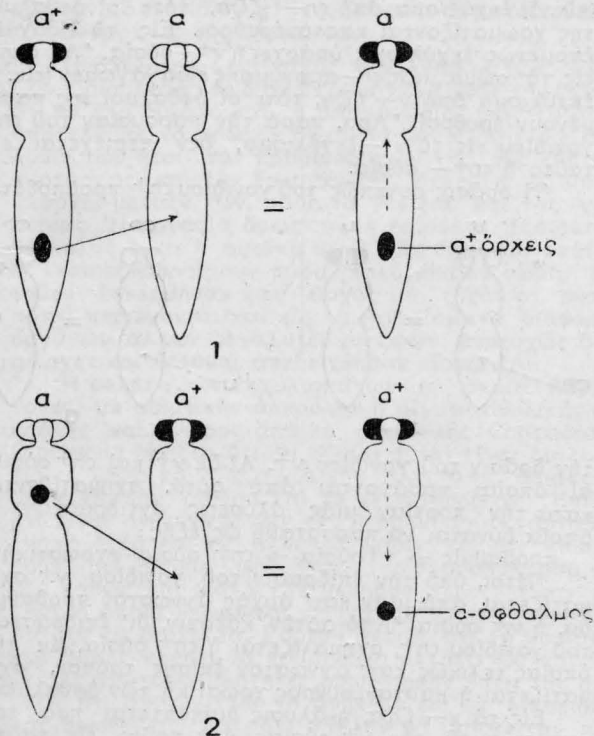
Πολλοὺς Ιοὺς ἐπέτυχαν νὰ ἀπομονώσουν, νὰ λάβουν εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν καὶ νὰ προσδιορίσουν τὸ μοριακὸν των βάρος. Γονίδια καὶ διηθητοὶ Ιοὶ παρουσιάζουν γενικῶς πολλὰς ὁμοιότητας. Ὡς ἐκ τούτου, κάθε πρόδος εἰς τὴν ἔρευναν τῶν διηθητῶν Ιῶν πλουτίζει συγχρόνως καὶ τὰς γνώσεις μας διὰ τὴν ὕψην τῶν γονιδίων.

Ἐνδείξεις ὅμως διὰ τὴν φύσιν τῶν γονιδίων δύ-

ναι να μᾶς δώσουν καὶ αἱ ἔρευναι αἱ ἀφορῶσαι τὸν τρόπον δράσεώς των. Διότι, ὅπως, ὅταν γνωρίζομεν τί εἶναι γονίδια, εἶναι δυνατόν νὰ διατυπώσωμεν διαφόρους ὑποθέσεις διὰ τὸν τρόπον δράσεώς των, τοιοῦτοτρόπως καὶ ὅταν γνωρίζωμεν πῶς δρῶν, εἶναι δυνατόν νὰ ἐξαγάγωμεν ὠρισμένα συμπεράσματα διὰ τὴν φύσιν των.

Ἀπὸ τὰ ὀλίγα σχετικὰ πειράματα, ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα ἀναφέρονται εἰς τὸν χρωματισμὸν τῶν ὀφθαλμῶν τῶν Ἐντόμων. Διότι ἡ ἐπακριβὴς ἀνάλυσις τούτων, ἀφ' ἑνὸς μὲν ἐπιβεβαιώνει τὴν ἀντίληψιν ὅτι τὰ γονίδια δρῶν παράγοντα εἰδικὰ φυράματα, ἀφ' ἑτέρου δὲ μᾶς ἀπεκάλυψε τὴν ὕπαρξιν συνθετικῶν χημικῶν ἀλύσεων αἱ ὁποῖαι δὲν ἦσαν γνωσταὶ προηγουμένως.

Οἱ ὀφθαλμοὶ ἑνὸς Λεπιδοπτέρου, τῆς *Ephesia*, κανονικῶς εἶναι μελανοί. Τὸ χρῶμα τοῦτο ὀφείλεται εἰς μίαν ἀζωποῦχον χρωστικὴν, ἡ ὁποία καλεῖται ὁμόχρωμα καὶ παράγεται ἀπὸ ὠρισμένα κύτταρα



τοῦ ὀφθαλμοῦ. Αὐτὴ ἡ χρωστικὴ εἶναι καστανόχρους ἀλλὰ εἰς παχέα στρώματα φαίνεται μελανή.

Μεταξὺ τῶν μελανοφθάλμων προνυμφῶν μιᾶς καλλιέργειας *Ephesia* εἰς τὸ Göttingen, παρουσιάσθη αἰφνιδίως τὸ 1929 μία ἐρυθρόφθαλμος ἐξαίρεσις. Διασταυρώσεις τὰς ὁποίας ἔκαναν οἱ Kühn καὶ Henke μεταξὺ αὐτῆς καὶ τῆς τυπικῆς μελανοφθάλμου μορφῆς, ἀπέδειξαν ὅτι τὸ γνώρισμα τοῦτο εἶναι κληρονομικόν καὶ ὅτι ἡ μετάλλαξις ἐρυθρόφθαλμος προήλθεν ἀπὸ τὴν τυπικὴν μορφήν διὰ μεταβολῆς ἑνὸς μόνο γονιδίου a ($a^+ \rightarrow a$). Οἱ ἴδιοι παρατήρησαν ἐπίσης ὅτι ἐκτὸς ἀπὸ τὸ χρῶμα τῶν ὀφθαλμῶν μεταβάλλεται συγχρόνως καὶ τὸ χρῶμα τῶν ὄρχεων, τὸ χρῶμα τοῦ δέρματος, ἡ ζωτικότητα, ἡ ταχύτης ἀναπτύξεως κλπ. Πρόκειται ἐπομένως περὶ ἑνὸς πλειοτρόπου γονιδίου.

Τὴν ἰδίαν ἐποχὴν (1933) ὁ Caspari, ὁ ὁποῖος ἠσχολεῖτο μὲ πειράματα μεταφυτεύσεων, ἔκαμε τυχαίως τὴν ἐξῆς παρατήρησιν, ἡ ὁποία ἀπετέλεσε τὴν βάσιν δι' ὅλας τὰς μετέπειτα ἐρεῦνας.

Ὁ Caspari μετεφύτευσεν (εἰκὼν 1) τοὺς ὄρχεις μιᾶς τυπικῆς προνύμφης (a^+), μὲ μελανοὺς δηλαδὴ

ὀφθαλμοὺς, ὅταν εὗρίσκετο εἰς τὸ τελευταῖον προνυμφικὸν στάδιον, εἰς τὸ σῶμα μιᾶς a -φυλῆς, μιᾶς προνύμφης δηλαδὴ μὲ ἐρυθροὺς ὀφθαλμοὺς, τῆς αὐτῆς ἡλικίας. Εἰς ὅσας περιπτώσεις ἐπέτυχεν ἡ ἐγχείρισις, παρατήρησεν ὅτι οἱ ἀναπτυσσόμενοι ὀφθαλμοὶ τῆς a -*Ephesia* δὲν ἦσαν, ὅπως θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι, ἐρυθροί, ἀλλ' εἶχον χρωματισθῇ μελανοί.

Ὁ ἀπλούστερος τρόπος μὲ τὸν ὁποῖον εἶναι δυνατόν νὰ ἐξηγήσωμεν τὸ ἀποτέλεσμα τοῦτο εἶναι νὰ δεχθῶμεν, ἀκριβῶς ὅπως ἔκαμε καὶ ὁ Caspari, ὅτι οἱ ἱστοὶ τῆς τυπικῆς μορφῆς ποὺ μετεφυτεύσαμε, τὰ κύτταρα τῶν ὁποίων περιέχουν τὸ ἀμετάβλητον γονίδιον a^+ , ἔχουν τὴν ἱκανότητα νὰ παράγουν, ὅχι αὐτὴν ταύτην τὴν χρωστικὴν, ἀλλὰ μίαν οὐσίαν, ἡ ὁποία διαχέεται εἰς τὴν αἰμολὴν τοῦ ξενιστοῦ καὶ προκαλεῖ τὸν ἔντονον χρωματισμὸν τῶν ὀφθαλμῶν του. Εἰς τὴν οὐσίαν αὐτὴν ἐδόθη τὸ ὄνομα a^+ -οὐσία ἢ a^+ -ὁρμόνη.

Εἰς τὴν ἐρυθρόφθαλμον a -φυλὴν, οἱ ὀφθαλμοὶ δὲν χρωματίζονται διότι τὰ κύτταρά της περιέχουν ὅχι τὸ κανονικόν ἀλλὰ τὸ μεταλλαχθὲν a -γονίδιον, τὸ ὁποῖον ἔχασε τὴν ἱκανότητα νὰ σχηματίζῃ τὴν ἀπαραίτητον διὰ τὸν σκοτεινὸν χρωματισμὸν a^+ -οὐσίαν. Οἱ ἱστοὶ τῆς ὅμως δύνανται, ὅταν ἡ a^+ -οὐσία εἶναι παρούσα, νὰ χρωματίζονται κανονικά. Κατὰ συνέπειαν, ἡ a^+ -οὐσία παρεμβάλλεται μεταξὺ τοῦ γονιδίου καὶ τοῦ γνωρίσματος ποὺ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τοῦτο, ὡς φορεὺς τρόπον τινὰ τῆς γονιδιακῆς δράσεως.

Ἀλλὰ καὶ τὸ ἀντίθετον πείραμα ἐπιτυγχάνει. Οἱ ἐρυθροὶ ὀφθαλμοὶ τῆς a -φυλῆς, ὅταν μεταφυτευθοῦν (εἰκ. 2) εἰς τὸ σῶμα μιᾶς τυπικῆς προνύμφης χρωματίζονται μελανοί.

Βραδύτερον εὗρέθη ὅτι ἡ a^+ -οὐσία παράγεται ὅχι μόνον ἀπὸ τοὺς ὄρχεις, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ διάφορα ἄλλα ὅργανα τῆς προνύμφης, ὅπως εἶναι αἱ ψοθήκαι, ὁ ἐγκέφαλος, τὰ Μαλπιγιανὰ σωληνάρια κ.κ.ε. Εὗρέθη ἐπίσης ὅτι αὕτη ἡ οὐσία δὲν εἶναι εἰδικὴ δι' ὠρισμένον μόνον εἶδος. Διότι καὶ ὅταν μεταφυτευθοῦν οἱ ὄρχεις εἰδῶν τὰ ὁποῖα ἀνήκουν εἰς διαφόρους οἰκογενεῖας Λεπιδοπτέρων ἐλευθερώνεται πάντοτε ἐξ αὐτῶν a^+ -ὁρμόνη. Ἐπέτυχαν ἐπίσης, μεταφυτεύοντες ὄρχεις καὶ ὀφθαλμικοὺς δίσκους διαφόρου ἡλικίας, νὰ προσδιορίσουν, ὀλίγον πρὸ τῆς βομβυκίωσης, μίαν ευαίσθητον περίοδον, τὸν χρόνον δηλαδὴ κατὰ τὸν ὁποῖον ἀποβάλλεται αὕτη ἡ οὐσία.

Ἀλλὰ πειράματα ἀπέδειξαν ὅτι ἡ ὑπόθεσις, ὅτι πρόκειται περὶ μιᾶς διαχεομένης οὐσίας ἢ παραγωγῆς τῆς ὁποίας ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν παρουσίαν τοῦ a^+ -γονιδίου, εἶναι ὀρθή. Τοιοῦτοτρόπως ὅργανα τὰ ὁποῖα ἐθανατώθησαν προηγουμένως διὰ ψύξεως, ἐξακολουθοῦν νὰ ἐκκρίνουν a^+ -ὁρμόνην. Ἐάν ἐπίσης εἰσαχθοῦν εἰς τὸ σῶμα τῶν a -προνυμφῶν, ἐκχυλίσματα τὰ ὁποῖα ἐλήφθησαν διὰ ζέοντος ὕδατος, ἀλκοόλης καὶ κετόνης ἀπὸ κανονικά ἄτομα, οἱ ὀφθαλμοὶ τῶν χρωματίζονται μελανοί. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπιβεβαιώθη ἡ ὕλική φύσις τῆς ἀρχικῶς ὑποθετικῆς αὐτῆς οὐσίας.

Φυσικὰ *Ephesia* μὲ μελανοὺς ὀφθαλμοὺς, αἱ ὁποῖαι ὅμως προήλθον ἀπὸ ἀρχικῶς ἐρυθροφθάλμου διὰ μεταφυτεύσεως ἐντὸς αὐτῶν διαφόρων ὀργάνων ἢ δι' εἰσαγωγῆς ἐκχυλισμάτων τυπικῶν ἀτόμων, παράγουν πάντοτε ἐρυθροφθάλμους ἀπογόνους. Διότι εἰς τὰ κύτταρά των ὑπάρχει πάντοτε ὅχι τὸ κανονικόν, ἀλλὰ τὸ μεταλλαχθὲν a -γονίδιον.

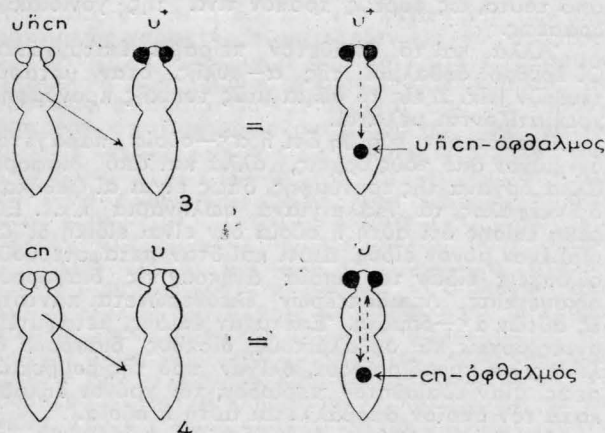
Τὰ πειράματα τοῦ Kühn καὶ τῶν συνεργατῶν του εἰς τὴν Γερμανίαν, ἐζήτησαν νὰ συνεχίσουν εἰς ἄλλο καταλλήλοτερον πειραματόζωον, τὴν *Drosophila*, τῆς ὁποίας, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν πρώτην, εἶναι γνωσταὶ πολυάριθμοι μεταλλάξεις τοῦ χρώματος τῶν ὀφθαλμῶν. Παρουσιάζετο ὅμως μία τεχνικὴ δυσκολία. Αἱ προνύμφαι τῆς *Drosophila* εἶναι πολὺ μικραὶ. Τὸ μήκος των δὲν ὑπερβαίνει τὰ 4 χιλιοστά. Ἐπρεπε λοιπὸν νὰ εὗρεθῇ προηγουμένως μία κατάλ-

ληλος μέθοδος, ώστε να είναι δυνατή η ἀφαίρεσις καὶ μεταφύτευσις ὀρισμένων τμημάτων τοῦ ἐγκεφάλου τῶν μικρῶν τούτων προνυμφῶν. Πράγματι οἱ Beadle καὶ Eshbass εἰς τὴν Ἀμερικὴν ἐπέτυχαν τὸ 1936 νὰ τελειοποιήσουν τόσον πολὺ τὴν τεχνικὴν τῆς μεταφύτευσεως, ὥστε νὰ μὴ παρουσιάζεται πλέον καμμία δυσκολία.

Οἱ ὀφθαλμοὶ τῆς τυπικῆς μορφῆς τῆς *Drosophila* ἔχουν καστανέρυθρον χρῶμα. Οἱ ὀφθαλμοὶ τῶν μεταλλάξεων *v* καὶ *cn* ἔχουν ἀνοικτὸν ἐρυθρὸν χρῶμα.

