

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή:

Μ. Δέφνερ, Μ. Βαρνάβας, Θ. Γιαννακόπουλος, Π. Ζούκιος, Σ. Βαζιργιαντζίκη, Κ. Άσκητόπουλος, Α. Νικολάου

## ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

### ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΕΙΣ ΓΛΕΥΚΗ ΚΑΙ ΟΙΝΟΥΣ

Υπό Γ. ΓΕΩΡΓΑΚΟΠΟΥΛΟΥ Δ/ντοῦ τοῦ Ἰνστιτούτου Οἴνου

Υπουργείου Γεωργίας

Ἡ παρουσία τοῦ φωσφόρου εἶναι τόσο ἀπαραίτητος διὰ τὴν ζωὴν τῶν φυτῶν καὶ τῶν ζῶων ἀπὸ τῆς κατωτάτης μέχρι τῆς ἀνωτάτης βαθμίδος, ὥστε ἀνευ αὐτοῦ πλῆθος ἐκδηλώσεων καὶ ἀντιδράσεων τῆς ὀργανωμένης ὕλης θὰ ἦτο ἀδύνατος.

Ἡ ἀνάπτυξις καὶ ἡ ποιότης τῶν σταφυλῶν, ἡ παρασκευὴ καὶ ἡ ποιότης τῶν οἴνων, ὡς προϊόντων βιολογικῶν καὶ βιοχημικῶν μεταβολῶν, ἐξαρτῶνται καὶ ἐπηρεάζονται ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ φωσφόρου ὅστις ὑπάρχει κυρίως ὑπὸ μορφὴν δξίνων καὶ δις-δξίνων ἀλάτων ( $K_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ) καὶ εἰς πολὺ μικροτέραν ἀναλογίαν ὑπὸ μορφὴν ὀργανικῶν ἐνώσεων, ὡς γλυκερινοφωσφορικῶν καὶ διαιθυλοφωσφορικῶν ἰόν. (1) Ἐπίσης προστίθεται εἰς τοὺς οἴνους, πρὸς ὑποβοήθησιν τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως ὑπὸ μορφὴν ἀνοργάνων ἢ ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Πολλὰ ἀλλοιώσεις καὶ χημικαὶ δράσεις ὀφείλονται εἰς τὴν ἀναλογίαν καὶ τὰς ἐνώσεις τὰς ὁποίας σχηματίζει τὸ φωσφορικὸν δξὺν μὲ τὰ συστατικὰ τοῦ οἴνου.

Λόγω τῆς σπουδαιότητος τοῦ ἀνοργάνου τούτου στοιχείου, ἔχουσι χρησιμοποιηθεῖ μέχρι σήμερον πολλὰ μέθοδοι προσδιορισμοῦ διὰ τὰ γλεύκη καὶ τοὺς οἴνους, σταθμικαί, ὀγκομετρικαί, ἠλεκτρομετρικαί, αἱ ὁποῖαι ὁμως δὲν συνδυάζουσι τὴν ἀκριβειαν μετὰ τῆς ταχύτητος ἐκτελέσεως. Ὅπως ἡ μέθοδος τοῦ Ventre διὰ τῆς ὁποίας προσδιορίζεται ὁ φωσφόρος σταθμικῶς ὡς πυροφωσφορικὸν μαγνήσιον  $Mg_2P_2O_7$ , τοῦ M. Frery (2) διὰ τῆς ὁποίας προσδιορίζεται ὁ φωσφόρος σταθμικῶς καὶ ὀγκομετρικῶς ὡς φωσφορομολυβδαινικὸν ἀμμώνιον  $(NH_4O)_3PO(MO O_3)_{12}$ , ἡ σταθμικὴ καὶ ὀγκομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ φωσφόρου ὡς φωσφορομολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου, ὡς περιγράφεται ὑπὸ τοῦ Treadwell. (3)

Ἡ ἠλεκτρομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν φωσφορικῶν ἀνιόντων εἰς τὴν τέφραν διὰ τοῦ διαφορικοῦ Ἴονομέτρου τοῦ καθηγητοῦ Bremond (4) ἀπαιτεῖ ἐπίσης μακρὰν προκατεργασίαν.

Διὰ τοὺς ἀνωτέρω λόγους ἐστράφημεν εἰς ἀνα-

ζήτησιν καταλλήλου χρωματομετρικῆς μεθόδου.

Αἱ χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι προσδιορισμοῦ τοῦ φωσφόρου χρωματομετρικῶς, εἰς τὸ ὕδωρ, τὸ ἔδαφος, τὴν τέφραν τῶν φυτῶν, τὰ μέταλλα ὡς καὶ διὰ βιολογικὰς ἀναλύσεις κλπ. βασιζονται εἰς τὴν μέτρησιν τῆς ἐντάσεως τοῦ κυανοῦ χρώματος, τοῦ σχηματιζομένου κατόπιν μερικῆς ἀναγωγῆς τοῦ συμπλόκου ἄλατος τοῦ φωσφορικοῦ μετὰ τοῦ μολυβδαινικοῦ δξέος. Ὡς ἀναγωγικὰ μέσα ἔχουσι χρησιμοποιηθεῖ οὐσίαι ἀνόργανοι, ὡς ὁ ὑποχλωριούχος κασσίτερος καὶ κυρίως ὀργανικαὶ ὡς τὸ 1,2,4 ἀμινοναφθολοσουλφονικὸν δξὺν, τὸ κυανοῦν τοῦ μολυβδαινίου, ἡ θεικὴ ὕδραζίνη, ἡ ὕδροκρόνη, ἡ θεικὴ π-μονο-μεθυλο-ἀμινοφαινόλη, ἡ βενζιδίνη κλπ.

Ὁ Osmond πρῶτος τὸ 1887 ἐφήρμοσε χρωματομετρικὴν μέθοδον πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ φωσφορικοῦ δξέος εἰς χυτοσίδηρον καὶ χάλυβα, χρησιμοποιήσας ὡς ἀναγωγέα ὑποχλωριούχον κασσίτερον. Ἐκτοτε ἐδημοσιεύθησαν πολλὰ τροποποιήσεις τῆς μεθόδου κυρίως διὰ χρησιμοποίησιν ἄλλων ἀναγωγέων, ἀναλόγως τοῦ κύκλου τῶν ἀναλύσεων μὲ τὰς ὁποίας οἱ διάφοροι ἐπιστήμονες ἠσχολοῦντο, διότι ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως καὶ ἡ σταθερότης τοῦ κυανοῦ χρώματος μεγάλως ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς ἐκλογῆς τοῦ ἀναγωγέως.

Διὰ τὴν ἐφαρμογὴν καταλλήλου χρωματομετρικῆς μεθόδου εἰς τοὺς οἴνους καὶ τὰ γλεύκη, οἱ ὁποῖοι ἀποτελοῦν πολυσύνθετον καὶ πολύπλοκον περιβάλλον, ἐχρειάσθη ὄλως ἰδιαίτερα μελέτη.

Ἡ εἰς τὴν νεωτέραν οἰνολογικὴν βιβλιογραφίαν περιγραφομένη μέθοδος Denigés (5), δίδει ἀποτελέσματα κατὰ προσέγγισιν. Ἡ μέθοδος C. Ferrari (6), χρησιμοποιοῦσα τὸ ἀσκορβικὸν δξὺν ὡς ἀναγωγέα, δίδει ἀποτελέσματα ἀκριβῆ. Ἡ παρ' ἡμῶν προτεινομένη χρωματομετρικὴ μέθοδος, ὡς περιγράφεται κατωτέρω, νομίζομεν ὅτι συνδυάζει τὸ πλεονέκτημα τῆς ταχύτητος μετὰ τῆς ἀκριβείας.

**Περιγραφή τῆς μεθόδου.** Ἡ ἐκτέλεσις τῆς μεθόδου ἀκολουθεῖ τὰ ἑξῆς στάδια.

1ον) Τὴν κατεργασίαν τοῦ γλεύκου καὶ τοῦ οἴνου δι' ἀποτεφρώσεως ἢ δξειδώσεως ἐν ὑγρᾷ φάσει.

2ον) Τὴν παραλαβὴν τῆς κατεργασθείσης οὐσίας.

3ον) Τὴν προετοιμασίαν τῆς χρωματομετρήσεως, διὰ προσθήκης τῶν καταλλήλων ἀντιδραστηρίων, ὡς περιγράφεται ὑπὸ τοῦ N. Allport (1), ὅστις ἐχρησιμοποίησεν ὡς ἀναγωγέα τὴν θειϊκὴν-π. μεθυλο-αμινο-φαινόλην πλεονεκτοῦσαν, ἐν τῇ προκειμένη περιπτώσει, ἐναντι τῶν ἄλλων οὐσιῶν αἱ ὁποῖαι ἐχρησιμοποιήθησαν ὡς ἀναγωγεῖς.

4) Τὴν χρωματομέτρησιν δι' ἀπλοῦ χρωματομέτρου ἢ ἠλεκτροφωτομέτρου.

Πρὸς ἀπελευθέρωσιν τοῦ ὄργανικῶς ἠνωμένου φωσφορικοῦ ὀξέος καὶ ἀπαλλαγὴν τοῦ πρὸς χρωματομέτρησιν διαλύματος ἀπὸ ἄλλας οὐσίας δυναμένας νὰ ἐπηρεάσωσι τὸν προσδιορισμὸν ἢ νὰ ἀλλοιώσωσι τὸν τόνον τοῦ σχηματιζομένου χρώματος, ἐχρησιμοποίησαμε τὴν ἀποτέφρωσιν ἢ τὴν ὀξειδῶσιν διὰ διαφόρων ὀξειδωτικῶν μέσων.

**Ἀποτέφρωσις.** Ἐντὸς κάψης ἐκ λευκοχρῶσου μὲ σφαιρικὸν πυθμένα, φέρομεν διὰ σιφωνίου ἀκριβείας 1 κ.έ. οἴνου, προσθέτομεν 10 σταγόνας ἀνθρακικοῦ νατρίου 5% καὶ ἐξατμίζομεν ἐπὶ ἀτμολούτρου σχεδὸν μέχρι ξηροῦ. Εἰς τὸ ὑπόλειμμα προσθέτομεν 10 σταγόνες νιτρικοῦ ὀξέος πυκνοῦ, ἐξατμίζομεν ἐπὶ ἀτμολούτρου εἰς θερμοκρασίαν οὐχὶ ἀνωτέραν τῶν 65° καὶ ἐν συνεχείᾳ θερμαίνομεν εἰς γυμνὴν φλόγα ἢ ἐντὸς ἠλεκτρικοῦ κλιβάνου μέχρις ἀπανθρακώσεως καὶ μερικῆς ἀποτεφρώσεως.

Προκειμένου περὶ γλεύκουσ καὶ οἴνου γλυκέως, μετὰ τὴν ἀπανθράκωσιν προσθέτομεν 10 σταγόνες ἀπεσταγμένου ὕδατος, συνθλίβομεν δι' ὑαλίνης ράβδου πεπλατισμένης κατὰ τὸ ἄκρον, ἐξατμίζομεν ἐκ νέου καὶ θερμαίνομεν μέχρι μερικῆς ἀποτεφρώσεως.

Μετὰ τὴν μερικὴν ἀποτέφρωσιν τοῦ οἴνου ἢ τοῦ γλεύκουσ προσθέτομεν 5 σταγόνες νιτρικοῦ ὀξέος πυκνοῦ καὶ συνεχίζομεν τὴν θέρμασιν μέχρι πλήρους ἀποτεφρώσεως χωρὶς νὰ φθάσωμεν εἰς ἐρυθροπύρωσιν. Πολλάκις πρὸς ἐπίτευξιν τῆς πλήρους ἀποτεφρώσεως εἶναι ἀπαραίτητος ἢ προσθήκη μερικῶν ἀκόμη σταγόνων  $\text{HNO}_3$ .

Εἰς τὴν τέφραν προσθέτομεν 20 κ.έ. ὕδατος, 1 σταγόνα θειϊκοῦ ὀξέος πυκνοῦ καὶ θερμαίνομεν μέχρι βρασμοῦ. Τὸ διάλυμα τῆς τέφρας παραλαμβάνομεν δι' ἐπανειλημμένων ἐκπλύσεων μετ' ἀπεσταγμένου ὕδατος εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 κ.έ. φροντίζοντες ὅπως τὸ σύνολον τοῦ ὑγροῦ μὴ ὑπερβῇ τὰ 50 κ.έ.

**Ὄξειδωσις.** Ἴνα ἐπιταχύνωμεν ὅσον τὸ δυνατόν τὴν χρονικὴν διάρκειαν τῆς ἀναλύσεως, ἐδοκιμάσαμε τὴν ἐν ὑγρᾷ φάσει ὀξειδῶσιν τῶν ὄργανικῶν οὐσιῶν.

Ἐκ τῶν ὀξειδωτικῶν μέσων τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποίησαμεν (νιτροθειϊκόν, perhydrol κλπ.) τελικῶς ἐπροτιμήσαμεν τὸ ὑπερμαγγανικὸν κάλλιον.

Ὁ τρόπος τῆς ὀξειδώσεως δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, ὡς περιγράφεται κατωτέρω, ἐφηρμόσθη ἐν τοῖς ἐργαστηρίοις τοῦ Ἰνστιτούτου Οἴνου ὑπὸ τῆς χημικοῦ **B. Κουράκου** ἥτις διὰ πρῶτην φοράν ἐμελέτησε τὴν δυνατότητα καὶ τὰς συνθήκας ἐφορμογῆς τῆς ὀξειδώσεως διὰ  $\text{KMnO}_4$  εἰς τὸν προσδιο-

ρισμὸν τῶν φωσφορικῶν τοῦ γλεύκουσ καὶ τοῦ οἴνου. Εἶναι ταχὺς καὶ ἔδωσε ἀριστα ἀποτελέσματα.

Ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης τῶν 300 κ.έ. φέρομεν 10 κ.έ. οἴνου, προσθέτομεν 1 κ.έ. πυκνοῦ θειϊκοῦ ὀξέος καὶ 15 κ.έ. κεκορεσμένου διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου χημικῶς καθαροῦ (6.5 γρ. εἰς 100 κ.έ. ὕδατος), θερμαίνομεν ἀνακινοῦντες εἰς γυμνὴν φλόγα μέχρις ὅτου ἡ χροιά ἐκ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου τείνει νὰ ἐξαφανισθῇ καὶ συνεχίζομεν τὴν θέρμασιν προσθέτοντες ἐκάστοτε ἀνὰ 1 κ.έ. ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἕως ὅτου ἡ χροιά παραμένει σταθερά.

Ἐὰν ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος ἐλαττωθῇ κατὰ τῶν 10-15 κ.έ. ἀραιώνομεν δι' ὀλίγου ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Τὴν περίσσειαν τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἀνάγομεν διὰ μερικῶν σταγόνων διαλύματος 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  ὁποῦτε λαμβάνομεν διάλυμα τελείως διαυγές καὶ ἄχρουν. Συνεχίζομεν ἐπ' ὀλίγον τὴν θέρμασιν πρὸς ἐκδίωξιν τῆς περισσείας τοῦ  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Μετὰ ταῦτα μεταφέρομεν τὸ ὑγρὸν καὶ τὰ ἐκπλύματα τῆς φιάλης ὀξειδώσεως εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 50 κ.έ. καὶ συμπληροῦμεν δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρι τῆς χαραγῆς.

Ἐκ τοῦ ὑγροῦ τῆς φιάλης τῶν 50 κ.έ. φέρομεν διὰ σιφωνίου ἀκριβείας 5 κ.έ. (=1 κ.έ. οἴνου) εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 κ.έ. καὶ προσθέτομεν ἀπεσταγμένον ὕδωρ μέχρι 50 κε περίπου.