Ἐάν μεταφυτευθοῦν (εἰκ. 3) οἱ ὀφθαλμικοὶ δίσκοι, δηλαδὴ τὰ ἀρχικὰ κύτταρα ἀπὸ τοὺς ἀπογόνους τῶν ὁποίων θὰ σχηματισθοῦν βραδύτερον οἱ ὀφθαλμοί, μιᾶς *v*—ἢ *cn*— προνύμφης, εἰς τὸ σῶμα μιᾶς τυπικῆς προνύμφης, τότε οἱ ὀφθαλμοὶ ποὺ θὰ ἀναπτυχθοῦν ἀπὸ αὐτοὺς, εἰς τὸ νέον τῶν περιβάλλον, χρωματίζονται ὅπως καὶ οἱ ὀφθαλμοὶ τοῦ ξενιστοῦ, δηλ. καστανέρυθοι. Ἦτοι ἡ ἀνάπτυξις τῶν δὲν εἶναι ἀνάλογος τῆς προελεύσεώς τῶν, δὲν εἶναι καθὼς λέγομεν αὐτόνομος.

Ἐπειδὴ οἱ μεταφυτευθέντες ὀφθαλμικοὶ δίσκοι, ἀναπτύσσονται ἐντὸς τῆς κοιλίας τοῦ ξενιστοῦ χωρὶς νὰ συνδέονται σταθερῶς με τοὺς περιβάλλοντας ἱστοὺς, συνεπέραναν ὅτι ἡ αἰμολέμφος τούτων πρέπει νὰ περιέχῃ μίαν οὐσίαν ἢ ὁποία νὰ μεταβάλλῃ τὸ *vermillion* ἢ *cinnabar* χρῶμα, εἰς τὸ καστανέρυθρον χρῶμα τῆς τυπικῆς μορφῆς.



Ἄλλα πειράματα, κατὰ τὰ ὁποία μεταφυτεύθησαν οἱ ὀφθαλμικοὶ δίσκοι διαφόρων μεταλλάξεων εἰς τὸ σῶμα τυπικῶν προνυμφῶν ἢ ἀντιστρόφως, ἀπέδειξαν ὅτι ἡ οὐσία ἢ ὁποία μετατρέπει τὸ *vermillion* χρῶμα τῶν ὀφθαλμῶν πρὸς τὸ χρῶμα τῆς τυπικῆς μορφῆς, εἶναι διάφορος ἐκείνης, ἢ ὁποία μετατρέπει τὸ *cinnabar*.

Τὸ καστανέρυθρον χρῶμα τῶν ὀφθαλμῶν τῆς τυπικῆς μορφῆς ἐξαρτᾶται λοιπὸν ἀπὸ τὴν συνεργασίαν δύο συμπληρωματικῶν γονιδίων *v+* καὶ *cn+*, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ὁποίων παράγονται *v+* καὶ *cn+* οὐσίαι ἢ ὁρμόναι. Ἡ μετάλλαξις τοῦ ἑνὸς ἐκ τῶν δύο τούτων γονιδίων ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν ἐμφάνισιν τοῦ ἀνοικτοῦ ἐρυθροῦ χρώματος τῶν ὀφθαλμῶν. Τὸ δὲ σύστημα τὸ ὁποῖον σχηματίζει τὴν χρωστικὴν τῶν ὀφθαλμῶν εἶναι πλήρες, ὅταν ὑπάρχουν καὶ τὰ δύο γονίδια, ἀπὸ τὰ ὁποία ἐξαρτᾶται ὁ χρωματισμὸς τῶν ὀφθαλμῶν, ὑπὸ τὴν κανονικὴν τῶν μορφήν. Μεταφυτεύματα ὁμῶς καὶ ξενιστὴς δύνανται νὰ ἀλληλοσυμπληροῦνται ἀμοιβαίως. Τοιοῦτοτρόπως, ἂν μεταφυτεύσωμεν (εἰκ. 4) εἰς μίαν *v*—προνύμφην, τοὺς ὀφθαλμικοὺς δίσκους μιᾶς *cn*—φυλῆς, ἢ ἀντιστρόφως, τότε τόσον οἱ μεταφυτευθέντες ὀφθαλμοί, ὅσον καὶ οἱ ὀφθαλμοὶ τοῦ ξενιστοῦ χρωματίζονται καστανέρυθοι.

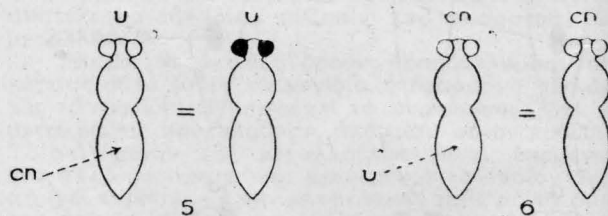
Τὸν χρωματισμὸν τῶν ὀφθαλμῶν τοῦ ξενιστοῦ, χρησιμοποιοῦμεν καὶ διὰ νὰ εὐρωμεν ἂν εἰς ἓν ἐκχύλισμα περιέχεται ἡ *v+*—ἢ ἡ *cn+*— οὐσία κα-

θὼς ἐπίσης καὶ ἂν τὸ διάλυμα μιᾶς οὐσίας φυσιολογικῶς δρᾷ ὅπως καὶ αἱ οὐσίαι αὐταί. Πρὸς τοῦτο εἰσαγόμεν εἰς τὸ σῶμα *v*—ἢ *cn*— προνυμφῶν διαλύματα διαφόρου πυκνότητος τῆς πρὸς ἐξέτασιν οὐσίας καὶ ἐκτιμῶμεν κατόπιν τὸν χρωματισμὸν τῶν ὀφθαλμῶν τῶν δι' αὐτὴν εὐθείας συγκρίσεως, μετὰ τὴν βοήθειαν τῶν χρωματομετρικῶν πινάκων τοῦ Ostwald ἢ τοῦ Ridgway.

Ὅταν, δι' ὀρισμένους λόγους, τοῦτο πρέπει νὰ γίνῃ ταχύτατα, τότε ἐντὸς τῶν πρὸς ἐξέτασιν διαλυμάτων ρίπτομεν τὰς κεφαλὰς προνυμφῶν ἡλικίας 2—3 ἡμερῶν, ἀπὸ τὰς ὁποίας ἀφῆρθη προηγουμένως τὸ δέριμα. Ἐάν ἡ ἀντίδρασις εἶναι θετική, τότε χρωματίζονται ἐντὸς ὀλίγων ὥρων (Ταχεῖα μέθοδος τοῦ Danneel).

Συγκρίνοντας τὰ ἀποτελέσματα διαφόρων πειραμάτων παρατήρησαν ὅτι ἡ ἀπουσία τῆς *v+* οὐσίας συνοδεύεται πάντοτε μετὰ ἀπουσίαν καὶ τῆς *cn+* οὐσίας. Δὲν συμβαίνει ὁμῶς καὶ τὸ ἀντίστροφον. Ἄν π.χ. εἰσαγάγωμεν εἰς τὸ σῶμα μιᾶς *v*—προνύμφης, (εἰκ. 5) ἐκχύλισμα ἀπὸ *cn*—ζῶα, τότε οἱ ὀφθαλμοὶ τῆς χρωματίζονται καστανέρυθοι. Εἰς τὸ εἰσαχθὲν ἐπομένως ἐκχύλισμα ὑπάρχει ἡ *v+*—οὐσία. Ἄν ὁμῶς εἰς τὸ σῶμα μιᾶς *cn*—προνύμφης εἰσαγάγωμεν (εἰκ. 6) ἐκχύλισμα ἀπὸ *v*—ζῶα, τότε οἱ ὀφθαλμοὶ τῆς παραμένουν ἐρυθροί. Ἀρα, παρὰ τὴν παρουσίαν τοῦ *cn+* γονιδίου εἰς τὸ *v*—ἐκχύλισμα, δὲν περιέχεται εἰς τοῦτο ἡ *cn+*—οὐσία.

Ἡ δρᾶσις συνεπῶς τοῦ γονιδίου *cn+* προϋποθέτει



τὴν δρᾶσιν τοῦ γονιδίου *v+*. Αἱ δὲ *v+* καὶ *cn+* οὐσίαι αἱ ὁποῖαι παράγονται ἀπὸ αὐτά, σχηματίζονται κατὰ τὴν πορείαν μιᾶς ἀλύσεως ἀντιδράσεων, ἢ ὁποία δύναται νὰ παρυσταθῇ ὡς ἑξῆς:

προβαθμῖς → *v+* οὐσία → *cn+* οὐσία → χρωστικὴ

Ἦτοι, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ γονιδίου *v+* σχηματίζεται, ἀπὸ μίαν κατ' ἀρχὰς ἀγνωστον προβαθμίδα, ἡ *v+* οὐσία. Ἀπὸ αὐτὴν κατόπιν, δι' ἐπίδρασεως τοῦ γονιδίου *cn+*, σχηματίζεται ἡ *cn+* οὐσία, ἐκ τῆς ὁποίας τελικῶς κατ' ἀγνωστον ἐπίσης τρόπον, σχηματίζεται ἡ καστανέρυθος χρωστικὴ τῶν ὀφθαλμῶν.

Εἰς τὰ *v*—ζῶα, ἡ ἄλυσις διακόπτεται πρὸ τοῦ σχηματισμοῦ τῆς *v+* οὐσίας. Διὰ τοῦτο εἰς ταῦτα ἐλλείπουν τόσον ἡ *v+* ὅσον καὶ ἡ *cn+* οὐσία. Εἰς τὰ *cn*—ζῶα, ἡ ἄλυσις διακόπτεται μετὰ τὸν σχηματισμὸν τῆς *v+* ἀλλὰ πρὸ τοῦ σχηματισμοῦ τῆς *cn+* οὐσίας. Εἰς ταῦτα ἐλλείπει μόνον ἡ *cn+* οὐσία. Ἡ *v+* οὐσία ὑπάρχει εἰς αὐτά, δὲν δύναται ὁμῶς νὰ προκαλέσῃ τὸν σχηματισμὸν τῆς χρωστικῆς διότι ἡ ἀπαραίτητος περαιτέρω μεταβολὴ τῆς συνδέεται μετὰ τὴν παρουσίαν τοῦ *cn+* γονιδίου.

Ὅταν *cn*—καὶ *v*—ἱστοὶ συνενωθοῦν, τότε ὁ *cn*—ἱστὸς παρέχει τὴν *v+*—οὐσίαν, ἢ ὁποία παραλαμβάνεται ἀπὸ τὸν *v*—ἱστὸν καὶ μετατρέπεται πρὸς *cn+* οὐσίαν. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐκπληροῦνται αἱ προϋποθέσεις διὰ τὸν σχηματισμὸν τῆς χρωστικῆς.

Ἡ παρουσία τῶν *v+* καὶ *cn+* οὐσιῶν εἰς τὴν αἰμολέμφον ἀποδεικνύει ὅτι ἡ διατυπωθεῖσα εἰς τὴν ἀρχὴν ὑπόθεσις, ὅτι δηλ. ὁ χρωματισμὸς τῶν ὀφθαλμῶν ὀφείλεται εἰς διαχωσμένας οὐσίας, εἶναι ὀρθή.

Πάντοτε ὁμῶς ἦτο δυνατὴ μία ἀντίρρηση. Ἡ αἰμολέμφος, ἐκτὸς ἀπὸ τὴν ὑγρὰν φάσιν, περιέχει καὶ κυτταρικά στοιχεῖα τὰ ὁποία θὰ ἦτο ἰσως δυνατόν νὰ θεωρηθοῦν ὡς ὑπεύθυνα διὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ χρωματισμοῦ. Ἡ πιθανὴ αὕτη ἀντίρρησης κατερίφθη

μέ πειράματα κατά τὰ ὁποῖα ἡ αἰμολέμφος, ἀφοῦ προηγουμένως ἐπανειλημμένως ἐψύχθη εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν καὶ ἐφυγοκεντρήθη οὕτως ὥστε νὰ ἀπαλλαγῇ ἀπὸ τὰ ὑπολείμματα τῶν καταστραφέντων κυττάρων, εἰσῆχθη εἰς τὸ σῶμα ν—προנוμφῶν. Παρὰ τὴν κατεργασίαν τὴν ὁποίαν ὑπέστη ἡ αἰμολέμφος οἱ ὀφθαλμοὶ τῶν προνομφῶν παρουσιάζουν σαφὴ πάντοτε μεταβολὴν τοῦ χρώματος. Ὑπεύθυνος ἐπομένως διὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ χρωματισμοῦ τῶν ὀφθαλμῶν δὲν εἶναι παρὰ μόνον ἡ ὑγρὰ φάσις τῆς αἰμολέμφου.

Ἡ ἐξέτασις ἐκχυλισμάτων Ἐντόμων τὰ ὁποῖα ἀνήκουν εἰς διαφορετικὰς τάξεις, ὡς λ.χ. *Calliphora erythrocephala* (Δίπτερον), *Bombix mori* (Λεπιδόπτερον), *Galleria mellonella* (Λεπ.), *Drosophila melanogaster* (Δίπτερον) *Ephesia kühniella* (Λεπ.), ἀπέδειξεν ὅτι ἡ αἰμολέμφος τούτων περιέχει πάντοτε τὰς v^+ καὶ cn^+ ὁμόνες. Οἱ Becker καὶ Plagge μάλιστα ἐπέτυχον νὰ ἀποδείξουν ὅτι ἡ cn^+ ὁμόνη τῆς *Ephesia* εἶναι ἡ αὐτὴ μὲ τὴν v^+ ὁμόνην τῆς *Drosophila* καὶ ὅτι κατὰ συνέπειαν τὸ γονίδιον cn^+ τῆς *Ephesia* ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ γονίδιον v^+ τῆς *Drosophila*.

Ἡ ἀνέυρεσις ἐντὸς τῆς αἰμολέμφου τῶν Ἐντόμων ὠρισμένων γονιδιακῶν ὁρμονῶν ἔδωσε τὴν ἐλπίδα ὅτι θὰ ἦτο δυνατόν καὶ ἡ ἀπομόνωσις τῶν. Τοῦτο θ' ἀποτελοῦσε τὸ πρῶτον βῆμα διὰ τὴν περαιτέρω ἀνάλυσιν τῶν ἡτοι τὸν προσδιορισμὸν τῆς χημικῆς τῶν συστάσεως καὶ τὴν ἔρευναν τῆς σχέσεως ἡ ὁποία ὑπάρχει μετὰ τῶν, πρὸς τὰ γονίδια καὶ τὰς χρωστικὰς. Ἡ ἐργασία ὅμως αὕτη ἐφαίνετο ἐξαιρετικὰ δύσκολος διότι ἡ φυσικὴ πηγὴ τῶν ὁρμονῶν τούτων, αἱ *Drosophilae*, ἔχουν πάρα πολὺ μικρὸν σῶμα. Διὰ τοῦτο ἐσκέφθησαν κατ' ἀρχὰς μὴ τυχὸν αἱ οὐσαὶ αὐταὶ περιέχονται καὶ εἰς τὰ ἐκχυλίσματα διαφόρων ὁργάνων, ἄλλων μεγαλύτερων ζώων. Δυστυχῶς ὅλαί αἱ σχετικαὶ ἔρευναι ἀπέδειχθησαν ἀρνητικά.

Ἡ μελέτη τῶν ἐκχυλισμάτων τὰ ὁποῖα λαμβάνονται μὲ αἰθυλικὴν ἀλκοόλην ἢ μίγμα αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος ἀπὸ τὸ σῶμα τῆς *Calliphora* ἢ *Drosophila* ἔδειξεν ὅτι αἱ οὐσαὶ αὐταὶ εἶναι διαλυταὶ εἰς τὸ ὕδωρ καὶ τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, ἀδιάλυται ὅμως εἰς τὸν αἰθέρα καὶ τὸ χλωροφόρμιον. Ἐπίσης ὅτι εἶναι ἀνθεκτικαὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν, ἀσταθεῖς εἰς τὰ ὀξέα καὶ τὰ ἀλκάλια, καθὼς καὶ ὅτι καθιζάνουν μὲ ὀξικὸν μὲθυλδον, φωσφοροβόλφραμικὸν ὀξύ καθὼς καὶ κατὰ τὴν μέθοδον τῶν Neuberg καὶ Korb, ἡ ὁποία θεωρεῖται ὡς χαρακτηριστικὴ ἀντίδρασις διὰ τὰ ἀμινοξέα. Εὐρέθη ἀκόμη ὅτι τὸ μοριακὸν τῶν βάρος πρέπει νὰ κυμαίνεται μετὰ 400 καὶ 500.

Αἱ ἀνωτέρω ἰδιότητες συνηγοροῦν ὑπὲρ τῆς ἀπόψεως ὅτι ἀποκλείεται νὰ ἀνήκουν εἰς τὰ λιποειδῆ ἢ τὰς πρωτεΐνας, καὶ ὅτι μᾶλλον θὰ πρόκειται περὶ ἀμινοξέων. Ἦρχισαν λοιπὸν νὰ παρασκευάζουν διαλύματα διαφόρων ἀμινοξέων εἰς διαφόρους πυκνότητας, νὰ εἰσάγουν ταῦτα εἰς τὸ σῶμα ν—ἢ cn^+ —προνομφῶν καὶ νὰ ἐξετάζουν τὴν ἐπίδρασιν τὴν ὁποίαν ἐξασκοῦν ἐπὶ τοῦ χρωματισμοῦ τῶν ὀφθαλμῶν.

Ἀκριβῶς τὴν ἐποχὴν ἐκείνην οἱ Beadle καὶ Law ἔκαμαν μίαν τυχαίαν ἀνακάλυψιν ἡ ὁποία διευκόλυνε τὰ πειράματα ταῦτα. Παρατήρησαν ὅτι αἱ v^+ καὶ cn^+ οὐσαὶ ἐπιδροῦν ὅχι μόνον ὅταν εἰσαχθοῦν εἰς τὸ σῶμα τῶν προνομφῶν, ἀλλὰ καὶ ὅταν ἀπλῶς ἀναμιχθοῦν μὲ τὴν τροφὴν τῶν. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπετεύχθη νὰ δοκιμασθοῦν ταχύτατα πολλὰ ἀμινοξέα πολὺ εὐκολώτερον παρὰ μὲ τὴν συνήθη μέθοδον.

Κατ' ἀρχὰς τὰ πειράματα ταῦτα δὲν κατέληξαν εἰς θετικά ἀποτελέσματα. Ἐνῶ τὰ χορηγούμενα μέσα (μῖγμα ἀγάρ, γλυκόζης καὶ τοῦ ἐξεταζομένου ἀμινοξέος) ἦσαν ἐπαρκῆ ὥστε νὰ ἐπιτρέπουν τὴν αὐξησιν καὶ ἀνάπτυξιν τῶν προνομφῶν, ἐν τούτοις ἐλάχιστα ἐξ αὐτῶν ἐπέζων, ὅσα δὲ ἄτομα ἐξεκολάπτοντο ἦσαν ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον καχεκτικά καὶ μικρότερα τῶν κανονικῶν. Ἐκτὸς τούτου παρατήρησαν ὅτι

συχνὰ τὸ χρῶμα τῶν ὀφθαλμῶν μετεβάλλετο πρὸς τὸ καστανέρυθρον ὅχι μόνον μὲ διάφορα ἀμινοξέα ἀλλὰ καὶ χωρὶς αὐτά. Διὰ τοῦτο ἀπέδωσαν τὰς παρατηρηθείσας μεταβολὰς εἰς κακὴν διατροφήν.

Ἀλλὰ μετὰ τῶν διαφόρων οὐσιῶν τὰς ὁποίας ἐξήτασαν κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον, συγκατελέγετο καὶ μία πεπτόνη. Αἱ προνύμφαι οἱ ὁποῖαι ἀνετρέφοντο εἰς θρεπτικὸν μέσον τὸ ὁποῖον περιείχε αὐτὴν τὴν πεπτόνην, ὅχι μόνον παρουσιάζον σαφὴ μεταβολὴν τοῦ χρώματος τῶν ὀφθαλμῶν, ἀκριβῶς τὴν ἰδίαν μὲ ἐκείνην τὴν ὁποίαν προκαλεῖ καὶ ἡ προσθήκη τῆς v^+ οὐσίας, ἀλλ' ἀνεπτύσσοντο καὶ κανονικώτατα. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἡ μεταβολὴ τοῦ χρώματος δυσκόλως θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἀποδοθῇ εἰς κακὴν διατροφήν.

Ὑπέθεσαν λοιπὸν ὅτι ἐντὸς τῆς πεπτόνης ταύτης πρέπει νὰ περιέχεται κάποια οὐσία, ἡ ὁποία δρᾷ ὅπως καὶ ἡ v^+ ὁμόνη. Ἦρχισαν λοιπὸν νὰ ἐξετάζουν πεπτόνους διαφόρου προελεύσεως. Ἀπὸ ὅλας τὰς ἐξετασθείσας πεπτόνους μία μόνον ἔδωσε ἀρνητικὰ ἀποτελέσματα, ἡ ὁποία δὲν περιείχε τυροζίνην καὶ θρυποφάνην. Ἡ προσθήκη τῶν οὐσιῶν τούτων κατέδειξεν ἐντὸς ὀλίγου ὅτι ἡ μεταβολὴ τοῦ χρώματος τῶν ὀφθαλμῶν ὀφείλεται εἰς τὴν παρουσίαν τῆς θρυποφάνης.

Ἡ θρυποφάνη ἐν τούτοις δὲν ἦτο δυνατόν νὰ ταυτισθῇ μὲ τὴν v^+ ὁμόνην. Διότι ὡς v^+ ὁμόνην ὠρίσασμεν τὴν οὐσίαν ἐκείνην ἡ ὁποία προκαλεῖ τὴν χαρακτηριστικὴν μεταβολὴν τοῦ χρώματος τῶν ὀφθαλμῶν τῆς ν—προνύμφης ὅταν εἰσαχθῇ εἰς τὴν κυκλοφορίαν τῆς. Ἡ θρυποφάνη ὅμως, ἐνῶ ὅταν ἀναμιχθῇ μὲ τὴν τροφὴν δίδει θετικά ἀποτελέσματα, ὅταν εἰσαχθῇ εἰς τὴν κυκλοφορίαν δίδει ἀρνητικά.

Διὰ τοῦτο ἐδέχθησαν ὅτι ἡ θρυποφάνη εἶναι ὅχι ἡ v^+ οὐσία, ἀλλὰ πρόδρομος ταύτης καὶ ἐπομένως ἡ v^+ οὐσία πολὺ πιθανὸν παράγωγόν της. Ἦρχισαν λοιπὸν νὰ δοκιμάζουν διάφορα προϊόντα μετατροπῆς τῆς θρυποφάνης καὶ διεπιστάσαν ὅτι πολλὰ ἐξ αὐτῶν ὅταν χορηγοῦνται μετὰ τῆς τροφῆς, εἶναι, ὅπως καὶ ἡ θρυποφάνη, δραστικά, ὅταν ὅμως εἰσάγονται εἰς τὴν κυκλοφορίαν δὲν ἐπιδροῦν. Παρὰ τὰ ἐκτεταμένα πειράματα τὰ ὁποῖα ἔκαμαν δὲν ἐπέτυχον νὰ ἀνεύρουν κάποιο παράγωγον τῆς θρυποφάνης τὸ ὁποῖον ὅταν εἰσάγεται εἰς τὴν κυκλοφορίαν τῶν ν—προνομφῶν νὰ μεταβάλῃ τὸ χρῶμα τῶν ὀφθαλμῶν τῶν. Αὕτη ἡ ἀποτυχία ἀθεθάρρυνε τοὺς Ἀμερικανοὺς ἐρευνητάς, οἱ ὁποῖοι ἐγκατέληψαν κάθε προσπάθειαν νὰ ἀπομονώσουν τὰς οὐσίας v^+ καὶ cn^+ καὶ ἔστρεψαν τὴν προσοχὴν τῶν πρὸς ἄλλα θέματα, κυρίως θέματα διατροφῆς.

Μὲ τὴν ἀπομόνωσιν τῆς v^+ (cn^+) οὐσίας ἡσυχολοῦντο, συγχρόνως μὲ τοὺς Ἀμερικανοὺς, καὶ οἱ Butenandt καὶ Kühn εἰς τὴν Γερμανίαν. Τὸ 1939 ὁ Weidel, μαθητὴς τοῦ Butenandt, ἐπέτυχε νὰ παρασκευάσῃ ἀπὸ 1 χιλιόγραμμον βομβυκίων *Calliphora*, 300mg ὀξικοῦ ἐστέρος μιᾶς κιτρίνης, πολὺ ὑγροσκοπικῆς οὐσίας τῆς ὁποίας διάλυμα 1% χρωματίζει τοὺς ὀφθαλμοὺς τῆς α—*Ephesia* ἐρυθροπορφυροῦς καὶ διάλυμα 5% μελανοῦς. Ἡ αὕτη οὐσία εἰς διάλυμα 2—5% προκαλεῖ τὸν πλήρη χρωματισμὸν τῶν ὀφθαλμῶν τῆς *Drosophila*.

Ἐκ τῆς μελέτης τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν ἰδιοτήτων τοῦ παρασκευασθέντος ὀξικοῦ ἐστέρος, προέκυψεν ὅτι ἡ κιτρίνη αὕτη οὐσία καθιζάνει μὲ φωσφοβόλφραμικὸν ὀξύ, ἀργυρο—καὶ ὑδραργυροάλατα, εἶναι ἀνθεκτικὴ κατὰ τὴν θέρμανσιν μετ' ὀξέων, ἀσταθὴς ἀπέναντι ἀλκαλίων, ὀξειδοῦται εὐκόλως, ἀκόμη καὶ ἀπὸ τὸ O_2 τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος καὶ εἰς θερμοκρασίαν μεγαλύτεραν τῶν 160° διασπᾶται. Ἐπίσης ὅτι κατὰ τὴν θέρμανσιν μετ' ἀλκαλίων ἀναδίδει χαρακτηριστικὴν ὁσμὴν γλασεμίου.

Αἱ ἰδιότητες αὐταί, ἀνάλογοι πρὸς ἐκείνας τὰς ὁποίας παρατήρησαν καὶ οἱ Ἀμερικανοὶ ἐρευνηταί, συνηγοροῦν ἐπίσης ὑπὲρ τῆς ἀπόψεως ὅτι πολὺ πιθανόν

νόν πρόκειται περί κάποιου αμινοξέος. Ήρχισαν λοιπόν νά δοκιμάζουν καί αὐτοί διάφορα αμινοξέα καθώς καί παράγωγα τούτων, μεταξύ τῶν ὁποίων καί θρυπτοφάνην, χωρίς ὅμως κατ' ἀρχάς νά καταλήξουν εἰς θετικά ἀποτελέσματα.

Εἶχαν σχεδόν ἀπελπισθῇ ὅτι θά ἦτο δυνατόν κατ' αὐτόν τόν τρόπον νά ταυτίσουν τήν v^+ οὐσίαν μέ μιάν ὀρισμένην χημικήν ἔνωση, ὅταν καί πάλιν μία τυχαία παρατήρησις μετέβαλε τήν πορείαν τῆς ἐρεῦνης. Ἀκριβῶς ὅταν κάθε περαιτέρω ἔρευνα ἐφαίνετο ματαια, ὁ Butenandt καί οἱ συνεργάται του ἔλαβαν μιάν μικράν ἐργασίαν ἀπό τήν Ἀμερικάν. Εἰς ταύτην ὁ Tatam, ὁ ὁποῖος ἡσχολεῖτο πλέον μέ πειράτα διατροφῆς, ἀνέφερεν ὅτι τὸ χρῶμα τῶν ὀφθαλμῶν v^- προνυμφῶν, αἱ ὁποῖαι ἀνατοφονται εἰς θρεπτικόν μέσον τὸ ὁποῖον περιέχει θρυπτοφάνην, τότε μόνον μεταβάλλεται, ὅταν συνυπάρχουν ὀρισμένα βακτηρίδια. Ταῦτα ἔχουν τήν ἱκανότητα νά παράγουν ἐκ τῆς θρυπτοφάνης μιάν οὐσίαν ἢ ὁποία ἔχει τήν φυσιολογικὴν δράσιν τῆς v^+ ὁρμόνης. Ὁ Tatam ἐπέτυχε προσέτι νά ἀποδείξῃ ὅτι ἡ οὐσία ἢ ὁποία παράγεται διὰ βακτηριδιακῆς συνθέσεως μετατρέπεται ἐντὸς τοῦ σώματος τῶν ζώων, ὅπως καί ἡ v^+ οὐσία, πρὸς cn^+ οὐσίαν. Πράγματι ἂν v^- προνύμφαι τραφῶν διὰ θρεπτικοῦ μέσου ἐντὸς τοῦ ὁποίου περιέχεται ἡ ὑπὸ τῶν βακτηριδίων συντεθεισα οὐσία καί μετὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ βομβυκίου, βρασθοῦν, λειοτριβηθοῦν καί ἀναμιχθοῦν μετὰ τῆς τροφῆς cn^- προνυμφῶν, οἱ ὀφθαλμοὶ τῶν τελευταίων παρουσιάζουν σαφὴ μεταβολὴν τοῦ χρώματος. Τὸ προϊόν τῆς βακτηριδιακῆς συνθέσεως ἐπέτυχαν ὀλίγον βραδύτερον οἱ Tatam καί Beadle νά λάβουν ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν καί νά προσδιορίσουν τήν στοιχειομετρικὴν τοῦ συστάσιν $C_{21}H_{34}N_2O_4$.

Κατ' εὐτυχίαν σύμπτωσιν, εἰς τὸ ἐργαστήριον τοῦ Butenandt ἐκαλλιιεργεῖτο ἀπὸ ἐτῶν, δι' ἄλλα πειράματα, ἓνα ἄλλο βακτηρίδιον, τὸ *Bakterium mediolum*. Σχετικαί ἔρευναι ἀπέδειξαν ὅτι καί τοῦτο ἔχει τήν ἱκανότητα νά συνθέτῃ ἀπὸ τήν θρυπτοφάνην μιάν οὐσίαν ἢ ὁποία δρᾷ ὅπως καί ἡ ἐντὸς τῆς *Calliphora* περιεχομένη v^+ οὐσία καί ὅτι ἔχει ὁμοίαν πρὸς αὐτὴν χημικὰ καί φυσιολογικὰς ιδιότητες.

Ὅλα λοιπὸν τὰ μέχρι τοῦδε δεδομένα ἐνίσχυον τὴν ἀντίληψιν ὅτι ἡ v^+ οὐσία πρέπει νά εἶναι κάποιον αμινοξὺ τὸ ὁποῖον προέρχεται ἀπὸ τήν θρυπτοφάνην.

Μεταξὺ τῶν προϊόντων τοῦ μεταβολισμοῦ τῆς θρυπτοφάνης περιλαμβάνεται καί ἡ κυνουρενίνη ἢ ὁποία προηγουμένως εἶχε μελετηθῇ λεπτομερῶς ἀπὸ τὸν Koike καί τοὺς συνεργάτας του. Αἱ φυσικαὶ καί χημικαὶ ιδιότητες τῆς κυνουρενίνης δεικνύουν χαρακτηριστικὴν ὁμοιότητα πρὸς τὰς ιδιότητας τῆς οὐσίας ἢ ὁποία ἐλήφθη ἀπὸ τὸ ἐκχύλισμα τῆς *Calliphora*. Ἡ δὲ κατὰ τὰ δεδομένα τοῦ Koike παρασκευασθεῖσα I—κυνουρενίνη, ἀπὸ τὰ οὗρα κινίκλων εἰς τοὺς ὁποίους εἰσῆχθησαν ὑποδορίως μεγάλα ποσὰ θρυπτοφάνης καί ἐδίδοτο μόνον ὄρυζα ὡς τροφή, δρᾷ πρᾶγματι ὡς v^+ ($= a^+$) οὐσία.