### ΠΙΝΑΞ Ι

Ἀποτελέσματα χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ ὀλικοῦ φωσφόρου εἰς γλεύκη δι' ἀποτεφρώσεως καὶ δι' ὀξειδώσεως ἐν ὑγρᾷ φάσει

Ποικιλία Σταφυλῆς	Εἶδ.	Βάρους γλεύκουσ δι' ἀποτεφρώσεως	$\text{P}_2\text{O}_5$ γρ./λιτρον δι' ὀξειδώσεως	$\text{P}_2\text{O}_5$ γρ./λιτρον δι' ὀξειδώσεως
Ἄρκαδινὸν	1,100	0,215	0,225	
Ἄσπροῦδα (Ζακύνθου)	1,104	0,220	0,235	
Γιουρούκινο	1,118	0,330	0,340	
Γουστολίδι	1,097	0,200	0,210	
Μαλαγουζιά	1,108	0,260	0,270	
Millioner	1,092	0,235	0,240	
Hongrois				
Ντεμπίνα	1,103	0,215	0,230	
Ριφόσκο	1,100	0,225	0,235	
Ρομπόλα	1,104	0,180	0,195	
Σαββατιανὸν (Κάντζας)	1,083	0,130	0,140	

Προκειμένου περὶ ὀξειδώσεως οἴνου γλυκέως ἢ γλεύκουσ, λαμβάνομεν διὰ σιφωνίου ἀκριβείας 1 κ.έ. ἀραιοῦμεν διὰ 10 κε ὕδατος, προσθέτομεν 1 κε πυκνοῦ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  καὶ ἀναλόγως 8-12 κ.έ. κεκορεσμένου διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου συνεχίζοντες ὅπως εἰς τὸν οἴνον τὴν ὀξειδῶσιν κλπ. μέχρις ὅτου φθάσωμεν εἰς διάλυμα διαυγές, ἄχρουν, ἀπηλλαγμένον  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Τὸ ὑγρὸν καὶ τὰ ἐκπλύματα τῆς φιάλης μεταφέρομεν εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 κ.έ.

χωρίς να υπερβῶμεν τὰ 40 κ.έ. Ἐν συνεχείᾳ ἔξου-  
δετεροῦμεν τὴν περίσσειαν τοῦ  $H_2SO_4$  προσθέτον-  
τες βραδέως κεκορεσμένον διάλυμα ἀνθρακικοῦ  
νατρίου μέχρις ἐμφανίσεως ἐλαφροῦ θολώματος  
ἀνθρακικοῦ μαγγανίου (pH 6,7-6,9) τὸ ὁποῖον ἀνα-  
διαλύομεν διὰ σταγόνος πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος.

ΠΙΝΑΞ II

Χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ ὀλικοῦ φωσφόρου  
εἰς οἴνους δι' ἀποτεφρώσεως καὶ ὀξειδώσεως ἐν  
ὕγρῳ φάσει

Ποικιλία Σταφυλῆς	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> γρ/λίτρον δι' ἀποτεφρώσεως	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> γρ/λίτρον δι' ὀξειδώσεως
Ἄρκαδινὸν	0,170	0,175
Γιουρούκιχο	0,300	0,305
Μαλαγουζιά	0,240	0,245
Σαββατιανὸν (Μαρκουπόλου)	0,200	0,215
Μαῦρο Μοσχάτο	0,210	0,220
Millioner	0,180	0,190
Hongrois		
Ριφόσκο	0,180	0,185
Ροδίτης	0,155	0,160
Σαββατιανὸν (Κάντζας)	0,120	0,120

Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐν ὑγρῳ φάσει ὀξειδώ-  
σεως ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἐκ τῆς ἀποτεφρώσεως,  
ὡς εἶναι φυσικόν, εἶναι ὀλίγον μεγαλύτερα, λόγῳ  
τῶν ἀπωλειῶν αἱ ὁποῖαι παρατηροῦνται πάντοτε  
κατὰ τὴν ἀποτέφρωσιν, ὡς ἐκ τούτου συνιστᾶται ἡ  
ἐν ὑγρῳ φάσει ὀξείδωσις.

Χρωματομέτρησις

Χρησιμοποιούμενα ἀντιδραστήρια

Ἄντιδραστήριον I

Μολυβδαινικὸν ἀμμώνιον 10 γρ.  
διαλύεται εἰς ἀπεσταγμένον ὕδωρ καὶ συμ-  
πληροῦται τὸ διάλυμα εἰς 100 κε  
Εἰς τὸ ἀνωτέρω διάλυμα προστίθεται  
βραδέως ψυχθὲν μίγμα  $H_2SO_4$  εἰδ. β. 1,84 150 κε  
καὶ ἀπεσταγμένου ὕδατος 100 κε

Ἄντιδραστήριον II

Μεταδιθειῶδες νάτριον  $Na_2S_2O_5$  40 γρ  
Θειῶδες νάτριον  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  1 γρ  
Θειϊκὴ π-μεθυλο-ἀμινο-φαινόλη 0,2 γρ  
Τὰ ἀνωτέρω διαλύονται εἰς ἀπεσταγ-  
μένον ὕδωρ μέχρι συμπληρώσεως τοῦ  
ὄλου εἰς 200 κε

Ἄντιδραστήριον III Standard

Διάλυμα δις-οξίνου-φωσφορικοῦ καλίου ( $KH_2PO_4$ )  
περιεκτικότητος 0,2 γρ. κατὰ λίτρον, τὰ ὁποῖα  
ἀντιστοιχοῦν πρὸς 0.1043 γρ. κατὰ λίτρον  $P_2O_5$ .  
Πρὸς συντήρησιν τοῦ ἀντιδραστηρίου προστίθενται  
40 κ.έ. πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος κατὰ λίτρον.

Προετοιμασία Χρωματομετρήσεως

Εἰς τὴν φιάλην τῶν 100 κ.έ. ἡ ὁποία περιέχει τὸ

διάλυμα τῆς τέφρας ἢ τὸ προῖον τῆς ὀξειδώσεως  
προσθέτομεν 5 κ.έ. τοῦ ἀντιδραστηρίου I καὶ βυθίζο-  
μεν εἰς ζέον ὑδρόλουτρον ἐπὶ 15', ἀκολουθῶς προσθέ-  
τομεν 5 κε ἐκ τοῦ ἀντιδραστηρίου II καὶ βυθίζομεν  
ἐκ νέου τὴν φιάλην ἐπὶ 15' εἰς τὸ ζέον ὑδρόλουτρον,  
ὄτε ἐμφανίζεται τὸ κυανοῦν χρῶμα τοῦ συμπλόκου  
ἄλατος τοῦ φωσφορομολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου. Μετὰ  
ταῦτα ψύχομεν τὴν φιάλην δι' ὕδατος συνήθους θερ-  
μοκρασίας καὶ συμπληροῦμεν τὸν ὄγκον μέχρι τῆς  
χαραγῆς. Τὸ περιεχόμενον εἶναι ἔτοιμον πρὸς χρω-  
ματομέτρησιν.

Τρόποι καὶ ὄργανα χρωματομετρήσεως

Ὁ πλέον ἀπλοῦς τρόπος χρωματομετρήσεως συ-  
νίσταται εἰς τὴν σύγκρισιν τῆς ἐντάσεως τοῦ σχη-  
ματιζομένου, κατὰ τὴν κατεργασίαν τῆς οὐσίας, χρώ-  
ματος πρὸς σειρὰν διαλυμάτων γνωστῆς συγκεν-  
τρώσεως.

Ἡ σύγκρισις δύναται νὰ γίνῃ διὰ Bloc Wal-  
pole.

Κατὰ τὴν χρωματομέτρησιν ἐχρησιμοποίησαμε  
χρωματομέτρον Duboscq, ὁπότε ἀπαιτεῖται μόνον  
ἐν διάλυμα συγκρίσεως. Ἡ μέτρησις εἶναι ἀκριβε-  
στέρα ὅταν τὸ διάλυμα τῆς οὐσίας καὶ τοῦ μάρτυρος  
εἶναι τῆς αὐτῆς περιόπου συγκεντρώσεως.

Ἐπὶ τὰς καλλιτέρας ὁμως συνθήκας ὁ ὀφθαλ-  
μὸς δύναται νὰ διακρίνῃ μεταξὺ δύο παραπλευρῶς  
κειμένων καὶ συγχρόνως παρατηρουμένων πεδίων,  
διαφορὰν φωτεινότητος περίπου 1%.

Ἡ εὐαισθησία αὕτη μεταβάλλεται πολὺ μετὰ  
τοῦ μήκους κύματος (δ). Ἡ χρῆσις τῶν φωτοηλεκ-  
τρικῶν κυττάρων ἐπέτρεψε τὴν κατασκευὴν συ-  
σκευῶν, διὰ τῶν ὁποίων αἱ μετρήσεις νὰ εἶναι ἀπηλ-  
λαγμένα ὑποκειμενικῶν σφαλμάτων.

Κατὰ τὴν μελέτην μας ἐχρησιμοποίησαμεν ἠλεκ-  
τροφωτόμετρον Lange φίλτρα κίτρινα καὶ ὑπο-  
δοχεῖς τῶν 50 κ.έ.

Ἡ ρύθμισις τοῦ ὀργάνου ἐγένετο δι' ἀπεσταγ-  
μένου ὕδατος, διότι τοῦτο ἐχρησιμοποίηθη ὡς διαλύ-  
της τῆς προσδιοριζομένης οὐσίας.

ΠΙΝΑΞ III

Χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ ὀλικοῦ φωσφόρου  
δι' ἠλεκτροφωτομέτρον Lange καὶ Χρωματομέτρον  
Duboscq

Ποικιλία Σταφυλῆς	Εἰδ. βάρους γλεύκους	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> γρ/λίτρον κατὰ Lange	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> γρ/λίτρον κατὰ Duboscq
Ἄθηρι	1,106	0,260	0,268
Ἄρκαδινὸν	1,100	0,250	0,242
Γιουρούκιχο	1,118	0,380	0,386
Γουστολίδι	1,097	0,230	0,220
Μαλαγουζιά	1,108	0,275	0,270
Ροδίτης	1,095	0,225	0,210
Ρομπόλα	1,104	0,190	0,184
Ριφόσκο	1,100	0,210	0,200
Σαββατιανὸν (Λυκόβρουσης)	1,074	0,205	0,198
Σταυρωτὸν	1,083	0,195	0,200

Ἡ χάραξις τῆς καμπύλης τοῦ ἠλεκτροφωτομέτρον

γίνεται διά διαλυμάτων γνωστής περιεκτικότητας εις  $P_2O_5$  ως εξής.

Εντός φιάλης τῶν 100 κ.έ. φέρονται ἐκ τοῦ ἀντιδραστηρίου III. ἀντιστοιχοῦντα εἰς γρ/λ.  $P_2O_5$ .  
0,25 0,5 0,75 1 2 3 4 κ.ε.  
0,026 0,072 0,78 0,104 0,208 0,313 0,418  
γρ/λίτρον  $P_2O_5$ , ὑποβάλλονται εἰς τὴν αὐτὴν κατεργασίαν μὲ τὰ πρὸς μέτρησιν διαλύματα καὶ χρωματομετροῦνται.

Βάσει τῶν ἐνδείξεων τοῦ χρωματομέτρου χαράσσομεν ἐπὶ τοῦ χιλιστομετρικοῦ χάρτου τοῦ συνοδεύοντος τὸ ὄργανον τὴν καμπύλην τῆς χρωματομετρήσεως.

Δι' ἀπευθείας ἀναγνώσεως εἰς τὴν κλίμακα (Abs) προσροφήσεως καὶ μὲ τὴν βοήθειαν τῆς χαρᾶθισης καμπύλης εὐρίσκομεν τὴν περιεκτικότητά εἰς  $P_2O_5$  κατὰ λίτρον οἴνου ἢ γλεύκους.

#### Παρατηρήσεις.

Τὸ πυριτικὸν καὶ ἄρσενικὸν ὀξύ ἀντιδρῶν ὡς καὶ τὸ φωσφορικὸν ὀξύ, σχηματίζοντα σύμπλοκα ἄλατα μετὰ τοῦ μολυβδαινικοῦ ὀξέος.

Τὸ ἐκ τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος χρώμα εἶναι πολὺ ἀσθενές (10), δεδομένου δὲ ὅτι ἡ περιεκτικότης τῶν γλευκῶν καὶ τῶν οἴνων εἰς πυριτικὸν ὀξύ ἀνέρχεται μόνον εἰς μερικὰ χιλιοστόγραμμα, ἢ ἐπίδρασις τοῦ εἶναι ἀνευ σημασίας διὰ τὸν προσδιορισμὸν.

Ἡ παρουσία τῶν ἀλάτων τοῦ ἄρσενικοῦ δὲν ἐπηρεάζει τὸν προσδιορισμὸν, δεδομένου ὅτι ἐπὶ ἴσων ποσοτήτων φωσφορικῶν καὶ ἄρσενικῶν ἰόντων, ἢ ἔντασις τοῦ χρώματος τοῦ τελευταίου εἶναι μόνον τὸ ἡμισυ τῆς ὀφειλουμένης εἰς τὸ φωσφορικὸν ὀξύ καὶ ὅτι ἡ μέση περιεκτικότης κατὰ λίτρον οἴνου εἰς φωσφόρον εἶναι 200 χιλιοστόγραμμα εἰς  $P_2O_5$ , τοῦ δὲ ἄρσενικοῦ δὲν φθάνει τὰ 0,60 χιλιοστόγραμμα  $As_2O_5$ , ἢτοι ἡ περιεκτικότης εἰς φωσφόρον εἶναι περίπου 228 φορές μεγαλύτερα τῆς τοῦ ἄρσενικοῦ.

Ἡ παρουσία τῶν ὑπολοίπων ἀνοργάνων συστατικῶν τοῦ οἴνου δὲν ἀλλοιώνει τὴν ἔντασιν τοῦ σχηματιζομένου χρώματος.

Εἰδικώτερον ὁ σίδηρος ἔστω καὶ ἐὰν περιέχεται εἰς ποσότητα χιλιπλασίαν τοῦ φωσφόρου, λόγῳ τῆς χρησιμοποίησεως ὡς ἀναγωγέως τῆς θειϊκῆς π. μονο-μεθυλο-αμινο-φαινόλης, δὲν ἐπηρεάζει τὸν προσδιορισμὸν, ὡς συμβαίνει κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν ἄλλων οὐσιῶν ὡς ἀναγωγικῶν.

Ἐπειδὴ τὰ μέτα-καὶ πυρο-φωσφορικά ἄλατα προσδιορίζονται μόνον κατόπιν ὑδρολύσεως, διὰ τοῦτο τὰ ἐκ τῆς ἀποτεφρώσεως τυχὸν σχηματιζόμενα πυροφωσφορικά ὡς καὶ τὰ οὐδέτερα φωσφορικά ἄλατα ὑδρολύονται πρὸς  $H_3PO_4$  διὰ βρασμοῦ μεθ' ὕδατος παρουσία σταγόνης  $H_2SO_4$  τὸ δὲ τυχὸν ἀπομένον ἐκ τῆς ἀποτεφρώσεως νιτρικὸν ὀξύ ἀπομακρύνεται πλήρως μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ ἀντιδραστηρίου No I καὶ τὴν ἐπὶ 15' προθέρασιν εἰς τὸ ὑδρόλουτρον.

Κατὰ τὴν μέθοδον τῆς ὀξειδώσεως δι'  $KMnO_4$  δὲν γεννᾶται ζήτημα ὑδρολύσεως τῶν μέτα-καὶ πυροφωσφορικῶν ἀλάτων ἐφ' ὅσον ὁ φωσφόρος δὲν ἀπαντᾷ ὑπὸ τὴν μορφήν ταύτην εἰς τοὺς οἴνους καὶ τὰ γλεύκη.

Ἐπίσης κατὰ τὴν δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ὀξειδώσιν, ἀποφεύγομεν πλήρως τὴν χρῆσιν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, ἵχνη τοῦ ὁποίου θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἐπιδράσωσιν ἐπὶ τοῦ χρώματος.

Ἡ χρῆσις μερικῶν σταγόνων ἀραιοῦ διαλύματος  $H_2O_2$  δὲν ἐπηρεάζει τὸν προσδιορισμὸν, ἐφ' ὅσον μάλιστα τὴν περίσσειαν ἀπομακρύνομεν διὰ θερμάνσεως.