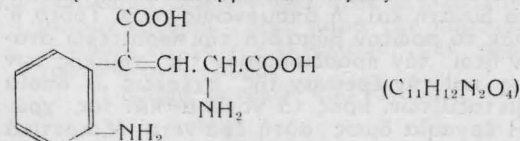
Τοιούτοτρόπως ὑδατικὸν διάλυμα I—κυνουρενίνης 1% περίπου, ὅταν εἰσαχθῇ εἰς τὸ σῶμα α^- *Ephesia* ἢ v^- *Drosophila* προνυμφῶν, χρωματίζει τοὺς ὀφθαλμοὺς τῶν καστανοχρόους. Ἐπίσης οἱ ἄχρσοι ὀφθαλμοὶ κεφαλῶν ἀπὸ προνύμφας v^- *Drosophila* χρωματίζονται κατὰ τὴν ταχείαν μέθοδον τοῦ Danneel ἐντὸς 4—8 ὥρων, δι' 1% διαλύματος κυνουρενίνης καστανέρυθροι. Ὁ σαφὴς χρωματισμὸς τῶν ὀφθαλμῶν ἐπιτυγχάνεται ἀκόμη καί δι' ἐνὸς γ κυνουρενίνης ἀνὰ ὀφθαλμόν.

Ἡ κυνουρενίνη λοιπὸν εἶναι ἡ πρώτη χημικῶς καθαρὰ οὐσία, γνωστῆς συστάσεως, τῆς ὁποίας ἡ φυσιολογικὴ δράσις εἶναι ὁμοία πρὸς ἐκείνην τῆς v^+ οὐσίας. Ἐπειδὴ δὲ αἱ δύο αὐταὶ οὐσίαι ἔχουν καί ὁμοίας φυσικὰς καί χημικὰς ιδιότητες, ἐδέχθησαν ὅτι πολὺ πιθανόν, ἡ v^+ οὐσία ἢ ὁποία παράγεται εἰς τὸ σῶμα τῶν ἐντόμων ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ γονιδίου v^+ , εἶναι ἡ αὐτὴ μέ τὴν κυνουρενίνη, τὸ προϊόν ἀποδομῆς τῆς θρυπτοφάνης.

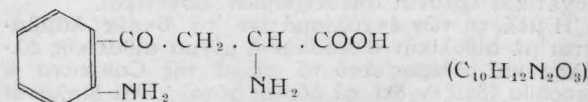
Ὑπὲρ τῆς ἀπόψεως ταύτης ἐφαίνετο νά συνηγοροῦν δύο γεγονότα α) ὅτι ἀπὸ τὰ ὅρα τοῦ μεταξοκώλκος ἀπεμονώθη κυνουρενίνη ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν καί β) ὅτι τὸ κρυσταλλικὸν προϊόν, τὸ ὁποῖον ἀπεμονώθη κατὰ τὴν βακτηριδιακὴν σύνθεσιν καί δρᾷ ὡς v^+ οὐσία, προσδιορίσθη ὡς ἐστὶρ τῆς I—κυνουρενίνης. Τοῦτο ὅμως, καθὼς ἀπεδείχθη βραδύτερον δὲν εἶναι παρὰ μοριακὴ σύνθεσις τῆς κυνουρενίνης μέ τὸ σάκχαρον τοῦ θρεπτικοῦ μέσου.

Διὰ νά ἀναλυθῇ περαιτέρω τὸ φαινόμενον τοῦ σχηματισμοῦ τῆς χρωστικῆς τῶν ὀφθαλμῶν, ἀπαραίτητος προϋπόθεσις ἦτο ἡ ἐπακριβὴς γνῶσις τῆς χημικῆς συστάσεως τῆς κυνουρενίνης.

Ὁ Koike ἀπέδωκεν εἰς αὐτὴν τὸν τύπον ἐνὸς δι—αμινο—δι—καρβονικοῦ ὀξέος:



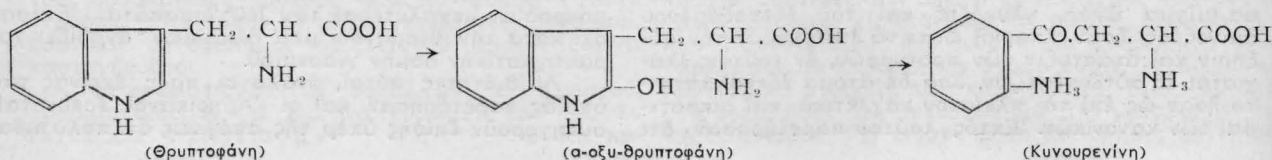
Τουναντίον οἱ Butenandt καί Weidel ἐκ τῆς συμπεριφορᾶς τῆς (δεσμεύει δύο μόρια ὀξέος καί ἓν μόριον ἀλκαλίων) θεωροῦν αὐτὴν ὡς δι—αμινο—μονο—καρβονικὸν ὀξύ.



Ἀλλὰ ὁ Butenandt καί οἱ συνεργάται του ἐπέτυχαν καί τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῆς ρακεμικῆς μορφῆς τῆς κυνουρενίνης, ἢ ὁποία δεικνύει ὅλας τὰς φυσιολογικὰς ιδιότητας τῆς φυσικῆς κυνουρενίνης. Τοιούτοτρόπως τεμάχια ἀγάρ, τὰ ὁποῖα περιέχουν ὀρισμένον ποσὸν συνθετικῶς παρασκευασθεῖσης κυνουρενίνης ὅταν εἰσαχθοῦν εἰς τὸ σῶμα α^- *Ephesia* ἢ v^- *Drosophila* προνυμφῶν χρωματίζουν τοὺς ὀφθαλμοὺς τούτων, ὅπως καί ἡ φυσικὴ κυνουρενίνη. Ἡ δράσις ὅμως τῆς συνθετικῆς κυνουρενίνης εἶναι ἀσθενεστέρη τῆς φυσικῆς καί μάλιστα κατὰ τὸ ἥμισυ. Ἐκ τούτου συνάγεται ὅτι ὁ ὀπτικός ἀντίστροφος τῆς κυνουρενίνης, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖ τὰ 50% τῆς συνθετικῶς παρασκευαζομένης ρακεμικῆς μορφῆς, φυσιολογικῶς εἶναι ἀδρανὴς. Τοῦτο ἐπεβεβαιώθη βραδύτερον καί διὰ χρησιμοποίησεως καθαρᾶς d—κυνουρενίνης.

Γεννᾶται ὅμως τὸ ἐρώτημα: Πόθεν προέρχεται ἡ κυνουρενίνη εἰς τὸ σῶμα τῶν ἑντόμων; Δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι εἰς αὐτά, ὅπως καί εἰς τὰ θηλαστικά, ἡ κυνουρενίνη προέρχεται ἀπὸ τὴν θρυπτοφάνην, ἢ ὁποία ὑπάρχει πάντοτε καί χρησιμεύει ὡς οἰκοδομικὸς λίθος τῶν λευκωμάτων.

Ὁ Koike ἐδέχθη ὅτι ἡ παραγωγή τῆς κυνουρενίνης ἐκ τῆς θρυπτοφάνης δὲν γίνεται ἀπ' εὐθείας, ἀλλὰ δι' ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ α^- -οξυ—θρυπτοφάνης.



Ευτυχώς οι Wieland και Witkop μόλις πρό ολίγου είχαν ανακαλύψει και απομονώσει αυτό το άγνωστον αμινοξύ, την α-οξυ-θρυπτοφάνην, μέρος δὲ τοῦ παρασκευάσματός των, τὸ ὁποῖον ἔθεσαν εἰς τὴν διάθεσιν τοῦ Butenandt καὶ τῶν συνεργατῶν του ἐπέτρεψεν εἰς αὐτοὺς νὰ διαπιστώσουν ὅτι δύναται νὰ ἀντικαταστήσῃ τὴν κυνουρενίνην. Πράγματι, α-οξυ-θρυπτοφάνη, εἰσαγομένη εἰς τὸ σῶμα ν-προνυμφῶν μεταβάλλει τὸ χρῶμα τῶν ὀφθαλμῶν, ἀσθενέστερον ὅμως ἀπὸ τὴν κυνουρενίνην ὑπὸ τὴν αὐτὴν πυκνότητα. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπεβεβαιώθη ἡ ὑπόθεσις τοῦ Kotake κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ κυνουρενίνη παράγεται ἀπὸ τὴν θρυπτοφάνην δι' ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ α-οξυ-θρυπτοφάνης ἐν ζῳῇ.

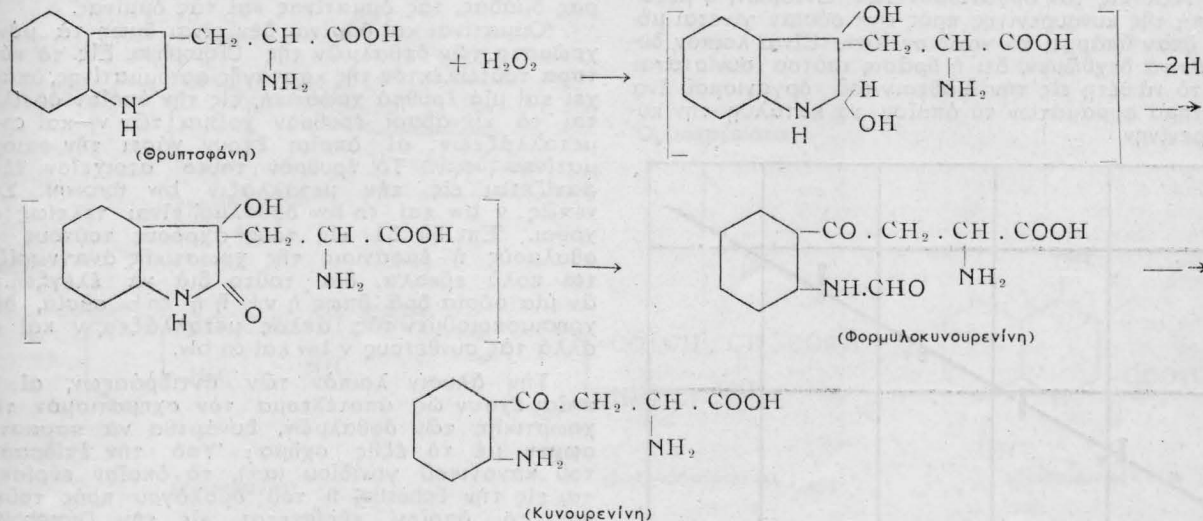
Ἀλλὰ εἰς τὰ Θηλαστικά, ἡ διάσπασις τῆς θρυπτοφάνης πρὸ κυνουρενίνην γίνεται διὰ τῆς ἐπενεργείας τῆς θρυπτοφانو-πυρρολάσης, ἐνὸς εἰδικοῦ φυράματος, τὸ ὁποῖον ἀνευρέθη εἰς τὸ ἥπαρ. Θὰ πρέπει ἐπομένως καὶ εἰς τὰ Ἔντομα νὰ ὑπάρχῃ τὸ ἀντί-

στοιχον φύραμα.

Εἰς τὰ Ἔντομα ὅμως κυνουρενίνη σχηματίζεται μόνον παρουσίᾳ τοῦ γονιδίου v^+ . Κατὰ συνέπειαν πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἡ δράσις τοῦ γονιδίου τούτου συνίσταται εἰς τὸ νὰ θέτῃ εἰς τὴν διάθεσιν τοῦ ὁργανισμοῦ τὸ φυραματικὸν ἐκείνο σύστημα τὸ ὁποῖον ἀποικοδομεῖ τὴν θρυπτοφάνην, μέσῳ α-οξυ-θρυπτοφάνης, πρὸς κυνουρενίνην.

Ἡ μετάλλαξις τοῦ κανονικοῦ γονιδίου (v^+) πρὸς v , ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν ἀπουσίαν τοῦ φυραματικοῦ συστήματος καὶ ἐπομένως τὴν ἀδυναμίαν τοῦ ὁργανισμοῦ πρὸς ὀξειδωτικὴν ἀποικοδόμησιν τῆς θρυπτοφάνης.

Τελευταῖα ἔρευναι τοῦ Knox (1951) κατέδειξαν ὅτι ἡ θρυπτοφانو-πυρρολάση συνδυάζει τὴν δράσιν μιᾶς ὀξειδάσης καὶ μιᾶς ὑπεροξειδάσης καὶ ὅτι ἡ θρυπτοφάνη μετατρέπεται εἰς κυνουρενίνην διὰ ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ ὅχι α-οξυ-θρυπτοφάνης ἀλλὰ φορμυλο-κυνουρενίνης.



Ἡ ἀκριβὴς σχέσις ἡ ὁποία ὑπάρχει μεταξύ γονιδίων καὶ ἐνζύμων δὲν ἔχει πλήρως διευκρινισθῇ. Ἀπὸ σχετικὰ πειράματα τοῦ Caspary φαίνεται ὅτι εἰς τὸ σῶμα τῆς α-Erheslia πρέπει νὰ ὑπάρχῃ τὸ φύραμα τὸ ὁποῖον ὀξειδοῖ τὴν θρυπτοφάνην. Ἄρα ἡ ἀντίδρασις σταματᾷ ὅχι ἀπὸ ἔλλειψιν τοῦ φυράματος ἀλλὰ ἐξ ἀναστολῆς τρόπον τινα τῆς δράσεώς του. Δὲν γνωρίζομεν δηλ. μὲ βεβαιότητα ἂν τὰς ιδιότητας τῶν ἐνζύμων ἔχουν αὐτὰ ταῦτα τὰ γονίδια, ἂν τὰ γονίδια παράγουν φυράματα ἢ ἂν ἐλέγχουν μόνον τὴν δράσιν τῶν παράγοντα εἰδικὰς ἀνασταλτικὰς ἢ ἐνεργοποιοῦς οὐσίας. Ἡ τελευταία περίπτωσις φαίνεται νὰ εἶναι ἡ πιθανωτέρα.

Τὰ πειράματα μεταφυτεύσεως τῶν ὀφθαλμικῶν δίσκων μᾶς ὡδήγησαν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ cn^+ οὐσία προέρχεται ἀπὸ τὴν v^+ ἥτοι τὴν κυνουρενίνην, ἡ ὁποία εἶναι γνωστὸν ἀπὸ τὰς ἐργασίας τοῦ Kotake ὅτι ἀποτελεῖ τὴν προβαθμίδα διαφόρων οὐσιῶν αἱ ὁποῖαι εὐρίσκονται εἰς τὰ ὄφθαλμικὰ τῶν Θηλαστικῶν, ὡς τελικὰ προϊόντα τοῦ μεταβολισμοῦ τῆς θρυπτοφάνης.

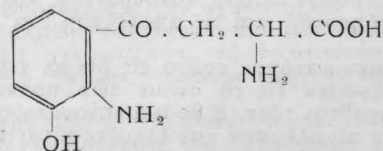
Αἱ συνθέστερα τούτων εἶναι ἡ ο-αμινο-ακετοφαινίνη, τὸ ἀνθρανιλικὸν δξύ καὶ τὸ κυνουρικὸν δξύ. Καμμία ὅμως ἀπὸ αὐτὰς δὲν δύναται νὰ εἶναι ἡ cn^+ οὐσία διότι ἔχουν διάφορον διαλυτότητα. Ἐξ ἄλλου ἡ εἰσαγωγή κυνουρικοῦ ἢ ἀνθρανιλικοῦ ὀξέος εἰς τὸ σῶμα cn -προνυμφῶν δίδει ἀρνητικὰ ἀποτελέσματα.