Διὰ τῆς ἀποτεφρώσεως ἢ τῆς ὀξειδώσεως καταστρέφονται τὰ ὀξέα τρυγικόν, μηλικόν, ὀξαλικόν, γαλακτικόν, ἢ ταννίνη, αἱ χρωστικά, τὰ σάκχαρα κλπ. οὐσίαι, ἢ παρουσία τῶν ὁποίων εἶναι δυνατόν νὰ ἐπηρεάσῃ τὸν προσδιορισμὸν.

Τὸ ἠλεκτρικὸν καὶ ὀξικὸν ὀξύ μὴ ὀξειδούμενα ὑπὸ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου οὐδόλως ἐπηρεάζουσι τὴν ἔντασιν τοῦ χρώματος.

Ἐπειδὴ ἡ ποσότης τῶν προστιθεμένων ἀντιδραστηρίων, ἢ θερμοτῆς καὶ ὁ χρόνος παραμονῆς ἐντὸς τοῦ ἀτμολούτρου ἐπηρεάζουσιν ἐλαφρῶς τὴν ἔντασιν τοῦ χρώματος τῶν διαλυμάτων, πρέπει νὰ κατεργαζώμεθα συγχρόνως ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας καὶ μερικὰ Standard δαλύματα κυρίως πρὸς ἔλεγχον τοῦ τμήματος τῆς καμπύλης εἰς τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχοῦν περιεκτικότητες ἀπὸ (0.100—0.400 γρ/λίτρον).

Τὴν καμπύλην ἐλέγχομεν ὁσάκις παρασκευάζομεν νέα ἀντιδραστήρια ἢ ὅταν ὁ μεσολαβήσας ἀπὸ τῆς τελευταίας ἀναλύσεως χρόνος εἶναι μεγαλύτερος τοῦ δεκαπενθημέρου.

Τὸ τμήμα τῆς καμπύλης τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς χαμηλὰς περιεκτικότητας  $P_2O_5$  τείνει πρὸς τὴν εὐθειάν, ὡς ἐκ τούτου ὅταν ἡ περιεκτικότης εἰς γρ.  $P_2O_5$  κατὰ λίτρον γλεύκους ἢ οἴνου εἶναι μεγάλη περίπου 0,400 γρ/λίτρον ἀραιοῦμεν τὸ πρὸς χρωματομετρήσιν διάλυμα εἰς τὸ διπλάσιον πρὸς ἀποφυγὴν σφαλμάτων λόγῳ μεγάλης πυκνότητος τοῦ διαλύματος.

Διὰ τῆς προσθήκης τοῦ ἀντιδραστηρίου I, εἰς τὸ πρὸς μέτρησιν καὶ τὰ Standard διαλύματα, σχη-

#### ΠΙΝΑΞ IV

Προσδιορισμοῦ ὀλικοῦ φωσφόρου εἰς γλεύκη ὀγκομετρικῶς καὶ Χρωματομετρικῶς

Ποικιλία Σταφυλῆς	$P_2O_5$ γρ/λίτρον Ὀγκομετρικῶς	$P_2O_5$ γρ/λίτρον Χρωματομετρικῶς
Ἀρκαδινὸ	0,271	0,267
Ἀσπρούδα (Ζαχύνθου)	0,233	0,247
Βολίτσα	0,472	0,471
Γλυκοπάτι	0,249	0,253
Γουστολίδι	0,214	0,229
Θραψαθῆρι	0,253	0,256
Κουμάρι	0,310	0,314
Μανδηλαριά	0,350	0,350
Μαυροδάφνη	0,254	0,268
Μοσχάτον	0,351	0,343
(Ἀμβούργου)		
Μοσχοπατάτα	0,252	0,252
Ντεμπίνα	0,238	0,235

ματίζεται το σύμπλοκον ἄλλας τοῦ φωσφορομολυβδανικοῦ ὀξέος καὶ συγχρόνως δημιουργεῖται τὸ κατάλληλον pH (0,7-0,8), εἰς τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ γίνεταί ἡ ἀναγωγή τοῦ σχηματισθέντος ἄλατος διὰ τῆς προσθήκης τοῦ ὑπ' ἀριθ. II ἀντιδραστηρίου· οὕτω ἡ χρωματομέτρησης γίνεται ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας.

Μεγάλη ποσότης ἐλευθέρου  $H_2SO_4$  ἐληθεύει αἰσθητῶς τὸ pH τοῦ διαλύματος καὶ δίδει σφάλματα ἐπὶ ἔλαττον, διὰ τοῦτο προκειμένου περὶ γλεύκους εἰς τὸ ὁποῖον κατὰ τὴν μέθοδον τῆς ὀξειδώσεως διὰ  $KMnO_4$  ἀντιστοιχεῖ 1 κ.έ π  $H_2SO_4$  δι' ἕκαστον κ.έ γλεύκου, πρὸ τῆς προσθήκης τῶν ἀντιδραστηρίων ἐξουδετεροῦμεν τὴν περίσσειαν τοῦ  $H_2SO_4$  διὰ διαλύματος  $Na_2CO_3$ .

Προκειμένου περὶ οἴνων, λόγῳ τῶν ἀραιώσεων, δὲν παρίσταται ἀνάγκη ἐξουδετερώσεως.

Τὸ τελικὸν pH εἰς τὸ ὁποῖον γίνεται ἡ χρωματομέτρησης τοῦ διαλύματος κυμαίνεται μεταξὺ 1,1—1,3. Κατὰ τὴν χρωματομέτρησην διὰ Duboscq, ἐκλέγομεν ὡς διάλυμα συγκρίσεως, ἕκ τῶν Standard διαλυμάτων τὰ ὁποῖα κατεργάσθημεν συγχρόνως μὲ τὰ πρὸς ἀνάλυσιν διαλύματα, ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον ἐκ πρώτης ὄψεως παρουσιάζει ἔντασιν πλησιάζουσιν πρὸς τὴν τοῦ ἐξεταζομένου.

Ἡ χρονικὴ διάρκειά τῆς ὅλης ἀναλύσεως εἶναι περίπου 45'.

Ἐν ἐπὶ πλέον πλεονέκτημα τῆς μεθόδου εἶναι ἡ διατήρησις τοῦ χρώματος ἀναλλοιώτου ἐπὶ 24 ὥρας, λόγῳ τῆς χρησιμοποίησεως ὡς ἀναγωγέως τῆς θειϊκῆς π-μονομεθυλο-αμινοφαινόλης.

Ἡ ἡμέτερα χρωματομετρικὴ μέθοδος ἠλέγχθη διὰ τῆς ὀγκομετρικῆς μεθόδου, ὡς περιγράφεται ὑπὸ τοῦ Treadwell εἰς τὸν II τόμον *Analyse Quantitative*, καὶ διὰ ἐφαρμογῆς εἰς διαλύματα γνωστῆς περιεκτικότητος εἰς  $P_2O_5$ .

#### B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

- 1) J. Ventre: (Recherches sur les formes possibles du phosphore dans les raisins et dans le vin) Thèse Doct. 1910 Coulet édit, Montpellier.
- 2) M. Frey: Bull. Soc. chim. p. 685 (1950.)
- 3) E. F. Treadwell: *Chimie Analytique* (troisième édition française) II p. 401 (1920).
- 4) Em. Bremont: (Les possibilités d'emploi de l'ionomètre différentiel à quinhidrone) *Analyse et Contrôle des vins* par Ribereau-Gayon et Em. Peynaud p. 251 (1947).
- 5) Denigès: *Analyse des vins* par P. Jaulmes p. 119 (1951).
- 6) C. Ferrari: (Contributo alla conoscenza del bleu

- di molibdeno fosforato) *Nuovo trattato di enologia* P. G. Garoglio volume III p. 1286 (1953)
- 7) Noël Allport: *Colorimetric Analysis* p.155 (1947).
- 8) M. Pesez et P. Poirier: *Méthodes et réactions de l'analyse organique* volume p. 43 (1952).
- 9) Bruno Lange: *Kolorimetrische Analyse* p. 30 (1941).
- 10) A. Thiel: *Absolut Kolorimetrie* p.71 (1939)

#### R E S U M E

Dosage colorimétrique du Phosphore totale dans les moûts et les vins.

Par. George Georgeakopoulos directeur de l'Institut du Vin du ministère de l'Agricultur.

Les méthodes classiques de dosage du phosphore total dans les moûts et les vins, présentent l'inconvénient d'être longues. Pour cette raison j'ai essayé d'employer une méthode colorimétrique qui serait plus exacte et plus rapide.

Tant que les moûts et les vins sont d'une constitution complexe, il est nécessaire, pour utiliser une méthode colorimétrique, de détruire les acides tartrique, malique, lactique, citrique, les matières tanniques, les sucres et les autres substances organiques qui pourraient gêner le dosage.

La destruction de celles ci peut se faire par calcination ou minéralisation sulfopermaganique, d'après le procédé de Mlle V. Kourakou, utilisé pour la première fois au dosage du phosphore dans les moûts et les vins.

Les acides silique et arsénique, tant qu'ils se trouvent dans les moûts et les vins en quantités minimales, n'influencent pas la précision du dosage. Les autres matières minérales des moûts et des vins n'exercent aucune influence sur les résultats.

La méthode colorimétrique est basée sur la comparaison de la teinte bleue, qui apparaît après une réduction partielle du complexe phosphomolybdique.

Pour la réduction nous avons utilisé la p. methyl-amino phenol-sulfate qui était proposée par Noël Allport. Cette substance présente beaucoup d'avantages, parmi plusieurs autres substances qui sont utilisées comme réductives.

Pour la comparaison de la couleur nous avons utilisé l'électrophotomètre Lange et le colorimètre Duboscq. le temps de l'analyse ne dépasse pas 45'.

# ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΙΣ ΕΝ ΟΞΙΚΩ ΟΞΕΙ ΤΟΥ ΤΡΥΓΙΚΟΥ ΚΑΙ ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ ΤΗΣ 1-(Π-ΟΞΥΦΑΙΝΥΛΟ)-2-ΜΕΘΥΛΑΜΙΝΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (ΣΥΜΠΑΘΟΛΗΣ) \*

Υπό ΑΛΕΞ. ΚΟΤΙΩΝΗ

Εργαστήρια Έρευνών και Έλέγχου Χρωματουργ. Αθηνών

Οι Conant, Hall και Werner (1) εις σειράν δημοσιεύσεων κατέδειξαν πρώτοι την δυνατότητα προσδιορισμού ασθενών βάσεων, χρησιμοποιήσαντες οξικόν οξύ ως διαλυτικόν μέσον. Η μέθοδος αυτή εφαρμοσθή εκτοτε υπό πλείστων αναλυτών, υπάρχει δε εύρυστάτη βιβλιογραφία επί του θέματος αυτού.

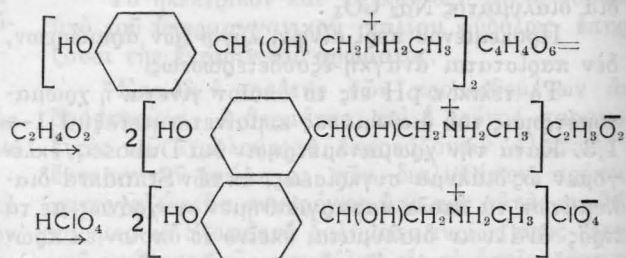
Εις την παρούσαν παραθέτομεν τρόπον προσδιορισμού αλάτων συμπαθόλης, βάσει μελέτης γενομένης υπό ημών πρό έτους κατά την υποβολήν μεθόδου έλέγχου σχετικού σκευάσματος.

Ανατρέξαντες την σχετικήν βιβλιογραφίαν, δέν εύρομεν άπλην και ακριβή μέθοδον προσδιορισμού των αλάτων τής συμπαθόλης. Ο προσδιορισμός εις αυτά τής ελευθέρας βάσεως δι' αλκαλιμετρικών μεθόδων προσκρούει εις την δυσδιαλυτότητα ταύτης εις μη μιγνυμένους μεθ' ύδατος οργανικούς διαλύτες. Η Δανική Φαρμακοποιία (έκδοσις 1948) παρέχει ως τρόπον προσδιορισμού τής συμπαθόλης, τόν προσδιορισμόν του άζώτου κατά Kjeldahl. Ο Källström (3) έπέτυχε τόν βρωμιομετρικόν προσδιορισμόν τής συμπαθόλης άλλ' ως ο ίδιος αναφέρει, η μέθοδος του έχει περιθώριον λάθους ± 2%. Εφαρμόσαντες την ανωτέρω μέθοδον παρατηρήσαμεν και μεγαλύτερας ακόμη αποκλίσεις από τα θεωρητικά άποτελέσματα. Πλέον περίπλοκος είναι η μέθοδος του Wickström (6), οστις οξειδοί την βάση δι' υπεριοξιδίου οξέος και προσδιορίζει την προκύπτουσαν μεθυλαμίνην μεθ' απόσταξιν αυτής δι' ύδρατιμών.

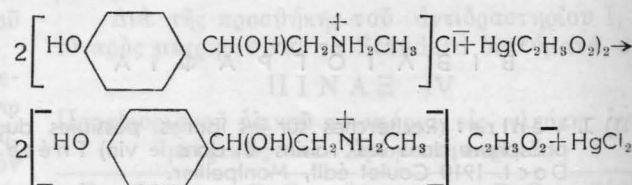
Εν αντιθέσει προς τας μεθόδους αυτάς εύρομεν ότι ο προσδιορισμός τής συμπαθόλης εν οξικώ οξει, δι' ογκομετρήσεως μεθ' υπερχλωρικού οξέος διαλυμένου εν τῷ αὐτῷ διαλυτικῷ μέσῳ, παρέχει την δυνατότητα ταχέως και ακριβοῦς προσδιορισμοῦ τής συμπαθόλης ως και τοῦ τρυγικοῦ και υδροχλωρικοῦ αὐτῆς αλάτος.

Οι εν οξικῷ οξει προσδιορισμοὶ βασίζονται ἐπὶ τοῦ δεδομένου ὅτι ἡ ἰσχύς μιᾶς βάσεως ἢ ἐνὸς οξέος εἶναι συνάρτησις τοῦ οξίνου ἢ βασικοῦ χαρακτῆρος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Οὕτω ἀσθενεῖς εἰς ὕδωρ βάσεις καθίστανται ἰσχυραὶ εἰς οξίνους διαλύτες, ἐνῶ ἀντιθέτως ἀσθενῆ εἰς ὕδωρ οξέα συμπεριφέρονται εἰς οξίνους διαλύτες ὡς οὐδέτεραι ἐνώσεις. Ὑπὸ τὸ πρῶτον τῆς θεωρίας τοῦ Brönsted, διάλυμα τρυγικῆς συμπαθόλης ἐν οξικῷ οξει περιέχει τὴν π-οξυφαινυλο-μεθυλαμμωνιο-αιθανόλην, ἓνα λίαν ἀσθενῆ, λόγῳ τοῦ οξίνου διαλυτικοῦ μέσου, δότην πρωτονίων, καὶ ἓνα ἰσχυρὸν δέκτην, τὸ τρυγικὸν ἀνιόν. Οὕτω

καθίσταται δυνατὴ ἡ ἀκριβὴς ογκομετρήσις δι' ἰσχυροῦ δότου πρωτονίων, ἢτοι οξέος, τοῦ ὁποῦ ἡ συζυγῆς βάσις εἶναι ἀσθενεστάτη, ὡς τὸ υπερχλωρικὸν ἀνιόν. Θεωροῦντες ὅτι αἱ διαλυόμεναι οὐσίαι ἀντιδρῶν μετὰ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἔχομεν τὰς κάτωθι ἀντιδράσεις:



Εἰς ογκομέτρῃσιν υδροχλωρικῶν αλάτων βάσεων ἐν οξικῷ οξει, τὸ χλωριὸν ὡς ἀσθενῆς βάσις, παρεμποδίζει τὸ σαφὲς τέλος τῆς ἀντιδράσεως. Οἱ Higuchi και Concha (2) συνιστοῦν θέρμανσιν τοῦ διαλύματος περὶ τὸ τέλος τῆς ογκομετρήσεως, ὅτε ἀφίπταται τὸ υδροχλωρικὸν οξύ. Ἐπιτυχέστερον παρέκαμψαν οἱ Pifer και Wollish (4) τὴν παρεμβολὴν τῶν χλωριόντων διὰ δεσμεύσεως αὐτῶν τῇ προσθήκῃ διαλύματος οξικῷ υδροαργύρου ἐν οξικῷ οξει. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἔχομεν ἀρχικῶς τὴν κάτωθι ἀντίδρασιν:



Εφαρμόσαντες τὴν ἐν οξικῷ οξει ογκομέτρῃσιν εἰς πλείστας ἄλλας περιπτώσεις προσδιορισμοῦ φαρμακευτικῶν ἐνώσεων, θεωροῦμεν ὅτι αὕτη παρέχει σημαντικὸν βοήθημα εἰδικῶς εἰς τοὺς ἐν τῇ φαρμακευτικῇ ἀναλύσει ἀσχολουμένους.

## Ἀντιδραστήρια καὶ δυναμικομετρικὴ συσκευή.

1. Βιομηχανικὸν ἀνυδρὸν οξικὸν οξύ: Ἀντὶ τοῦ γενικῶς χρησιμοποιουμένου χημικῶς καθαροῦ οξικῷ οξέος ἐμελετήσαμεν τὴν δυνατότητα χρησιμοποίησεως τοῦ κατὰ πολὺ εὐθηνότερου βιομηχανικοῦ οξικῷ οξέος.

Βασικὴν σημασίαν ἔχει ἐν προκειμένῳ ἡ περιεκτικότης εἰς ὕδωρ τοῦ οξικῷ οξέος, διότι τὸ τέλος τῆς ογκομετρήσεως ἀμβλύνεται ἐφ' ὅσον αὕτη ὑπερ-

(\*) Ἡ ὀνομασία συμπαθόλη μολονότι ἐμπορικῶς και εἰς φαρμακολογικὰ συγγράμματα ἀναφέρεται εἰς τὴν τρυγικὴν 1-(π-οξυφαινυλ)-2-μεθυλαμινοαιθανόλην, εἰς τὴν χημικὴν βιβλιογραφίαν ἀναφέρεται γενικῶς εἰς τὴν βάση.

βαίνει το 1%. Ο προσδιορισμός του σημείου πήξεως εις το υπό χρησιμοποίησιν δξικόν δξὺ μᾶς παρέσχεν ἄπλοῦν τρόπον γνωματεύσεως. Ἐπὶ τριῶν δειγμάτων δξικῶ δξέος διαφόρου προελεύσεως εὑρομεν ἀντιστοιχῶς σημεῖα πήξεως μεταξύ 15,0 καὶ 15,8°C, τὰ ὅποια ἀποκλείουν περιεκτικότητα εἰς ὕδωρ ἄνω τοῦ 1%, ἐνῶ οἱ δξυμετρικοὶ προσδιορισμοὶ παρέχον περιεκτικότητα εἰς δξικόν δξὺ μεταξύ 97,8 καὶ 99%. Τὸ ἐν ἓκ τῶν δειγμάτων περιεῖχεν ἐν διαλύσει ἐλαχίστας ποσότητας βασικῶν οὐσιῶν, καθισταμένης οὕτως ἀναγκαίας τῆς διεξαγωγῆς λευκοῦ προσδιορισμοῦ ἢ τῆς ἐξουδετερώσεως τοῦτου πρὸ τῆς ὀγκομετρήσεως δι' ὑπερχλωρικοῦ δξέος (διὰ 50 κ. ἐ. ἀπρητοῦντο 0.4 κ.ἐ. 0,1N HClO<sub>4</sub>).

Προσδιορισμοὶ διεξαχθέντες μὲ τὰ ὡς ἄνω δείγματα δὲν ὑστέρουν εἰς ἀκρίβειαν ἐν συγκρίσει πρὸς ἀναλόγους μὲ χημικῶς καθαρὸν δξικόν δξὺ (99,5%) ἀκόμη καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ἀσθενεστάτων βάσεων.

2. Διάλυμα ἰώδους μεθυλίου 0,1% ἐν δξικῶ δξεί.

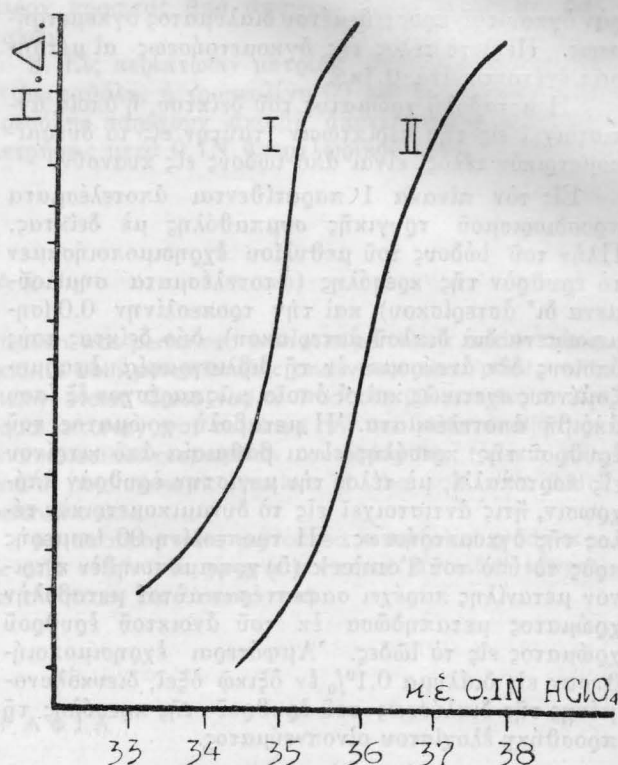
3. Διαλύματα 0.1N καὶ 0.01N ὑπερχλωρικοῦ δξέος: 8,6 κ.ἐ. διαλύματος ὑπερχλωρικοῦ δξέος 70—72%, ἀραιούμενα δι' δξικῶ δξέος μέχρις ἐνὸς λίτρον, παρέχουν διάλυμα περίπου 0.1N. Τὸ 0.01N ὑπερχλωρικόν δξὺ παρεσκευάσθη διὰ καταλλήλου ἀραιώσεως τοῦ πρώτου μὲ δξικόν δξὺ.

4. Διάλυμα δξικῶ ὕδραργύρου: 6γρ. δξικῶ ὕδραργύρου χημικῶς καθαρῶ διαλύονται ἐν θερμῶ εἰς 100 κ. ἐ. δξικῶ δξέος.

5. Αἱ δυναμικομετρικαὶ ὀγκομετρήσεις διεξήχθησαν μὲ pH —μετρον τύπου Beckman M μὲ ἠλεκτροδίων ὕαλου ὡς δείκτην καὶ κεκορεσμένον ἠλεκτροδίων καλομέλανος ὡς μάρτυρα. Δεδομένου ὅτι ἡ ὡς ἄνω συσκευή παρέχει ἐνδείξεις μόνον μέχρι 450mV ἐνῶ διὰ τοιαύτας ὀγκομετρήσεις ἐνδείκνυται συσκευαὶ μὲ μεγαλύτερον εὔρος εἰς mV, ἐρρυθμίσαμεν τὸ σύστημα τῆς ἀντισταθμίσεως οὕτως, ὥστε αἱ ἐνδείξεις τῆς βελόνης τοῦ βολταμέτρον νὰ εὑρίσκωνται μέχρι τέλους τῆς ὀγκομετρήσεως ἐντὸς τῆς κλίμακος. Διὰ τῆς τροποποιήσεως ταύτης μολονότι δὲν ἐλαμβάνοντο αἱ ἀπόλυτοι τιμαὶ τῶν ἐνδείξεων εἰς mV, ἐπετυγχάνετο ἡ ἀκριβῆς εὔρεσις τοῦ τέλους τῆς ὀγκομετρήσεως ἐκ τῆς διαφορᾶς τοῦ σχετικῶ δυναμικοῦ δύο διαδοχικῶν μετρήσεων.

**Ὀγκομέτρησις τῆς τρυγικῆς καὶ ὕδροχλωρικῆς συμπαθόλης μὲ δείκτης καὶ δυναμικομετρικῶς.**

Ἡ τιτλοδότησις τοῦ διαλύματος τοῦ ὑπερχλωρικοῦ δξέος ἐγένετο βάσει χημικῶς καθαρῶ ἀνθρακικοῦ νατρίου. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν διελύοντο περίπου 0.2γρ. ἀκριβῶς ζυγισθέντα, ἐντὸς 30 κ. ἐ. δξικῶ δξέος καὶ ὀγκομετροῦντο διὰ τοῦ πρὸς τιτλοδότησιν διαλύματος ὑπερχλωρικοῦ δξέος. Εἰς τὸ διάγρ. 1 καμπύλη I παρατίθεται ἡ σχετικὴ καμπύλη τῆς δυναμικομετρικῆς ὀγκομετρήσεως. Ἡ μεταβολὴ χρώματος ἰώδους μεθυλίου, ἣτις ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ δυναμικομετρικὸν τέλος, εἶναι ἀπὸ κνανοῦ εἰς κνανογράσινον. Ἀναλόγως ἐγένετο καὶ ἡ τιτλοδότησις τοῦ 0.01N ὑπερχλωρικοῦ δξέος.



Ἐπειδὴ ὁ συντελεστὴς τῆς διαστολῆς τῶν διαλυμάτων δξικῶ δξέος εἶναι σημαντικὸς, δεόν νὰ γίνεταί διόρθωσις θερμοκρασίας ἐφ' ὅσον οἱ προσδιορισμοὶ ἐκτελοῦνται εἰς θερμοκρασίας διαφόρους τῶν τῆς τιτλοδοτήσεως. Αἱ παρατηρήσεις μας συμπίπτουν μὲ τὸ ὅτι τὰ 0,1N καὶ 0.01N διαλύματα ἔχουν κατὰ προσέγγισιν τὸν συντελεστὴν διαστολῆς τοῦ δξικῶ δξέος. Ἐκάμαμεν διόρθωσιν 0.12% ἐπὶ τοῦ καταναλωμένου ὄγκου, ἀνά C°.

Οἱ προσδιορισμοὶ τῆς τρυγικῆς συμπαθόλης δι' ὀγκομετρήσεως μὲ 0.1N ὑπερχλωρικόν δξὺ ἐγένοντο ἐπὶ 0.5γρ. περίπου ἐκ τῆς ἐνώσεως ταύτης, μετ' ἀκριβῆ ζύγισιν καὶ διάλυσιν εἰς 40 κ.ἐ. δξικῶ δξέος. 1 κ.ἐ. 0,1N HClO<sub>4</sub> = 0.02422 γρ. τρυγικῆς συμπαθόλης.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ὕδροχλωρικῆς συμπαθόλης προσετίθεντο πρὸ τῆς ὀγκομετρήσεως 15 κ.ἐ. διαλύματος δξικῶ ὕδραργύρου.

1 κ.ἐ. 0.1N HClO<sub>4</sub> = 0.02037 γρ. ὕδροχλωρικῆς συμπαθόλης. Εἰς τὸ διάγρ. 1 καμπύλη II παρατίθεται ἡ καμπύλη τῆς δυναμικομετρικῆς ὀγκομετρήσεως τῆς τρυγικῆς συμπαθόλης. Ὡς τετημημένα ἔχουν τεθῆ τὰ καταναλισκόμενα κ.ἐ. 0.1N ὑπερχλωρικοῦ δξέος ὡς τεταγμένη δέ, τὸ ἠλεκτροδιακὸν δυναμικὸν αἱ τιμαὶ τοῦ ὁποῖου εἰς mV, ὡς ἀναφέραμεν, εἶναι σχετικαί. Τὸ σημεῖον καμπῆς τῆς καμπύλης, τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ θεωρητικὸν τέλος τῆς ὀγκομετρήσεως, εὑρίσκειται ἐκ τοῦ μεγίστου τῆς πρώτης παραγωγῶ τῆς καμπύλης, ἥτοι τοῦ λόγου  $\frac{\Delta V}{\Delta v}$  ἐνθα  $\Delta V$  παριστᾷ τὴν διαφορὰν δυναμικοῦ δύο διαδοχικῶν μετρήσεων καὶ  $\Delta v$  τὴν ἀντίστοιχον διαφο-

ράν όγκου του προστιθεμένου διαλύματος όγκομετρήσεως. Περί τó τέλος τής όγκομετρήσεως αί μετρήσεις έγινόντο ανά 0.1κ.έ.

Η μεταβολή χρώματος του δείκτου, ή όποία αντίστοιχεί εις τήν περίπτωσιν ταύτην εις τó δυναμικομετρικόν τέλος, είναι από ιώδους εις κυανούν.

Εις τόν πίνακα 1 παρατίθενται άποτελέσματα προσδιορισμού τρυγικής συμπαθόλης με δείκτας. Πλήν του ιώδους του μεθυλίου έχρησιμοποίησαμεν τó ξυθρού τής κρεσόλης (άποτελέσματα σημειούμενα δι' άστερίσκου) και τήν τροπεολίνη 0.0 (σημειούμενα δια διπλού άστερίσκου), δύο δείκτας τούς όποιους δέν άνεύρομεν έν τή βιβλιογραφία έχρησιμοποιούμενους σχετικώς, και οι όποιοι μās παρέσχον έξ ίσου άκριβή άποτελέσματα. Η μεταβολή χρώματος του ξυθρού τής κρεσόλης είναι βαθμιαία από κιτρίνου εις πορτοκαλλί, με τέλος τήν μεγίστην ξυθράν άπόχρωσιν, ήτις αντίστοιχεί εις τó δυναμικομετρικόν τέλος τής όγκομετρήσεως. Η τροπεολίνη 00 ίσομερήν προς τó ύπό του Tomicek (5) έχρησιμοποιηθέν κίτρινον μετανίλην παρέχει σαφεστέραν αύτου μεταβολήν χρώματος μεταπηδóσα έκ του άνοικτου ξυθρού χρώματος εις τó ιώδες. Αμφότεραι έχρησιμοποήθησαν εις διάλυμα 0.1% έν όξικω όξει, διευκολυνόμενης τής διαλύσεως του ξυθρού τής κρεσόλης τή προσθήκη έλαχίστου οίνοπνεύματος.

Π Ι Ν Α Ε 1

Ζυγισθ. γρ. (C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Καταναλ.κ.έ. O.INHClO <sub>4</sub>	Εύρεθ. γρ. (C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	o/o
0.6029	24,85	0.6019	99,8
0.5118	21,65	0.5098	99,6
0.5673	23,40*	0.5667	99,9
0.4797	19,75*	0.4783	99,7
0.5849	24,10**	0.5837	99,8
0.5892	24,30**	0.5886	99,9

Π Ι Ν Α Ε 2

Ζυγισθ. γρ. C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> NHCl	Καταν. κ. έ. O.INHClO <sub>4</sub>	Εύρεθ. γρ. C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N HCl	o/o
0.5210	25,45	0.5184	99,8
0.4759	23,20	0.4726	99,3
0.5594	27,35	0.5571	99,6

Εις τόν πίνακα 2 περιέχονται άποτελέσματα προσδιορισμών ύδροχλωρικής συμπαθόλης.

Τέλος εις τόν πίνακα 3 περιέχονται άποτελέσματα προσδιορισμών επί φαρμακευτικού σκεύασματος άναγραφομένης περιεκτικότητας 10% εις τρυγικήν συμπαθόλην έν ύδατο—οίνοπνευματικω διαλύματι.