Ὁ Danneel μελετῶν τὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας σχηματίζονται αἱ χρωστικαὶ τῶν ὀφθαλμῶν παρετήρησεν ὅτι ἡ χρώσις ἐπιταχύνεται παρουσίᾳ

ὀξυγόνου καὶ δὲν γίνεται εἰς ἀτμόσφαιραν ἀζώτου. Ἐπίσης ὅτι ἡ ἀντίδρασις ἀναστέλλεται παρουσίᾳ ἀραιοτάτου ὕδροκυανίου. Πρέπει λοιπὸν νὰ πρόκειται περὶ κάποιου ὀξειδωτικοῦ φαινομένου εἰς τὸ ὁποῖον πιθανῶς νὰ συμμετέχῃ ἓνα βαρὺ μέταλλον ὡς καταλύτης.

Ἀκόμη μίαν φοράν ἡ τύχη ἤλθε βοηθός. Εἰς ἓνα δείγμα κυνουρενίνης, ἡ ὁποία παρεσκευάσθη ἀπὸ οὖρα κινίκλου, ἀλλὰ δὲν ἐκαθαρίσθη καλῶς, ἀνεκαλύφθη μία σύνδρομος οὐσία ἡ ὁποία δυσκόλως διαχωρίζεται ἀπὸ τὴν κυνουρενίνην, μετὰ τῆς ὁποίας δι' ἀνακρυσταλλώσεως σχηματίζει πιθανῶς μικτοὺς κρυστάλλους. Ἡ σύνδρομος αὕτη οὐσία, ἡ ὁποία δύναται νὰ ἐμπλουτισθῇ διὰ κλασματικῆς κρυσταλλώσεως, χρωματίζει τοὺς ὀφθαλμοὺς τῶν cn -προνυμφῶν. Ἡ cn^+ οὐσία λοιπὸν πρέπει νὰ εἶναι συγγενὴς τῆς κυνουρενίνης καὶ νὰ παράγεται ἀπὸ αὐτὴν δι' ὀξειδώσεως.

Ὁ Butenandt δέχεται ὅτι δι' ὀξειδώσεως τῆς κυνουρενίνης παράγεται οξυ-κυνουρενίνη:



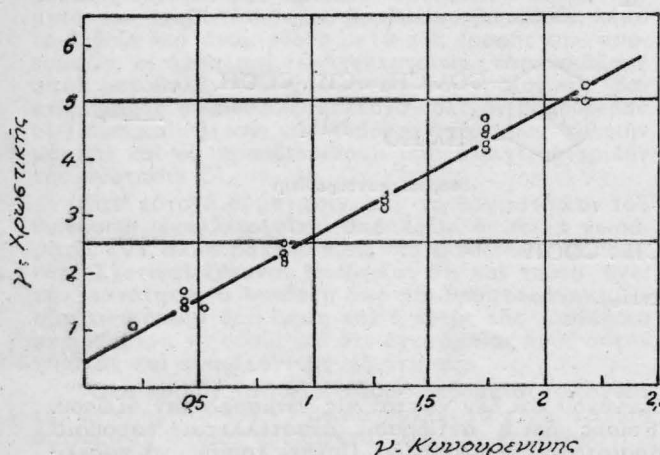
Τοῦτο ἐπιβεβαιοῦται καὶ ἀπὸ τὴν παρουσίαν, μετὰ τῶν τελικῶν προϊόντων εἰς τὰ ὁποῖα διασπᾶται ἡ θρυπτοφάνη εἰς τὸν ὁργανισμόν, ἐκτὸς τοῦ κυνουρι-

κοῦ καὶ τοῦ οξυ—κυνοουρικού δξέος. Διότι ὅπως ἀπὸ τὴν κυνοουρενίνη προκύπτει τὸ κυνοουρικὸν δξύ, οὕτως εἶναι ἀπαραίτητον νὰ ὑπάρξη καὶ οξυ—κυνοουρενίνη ὡς ἀντίστοιχος προβαθμὶς διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ οξυ—κυνοουρικού (ξανθοουρικού) δξέος.

Ὁ Butenandt ἐπέτυχεν προσέτι καὶ τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῆς dl—οξυ—κυνοουρενίνης, ἡ ὁποία δεικνύει τὰς ἰδίας φυσιολογικὰς ιδιότητες μὲ τὴν cn+—οὐσίαν. Ὅταν δηλαδὴ εἰσαχθῇ εἰς τὸ σῶμα cn—προνυμφῶν, χρωματίζει τοὺς ὀφθαλμούς των.

Τοιοῦτοτρόπως διὰ πρώτην φοράν εὐρέθη μία χημικὴ ἔνωση, ἡ ὁποία δρᾷ ὅπως καὶ ἡ cn+ οὐσία. Εἶναι λοιπὸν πολὺ πιθανόν, ἡ cn+ οὐσία, ἡ ὁποία ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν παρουσίαν τοῦ cn+ γονιδίου νὰ εἶναι εἴτε αὕτη αὕτη ἡ οξυ—κυνοουρενίνη, εἴτε μία ἔνωση πολὺ συγγενῆς τῆς. Πράγματι τὸ 1949 ἐπέτυχαν, ἐκχυλίζοντες 15 χιλιογράμματα *Calliphora erythrocephala*, νὰ ἀπομονώσουν 100mg cn+ οὐσίας καὶ νὰ ταυτίσουν ταύτην μὲ τὴν l—οξυ—κυνοουρενίνη.

Ἄλλ' εἰς τὸν ὁργανισμὸν τῶν ἑντόμων, ἡ μετατροπὴ τῆς κυνοουρενίνης πρὸς cn+ οὐσίαν γίνεται μόνον ὅταν ὑπάρξη τὸ γονίδιον cn+. Εἶναι λοιπὸν δυνατόν νὰ δεχθῶμεν, ὅτι ἡ δρᾶσις τοῦτου συνίσταται εἰς τὸ νὰ θέτῃ εἰς τὴν διάθεσιν τοῦ ὁργανισμοῦ ἕνα σύστημα φυραμάτων τὸ ὁποῖον νὰ καταλύῃ τὴν κυνοουρενίνη.



Ποῖα εἶναι ὁμως αἱ ἀντιδράσεις ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι ὁδηγοῦν ἀπὸ τὴν cn+ οὐσίαν εἰς τὴν χρωστικὴν; Αἱ οὐσίαι τὰς ὁποίας ἐκαλέσαμεν ν+ καὶ cn+ ὁμόνες δρῶν ὡς βιοκαταλύται εἰς φαινόμενα μεταβολισμοῦ, τελικὰ προϊόντα τῶν ὁποίων εἶναι ἡ χρωστικὴ, ἡ χρησιμεύουν ὡς οἰκοδομικοὶ λίθοι διὰ τὴν κατασκευὴν τοῦ μορίου τῆς χρωστικῆς, εἶναι δηλ. χρωμογόνα.

Ἡ ἀπάντησις εἰς τὸ ἐρώτημα τοῦτο ἐδόθη ὅταν εὐρέθη τὸ ποσὸν τῆς χρωστικῆς τὸ ὁποῖον σχηματίζεται ἀπὸ ὀρισμένον ποσὸν κυνοουρενίνης, ἥτοι ὅταν καθώρισαν τὴν ποσοτικὴν σχέσιν ἡ ὁποία ὑπάρχει μεταξὺ τῆς ν+ καὶ τῆς cn+ οὐσίας ἀφ' ἑνὸς καὶ τοῦ βαθμοῦ χρώσεως ἀφ' ἑτέρου.

Ἡ εἰσαγωγή εἰς τὸ σῶμα τῶν προνυμφῶν ὀρισμένου ποσοῦ κυνοουρενίνης ἐπιτυγχάνεται εὐκολώτατα ὡς ἑξῆς: Παρασκευάζομεν διάλυμα ἀγάρ, προσθέτομεν ὀρισμένον ποσὸν θεικῆς κυνοουρενίνης καὶ ἀφίνομεν τοῦτο νὰ ξηρανθῇ καὶ ν' ἀποτελέσῃ ἕνα ἰσόπαχον φύλλον.

Κόπτομεν κατόπιν τοῦτο εἰς μικρὰ τεμάχια, τὰ ὁποῖα εἰσαγόμεν εἰς τὸ σῶμα τῶν προνυμφῶν. Τὸ ἀγάρ διογκοῦται τότε, ἡ θεικὴ κυνοουρενίνη διαλύεται εἰς τὴν αἰμολῆμφον καὶ ἐλευθεροῦται ἡ κυνοουρενίνη, τὸ ποσὸν τῆς ὁποίας εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ εἰσαχθέντος τεμαχιδίου.

Ἐάν ἡ κυνοουρενίνη δρᾷ ὡς καταλύτης, τότε πρέπει νὰ σχηματίζεται τόσοον περισσότερα χρωστικὴ,

ὅσον περισσότερον χρόνον ἐπιδρᾷ ὀρισμένον ποσὸν ἐκ ταύτης. Εὐρέθη ὁμως ὅτι ὁ βαθμὸς χρώσεως δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν διάρκειαν τῆς ἐπιδράσεως ἀλλὰ μόνον ἀπὸ τὸ ποσὸν τῆς εἰσαγομένης κυνοουρενίνης. Δὲν δύναται λοιπὸν νὰ ὑπάρξη ἀμφιβολία ὅτι διὰ τὸν σχηματισμὸν τῆς χρωστικῆς ἡ κυνοουρενίνη δὲν δρᾷ ὡς καταλύτης ἀλλ' ἀποτελεῖ συστατικὸν τοῦ μορίου τῆς.

Διὰ τὴν ἔρευναν τῆς σχέσεως ἡ ὁποία ὑπάρχει μεταξὺ τῶν ν+ καὶ cn+ οὐσιῶν καὶ τῆς χρωστικῆς ἡ ὁποία ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν παρουσίαν των, εἶναι ἀπαραίτητον νὰ γνωρίζωμεν τὴν χημικὴν σύστασιν τῆς τελευταίας.

Ὁ Becker (1941) ἀπέδειξεν ὅτι αἱ χρωστικαὶ τῶν ὀφθαλμῶν εἰς τὰ ἑντόμα δὲν ἀνήκουν εἰς τὰς μελανίνας, δὲν εἶναι δηλ. παράγωγα τῆς δι—οξυ—φαινυλ—αλανίνης, ὅπως ἐπίστευον ἕως τότε, ἀλλὰ εἰς μίαν ἄγνωστον ἀκόμη ὁμάδα φυσικῶν χρωστικῶν, τὰς ὁποίας ἀπεκάλεσεν ὁμοχρώματα.

Τὰ ὁμοχρώματα διαιροῦνται εἰς δύο μικροτέρας ὁμάδας, τὰς ὁματινὰς καὶ τὰς ὁμινὰς.

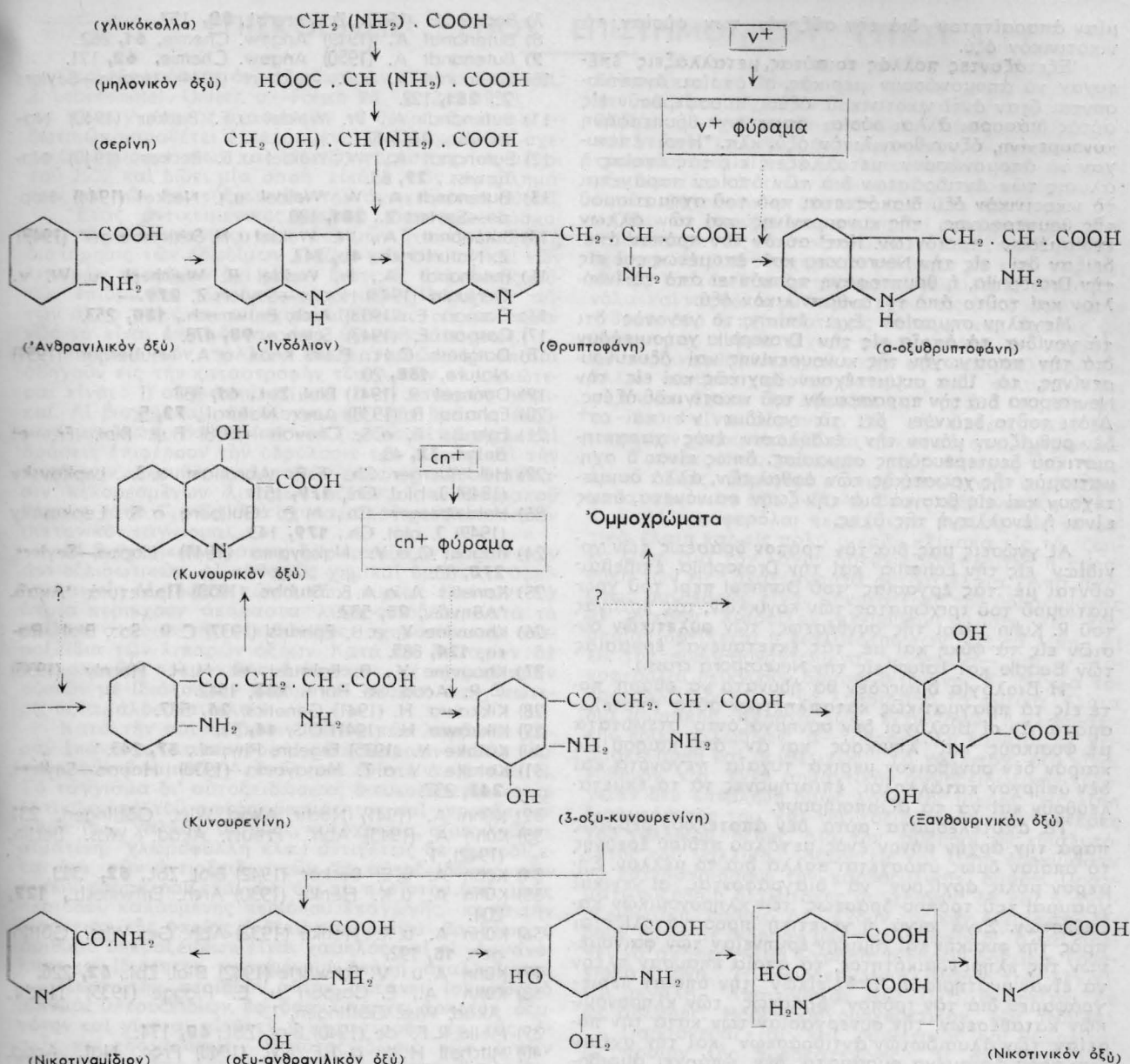
Ὁματινὰ καὶ ὁμινὰ δὲν εἶναι ὁμως τὰ μόνα χρώματα τῶν ὀφθαλμῶν τῆς *Drosophila*. Εἰς τὰ κύτταρα τούτων, ἐκτὸς τῆς καστανῆς φαιοματινῆς, ὑπάρχει καὶ μία ἐρυθρὰ χρωστικὴ, εἰς τὴν ὁποίαν ὀφείλεται τὸ κιννάβαρι ἐρυθρὸν χρῶμα τῶν ν—καὶ cn—μεταλλάξεων αἱ ὁποῖαι ἔχουν χάσει τὴν φαιοματινὴν των. Τὸ ἐρυθρὸν τοῦτο στοιχεῖον ἐξαφανίζεται εἰς τὴν μετάλλαξιν bw (brown). Συνεπῶς ν bw καὶ cn bw ὀφθαλμοὶ εἶναι τελειῶς ἄχροοι. Ἐπειδὴ δὲ εἰς τοὺς ἀχρούς τούτους ὀφθαλμούς ἡ ἐμφάνισις τῆς χρωστικῆς ἀναγνωρίζεται πολὺ εὐκόλως, διὰ τοῦτο διὰ νὰ ἐλέγξωμεν ἂν μία οὐσία δρᾷ ὅπως ἡ ν+ ἢ ἡ cn+ οὐσία, δὲν χρησιμοποιοῦμεν τὰς ἀπλὰς μεταλλάξεις ν καὶ cn ἀλλὰ τὰς συνθέτους ν bw καὶ cn bw.