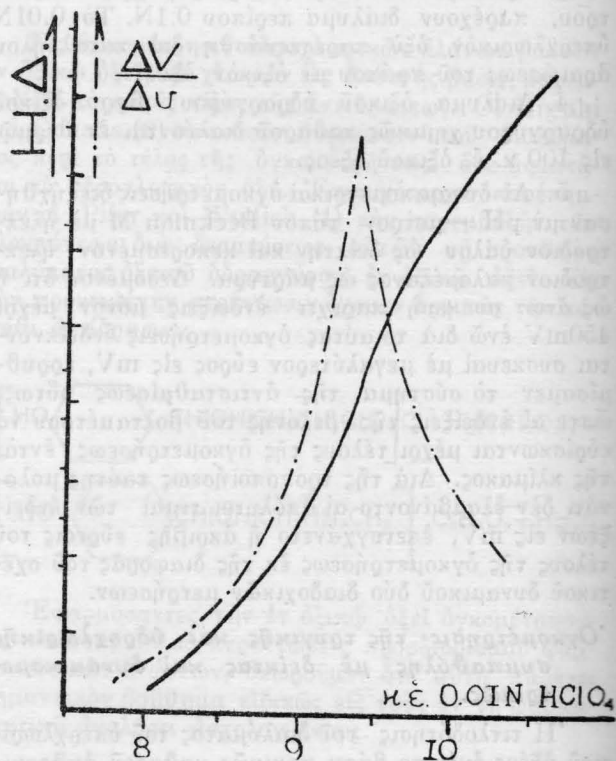
Π Ι Ν Α Ε 3

Ζυγισθ. γρ. διαλύματος	Καταναλ.κ.έ. O.IN HClO <sub>4</sub>	Εύρεθ. γρ. τρυγ-συμπαθ	Επί άναγρ. περιεκτ.
5.234	21,65	0.5244	100,2%
4.957	20,45	0.4952	99,9%

Οί προσδιορισμοί έγινόντο κατόπιν εξατμίσεως του διαλύματος επί άτμολούτρου μέχρι ξηρού και διαλύσεως εις 40 κ.έ. όξικω όξει. Προσθήκη όξικω άνυδρίτου προς δέσμευσιν του ύδατος προκαλεί όξυλίωσιν τής δευτεροταγους άμινης με άποτέλεσμα ή ένωσις νά χάνη τόν βασικόν αύτης χαρακτήρα. Όποσδήποτε δυνάμεθα νά έχρησιμοποήσωμεν τήν ιδιότητα αύτην, εις προσδιορισμούς παρουσία τριτοταγών άμινών, ότε έκ τής διαφοράς δύο προσδιορισμών δυνάμεθα νά εύρωμεν τήν περιεκτικότητα εις τρυγικήν συμπαθόλην.

Εις μικροτέρας ποσότητας ήδυνήθημεν νά όγκομετρήσωμεν τήν συμπαθόλην δια 0.01N διαλύματος ύπερχλωρικού όξει. Οί προσδιορισμοί έγινόντο επί 20—24γγρ. τρυγικής συμπαθόλης άκριβώς ζυγισθείσης και διαλυθείσης εις 20 κ.έ. όξικω όξει, τή βοηθεία μικροπροχοίδος τών 10 κ.έ.

Με δείκτην ιώδες μεθυλίου ή έπιτευχθείσα άκρίβεια ήτο περίπου ± 1%. Αντιθέτως αί δυναμικομετρικαί όγκομετρήσεις παρέχουν και εις τήν περίπτωσιν αύτην μεγίστην άκρίβειαν.



Εις τó διάγρ. 2 παρατίθεται ή καμπύλη τής δυναμικομετρικής όγκομετρήσεως, ένθα ως τετμημένη έλήφθη ό αναλίσκόμενος όγκος του 0.01N ύπερχλωρικού όξει, ως τεταγμένη δέ άφ' ένός μεν τó ήλεκτροδιακόν δυναμικόν άφ' έτέρου δέ ό λόγος τής μεταβολής δυναμικου προς τήν μεταβολήν όγκου. Τó μέγιστον τής καμπύλης αντίστοιχεί εις τó θεωρητικόν τέλος τής όγκομετρήσεως.

Εν συμπεράσματι δύναται νά λεχθί:

1. Η όγκομέτρησης τής συμπαθόλης έν όξικω



δξει παρέχει τρόπον ακριβοῦς καὶ ταχέως προσδιορισμοῦ τῆς ἐνάσεως ὡς καὶ τοῦ τρυγικοῦ καὶ ὑδροχλωρικοῦ αὐτῆς ἄλατος.

2. Ἡ χρησιμοποίησις βιομηχανικοῦ ἀνύδρου ὀξεικοῦ δξέος καθιστᾷ τὰς ἐν ὀξεικῷ δξει ὀγκομετρήσεις

πλέον προσιτὰς ἀπὸ ἀπόψεως ἐργαστηριακῶν δαπανῶν.

3. Εἰς περίπτωσιν μετρίως ἀσθενῶν βάσεων ὡς ἡ συμπαθόλη, ἡ τροπεολίνη 00 καὶ τὸ ἐρυθρὸν τῆς κρεσόλης παρέχουν ἀκριβῆ ἀποτελέσματα εἰς ὀγκομετρήσεις μετὰ 0.1N ὑπερχλωρικοῦ δξέος.

SUMMARY

Titration in acetic acid of the tartaric and hydrochloric salt of 1. (p-hydroxyphenyl) 2 methylaminoethanol (Sympatol).

A.Z. Kotionis

The titration of the tartaric and wdrochloric salt of 1-(p-hydroxyphenyl)-2-methylaminoethanol, in acetic acid, offers a simple and accurate method for their determination. An accuracy of ± 0,2% was obtained when the

titration was performed with 0.1N perchloric acid in acetic acid, to both potentiometric and visual end point, with Methyl violet, Cresol red or Tropaeolin 00 as indicator. An equal accuracy was obtained in the determination of pharmaceutical preparation containing the tartaric salt, and in potentiometric titrations of the salt with 0.01N perchloric acid.

All titrations were performed in technical grade acetic acid which is in general an equal succesfull solvent, as chemically pure acetic acid.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Conant J.B., Hall N.F. and Werner T.H.: J. Am. Chem. Soc.: 49, 3047, 3062 (1927); 50, 2367 (1928), 52, 4436, 5115 (1930).
- 2) Higuchi T., Concha J: J. Am. Pharm. Assoc. 40, 173 (1951)
- 3) Källström E.: Pharm. Zhalle 74, 269 (1935)
- 4) Pifer Ch., Wollish E.: Anal. Chem. 24, 301 (1952).
- 5) Tomicek O., Heyrovsky A.: Collect. Czechoslo. Chem. Commun. 15, 997 (1950).
- 6) Wickström: Ann. pharm. franc. 8,626-37 (1955).

## ΣΧΕΤΙΚΟΣ ΣΕΞΟΥΑΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΡΩΤΟΚΡΟΚΙΝΗΣ

Υπό ΚΩΣΤΑ Β. ΚΡΙΜΠΑ

Η πειραματική εργασία του Γερμανού καθηγητού Franz Moewius επί του σχετικού σεξουαλισμού των φυκών ("Ιδε § 5) και δη των *Chlamydomonas*, καθώς και η χημική έρευνα ή γενομένη υπό του Richard Kuhn και έπακολουθήσασα την βιολογικήν τοιαύτην, επέτρεψαν μίαν νέα προσθήκη εις τας γνώσεις μας της γενετικής του καθορισμού του φύλου. Το άρθρον τούτο συνοψίζει τας βιολογικάς, χημικάς και γενετικάς έρεύννας επί του αούτου θέματος.

### Σεξουαλισμός και Πειραματική Έρευνα Α' Όμαλός Σεξουαλισμός

1. Τα μελετώμενα είδη. Το γένος *Chlamydomonas* (μονοκυττάριος οργανισμός) υπάγεται κατά μὲν τούς βοτανικούς εις τὰ Χλωροφύκη και δη εις τήν κλάσιν τών Ισοοπταει, κατά δὲ τούς ζωολόγους εις τὰ Μαστιγοφόρα και εις τήν τάξιν τών *Phycomonadinae*. Τῶ δντι ἀνήκει εις αὐτὰ τὰ Μαστιγοφόρα, ἄτινα κείνται μεταξὺ τοῦ ζωϊκοῦ και φυτικοῦ βασιλείου. Τὰ μελετώμενα είδη είναι:

1.	<i>Chlamydomonas Braunii</i>	ἢ ἐν συντομίᾳ	B
2.	—	<i>Dresdensis</i>	D
3a	—	<i>Eugametos F. Typica</i>	T
3b	—	<i>F. Simplex</i>	Si
3c	—	<i>F. Synoica</i>	SY
3d	—	<i>F. Subheteroica</i>	SU
3e	—	<i>F. Heteroica</i>	HE

Ἐκ τούτων τὰ μὲν B, Si, T, και HE ἔχουν γενοτυπικόν καθορισμόν τοῦ φύλου (μὴ ἐπηρεαζόμενον ἐκ τοῦ περιβάλλοντος, ἀλλὰ κληρονομικῆς μορφῆς), τὰ δὲ D, SY και SU φαινοτυπικόν τοιοῦτον (τὸ ἀντίθετον τοῦ γενοτυπικοῦ). Τὸ είδος Si είναι διοικον (ἦτοι ὁ ἴδιος κλώνος δὲν δίδει συγχρόνως ♂♂ και ♀♀ γαμέτας ἀλλὰ υπάρχουν δύο κλώνοι διαφορετικοί, δίδοντες ὁ εις ♂♂ ὁ δὲ ἕτερος ♀♀ γαμέτας), ἐν ᾧ ὁ SY είναι μονοίκος (τὸ ἀντίθετον τοῦ διοικου). Ἡ ποικιλία SU είναι μονοική ἀλλὰ παρουσιάζει διοικὰς τάσεις (ὁ αὐτὸς κλώνος δίδει περισσότερους γαμέτας ἑνὸς φύλου) ("Ιδε § 3 και § 4).

2. Πειραματικός καθορισμός τοῦ φύλου. Οἷτος γίνεται διὰ 2 μεθόδων:

α. τῆς κλιμακωτῆς. Δι' ὑβριδισμοῦ καθορίζεται τὸ φύλον τῶν γαμετῶν μετὰ γαμέτας ἄλλης ποικιλίας γνωστοῦ ἤδη φύλου. Ἀρχίζομεν μετὰ διασταυρώσεις ὡγαμικῶν ειδῶν μετὰ ἀνισογαμῶν, εἶτα δὲ ἀνισογαμῶν μετὰ ἰσογαμῶν τοιοῦτων.

β. διὰ τῶν ὑπολειπομένων γαμετῶν [Mainx (1931), βιβλιογρ. ἀρ. 15 (1933), Hammerling (1934), Moewius 1934)]. Βασίζεται αὕτη εις δύο τινά. 1ον) εις τήν παρατήρησιν ὅτι μονοίκος κλώνος δίδει συχνὰ περισσότερους γαμέτας ἑνὸς φύλου (ἴδε § 1). Τοῦτο φαίνεται μετὰ τήν σύζευξιν τῶν ♂♂ μετὰ τούς ♀♀ γαμέτας, ὅτε ἀριθμὸς γαμετῶν μὲνει ἀσύζευκτος. 2ον) εις τήν ἀλλαγὴν τοῦ φωτοτροπισμοῦ τῶν γαμετῶν:

οἷτος θετικός πρὸ τῆς συζεύξεως μετατρέπεται εις ἀρνητικόν τοιοῦτον μετὰ ταύτην. Οὔτω δυνάμεθα νὰ διαχωρίσωμεν τούς ὑπολειπομένους αὐτοὺς γαμέτας, οἷτινες ἔχουν ἀκόμη + φωτοτροπισμόν, ἀπὸ γονιμοποιημένα ζεύγη και διὰ τῆς μεθόδου α νὰ γνωρίσωμεν τὸ φύλον των. Ὅλοι οἱ ὑπολειπόμενοι γαμέται, είναι τοῦ ἴδιου φύλου.

3. Γενοτυπικός καθορισμός τοῦ φύλου. Ὡς εἶδομεν εις τὰ είδη B, Si και T ὁ καθορισμός τοῦ φύλου είναι γενοτυπικός (ἀνεξάρτητος τοῦ περιβάλλοντος) ("Ιδε § 1). Ἴδου ὁ ὁμαλός βιολογικός κύκλος τῶν ειδῶν τούτων π. χ. τοῦ Si:

Λαμβάνομεν μίαν καλλιέργειαν τοῦ Si ἐπὶ Agar ἔχομεν τότε κυρίως προγαμέτας ἀνευ μαστιγίων (στάδιον *Palmella* τοῦ West). Ἐὰν θέσωμεν τούτους ἐντὸς τοῦ ὕδατος και φωτίσωμεν ἐπὶ 3' ἀποκτοῦν μαστίγια μὴ κινούμενα ὁμως. (Ἀντιδρ. 1). Τὸ ὑγρὸν ἐντὸς τοῦ ὁποίου εὑρίσκονται τώρα οἱ γαμέται τὸ ὀνομάζομεν διάλυμα B. Μετὰ φωτισμόν ἄλλων 2' τὰ ἀκίνητα μαστίγια μετατρέπονται εις κινητὰ τοιαῦτα. (Ἀντιδρ. 2). Είναι τὸ στάδιον τῶν Κινητογαμετῶν. Μετὰ νέον παρατεταμένον φωτισμόν οἱ γαμέται τῶν ἀντιθέτων φύλων ἔλκονται (διὰ χημιοτακτισμοῦ) και συζεύγνυνται (Ἀντιδρ. 3).

Διὰ νὰ ἀποκτήσωμεν τὸ στάδιον τῶν γαμετῶν μετὰ ἀκίνητα μαστίγια ἐκ τοῦ σταδίου τῶν προγαμετῶν πρέπει ἡ καλλιέργειά μας ἐντὸς ὕδατος νὰ εὑρσκαται ἐπὶ παρουσίᾳ:

- 1ον O<sub>2</sub> και φωτὸς
- ἢ 2ον O<sub>2</sub> και ὄζης
- ἢ 3ον διαλύματος B.

Ἐν ἀπουσίᾳ O<sub>2</sub> ἀλλὰ παρουσίᾳ ὄζης δὲν ἀποκτᾶται ἡ διαφοροποίησις τῶν μαστιγίων. Ἐκ τούτου φαίνεται ὅτι τὸ διάλυμα B περιέχει ἔνεργον οὐσίαν. Διὰ νὰ παραχθῇ αὕτη είναι ἀναγκαία ἡ φωτοσύνθεσις (ἢ ἡ παρουσία ὄζης ἔλλειψει φωτὸς) και ἡ ἀναπνοή (ὀξειδῶσις).

Ἴδου αἱ ὄζαι, αἷτινες εις τὰ ἐλάχιστα χρονικά διαστήματα δύνανται νὰ καταστήσουν εὐκίνητα τὰ μαστίγια (ἐν ἀπουσίᾳ φωτὸς):

Διὰ τὸν <i>Chlam. Eugametos</i>	Gentiobiose.
B	Cellotriose
D	Cellobiose

Ἄς μελετήσωμεν τήν ἀντιδρ. 3: ἄς φωτίσωμεν κινητογαμέτας δι' ἐρυθροῦ φωτὸς: ἀποκτῶμεν τὸ διάλυμα V, τὸ ὁποῖον είναι τὸ ὕδωρ ἐντὸς τοῦ ὁποίου εὑρίσκονται. Τοῦτο φωτιζόμενον ἐπὶ 20' διὰ κυανοῦ φωτὸς δίδει διάλυμα ἔχον τήν ἱκανότητα νὰ ἔλκη τούς ♂♂ γαμέτας (τὸ συμβολίζομεν: K♂). Τοῦτο τὸ διάλυμα φωτιζόμενον ἐπὶ 30' ἔτι ἀποκτᾶ τήν ἱκανότητα ἔλξεως τῶν ♀♀ γαμετῶν (K♀). Ἐὰν παρατείνωμεν τὸν κυανοῦν φωτισμόν χάνει τοῦτο κάθε ἱκανότητα ἔλξεως (Ko). Ὀνομάζομεν τὰ διάλυμα K♀ *Γυνομαγόνην* τὸ δὲ K♂ *Ἀνδρομαγόνην*. Τὰ διαλύματα V και Ko δὲν ἔχουν ἰδιότητα ἔλξεως τῶν γαμετῶν, πλὴν ὁμως αἱ ἀναμίξεις: 3V + 1Ko συμπεριφέρεται ὡς K♀ και IV + 3Ko » » K♂

4. Φαινοτυπικός καθορισμός τοῦ φύλου. Ὁ καθορισμός τοῦ φύλου γίνεται οὔτω εις τὰς ποικιλίας D, SY και SU. Ὁ βιολογικός κύκλος είναι ὁ αὐτὸς μετὰ

N.B. ♂♂ = ἄρρην  
 ♂♂ = ἄρρηνες, — α.  
 ♀♀ = θήλυς  
 ♀♀ = θήλειες — εα.