Τὴν ἄλυσιν λοιπὸν τῶν ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν τῆς χρωστικῆς τῶν ὀφθαλμῶν, δύναμεθα νὰ παραστήσωμεν μὲ τὸ ἑξῆς σχῆμα: Ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ κανονικοῦ γονιδίου (α+), τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται εἰς τὴν *Ephestia*, ἢ τοῦ ὁμολόγου πρὸς τοῦτο ν+, τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται εἰς τὴν *Drosophila*, παράγεται εἰς τὸ σῶμα τῶν ζώων τούτων ἕνα φύραμα, μία θρυπτοφάνη—πυρρολάση, τὸ ὁποῖον ἀποικοδομεῖ τὸ συστατικὸν τοῦ λευκώματος θρυπτοφάνη πρὸς α—οξυ—θρυπτοφάνην ἢ κατὰ Κνοκ πρὸς φορμυλο—κυνοουρενίνη καὶ περαιτέρω πρὸς κυνοουρενίνη (ν+ οὐσίαν).

Ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ κανονικοῦ γονιδίου (cn+) παράγεται εἰς τὸν ἴδιον ὁργανισμὸν ἕνα ἄλλο φύραμα, μία κυνοουρενίνη—δξειδάση, τὸ ὁποῖον μετατρέπει τὴν κυνοουρενίνη πρὸς οξυ—κυνοουρενίνη (cn+ οὐσίαν). Κυνοουρενίνη καὶ οξυ—κυνοουρενίνη χρησιμεύουν τελικῶς ὡς συστατικὰ ὀρισμένων χρωστικῶν (ὁματινῶν καὶ ὁμινῶν).

Ὅταν μεταλλάξουν τὰ γονίδια ταῦτα (πρὸς ν καὶ cn), τότε ἐλλείπουν τὰ ἀντίστοιχα φυράματα μὲ τὰ ὁποῖα γίνεται ἡ ἀποικοδόμησις τῆς θρυπτοφάνης. Ἐπομένως ἐλλείπουν καὶ τὰ συστατικὰ ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα εἶναι ἀπαραίτητα διὰ τὸν σχηματισμὸν τῆς χρωστικῆς, ἡ ὁποία ὡς ἐκ τούτου δὲν δύναται νὰ σχηματισθῇ.

Ἡ χρωστικὴ ὁμως δὲν σχηματίζεται ἀπ' εὐθείας ἐκ τῆς οξυ—κυνοουρενίνης, ἀλλὰ διὰ σειρᾶς ἀντιδράσεων αἱ ὁποῖαι ἐξαρτῶνται ἀπὸ ἄλλα γονίδια, εἰς τὴν *Drosophila* λ.χ. ἀπὸ τὴν ἀλληλόμορφον σειρὰν white. Διὰ τῶν γονιδίων τούτων τὸ χρῶμα τῶν ὀφθαλμῶν δύναται νὰ ἐξασθενήσῃ τόσοον πολὺ, ὥστε ἀπὸ καστανέρυθρον νὰ γίνῃ λευκόν, χωρὶς ὁμως νὰ διαταραχθῇ καὶ ἡ παραγωγή τῶν ν+ καὶ cn+ οὐσιῶν. Ἐπομένως εἰς τὰς μεταλλάξεις αὐτὰς ἡ ἄλυσις τῶν ἀντιδράσεων διακόπτεται πρὸ τοῦ διχασμοῦ εἰς ὁματινὴν καὶ ὁμινὴν καὶ ἡ μετατροπὴ τῆς cn+ οὐσίας πρὸς χρωστικὴν εἶναι ἀδύνατος.



Ἡ ἀνάλυσις τῆς συνθετικῆς ἀλύσεως τῆς χρωστικῆς τῶν ὀφθαλμῶν ἐπετεύχθη μόνον διότι τὰ γονίδια τὰ ὁποῖα ἐλέγχουν τὰς διαφόρους θέσεις τῆς μετηλλάχθησαν καὶ ὡς ἐκ τούτου διεκόπη εἰς τὰς θέσεις ταύτας, χωρὶς ἐν τούτοις τὸ ἀρχικόν καὶ τελικόν τμήμα τῆς νὰ χάσουν τὴν ἰκανότητα τῆς λειτουργίας.

Εἰς τὴν μετάλλαξιν *cn* π.χ. τὸ ἀρχικόν τμήμα τῆς ἀλύσεως ἐξακολουθεῖ νὰ παράγῃ κυνουρενίνη, ἡ ὁποία ἐπειδὴ δὲν δύναται νὰ μετασχηματισθῇ πρὸς οξυ-κυνουρενίνη ἀναγκάζεται νὰ συσσωρευθῇ. Ἦτοι ἡ διακοπὴ τῆς ἀλύσεως εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα νὰ παρουσιάζεται ἡ κυνουρενίνη ὡς τὸ τελικόν προϊόν, ἐνῶ κανονικῶς δὲν ἀποτελεῖ παρά ἐνδιάμεσον μόνον. Τὸ τελικόν τμήμα τῆς ἀλύσεως παύει νὰ λειτουργῇ, ἀλλὰ ἐὰν ἐφοδιασθῇ μὲ δξυκυνουρενίνη, ἡ ὁποία ὅμως δὲν παράγεται πλέον, δύναται νὰ ἐπαναλάβῃ τὴν λειτουργίαν του καὶ νὰ τὴν μετάρρῃ εἰς τὸ κανονικόν τελικόν προϊόν, τὴν χρωστικὴν τῶν ὀφθαλμῶν.

Ἐὰν λοιπὸν δὲν ὑπῆρχον αἱ μεταλλάξεις *v* καὶ *cn* εἰς τὴν *Drosophila*, ὅχι μόνον δὲν θὰ ἀνεκαλύπτετο ποτὲ ἡ ἄλυσις τῆς χρωστικῆς τῶν ὀφθαλμῶν ἀλλ' οὔτε θὰ ὑποπτευόμεθα τὴν παρουσίαν τῆς.

Δυστυχῶς εἰς τὴν *Drosophila* δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἀνακαλυφθοῦν καὶ ἄλλα μέλη τῆς ἀλύσεως, διότι δὲν εἶναι γνωστὰ ἄλλαι μεταλλάξεις αἱ ὁποῖαι νὰ ἐπιδροῦν ἐπ' αὐτῆς.

Ἀλλὰ διὰ μίαν ἀκόμη φοράν ἐβοήθησεν ἡ τύχη. Ἡ ἄλυσις τῶν ἀντιδράσεων ἡ ὁποία εἰς τὰ *Enzoma* ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν τῆς χρωστικῆς τῶν ὀφθαλμῶν καὶ ἐκείνη διὰ τῆς ὁποίας εἰς τὴν *Neurospora* σχηματίζεται τὸ νικοτινικόν δξύ, εἶναι ὁμοίαι ἀπὸ τὴν θρυπτοφάνην ἕως τὴν οξυ-κυνουρενίνη.

Εἰς τὴν *Neurospora*, ἕναν Ἀσκομύκητα, εἶναι δυνατόν μὲ τὴν βοήθειαν τοῦ ὑπεριώδους φωτός ἢ τῶν ἀκτίνων *X* νὰ προκαλέσωμεν σχετικῶς πολὺ εὐκόλως μεταλλάξεις. Μεταξὺ τούτων παρετηρήθησαν πολλαὶ αἱ ὁποῖαι δὲν ἔχουν τὴν ἰκανότητα νὰ συνθέτουν

μίαν απαραίτητον διά την αύξησίν των ούσιαν, τὸ νικοτινικόν δξύ.

Ἐξετάζοντες πολλές τοιαύτας, μεταλλάξεις ἐπέ-
τυχαν νὰ ἀπομονώσουν μερικές, αἱ ὁποῖαι ἀναπτύσ-
σονται ὅταν ἀντὶ νικοτινικοῦ δξέος προσφερθοῦν εἰς
αὐτάς διάφοροι ἄλλαι οὐσίαι ὅπως λ.χ. θρυπτοφάνη
κυνουρενίνη, δξυανθρανιλικόν δξύ, κλπ. Ἦτοι ἐπέτυ-
χαν νὰ ἀπομονώσουν μεταλλάξεις εἰς τὰς ὁποίας ἡ
ἄλυσις τῶν ἀντιδράσεων διὰ τῶν ὁποίων παράγεται
τὸ νικοτινικόν δξύ διακόπτεται πρὸ τοῦ σχηματισμοῦ
τῆς θρυπτοφάνης, τῆς κυνουρενίνης καὶ τῶν ἄλλων
ἐνδιαμέσων προϊόντων. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἀπέ-
δειξαν ὅτι εἰς τὴν *Neurospora* καὶ ἐπομένως καὶ εἰς
τὴν *Drosophila*, ἡ θρυπτοφάνη προκύπτει ἀπὸ τὸ ἰνδό-
λιον καὶ τοῦτο ἀπὸ τὸ ἀνθρανιλικόν δξύ.

Μεγάλην σημασίαν ἔχει ἐπίσης τὸ γεγονός ὅτι
τὰ γονίδια τὰ ὁποῖα εἰς τὴν *Drosophila* χρησιμεύουν
διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς κυνουρενίνης καὶ δξυκynu-
ρενίνης, τὰ ἴδια συμμετέχουν ἀρχικῶς καὶ εἰς τὴν
Neurospora διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ νικοτινικοῦ δξέος.
Διότι τοῦτο δεικνύει ὅτι τὰ γονίδια v^+ καὶ cn^+
δὲν ρυθμίζουν μόνον τὴν ἐκδήλωσιν ἐνὸς χαρακτη-
ριστικοῦ δευτερευούσης σημασίας, ὅπως εἶναι ὁ σχη-
ματισμὸς τῆς χρωστικῆς τῶν ὀφθαλμῶν, ἀλλὰ συμμε-
τέχουν καὶ εἰς βασικά διὰ τὴν ζωὴν φαινόμενα, ὅπως
εἶναι ἡ ἐναλλαγὴ τῆς ὕλης.

Αἱ γνώσεις μας διὰ τὸν τρόπον δράσεως τῶν γο-
νιδίων εἰς τὴν *Ephesia* καὶ τὴν *Drosophila*, ἐπιβεβαι-
οῦνται μὲ τὰς ἐργασίας τοῦ Danneel περὶ τοῦ χρω-
ματισμοῦ τοῦ τριχώματος τῶν κονίκλων, τὰς ἐρεῦνας
τοῦ R. Kuhn περὶ τῆς συνθέσεως τῶν φυλετικῶν οὐ-
σιῶν εἰς τὰ Φύκη καὶ μὲ τὰς ἐκτεταμένους ἐργασίας
τῶν Beadle καὶ Tatum εἰς τὴν *Neurospora crassa*.

Ἡ Βιολογία ὅμως δὲν θὰ ἠδύνατο νὰ φθάσῃ πο-
τὲ εἰς τὰ πραγματικῶς καταπληκτικὰ αὐτὰ ἀποτελέ-
σματα, ἂν οἱ Βιολόγοι δὲν συνηγάζοντο στενῶτα
μὲ Φυσικοὺς καὶ Χημικοὺς καὶ ἂν ἀπὸ καιροῦ εἰς
καιρὸν δὲν συνέβαινον μερικά τυχαῖα γεγονότα καὶ
δὲν ὑπῆρχον κατάλληλοι ἐπιστήμονες νὰ τὰ ἐκμετα-
λευθοῦν καὶ νὰ τὰ ἀξιοποιήσουν.

Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ δὲν ἀποτελοῦν βεβαίως
παρὰ τὴν ἀρχὴν μόνον ἐνὸς μεγάλου πεδίου ἐρεῦνης
τὸ ὁποῖον ὅμως ὑπόσχεται πολλὰ διὰ τὸ μέλλον. Σή-
μερον μὲν ἀρχίζουν νὰ διαγράφονται αἱ γενικαὶ
γραμμαὶ τοῦ τρόπου δράσεως τῶν κληρονομικῶν κα-
ταθέσεων. Σιγὰ σιγὰ ἡ γενετικὴ προσανατολίζεται
πρὸς τὴν φυσικὴν καὶ χημικὴν ἐρμηνείαν τῶν φαινομέ-
νων τῆς κληρονομικότητος, τὰ ὁποῖα ἔπαυσαν πλέον
νὰ εἶναι μυστηριώδη. Ἡ δὲ εἰκὼν τὴν ὁποίαν περιε-
γράψαμεν διὰ τὸν τρόπον δράσεως τῶν κληρονομι-
κῶν καταθέσεων, τὴν συνεργασίαν των κατὰ τὴν πο-
ρείαν τῶν ἀλυσίδων ἀντιδράσεων καὶ τὴν σχέσιν
των πρὸς ὠρισμένα φυράματα, δὲν ὑπάρχει ἀμφιβο-
λία ὅτι δύναται νὰ γενικευθῇ. Καὶ εἰς τοῦτο ἀκριβῶς
ἔγκειται ἡ μεγάλη σημασία της.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Beadle G. W. (1937) Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **23**, 146.
- 2) Beadle G. W. (1937) Genetics, **22**, 587.
- 3) Beadle G. W., H. K. Mitchell a. J. F. Nyc (1947) Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **33**, 155.
- 4) Beadle G. W., R. L. Anderson a. I. Maxwell (1938) Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **24**, 80.
- 5) Becker E. (1939) Biol. Zbl., **59**, 597.
- 6) Becker E. (1941) Naturwiss., **29**, 237.
- 7) Becker E. (1942) Z. Vererb., **80**, 157.
- 8) Butenandt A. (1949) Angew. Chemie, **61**, 262.
- 9) Butenandt A. (1950) Angew. Chemie, **62**, 171.
- 10) Butenandt A. u. R. Weichert (1944) Hoppe—Seylers Z., **281**, 122.
- 11) Butenandt A., W. Weidel u. E. Becker (1940) Na-
turwiss., **28**, 447.
- 12) Butenandt A., W. Weidel u. E. Becker (1940) Na-
turwiss., **29**, 63.
- 13) Butenandt A., W. Weidel u. I. Neckel (1944) Hop-
pe—Seylers Z., **281**, 120.
- 14) Butenandt A., W. Weidel u. H. Schlossberger (1949)
Z. Naturforsch., **4b**, 242.
- 15) Butenandt A., W. Weidel R. Weichert u. W. v.
Derjugin (1943) Hoppe—Seylers Z. **279**.
- 16) Caspari E. (1933) Arch. Entwmech., **130**, 253.
- 17) Caspari E. (1943) Science, **98**, 478.
- 18) Dalglish C. H., E. W. Knox a. A. Neuberger (1951)
Nature, **168**, 20.
- 19) Danneel R. (1941) Biol. Zbl., **61**, 388.
- 20) Ephrussi B. (1938) Amer. Natural., **72**, 5.
- 21) Ephrussi B. e. S. Chevais (1938) Bull. Biol. Fr. et
Belge, **72**, 48.
- 22) Heidelberger Ch., E. P. Abraham a. S. Lepkovsky
(1949) J. biol. Ch., **179**, 151.
- 23) Heidelberger Ch., M. E. Gullberg a. S. Lepkovsky
(1949) J. biol. Ch., **179**, 143.
- 24) Itagaki C. a. Y. Nakayama (1941) Hoppe—Seylers,
270, 83.
- 25) Kanellis A. a. A. E. Stubbe (1950) Πρακτικά Ἀκαδ.
Ἀθηνῶν, **25**, 532.
- 26) Khouvine Y. e. B. Ephrussi (1937) C. R. Soc. Biol. Pa-
ris, **124**, 885.
- 27) Khouvine Y., B. Ephrussi et M. H. Harnly (1938)
C. R. Acad. Sci. Paris, **203**, 1542.
- 28) Kikkawa H. (1941) Genetics, **26**, 587.
- 29) Kikkawa H. (1941) DIS, **14**, 51.
- 30) Kotake Y. (1935) Ergebn. Physiol., **37**, 245.
- 31) Kotake Y. a. T. Masayama (1938) Hoppe—Seylers,
243, 237.
- 32) Kühn A. (1941) Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, **231**
- 33) Kühn A. (1943) Abh. Preuss. Akad. Wiss. Berlin.
(1942), **1**.
- 34) Kühn A. u. E. Becker (1942) Biol. Zbl., **62**, 303.
- 35) Kühn A. u. K. Henke (1930) Arch. Entwmech., **122**,
204.
- 36) Kühn A. u. K. Henke (1932) Abh. Ges. Wiss. Göttingen,
15, 192.
- 37) Kühn A. u. V. Schwartz (1942) Biol. Zbl., **62**, 226.
- 38) Kühn A., E. Caspari u. E. Plagge (1935) Nachr.
Akad. Wiss. Göttingen, **1**.
- 39) Mello R. F. de (1940) Biol. Zbl., **60**, 174.
- 40) Mitchell H. K. a. J. F. Nyc (1948) Proc. Nat. Acad.
U.S.A., **34**, 1.
- 41) Plagge E. (1935) Arch. Entwmech., **132**, 648.
- 42) Plagge E. (1939) Ergebn. Biol., **17**, 105.
- 43) Plagge E. (1946) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, **2**, 251.
- 44) Tatum E. L. (1939) Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **25**
486.
- 45) Tatum E. L. a. G. W. Beadle (1938) J. gen. Physiol.,
22, 239.
- 46) Tatum E. L. a. G. W. Beadle (1940) Science, **91**, 458.
- 47) Tatum E. L. a. A. I. Haagen—Smitt (1941) J. biol.
Chem., **140**, 575.
- 48) Wiss O. (1949) Helv., **32**, 1694.
- 49) Wiss O. u. F. Hatz (1949) Helv., **32**, 532.
- 50) Wieland H. u. B. Witkop (1940) Ann. Chem., **543**, 171.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Περὶ τῆς χρήσεως ἀντιοξειδωτικῶν. Ὑπὸ Η. RAEITHEL. Z. Lebensmittel—Unters. u.—Forsch 95, σ. 246 (1952).

Ὁ συγγραφεὺς ἀνασκοπῶν τὸ θέμα τῶν ἀντιοξειδωτικῶν παραθέτει ἐκτεταμένην βιβλιογραφίαν σχετικῶν δημοσιεύσεων καὶ ἀδειῶν εὐρεσιτεχνίας μέχρι τοῦ 1952 καὶ δίδει μία σαφὴ εἰκόνα τῶν προβλημάτων καὶ τῶν ἐπιτεύξεων ἐπὶ τοῦ ἀντικειμένου αὐτοῦ.

Ἐνας ἀντικειμενικὸς σκοπὸς, ἰδιαίτερος δύσκολος, τῆς βιομηχανίας τῶν τροφίμων ἦτο ἀνέκαθεν ἡ διατήρησις τῶν ἐδωδίων λιπῶν καὶ ἐλαίων καὶ τῶν λιπαρῶν τροφίμων ὄχι μόνον διότι ἡ ἀλλοίωσις αὐτῶν ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῶν ὀργανοληπτικῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν ἀλλὰ καὶ διότι αἱ σχηματιζόμεναι οὐσίαι πιθανῶς νὰ εἶναι ἐπικίνδυναι ἀπὸ ὑγιεινῆς ἀπόψεως.

Μεταξὺ τῶν πολλῶν ἐπεξεργασιῶν αἱ ὁποῖαι ὀδηγοῦν εἰς τὴν καταστροφὴν τῶν λιπῶν αἱ κυριώτεραι εἶναι: 1) αἱ βιοχημικαὶ καὶ 2) αἱ καθαρῶς χημικαί. Αἱ βιοχημικαὶ ὀφείλονται εἰς τὴν δράσιν ἐνζύμων, μικτῶν, βακτηρίων καὶ ζυμῶν. Αἱ βιοχημικαὶ δράσεις ἐπιφέρουν τὴν ὑδρόλυσιν τῶν λιπῶν καὶ τὴν ἐμφάνισιν ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων ἢ τὴν διάσπασιν κεκορεσμένων λιπαρῶν ὀξέων μέσου μοριακοῦ βάρους (ἀπὸ C_4-C_{12}) διὰ σχηματισμοῦ μεθυλοκετονῶν (Κετονικὸν τάγγισμα).

Αἱ βιοχημικαὶ δράσεις δὲν ἐμποδίζονται διὰ τῶν ἀντιοξειδωτικῶν. Αἱ καθαρῶς χημικαὶ δράσεις, ὀφείλονται εἰς ὀξειδῶσιν τῶν λιπῶν, κυρίως ἐκείνων τὰ ὁποῖα περιέχουν ἀκόρεστα λιπαρά ὀξέα. Κατὰ τὸ πρῶτον στάδιον τῆς ὀξειδῶσεως σχηματίζονται ὑπεροξειδία τῶν λιπαρῶν ὀξέων. Κατὰ τὸ δεύτερον δὲ ἐπακολουθεῖ πολυσχιδὴς διάσπασις, μέ σχηματισμὸν οὐσιῶν με ἰδιόζουσαν ὁσμὴν καὶ γεῦσιν, ὡς κατώτερα ὀξέα, ἀλδεῦδα κλπ.

Κατὰ τὴν αὐτοξειδῶσιν τῶν λιπῶν λαμβάνει χώραν πάντοτε καταστροφὴ τῶν καροτινοειδῶν οὐσιῶν, τῶν βιταμινῶν Α, Ε, C καὶ ἐνίοτε Δ, Κ καὶ Η. Τὸ τάγγισμα δι' αὐτοξειδῶσεως διευκολύνεται καταλυτικῶς ὑπὸ τοῦ φωτός, θερμότητος καὶ προσξειδωτικῶν (π.χ. χαλκός, σίδηρος, κυτόχρωμα, αἰμογλοβίνη, αἱματίνη, χλωροφύλλη κλπ.) ἀντιθέτως δὲ ἐμποδίζεται διὰ τῶν ἀντιοξειδωτικῶν. Ἡ αὐτοξειδῶσις τῶν λιπῶν χαρακτηρίζεται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὑπὸ μιᾶς περιόδου καλουμένης περιόδου ἐπαγωγῆς, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὁποίας ἡ ὀξειδῶσις βαίνει βραδέως, ὁ ἀριθμὸς ὑπεροξειδίων εἶναι χαμηλὸς καὶ αἱ ὀργανοληπτικαὶ ἰδιότητες παραμένουν ἀκόμη ἀναλλοίωτοι.

Μετὰ τὴν περίοδον αὐτὴν αὐξάνει ἰσχυρῶς ὁ ἀριθμὸς ὑπεροξειδίων, ἐφ' ὅσον ὑπάρχει ἀρκετὸν ὀξυγόνον καὶ γίνεται αἰσθητὴ ἡ καταστροφὴ ἐκ τῆς ὁσμῆς καὶ τῆς γεύσεως. Ἡ αὐτοξειδῶσις τῶν λιπῶν ἐξαρτᾶται 1) ἀπὸ τὴν σύνθεσιν τοῦ λίπους, 2) τὴν φυσικὴν του κατάστασιν, 3) ἀπὸ τὴν παρουσίαν ὀρισμένων συστατικῶν, ὡς φωσφατιδίων, πρωτεϊνῶν, προσξειδωτικῶν καὶ τῶν ἀνασταλκτικῶν οὐσιῶν καὶ 4) ἀπὸ τὰς συνθήκας ἀποθηκεύσεως. Ὁ χημισμὸς τῆς δράσεως τῶν ἀντιοξειδωτικῶν δὲν ἐξηκριβώθη: Ἀκριβῶς διὰ τοῦτο ἡ εὕρεσις τῶν καταλλήλων ἀντιοξειδωτικῶν ἐπιτυγχάνεται δι' ἐμπειρικῶν καὶ στατιστικῶν δοκιμῶν. Ἐκτὸς ὅμως τῶν ἀντιοξειδωτικῶν καὶ φυσικὰ ἐμπόδια δύνανται νὰ ἐπιβραδύνουν τὴν καταστροφὴν τοῦ λίπους. Μεταξὺ αὐτῶν εἶναι: ὁ ἀποκλεισμός τῶν λιπῶν ἀπὸ τὸ ὀξυγόνον καὶ τὸ φῶς, ἡ παρεμπόδισις ἰδίως τῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων καὶ ἀκτίνων μέχρι 5000 Å, ἡ ἀποθήκευσις ὑπὸ χαμηλὴν θερμοκρασίαν κλ. Τὰ μέσα αὐτὰ ἔχουν καλὰ ἀποτελέσματα δὲν εἶναι ὅμως εὐχρηστα, ἀφ' ἐνὸς λόγῳ ἐπιβαρύνσεως τοῦ κόστους καὶ ἀφ' ἑτέρου διότι δὲν δύνανται νὰ διατηρηθῶσι μέχρι τοῦ καταναλωτοῦ. Ὁ χημικὸς ὅμως τρόπος διὰ τῶν ἀντιοξειδωτικῶν εἶναι λίαν εὐχρηστος καὶ ὠδήγησεν εἰς εὐρεῖαν χρῆσιν αὐτῶν κατὰ τὴν τελευταίαν 30ετίαν, ἰδίως εἰς Η.Π.Α.

Διὰ νὰ ἐκπληροῦν ὅμως τὸν προορισμὸν τῶν 1)

δὲν πρέπει ἐπ' οὐδενὶ λόγῳ νὰ εἶναι τοξικά, 2) πρέπει νὰ εἶναι δραστικά εἰς ἐλάχιστα ποσὰ (0,01—0,05%) 3) πρέπει νὰ μὴν ἔχουν ἰδιόζουσαν ὁσμὴν καὶ γεῦσιν καὶ νὰ μὴν ἐπηρεάζουν τὸ χρῶμα τῶν τροφίμων καὶ 4) νὰ εἶναι λιποδιαλυτά. Ἐκ τῶν ἀντιοξειδωτικῶν τὰ πλέον ἐνδιαφέροντα εἶναι ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα συνοδεύουν φυσικῶς τὰ λίπη καὶ ἔλαια. Ἐκ τούτων τὰ σπουδαιότερα εἶναι αἱ τοκοφερόλαι. Ἐδοκιμάσθησαν ὡς ἀντιοξειδωτικά περαιτέρω οὐσίαι ἔχουσαι ἀνάλογον χημικὴν σύνθεσιν μετὰ τὰς τοκοφερόλας. Ἐκ τῶν οὐσιῶν τούτων αἱ καλλίτεραι εἶναι φαίνολαι καὶ ναφθολαι αἱ ὁποῖαι ἔχουν εἰς τὴν ὁρθὴ ἢ παρα—θέσιν δύο ἢ περισσοτέρας ὑδροξυλικὰς ὁμάδας ὡς ὑδροκινόνη, πυροκατεχίνη, πυρογαλλόλη, α—ναφθόλη 1,5 διοξινάφθαλίνη, γαλλικὸν ὀξύ καὶ πολυάριθμοι ἄλλαι σύνθετοι οὐσίαι. Φαίνολαι καὶ πολυφαίνολαι αἱ ὁποῖαι ἔχουν τὴν ὑδροξυλικὴν ὁμάδα εἰς τὴν μέτα—θέσιν εἶναι ἀδρανεῖς. Εἰς τὴν ἀμερικανικὴν βιομηχανίαν χρησιμοποιοῦνται τὰ κατωτέρω ἀντιοξειδωτικά:

Τοκοφερόλαι, γαλλικὸν ὀξύ, ἐστέρες τοῦ γαλλικοῦ ὀξέος, γουαϊκὴ ρητίνη, βανιλίνη, νορδιϋδρογουαγαρετικὸν ὀξύ (NDQA), βουτυλοξουανισόλη (BHA) κ. α. Αἱ τοκοφερόλαι περιέχονται κυρίως εἰς τὰ φυτικά ἔλαια καὶ εἰς πολὺ μικρὰ κλίμακα εἰς τὰ ζωϊκά λίπη. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν εἶναι περιττὴ ἡ προσθήκη των εἰς ἀκατέργαστα φυτικά ἔλαια. Ἀπὸ ἀπόψεως συνθέσεως εἶναι μονοεστέρες τῆς ὑδροκινόνης μετὰ μακρὰν λιπόφιλον πλευρκίην ἄλυσιν, εἰς τὴν ὁποίαν ὀφείλεται ἡ διαλυτότης των εἰς τὰ λίπη. Αἱ εἰς τὴν φύσιν συναντώμεναι μορφαὶ α—, καὶ γ—τοκοφερόλαι δεικνύουν δράσιν βιταμίνης Ε. Μίγμα τοκοφερόλων δύνανται νὰ ληφθῇ ἀπὸ τὰ φυτικά ἔλαια διὰ μοριακῆς ἀποστάξεως, ἐκχυλλίσεως ἢ κλασματοκῆς κρυσταλλώσεως. α—τοκοφερόλη δύνανται νὰ παρασκευασθῇ καὶ συνθετικῶς. Τὸ γαλλικὸν ὀξύ εἶναι εὐθηνὸν καὶ ἔχει σημαντικὴν ἀντιοξειδωτικὴν ἐνέργειαν δὲν ἐπεβλήθη ὅμως λόγῳ τῆς μικρᾶς εἰς λίπη διαλυτότητός του καὶ τῆς τοξικότητός του. Ἐστέρες τοῦ γαλλικοῦ ὀξέος. Διὰ τὴν αὐξήσιν τῆς διαλυτότητος τοῦ γαλλικοῦ ὀξέος εἰς τὰ λίπη ἐδοκίμασαν νὰ ἐστεροποιήσουν τὴν καρβοξυλικὴν ὁμάδα. Πράγματι ἠδξήθη ἡ διαλυτότης συγχρόνως δὲ καὶ ἡ ἀντιοξειδωτικὴ δράσις. Δὲν ἔχουν τοξικὴν ἐνέργειαν δίδουν ὅμως μετὰ σίδηρον μελανὴν χρώσιν δι' ὃ καὶ πρέπει νὰ ἀποφεύγεται ἡ χρῆσις σιδηρῶν δοχείων. Γουαϊκὴ ρητίνη. Ἡ ἀντιοξειδωτικὴ δράσις τῆς δὲν εἶναι μεγάλη. Ἀπαιτοῦνται 0,02—0,1% θεωρεῖται δὲ ὡς ἀβλαβὴς. Νορδιϋδρογουαγαρετικὸν ὀξύ (NDQA).

Παρασκευάζεται καὶ συνθετικῶς καὶ θεωρεῖται ὡς προϊόν τῆς πυροκατεχίνης. Ἡ ἀντιοξειδωτικὴ δράσις του ἐκδηλοῦται καὶ εἰς πυκνότητα 0,005—0,01%. Εἶναι εὐαίσθητος εἰς ἀλκάλεια, δὲν ἀποδίδει ὁσμὴν γεῦσιν ἢ χρῶμα εἰς τὰ λίπη καὶ θεωρεῖται ἀβλαβές.

Βουτυλοξουανισόλη (BHA). Εἶναι συνθετικὸν προϊόν λιποδιαλυτόν, εὐαίσθητον εἰς τὰ ἀλκάλεια, δὲν ἀποδίδει εἰς τὰ λίπη ὁσμὴν, γεῦσιν ἢ χρῶμα καὶ θεωρεῖται ἀβλαβές καὶ δραστικὸν εἰς πυκνότητας 0,005—0,02%. Γιονόλη. Εἶναι κρυσταλλικὴ οὐσία προτιμωμένη εἰς τὰς Η.Π.Α. ἔναντι τῶν ἄλλων ἀντιοξειδωτικῶν. Εἶναι λίαν διαλυτὴ εἰς τὰ λίπη καὶ δραστικὴ εἰς ἐλάχιστα ποσά.