0.5344	100.2%
0.4959	99.9%

ΠΙΝΑΞ Α. (διασταυρώσεων)

	B♀ 4	D♀ 3	T♀ 3	Si♀ 2	SY♀ 1	SU♀ 1	SU♂ 1	SY♂ 1	Si♂ 2	T♂ 3	D♂ 3	B♂ 4
B♀ 4	—	—	—	P1	P2	P2	H3	H3	H3	H3	H3	N3
D♀ 3	—	—	—	—	P1	P1	H3	H3	H3	H3	N3	H3
T♀ 3	—	—	—	—	P1	P1	H3	H3	H3	N3	H3	H3
Si♀ 2	P1	—	—	—	—	—	H3	H3	N3	H3	H3	H3
SY♀ 1	P2	P1	P1	—	—	—	H2	N2	H3	H3	H3	H3
SU♀ 1	P2	P1	P1	—	—	—	N2	H2	H3	H3	H3	H3
SU♂ 1	H3	H3	H3	H3	H2	N2	—	—	—	P1	P1	P2
SY♂ 1	H3	H3	H3	H3	N2	H2	—	—	—	P1	P1	P2
Si♂ 2	H3	H3	H3	N3	H3	H3	—	—	—	—	—	P1
T♂ 3	H3	H3	N3	H3	H3	H3	P1	P1	—	—	—	—
D♂ 3	H3	N3	H3	H3	H3	H3	P1	P1	—	—	—	—
B♂ 4	N3	H3	H3	H3	H3	H3	P2	P2	P1	—	—	—

Παραπλεύρως του γαμέτου έτέθη το σθένος του.

P = διασταύρωσις σχετικού σεξουαλισμού

H = » υβριδική

N = » όμαλή

Παραπλεύρως των διασταυρώσεων έτέθη ό αριθμός της εικόνας.

ΠΙΝΑΞ Β.

Διάλυμα V των	B	D	T	Si	SY	SU
Χρόνος φωτισμού ανάγκατος διά K♀	0—4	10—12	10—12	18—22	30—32	30—32
Χρόνος φωτισμού ανάγκατος διά K♂	88—89	80	80	68—72	56—58	56—58

τόν του Si (Ίδε § 3). Πλήν όμως δυνάμεθα να αλλάξωμεν το φύλον των γαμετών, δρώντες επ' αούτων διά διαλυμάτων V. Κύτταρα SY + διάλυμα V έξο♂ γαμετών της φυλής Si καθιστά ♂♂ έλα τα κύτταρα SY ενώ τούναντίον το διάλυμα V προερχόμενον έκ ♀♀ γαμετών Si καθιστά ταύτα ♀♀. Τουτό, ως και άλλα πειράματα, δεικνύουν ότι το διάλυμα V περιέχει έκτός των γαμονών και άλλας ουσίας όνομαζόμενας **Τερμόνας** αίτινες δύνανται να καθορίσουν το φύλον (ή **Άνδροτερομόνη** το ♂ και ή **Γυνοτερομόνη** το ♀). Διά πειραμάτων έπίσης δεικνύεται ότι ή HE έκκρίνει Άνδροτερομόνας ή Γυνοτερομόνας αναλόγως του φύλου των γαμετών ως και ή Si ενώ αι φυλαί SY και SU έκκρίνουν συγχρόνως μείγμα Άνδρο και Γυνοτερομόνης εις διαφορετικάς αναλογίας, αναλόγως του φύλου των γαμετών. Αί τερμένοι δύνανται να αλλάξουν το φύλον των SY και SU ούχι όμως της HE.

**Β. Σχετικός Σεξουαλισμός**

5. **Όρισμός.** Λέγομεν ότι ύφίσταται σχετικός σεξουαλισμός ότε γαμέται του ίδιου φύλου (άλλά διαφορετικής φυλής) συζεύγνυνται. Κατά τον Hartmann [(1909), (1923), βιβλ. άρ. 7 (1925)] κάθε κύτταρον είναι ταυτόχρονας έν δυνάμει ♂ και ♀. Άλλά ταχέως έν των δύο τούτων φύλλων έκδηλώνεται φαινοτυπικάς. Πλήν όμως το έτερον φύλον ύφίσταται πάντοτε έν δυνάμει. Η σεξουαλική δύναμις ένός φύλου είναι ή ίδια διά την αούτην φυλήν αλλά διαφέρει από φυλής εις φυλήν. Έάν ή ♂ σεξουαλική δύναμις της φυλής A είναι μεγαλύτερα της ♂ σεξουαλικής δυνάμεως της φυλής B, τα ♂♂ άτομα B συμπεριφέρονται ως ♀♀ έναντι των ♂♂ της A.

6. **Πειράματα διασταυρώσεων.** Προσπαθούμεν τώρα να πραγματοποιήσωμεν διασταυρώσεις μεταξύ

δλων τών φυλών δλων τών ποικιλιών πρὸς μελέτην τοῦ σχετικοῦ σεξουαλισμοῦ. Διακρίνομεν κατὰ πρῶτον 4 εἰκόνας συζεύξεων αἵτινες ἀνταποκρίνονται εἰς διαφορετικὰς σεξουαλικὰς ἑξέεις (προερχομένας ἐκ τῶν γαμονῶν).

Εἰκὼν 0: δὲν εἶναι δυνατὴ ἢ διασταύρωσις.

Εἰκὼν 1: κατὰ τὴν σύζευξιν βλέπομεν ἀνά 2 γαμέτας μαζί.

Εἰκὼν 2: κατὰ τὴν σύζευξιν παρατηροῦμεν ἀθροίσματα 10—20 γαμετῶν μαζί.

Εἰκὼν 3: κατὰ τὴν σύζευξιν παρατηροῦμεν ἀθροίσματα 100 καὶ πλέον γαμετῶν.

Ἐκ τῶν γενομένων πειραμάτων ἐξάγονται τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα: (Πίναξ Α').

α. Διασταυρώσεις ♀ με ♂

1ον) τῆς ἴδιας ποικιλίας: Ὅλαι αἱ ποικιλίαι παρουσιάζουν τὴν εἰκόνα 3 πλὴν τῶν SY καὶ SU αἵτινες δεῖκνουν τὴν εἰκόνα 2. Πρόκειται περὶ ὁμαλῶν συζεύξεων (φυσικῶν).

2ον) μεταξὺ διαφόρων ποικιλιῶν: παρουσιάζουν τὰς εἰκόνας 3 καὶ 2 οὐδέποτε δὲ τὴν 1. Πρόκειται περὶ ὑβριδικῶν συζεύξεων.

β. Διασταυρώσεις γαμετῶν τοῦ αὐτοῦ φύλου. Εἶναι δυνατὰ μόνον μεταξὺ διαφόρων ποικιλιῶν καὶ παρουσιάζουν τὴν εἰκόνα 1 καὶ 2 μόνον οὐδέποτε δὲ τὴν 3. Πρόκειται περὶ συζεύξεων ἀνηκουσῶν εἰς τὸν σχετικὸν σεξουαλισμὸν. Ὅλαι ὁμως αἱ διασταυρώσεις δὲν εἶναι δυνατὰί. π.χ. αἱ SU ♂ X Si ♂ ἢ T ♀ X Si ♀.

Ἐκ τούτων (α 1ον) συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι αἱ φυλοὶ SY καὶ SU ἔχουν ἀσθενῆ σεξουαλικὴν δύναμιν, διὰ τοῦτο διδομεν αὐθαιρέτως εἰς τοὺς γαμέτας των (♂♂ καὶ ♀♀) τὸ σθένος 1.

Δυνάμεθα διὰ διασταυρώσεων καὶ τῶν εἰκόνων τὰς ὁποίας παρουσιάζουν μετὰ τὸν SY καὶ SU νὰ εὐρωμεν τὸ σθένος καὶ τῶν γαμετῶν τῶν ἄλλων φυλῶν. Τὸ σθένος ἴσοῦται μετὰ:

τὴν εἰκόνα διασταυρώσεως μετὰ SY ♂<sup>+</sup> εἰκ. διαστ. μετὰ SY ♀ — σθένος 1 τῆς SY.

Ἴδού τὰ εὐρεθέντα οὕτω σθένη τῶν γαμετῶν:

B ♂ καὶ B ♀ = 4, D ♂ καὶ D ♀ = 3, T ♂ καὶ T ♀ = 3, Si ♂ καὶ Si ♀ = 2, (SY ♂ καὶ SY ♀ = 1, SU ♂ καὶ SU ♀ = 1).

Παρατηρήσεις: 1) Γαμέτης ὑψηλοῦ σθένους δὲν διασταυροῦται μετὰ γαμέτην ἰδίου φύλου ὑψηλοῦ ἐπίσης σθένους.

2) Γαμέτης ὑψηλοῦ σθένους διασταυροῦται μετὰ γαμέτην τοῦ ἄλλου φύλου ὑψηλοῦ ἐπίσης σθένους (καὶ τῆς ἴδιας ποικιλίας).

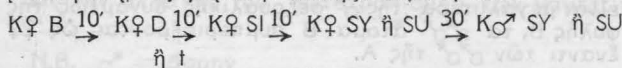
3) Γαμέτης ὑψηλοῦ σθένους διασταυροῦται μετὰ γαμέτην ἄλλου φύλου ἄλλης ποικιλίας ὑψηλοῦ ἢ μέσου σθένους. (Πίναξ Β').

7) Εἰδικότης καὶ ἀλλαγὴ τῶν Γαμονῶν. Αἱ γαμόναι εἶναι εἰδικαὶ δι' ἐκάστην ποικιλίαν. Ὁ χρόνος τῆς μετατροπῆς τοῦ ἀδρανοῦς διαλύματος V τῆ ἐπιδράσει τοῦ φωτὸς εἰς Κφ διαφέρει ἀπὸ ποικιλίας εἰς ποικιλίαν (καὶ εἶναι συνάρτησις τοῦ σθένους.). (\*Ἴδε § 3).

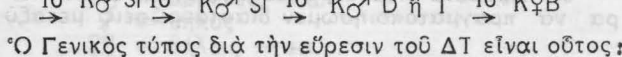
\*Ἐστω T ὁ χρόνος οὗτος τῆς μετατροπῆς. Ἐάν

$$T \text{ τῆς } B < T \text{ τῆς } Si$$

καὶ ἐάν T τῆς Si — T τῆς B  $\underline{\underline{18}}$  # ΔT, τότε τὸ διάλυμα Κφ τῆς B μετὰ φωτισμὸν 18' γίνεται γαμόνη τῆς Si (Κφ). Οὕτω ἐπιστοποιήθη ὅτι γαμόνη μιᾶς ποικιλίας διὰ συμπληρωματικῶν φωτισμῶν δύναται νὰ μετατραπῆ εἰς γαμόνην ἄλλης. Εὐρέθη ὅτι:



ἢ †



Ὁ Γενικὸς τύπος διὰ τὴν εὐρεσιν τοῦ ΔT εἶναι οὗτος:

$$\Delta T = T (VA \rightarrow K\phi A) - T (VB \rightarrow K\phi B) \text{ ἔνθα } A \text{ καὶ } B \text{ διάφοροι ποικιλίαι. Ἴσχύει μόνον διὰ } \Delta T > 0.$$

8 Σύνθεσις τῶν Γαμονῶν. (\*Ἴδε § 3). Αἱ εἶναι ἀναμίξεις τῶν διαλυμάτων V καὶ Κο. Ἀναλόγως τοῦ % τῆς ἀναμίξεως ἔχομεν τὰς Γυνο ἢ Ἄνδρογαμόνας τῶν διαφόρων ποικιλιῶν π.χ.

$$95V + 5K\phi = K\phi B$$

$$5V + 95K\phi = K\phi B \text{ κλπ. (Πίναξ Γ)}$$

\*Ἀρα εἶναι λογικὸν νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι ὑπάρχουν 2 οὐσίαι μία V καὶ ἑτέρα Κο τῶν ὁποίων αἱ ἀναμίξεις εἶναι αἱ γαμόναι (\*Ἴδε § 11).

9 Μέτρησις τοῦ σχετικοῦ σεξουαλισμοῦ. Διὰ νὰ δύνανται δύο γαμέται τοῦ ἰδίου φύλου καὶ διαφόρων ποικιλιῶν νὰ διασταυρωθοῦν πρέπει ἢ διαφορά τῶν % τῆς οὐσίας V τῶν δύο γαμετῶν καὶ Κο (ΔV καὶ ΔΚο) νὰ εἶναι μεγαλύτερα ἢ ἴση πρὸς 20.

\*Ἐάν ΔV, ΔΚο = 20 ἔχομεν τὴν εἰκόνα τῆς δια-

Π Ι Ν Α Ξ Γ'

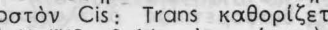
Φυλαὶ	Cis: Trans	Νόμος Bergmann Niemann
F <sup>1</sup> SY SU	66,7 : 33,3	2 : 1
F <sub>2</sub> Si	75,0 : 25,0	3 : 1
F <sub>3</sub> D T	85,7 : 14,3	2 X 3 : 1
F <sub>4</sub> B	94,7 : 5,3	2 X 3 <sup>2</sup> : 1
F <sub>5</sub> HE	98,2 : 1,8	2 X 3 <sup>3</sup> : 1
M <sub>1</sub> SY SU	33,3 : 66,7	1 : 2
M <sub>2</sub> Si	25,0 : 75,0	1 : 3
M <sub>3</sub> D T	14,3 : 85,7	1 : 2 X 3
M <sub>4</sub> B	94,7 : 5,3	1 : 2 X 3 <sup>2</sup>
M <sub>5</sub> HE	98,2 : 1,8	1 : 2 X 3 <sup>3</sup>

σταυρώσεως 1. Ἐάν ΔV, ΔΚο = 30 ἔχομεν τὴν εἰκόνα τῆς διασταυρώσεως 2. Ἐάν ΔV, ΔΚο = 40 ἔχομεν τὴν εἰκόνα τῆς διασταυρώσεως 3. Ἐάν ΔV, ΔΚο < 20 ἔχομεν τὴν εἰκόνα 0 καὶ ἢ διασταυρώσεις εἶναι ἀδύνατοι.

Χημικὴ μελέτη

10 Κινητοποιὸς οὐσία (\*Ἀντιδρ. 1 καὶ 2 εἰς § 3). Εἰς τὸ Si εἶναι ὁμόλογος τῆς κροκίνης. Ἡ κροκίνη εἰς τὸ σκότος καὶ ἐν ἀπουσίᾳ O<sub>2</sub> καθιστᾶ εὐκινήτους τοὺς γαμέτας. Ἡ πιστοποίησης αὕτη ὀφείλεται εἰς τὸ τυχαῖον γεγονός ὅτι οὐσίαι παράγωγοι τῶν καρποτινοϊδῶν ἐπιδρῶν ἐν διαλύσει ἐπὶ τῶν γαμετῶν. Διὰ φασματοσκοπικῆς ἀναλύσεως ὁ R. Kuhn ἀνίχνευσε εἰς τὸ διάλυμα τῆς ἀντιδράσεως 2 χρωστικὰς οὐσίας συγγενεῖς τῶν ὑπαρχουσῶν εἰς τὸν Crocus Sativus. 5 μόρια κροκίνης καθιστοῦν εὐκινήτους 4 γαμέτας (ἢ ἐνεργὸς διάλυσις εἶναι 1:250.000.000.000.000 !!!) (\*Ἴδε καὶ § 3 διὰ τὰς ὄζας).

11 Γαμόναι. Τὰ διαλύματα ταῦτα ἔχουν τὴν ἰδιότητα νὰ ἐπιφέρουν τὴν ἑλξιν τῶν γαμετῶν διὰ χημιοτακτισμοῦ: Εἶναι ἢ Γυνογαμόνη καὶ ἢ Ἄνδρογαμόνη. Εἶναι τῆ ἀληθεία μίγματα τῶν cis καὶ trans κροκετινοδιμεθυλεστέρων (\*Ἴδε § 3, § 7, § 8). Τὸ φῶς δρᾶ καταλυτικῶς ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως:



Τὸ ποσοστὸν Cis: Trans καθορίζεται ὑπὸ τῶν γόνων F καὶ M (\*Ἴδε § 14 καὶ συνέχεια). Ἡ οὐσία V εἶναι ὁ Cis ἔστηρ καὶ ἢ Κο ὁ Trans ἔστηρ. Ὁ νόμος τῶν Bergmann — Niemann, ὁ καθορίζων τὸν

ἀριθμὸν τῶν ἀμινοξέων εἰς ἓν πρωτεϊνικὸν μόριον (= 2<sup>α</sup> 3<sup>β</sup> ἔνθα α, β = 1, 2, 3, ...) ἐφαρμόζεται καὶ ἐδῶ εἰς τὰς ἀναμίξεις cis καὶ trans ἐστέρων. (Πι-ν α ξ Γ). Ὑπάρχουν 5 φυλαὶ Chlamydomonas ἐκ τῶν ὁποίων 4 φυσικαὶ καὶ μία παραχθεῖσα διὰ μεταλλαγῆς. (HE). Αἱ 5 οὗται φυλαὶ διαφέρουν ἀπὸ σεξουαλικῆς ἀπόψεως :

♀♀: F<sub>1</sub> (= SY καὶ SU), F<sub>2</sub> (= Si), F<sub>3</sub> (= T καὶ D), F<sub>4</sub> (= B), F<sub>5</sub> (HE)

♂♂: M<sub>1</sub> (= SY καὶ SU), M<sub>2</sub> (= Si), M<sub>3</sub> (= T καὶ D), M<sub>4</sub> (= B), M<sub>5</sub> (HE).

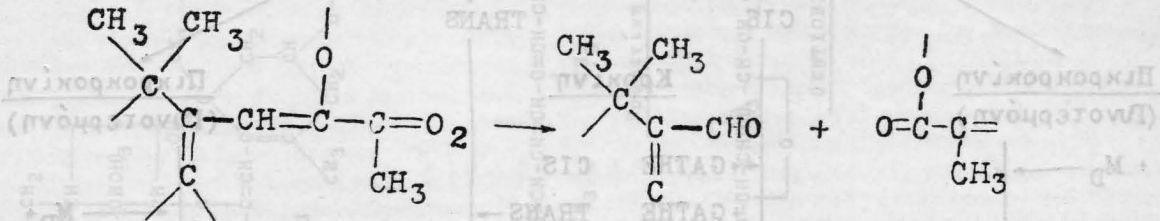
Αἱ φυλαὶ αὗται ἐξαρτῶνται ἀπὸ τοὺς ἀλληλικούς γόνους F ἢ M.

**12 Τερμόνοι.** Οὐσίαι καθορίζουσαι τὸ φύλον ("Ἴδε § 4). Ἡ Γυνωτερόμνη εἶναι ἀνάλογος τῆς Πικροκροκίνης (ἐνεργὸς διάλυσις 10<sup>6</sup> μόρια / κύτταρον). Ἡ

ἀνδροτερόμνη εἶναι ἡ δευαλδεῦδη τοῦ Safranal ὅπως ὁ Kuhn καὶ Löw [(1941) Βιβλ. 14] τὸ ἔδειξαν. Ἡ Safranal μετατρέπεται εἰς δευαλδεῦδην κατὰ τὸν μεταβολισμὸν τῆς Πρωτοκροκίνης ("Ἴδε § 13).

**13 Ὁ μεταβολισμὸς τῆς Πρωτοκροκίνης** (Πίναξ Δ καὶ Ε). Πιστεύουν εἰς τὴν ὑπαρξιν ὑποθετικοῦ «Polyène» εἰς δύο εἴδη μορφᾶς, cis καὶ trans, τοῦ ὁποίου αἱ ἀναλογίαι ρυθμίζονται ὑπὸ τῶν γόνων F καὶ M. Τοῦτο εἰς τὸ Si δίδει τὴν cis καὶ trans Πρωτοκροκίνην. Ἡ πρωτοκροκίνη ἐκκρίνεται τῷ ὄντι ἐκ τῶν γαμετῶν εἰς τὸ σκότος καὶ εἶναι οὐσία ἀδρανῆς ἀπὸ βιολογικῆς ἀπόψεως ὡς πρὸς τὸν σχηματισμὸν τῶν μαστιγῶν καὶ τὴν κίνησιν τῶν γαμετῶν.

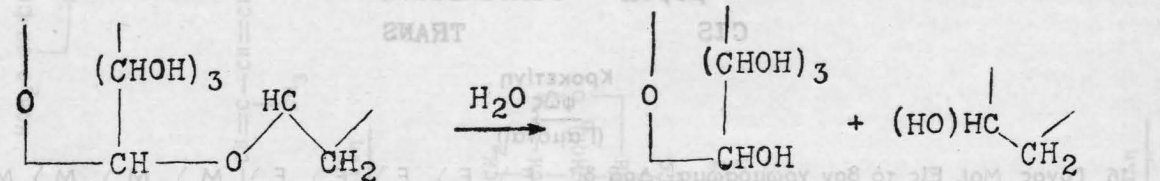
Δι' ὀξειδώσεως διαχωρίζεται εἰς τὴν Πικροκροκίνην καὶ τὴν Κροκίνην διὰ τοῦ ἐνζύμου τοῦ γόνου +MoI. Τὸ φῶς καταλύει καὶ αὐτὴν τὴν ἀντίδρασιν.



Ἡ Πικροκροκίνη εἶναι ἡ Γυνωτερόμνη. Δύναται νὰ χωρισθῇ εἰς μίαν ἐξόξην καὶ εἰς διϋδροοξυ-σαφρανάλην ἥτις εἶναι πρόδρομος τῆς Ἀνδροτερόμνης. Ἡ

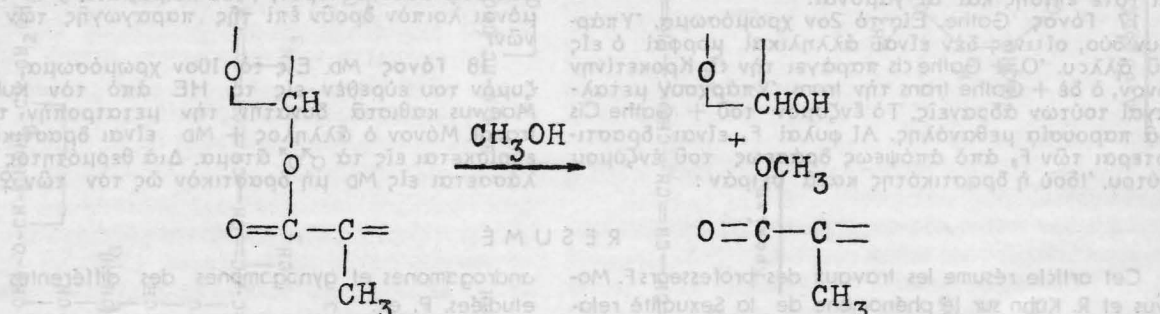
ὑδρόλυσις αὕτη γίνεται διὰ τοῦ ἐνζύμου τοῦ γόνου +Md :

Τὸ φῶς δὲν καταλύει ταύτην τὴν ἀντίδρασιν.



Ἡ cis καὶ trans κροκίνη διὰ τῆς δράσεως τῶν ἐιδικῶν ἐνζύμων τῶν γόνων + Gathe cis καὶ + Gathe trans διαχωρίζεται εἰς δύο μόρια Gentiobiose καὶ εἰς

cis καὶ trans Κροκετίνην ("Ἴδε καὶ § 3) Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι μία ἀλκοόλυσις γενομένη τῇ παρουσίᾳ μεθανόλης καὶ καταλυομένη ὑπὸ τοῦ φωτός.



Αἱ ἀναμίξεις cis καὶ trans κροκετίνης εἶναι αἱ γαμόναι. Ἡ μετατροπὴ τοῦ cis ἐστέρος εἰς trans ἐστέρα (καταλύεται ὑπὸ τοῦ φωτός) μετατρέπει τὴν K<sub>β</sub> εἰς K<sub>α</sub> ἐν πρώτοις καὶ εἶτα εἰς τὸν trans ἐστέρα ἀδρανῆ βιολογικῶς (Ko).

Βιολογικὴ ἐνέργεια  
τῆς Πικροκροκίνης 10<sup>6</sup> μόρια/κύτταρον  
ὀξυαλδεῦδης τῆς Σαφρανάλης 1μ/κυτ. !!!  
κροκίνης 1μ/κυτ. !!!  
cis καὶ trans ἐστέρων (ἀναμίξεως) 10<sup>4</sup>μ/κυτ.

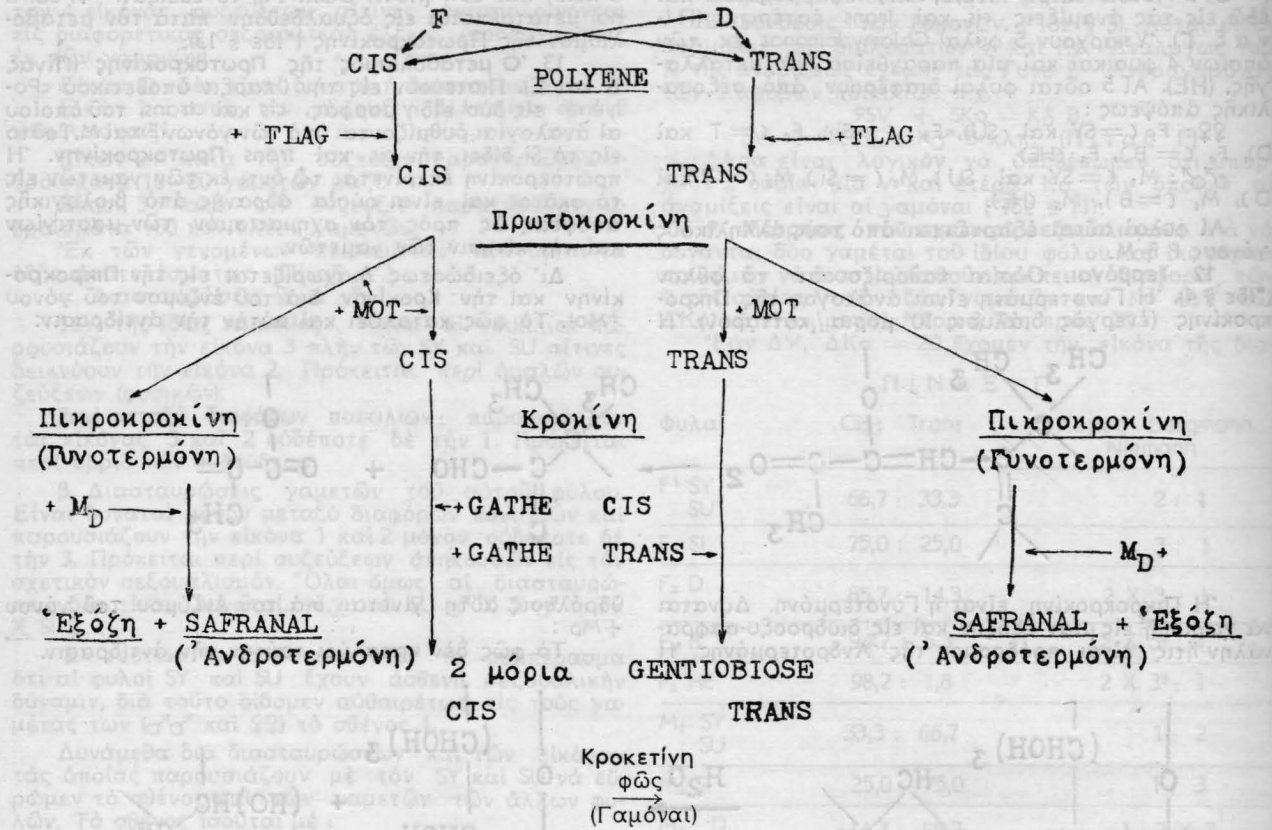
**Γενετικὴ μελέτη**

14 Γόνου F. καὶ M. (Πίναξ Δ). Εὐρίσκονται εἰς

τὸ 10ον χρωμόσωμα. Ἐὰν καὶ οἱ δύο ἐλλείπουν τὸ ἄτομον θνήσκει εἰς τὰ Chlamydomonas. Ἀλλὰ εἰς τὰ συγγενῆ γένη Brachiomonas καὶ Protoisiphon δὲν θνήσκει πλην ὅμως δὲν δύναται νὰ παράγῃ ἐνεργούς γαμέτας. Δὲν εἶναι ἀλληλικαὶ μορφαὶ οἱ δύο οὗτοι γόνου. Ὁ F εὐρίσκεται μόνον εἰς τὰ ββ ἄτομα ὁ δὲ M εἰς τὰ αα. Εἶδομεν ἤδη τὰς 4 φυσικὰς ἀλληλικὰς μορφὰς τοῦ F καὶ M καὶ 1 παραχθεῖσαν διὰ μεταλλαγῆς (ἀκτίνες X). Οἱ δύο οὗτοι γόνου καθορίζουν τὴν ἀναλογίαν τῶν cis καὶ trans Polyène καὶ οὕτω καθορίζουν εἰς τὴν σημεῖον τὸ φύλον.

15 Γόνος Fla. Εἰς τὸ 7ον χρωμόσωμα. Ὁ + Fla προκαλεῖ τὴν παραγωγὴν τῆς cis καὶ trans πρωτοκροκίνης.

Π Ι Ν Α Κ Σ Δ' ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΡΩΤΟΚΡΟΚΙΝΗΣ



16 Γόνος Μοι. Εις τὸ 8ον χρωμόσωμα. Δρᾶ δι' ἐνζύμου (ὁ + Μοι) καὶ προκαλεῖ τὸν χωρισμὸν τῆς Πρωτοκροκίνης. Διὰ τῆς θερμότητος καὶ σπανίως δι' ἀκτινοβολιῶν ἢ χημικῆς δράσεως μεταλάσσεται εἰς τὸν Μοι μὴ παράγων οὕτω κροκίνην. Δὲν παράγονται τότε ἐπίσης καὶ αἱ γαμόναι.

17 Γόνος Gathe. Εἰς τὸ 2ον χρωμόσωμα. Ὑπάρχουν δύο, οἷτινες δὲν εἶναι ἀλληλικά μορφαὶ ὁ εἰς τοῦ ἄλλου. Ὁ + Gathe cis παράγει τὴν cis Κροκετίνη μόνον, ὁ δὲ + Gathe trans τὴν trans. Ὑπάρχουν μεταλλαγαὶ τούτων ἀδρανεῖς. Τὸ ἐνζύμον τοῦ + Gathe Cis δρᾶ παρούσῃ μεθανόλῃς. Αἱ φυλαὶ F<sub>4</sub> εἶναι δραστικώτεραι τῶν F<sub>3</sub> ἀπὸ ἀπόψεως δράσεως τοῦ ἐνζύμου τούτου. Ἴδου ἢ δραστικότης κατὰ σειράν :

F<sub>5</sub> > F<sub>4</sub> > F<sub>3</sub> > F<sub>2</sub> > F<sub>1</sub> > M<sub>5</sub> > M<sub>4</sub> > M<sub>3</sub> > M<sub>2</sub> > M<sub>1</sub>

Ἡ θερμοκρασία τῆς ἐστεροποιήσεως εἶναι ἡ αὐτὴ μὲ τὴν τῆς συζεύξεως. Ἡ πικροκροκίνη καθιστᾷ δραστικώτερον τὸ ἐνζύμον τοῦτο, ἢ δὲ Safranal τὸ καθιστᾷ ἀσθενέστερον, (ἴδε πειράματα § 4). Αἱ Γαμόναι λοιπὸν δροῦν ἐπὶ τῆς παραγωγῆς τῶν γαμόνων.

18 Γόνος Μδ. Εἰς τὸ 10ον χρωμόσωμα. Τὸ ἐνζύμον τοῦ εὐρεθῆν εἰς τὰ ΗΕ ἀπὸ τὸν Kuhn καὶ Moevus καθιστᾷ δυνατὴν τὴν μετατροπὴν τῆς Safranal. Μόνον ὁ ἄλληλος + Μδ εἶναι δραστικὸς καὶ εὐρίσκεται εἰς τὰ ♂♂ ἄτομα. Διὰ θερμότητος μεταλλάσσεται εἰς Μδ μὴ δραστικὸν ὡς τὸν τῶν ♀♀.