Ἐνισχυτικά. Παραλλήλως μετὰ τὴν χρῆσιν τῶν ἀντιοξειδωτικῶν γίνεται χρῆσις τῶν ἐνισχυτικῶν οὐσιῶν αἵτινες χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὰς ἐξῆς ἰδιότητας: Ἐνδυναμώνουν τὴν ἀντιοξειδωτικὴν δράσιν μιᾶς φαινολικῆς ἀντιοξειδωτικῆς οὐσίας. 2) ἀπομακρύνουν τὰ ἴχνη μεταλλικῶν οὐσιῶν, ὡς χαλκοῦ καὶ σιδήρου διὰ σχηματισμοῦ ἀνενεργῶν μεταλλικῶν ἐνώσεων 3) Καταναλλίσκουν ὀξυγόνον δε-

σμεύοντα αυτό ταχύτερον από τὰ λιπαρά ὁξέα. Κυριώτερα ἐνισχυτικά εἶναι: Κιτρικὸν ὁξύ, ἄσκορβινικὸν ὁξύ, φωσφορικὸν ὁξύ, πολυφωσφορικά ἄλατα, κεφαλίνη (ἀκατέργαστος λεκιθίνη), ἀμίναι ὠρισμένα ἀμινοξέα, κιτρακονικὸν ὁξύ κλ. Τὸ κιτρικὸν ὁξύ δὲν ἔχει αὐτὸ καθ' ἑαυτὸ ἀντιοξειδωτικὰς ἰδιότητας εἶναι ὅμως ἕνας καλὸς «μεταλλοσυλκτικής» ἰδιαιτέρως διὰ τὸν σίδηρον καὶ τὸ νικέλιον, ὀλιγότερον διὰ τὸν χαλκόν, καὶ γενικῶς ὑποβοηθεῖ τὴν δρᾶσιν τῶν φαινολικῶν ἀντιοξειδωτικῶν. Συνήθως εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀναφέρεται ὅτι τὸ κιτρικὸν ὁξύ εἶναι δραστικώτερον εἰς φυτικά λίπη παρὰ εἰς ζωικά. Τοῦτο ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι εἰς τὰ φυτικά λίπη περιέχονται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον φαινολικά ἀντιοξειδωτικά τῶν ὁποίων τὴν δρᾶσιν ἐνισχύει τὸ κιτρικὸν ὁξύ, ἐνῶ εἰς τὰ ζωικά λίπη περιέχονται μικρὰ μόνον ποσὰ τοκοφερολῶν, δι' ὅ καὶ ἡ προσθήκη μητρικοῦ ὁξέος ἐλαχίστην μόνον ἐνισχυτικὴν δρᾶσιν δύναται νὰ ἔχῃ. Τὸ ἄσκορβινικὸν ὁξύ εἶναι λίαν διαδεδομένον ἐν τῇ φύσει παρασκευάζεται δὲ καὶ συνθετικῶς. Ἄν καὶ εἶναι ἰσχυρὸν ἀναγωγικὸν μέσον δὲν δύναται ἐν τούτοις νὰ ἀποδώσῃ τὸν ὕδρογόνον του ἀπ' εὐθείας εἰς τὸ σχηματισθὲν ὑπεροξειδίου τοῦ λίπους, χωρὶς τὴν μεσολάβησιν ἐνὸς φαινολικοῦ ἀντιοξειδωτικοῦ. Ἄλλη ἰδιότης του εἶναι ὅτι δεσμεύει τὰ ἰχθὺν χαλκὸν εἰς τὸ λίπος, οὐχὶ ὅμως καὶ τοῦ σιδήρου. Τὸ φωσφορικὸν ὁξύ καὶ τὰ πολυφωσφορικά ἄλατα εἶναι ἐνισχυτικά τῶν φαινολικῶν ἀντιοξειδωτικῶν. Ἡ κεφαλίνη, ἥτις ἀποτελεῖ συστατικὸν τῆς ἀκατέργαστου λεκιθίνης ἔχει ἐνισχυτικὰς ἰδιότητας, ὀφειλομένας εἰς τὴν ἐλευθέραν ὕδροξυλικὴν ὁμάδα τοῦ φωσφορικοῦ ὁξέος. Καθαρὰ λεκιθίνη ἀντιθέτως, ἡ ὁποία ἔχει τὴν ὕδροξυλικὴν ὁμάδα δεσμευμένην ἐνδομοριακῶς ὡς βεταΐνην, εἶναι τελείως ἀδρανής.

Ἡ ἀκατέργαστος λεκιθίνη εἶναι σχετικῶς εὐθνή, ἔχει ὅμως τὴν δυσάρεστον ἰδιότητα νὰ καταστρέφεται κατὰ τὴν θέρμανσιν καὶ νὰ χρωματίζεται. Τὸ κιτρακονικὸν ὁξύ χρησιμοποιεῖται τελευταίως ὡς ἀντιοξειδωτικόν, ἔχει βακτηριοστατικὰς ἰδιότητας καὶ εἶναι ἀβλαβές. Συνιστᾶται ἡ χρῆσις του εἰς ποσὰ 30—45 mg κατὰ χιλιόγραμμον ἐλαίου.

Κατὰ τὴν χρῆσιν ἀντιοξειδωτικῶν δέον νὰ λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν τὸ γεγονὸς ὅτι διὰ κάθε εἶδος λίπους ὑπάρχει ἕνα μέγιστον τῆς προστιθεμένης ποσότητος ἀντιοξειδωτικοῦ ἢ ὑπέρβασις τοῦ ὁποίου οὐδεμίαν προκαλεῖ διέυρυνσιν τοῦ χρόνου ἐπαγωγῆς, ἀντιθέτως μάλιστα δύναται νὰ προκαλέσῃ ἀντίθετα ἀποτελέσματα. Αἱ τοκοφερόλαι εἶναι κατάλληλοι, ἰδιαιτέρως μὲ ἐνισχυτικά ὡς κιτρικὸν ὁξύ καὶ φωσφορικὸν δι' ἐσκληρυμένα λίπη, χοῖριον λίπος, γάλα εἰς κόνιν, ἰχθυέλαια καὶ αἰθέρια ἔλαια πορτοκαλίων καὶ εἰς ποσὰ φθάνοντα τὰ 0,03% τοῦ λίπους. Οἱ ἐστέρες τοῦ γαλλικοῦ ὁξέος χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰς Η.Π.Α. εἰς σημαντικὸν ἀριθμὸν λίπων καὶ τροφίμων περιεχόντων λίπος. Ὁ αἰθυλικὸς ἐσθὴρ χρησιμοποιεῖται εἰς μίγμα μετὰ—1,5—διοξυ—ναφθαλινίου καὶ γουαγιακῆς ρητίνης διὰ ξηρανθὲν κρέας χοίρου, περαιτέρω μετὰ ἄσκορβινικοῦ ὁξέος διὰ κόνιν γάλακτος διὰ ἐλευθέρα ὕδατος λίπη. Ὁ προπυλικὸς ἐσθὴρ μὲ ἐνισχυτικά τὸ κιτρικὸν ὁξύ, ἀμινοξέα κλ. χρησιμοποιεῖται δι' ἐδώδιμα λίπη κλ. Καὶ οἱ ἀνώτεροι ἐστέρες χρησιμοποιοῦνται ἀναλόγως. Ἡ γουαγιακὴ ρητίνη εὖρε περιωρισμένην μόνον χρῆσιν ἔχει ὅμως τὸ πλεονέκτημα ὅτι διατρεῖται ἀμετάβλητος καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν ἀρτοποιήσεως. Τὸ ΝΔQA εἶναι δυσκόλως διαλυτὸν εἰς τὰ λίπη, διαλυτὸν ὅμως εἰς ἀλκοολοῦχα καὶ ὁξεικὰ διαλύματα χρησιμοποιεῖται πάντοτε μὲ ἐνισχυτικά ὡς κιτρικὸν καὶ φωσφορικὸν ὁξύ (0,001—0,005%) καὶ λεκιθίνην ἢ ἀμινοξέα. Ἡ τιμὴ του εἶναι ὕψηλὴ ἐν συγκρίσει μὲ τὰ ἄλλα ἀντιοξειδωτικά. Ἡ βουτυλοξυανιζόλη χρησιμοποιεῖται εἰς αὐτοῦσις εἴτε ἐν συνδυασμῷ μὲ προπυλικὸν ἐστέρα τοῦ γαλλικοῦ ὁξέος ἢ τὸν ΝΔQA τῇ παρουσίᾳ ἐνισχυτικῶν ὡς φωσφορικοῦ ἢ κιτρικοῦ ὁξέος καὶ φέρεται εἰς τὰς Η.Π.Α. ὑπὸ τὰ ὀνόματα «Tenox BHA», «Sustane», «AMI—72», «AMIF—72».

Ἐν κατακλείδι πρέπει νὰ ἀναφερθῇ ὅτι ἰσχυρῶς προσβληθὲν λίπος δὲν δύναται νὰ συγκρατηθῇ οὔτε δι' ἀντιοξειδωτικῶν οὔτε διὰ διατηρήσεως του εἰς ἀτμόσφαιραν ἀζώτου. Πάντως λίπος παρουσιάζον διὰ πολὺ ὕψηλόν ἀριθμὸν ὑπεροξειδίων δύναται νὰ συγκρατηθῇ ἔταν ὁ ὁριθμὸς οὗτος εὐρίσκεται μετὰ 10—30, δι' ἐπεξεργασίας εἰς κενὸν εἰς ὕψηλὴν θερμοκρασίαν μὲ σύγχρονον προσθήκην καταλλήλου ἀντιοξειδωτικοῦ. Εἰς Η.Π.Α. ἐπετράπη ἡ χρῆσις τῶν τοκοφερολῶν (ἕως 0,03%) γουαγιακῆς ρητίνης (ἕως 0,1%) ΝΔQA, μετὰ 0,005% κιτρικοῦ ἢ φωσφορικοῦ ὁξέος, ἢ ἄνευ τούτου (ἕως 0,01%) λεκιθίνης, προπυλικοῦ ἐστέρος τοῦ γαλλικοῦ ὁξέος, μετὰ 0,005% κιτρικοῦ ἢ φωσφορικοῦ ὁξέος (ἕως 0,01%), βουτυλοξυανιζόλης, μετὰ ἢ ἄνευ προπυλικὸν ἐστέρος τοῦ γαλλικοῦ ὁξέος (0,01%) ἢ ΝΔQA (0,01%), κιτρικοῦ ὁξέος (0,005%), εἰς ποσὰ 0,02% κλ.

Ξ. ΜΠΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

Βαθυχρωμία διὰ τοῦ σχηματισμοῦ ἁλτος.—Bathochromie durch Salzbiidung. Διάλεξις ἐν τῇ Münchener Chemische gesellschaft, τῆς 5.5.1953, ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ Dr. F. Kröduke, Säckingen Badew.

Ὑπὸ τὸν ὄρον «βαθυχρωμία» περιλαμβάνεται τὸ φαινόμενον τοῦ σχηματισμοῦ βαθέως χρώματος ἁλτος δι' ἀντιδράσεως ἁλτῶν ἢ ἁσθενῶν κεχρωσμένων ἰόντων, ὡς τοῦτο παρατηρεῖται εἰς τὴν σχηματισμὸν τοῦ κυανοῦ τοῦ Βερολίνου ἢ ἁλτῶν τῆς πυριδίνης, κινόνης κλπ. μετὰ τῶν ἰόντων ἰωδίου, σιδηροκυανικοῦ ἀνιόντος κλπ.

Κοινὸν χαρακτηριστικὸν τῶν βαθυχρωμῶν ἁλτῶν εἶναι ὅτι τὸ ἐν τῶν ἰόντων τοῦ προκύπτοντος ἁλτος δύναται εὐκόλως νὰ ἀνέλθῃ εἰς ἀνωτέραν βαθμίδα ὁξειδώσεως.

Ὁ ὁμιλητὴς συνέλεξε τὰς εἰς τὴν βιβλιογραφίαν περιγραφείσας περιπτώσεις, ἰδίᾳ δὲ ἐκ τῆς ὁργανικῆς χημείας, καὶ μετὰ τὴν συστηματοποίησιν αὐτῶν ἐπρότεινε θεωρίαν στηριχθεῖσαν καὶ ἐπὶ σειρᾶς ἰδίων πειραμάτων, καθ' ἣν τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀφείλεται εἰς ὁξειδοαναγωγικὴν μεσομέρειαν (Redoxmesomerie), ἥτις εἰς μεσομερειακὴν μετακίνησιν ἐνὸς ἡλεκτρονίου ἐκ τοῦ κατιόντος πρὸς τὸ ἀνιὸν ἢ ἀντιστρόφως. Ἡ μεσομέρεια αὕτη ἐμφανίζεται ὅταν τὰ ἰόντα τοῦ ἁλτος εἶναι σχετικῶς «δεσμευμένα» μετ' ἀλλήλων, ὡς τοῦτο συνάγεται ἐκ πειραμάτων ἐπὶ περιπτώσεων ἔνθα τὸ χρῶμα ἐκδηλοῦται μόνον ὅταν ψυχθῇ τὸ διάλυμα τοῦ ἁλτος ἢ ὅταν ὁ χρωματισμὸς καθίσταται βαθύτερος κατὰ τὴν αὐξήσιν τῆς τιμῆς τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

Δ. Σ. ΓΑΛΑΝΟΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Θ. Γιαννακοπούλου. Θερμομετρικαὶ Τίτλοδοτήσεις.

Διατριβὴ ἐπὶ ὑψηλῇ. Ἰδιον τεύχος, Ἀθῆναι 1953.

Ὑπὸ τὸν ὄρον «θερμομετρικαὶ τίτλοδοτήσεις» νοοῦνται τίτλοδοτήσεις ἐκτελούμεναι διὰ τῆς θερμομετρικῆς παρακολουθήσεως μιᾶς ἀδιαβατικῆς χωρούσης ἀντιδράσεως.

Εἰς τὸ α' μέρος τῆς ἐργασίας ἐκτίθενται αἱ μέχρ' αὐτοῦδε ἐφαρμογαὶ τῆς θερμομετρικῆς τίτλοδοτήσεως, περιοριθεῖσαι εἰς τὴν ἀναζήτησιν λεπτῶν συντακτικῶν διαφορῶν εἰς τὰς χημικὰς ἐνώσεις.

Εἰς τὸ β' μέρος περιγράφονται λεπτομερῶς α) ἡ συσκευή καὶ ὁ τρόπος ἐκτελέσεως τῶν μετρήσεων, β) διάφοροι ἐφαρμογαὶ τῆς θερμομετρικῆς τίτλοδοτήσεως εἰς ἀντιδράσεις ἐξουδετερώσεως καὶ ἀντικαταστάσεως τόσοσιν εἰς ὕδατικά ὅσον καὶ εἰς μὴ ὕδατικά διαλύματα γ) μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν ἐλευθέρων ὁξέων εἰς ἔλαια διὰ τῆς θερμομετρικῆς τίτλοδοτήσεως, τῇ προσθήκῃ μικρᾶς ποσότητος φαινόλης πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ἐκ τῆς περισεύσεως τοῦ καυστικοῦ ἀλκαλίου σαπωνοποιήσεως τῶν γλυκεριδίων. Τέλος δίδεται πλήρης θεωρητικὴ διερεύνησις πρὸς καθορισμὸν τῶν συνθηκῶν διεξαγωγῆς τῶν μετρήσεων καὶ ἐξάγονται ἐξ αὐτῆς σχέσεις διὰ τὴν διόρθωσιν τῶν πειραματικῶς λαμβανόμενων τιμῶν.

Δ. Σ. ΓΑΛΑΝΟΣ