R E S U M É

Cet article résume les travaux des professeurs F. Moevus et R. Kuhn sur le phénomène de la Sexualité relative des Chlamydomonas (Volvocales), les espèces étudiées étant les C. Braunii, C. Dresdensis et 5 formes du C. eugametos. La détermination du sexe des gamètes se fait par hybridation avec des espèces oogames ou anisogames et par la méthode des gamètes résiduels.

Ces auteurs ont montré l'existence d'une substance inductrice de la flagellogénèse et mobilisatrice des gamètes qui n'est autre que la crocine (elle est active dans une dilution de 1 : 250.000.000.000 !!!). La copulation se fait par chimiotactisme dû à 2 gamones : l'androgamone et la gynogamone. Ces gamones sont des mélanges de cis et trans dimethylcrocetinester.

Selon le % de ces mélanges on peut obtenir les

androgamones et gynogamones des différentes formes étudiées. P. ex.

75 cis : 25 trans = gynogamone de C. eugametos f. simplex.

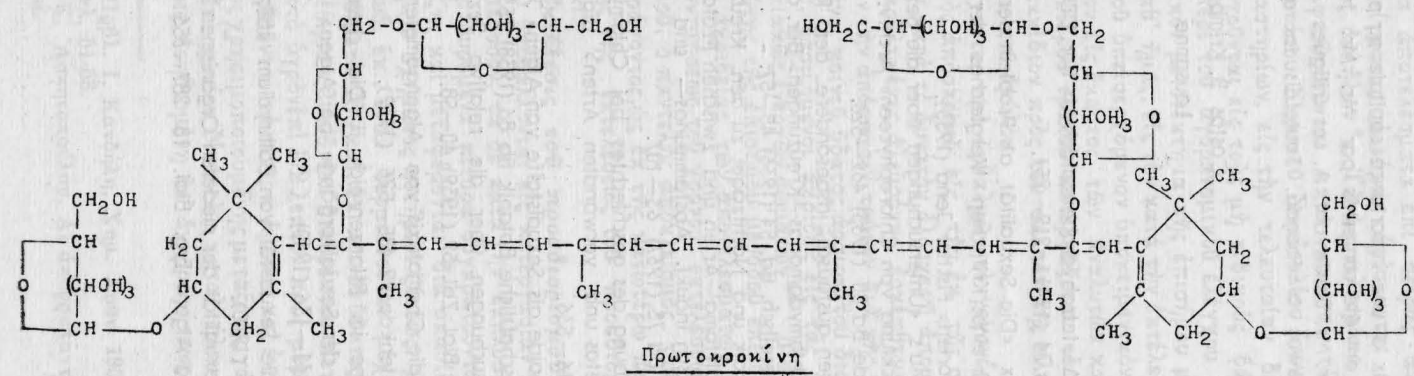
65 cis : 35 trans = gynogamone de C. eugametos f. synoica. 35 cis : 65 trans = androgamone de C. eugametos f. synoica. 25 cis : 75 trans = androgamone de C. eugametos f. simplex. etc.

La lumière bleue catalyse la réaction dans le sens cis-trans.

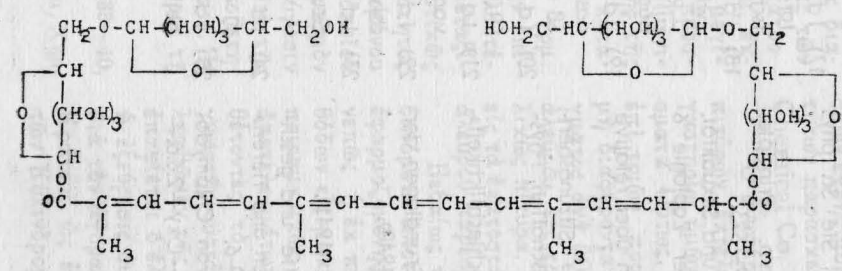
La détermination du sexe s'effectue par l'androtermone et la gynotermone. La première étant l'oxyaldehyde du safranal, la seconde s'homologuant à la Picrocrocine.

Pour qu'il y ait copulation de 2 gamètes du même

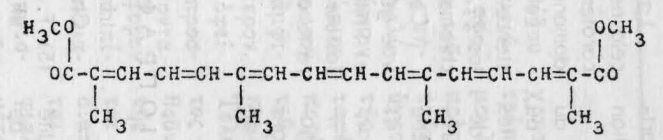
Π ί ν α κ α



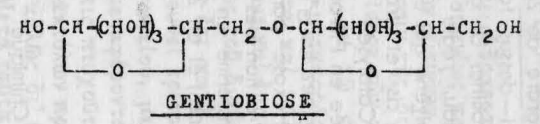
Πρωτοκροκίνη



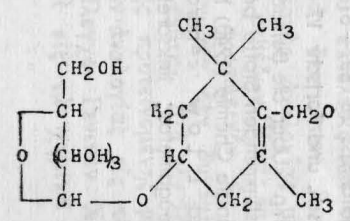
Κροκίνη



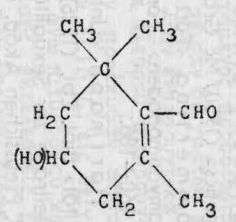
Κροκετίνη διμεθυλεστήρ



GENTIOBIOSE



Πικροκροκίνη



Διϋδροοξυ-σαφρανάλη

sexe et de race différente (Sexualité relative de Hartman) il faut une différence minimum dans la composition quantitative des gamones de l'ordre de 20%.

Les substances mentionnées ci-dessus font partie du cycle métabolique de la Protocrocine. Un gène F (♀) ou D (♂), selon le sexe de l'individu, règle les quantités respectives d'un cis et trans polyène qui est ensuite décomposé par le gène + flac en cis et trans protocrocine inactive. Par oxydation (Catalysée par le gène + Mot) cette dernière est scindée en Picrocrocine et cis et trans crocine. La Picrocrocine chez les ♂♂ est trans formée en Androtermon et en Hexose par le gène + MD. La cis et trans crocine par l'action des gènes + gathe cis et + gathe trans se transforme en cis et trans crocétinedi - méthylester (Gamones) et en 2 molécules de gentiobiose.

La plupart de ces substances sont des caroténoïdes, cela ne nous étonne point vu l'existence d'un stigma caroténoïde photosensible près du flagelle des Chlamydomonas.

Le déterminisme sexuel chez les ♂♂ est dû à l'existence des gènes D et MD au 10<sup>e</sup> chromosome, chez les ♀♀, à la présence du gène F localisé chez ce même chromosome.

Ces travaux d'une importance capitale au point de vue génétique ont été contestés par Mr. Mr. Haldane et Philip et par Mr. Sturtevant. A ces critiques le professeur F. Moewus a répondu. Toutefois la question reste ouverte.

Costas B. Krimbas  
Lausanne

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Διά τα Chlamydomonas.
- 1) J. Brachet, Embryologie Chimique
  - 2) F. Chodat et R. Siebenthal. «La sexualité relative des Chlamydomonas» Bul. de la Soc. Bot. de Genève (1941) vol. XXVIII 2e 72—108.
  - 3) F. Chodat «Problème de la détermination phenotypique du sexe chez les Végétaux» (1942) Zürich.
  - 4) R. Chodat et Schopfer W.E. «Carotène et sexualité» (1927) Cpt. R. des Sean. Sté Sc. phys et Nat.
  - 5) Dobzhansky Sinnott et Dunn. «Principles of Genetics» (1950) Mc Graw - Hill 389—393.
  - 6) J. Hämmerling «Fort pflanzung und Sexualität. A Chlamydomonaden» Fortschritte der Zoologie 6 (1942) 160—186.
  - 7) Max Hartmann «Untersuchungen über relative Sexualität» Biol. Zbl. (1925) Bd. 45.
  - 8) Id «Beiträge zur Sexualitätstheorie» Sitzungsberichte d. Preussischen Akad. der Wissenschaften, Phys-Math Klasse XX (1934).
  - 9) Id «Allgemeine bipolare Zweigeschlechtlichkeit» Scientia (Milano) (1939) v. 66 90—97.
  - 10) Id «Das Wesen und die stofflichen Grundlagen der Sexualität» Bremen Arthur Geist 405 (1940).
  - 11) Id In Naturwiss 28 807—813 (1940)
  - 12) Id Forsch. und Fortschr 17 119—122 (1941).
  - 13) R. Kuhn «Über die Befruchtungstoffe und geschlechtsbestimmenden Stoffe bei Pflanzen und Tieren» Angewandte Chemie (1940) N2 1)29 1—6.
  - 14) Id and I. Low «Androtermon von Chlamydomonas eugametos; linksdrehender 4—Oxy—2.6.6.—trimethyl—Δ—tetrahydrobenzaldehyd» Ber. DEUTSCH. Chem. Ges 74 (1941) 219—251.
  - 15) F. Mainx «Die Sexualität als Problem der Genetik. Versuch eines Kritischen Vergleiches der Wichtigsten Theorien» Fischer Jena (1933).
  - 16) F. Moewus «Untersuchungen über die Sexualität und Entwicklung von Chlorophyceen» Archiv. f. Protisten—Kunde Bd 80 (1933) 469—526.
  - 17) Id «Factoren austausch, insbesondere der Realisatoren bei Chlamydomonas—Kreuzungen» Ber. d. Deutsch. bot. Gesellsch. Bd. 54 (1936) 45—57.
  - 18) Id «Methodik und Nachträge zu den Kreuzungen zwischen Polytoma—Arten und zwischen Protosiphon—Rassen» Zsch induct. Abstammungs— und Vererbungslehre, Bd 73 (1937) 63—107.
  - 19) Id «Vererbung des geschlechtes bei Chlamydomonas eugametos und verwandten Arten» Biol. Zbl. 58 (1938) 516—536.
  - 20) Id «Carotinoide als Sexualstoffe von Algen» Jahrbüch f. wissenschaftliche Botanik Bb 86 (1938) 753—783.
  - 21) Id «Untersuchungen über die relative Sexualität von Algen» Biol. Zbl. 59 (1939) 40—58.
  - 22) Id «Über die Chemotaxis von Algengameten» Archiv Protistenkunde 92 485—526 (1939).
  - 23) Id «Hormone im Pflanzenreich II. Die chemischen Grundlagen der Sexualvorgänge bei Algen» Natur. u. volk 70 131—136 (1940).
  - 24) Id «Über die Sexualität von Bothrydium» Biol. Zbl. 60 484—498 (1940).
  - 25) Id «Zur Sexualität der niederen Organismen I. Flagellaten und Algen» Erg. Biol. 18 287—356 (1941).



## ΣΥΜΒΟΛΗ ΕΙΣ ΤΗΝ ΕΚΤΕΛΕΣΙΝ ΤΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΠΙΤΥΡΩΝ ΕΙΣ ΤΑ ΑΛΕΥΡΑ

Υπό ΚΩΝΣΤ. Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΥ

Ἡ ἐκτέλεσις τῆς ἐπισήμου συμβατικῆς μεθόδου προσδιορισμοῦ τῶν πιτύρων εἰς τὰ ἀλευρα παρουσιάζει πλείστας δυσχερείας ἐν τῇ ἐφαρμογῇ, τὰ δὲ προκύπτοντα ἀποτελέσματα ἐπὶ σειρᾶς ἀναλύσεων τοῦ αὐτοῦ δείγματος ἀφίστανται πολλὰκις σημαντικῶς ἀλλήλων\*. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἀναλύσεων ἀμφισβητοῦνται κατὰ κανόνα, τόσον ἐνώπιον τοῦ Ἀνωτάτου Χημικοῦ Συμβουλίου ὅσον καὶ ἐνώπιον τῶν Δικαστηρίων, εἰς τὴν τελευταίαν δὲ περίπτωσιν δημιουργοῦνται εἰς τοὺς μὴ εἰδικούς θάσιμοι ἀμφιβολίαι περὶ τοῦ ἀγορανομικοῦ ἐλέγχου γενικώτερον. Τὸ βασικὸν μειονέκτημα τῆς ἐπισήμου μεθόδου οὐφείλεται, καθ' ἡμᾶς, εἰς τὸν κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τοῦ προσδιορισμοῦ ὑπαισερχόμενον ὑποκειμενικὸν παράγοντα, καθ' ὅσον εἰς ἕκαστος τῶν ἀναλυτῶν κατὰ διάφορον παντὸς ἐτέρου τρόπου κατεργάζεται τὸ φέρον τὰ πίτυρα σακκίδιον πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς πλήρους ἀπομακρύνσεως τοῦ ἀμύλου.

Ἐχόντες πρὸ ὀφθαλμῶν τὸ γεγονός, ὅτι ὁ προσδιορισμὸς ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν ἐκ τῆς στοιβάδος τῶν πιτύρων κατὰ τὸ δυνατόν ὀλοσχερῆ ἀπομάκρυνσιν τῆς προσκεκολλημένης ἀλευρόνης, ἐσκέφθημεν νὰ ὑποδοθῆσωμεν τὴν ἀπόσπασιν ταύτην διὰ τῆς χρησιμοποίησεως, ἀντὶ κοινοῦ ὕδατος, ἀραιοτάτου διαλύματος διαβρέκτου, βασισζόμενοι ἀκριβῶς εἰς τὰς ιδιότητας τῶν ἐπιφανειακῶς ἐνεργῶν σωμάτων\*\*. Διὰ τῆς μετατροπῆς ταύτης τῆς ἐπισήμου μεθόδου ἐπιτυγχάνεται, ἐκτὸς τῆς ἀκριβείας τῶν ἀποτελεσμάτων καὶ τῆς μεγίστης συντήσεως τοῦ χρόνου ἐκτελέσεως τοῦ προσδιορισμοῦ, ὁ παντελής ἀποκλεισμὸς τοῦ ὑποκειμενικοῦ παράγοντος, ὡς ἐκ τῆς κατωτέρω περιγραφῆς τῆς τεχνικῆς τῆς ἐκτελέσεως τοῦ προσδιορισμοῦ καταφαίνεται.

**Ἐκτέλεσις τοῦ προσδιορισμοῦ.** 33.3 γρμ. ἀλευροῦ ὑποβάλλονται εἰς κατεργασίαν κατὰ τὴν ἐπίσημον μέθοδον, τὰ δὲ κατὰ τὴν ἐκπλυσιν τῆς γλουτένης παρὰσυρόμενα πίτυρα συγκρατοῦνται ἐπὶ μεταξίνης γάζης καὶ μεταφέρονται διὰ σπαθίδος ποσοτικῶς εἰς ὑψηλοῦ σχήματος ποτήριον ζέσεως, χωρητικότητος 1000 κυβ. ἐκ., ἔνθα θερμαίνονται μέχρις ἀρχομένου βρασμοῦ μετὰ 750 κυβ. ἐκ. κοινοῦ ὕδατος, εἰς τὸ ὅποιον προσετέθησαν 2 κυβ. ἐκ. διαβρέκτου. Μετὰ τὸν βρασμὸν ἀφίεται τὸ ὑγρὸν ἐπὶ 1/2 λεπτὸν πρὸς μερικὴν διαλύσιν καὶ διηθοῦνται τὰ πίτυρα ἀμέσως καὶ ἐν θερμῷ διὰ τῆς συνήθως χρησιμοποιουμένης μεταξίνης γάζης, τοποθετημένης ἐπὶ χωνίου Nutsche καταλλήλου διαμέτρου. Ἡ διήθησις, βοηθουμένη δι' ἀναρροφήσεως τοῦ ἀέρος τῆ

χρησιμοποίησις ὑδραεραντλίας, βαίνει τάχιστα εἰς τρόπον, ὥστε σπανίως προκύπτει ἡ ἀνάγκη τῆς ἀναμοχλεύσεως τῶν πιτύρων ἐπὶ τῆς γάζης διὰ ράβδου πρὸς ὑποδοθήσιν τῆς διηθήσεως. Κατὰ τὴν διήθησιν ταύτην τὸ πλεῖστον τῶν πιτύρων μετὰ μικροῦ ποσοῦ ὑγροῦ ἀφίεται ἐν τῷ ποτηρίῳ, μὴ ἐπιζητουμένης τῆς ποσοτικῆς μεταφορᾶς αὐτῶν ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ. Μεταφέρονται εἰτα καὶ πάλιν τὰ πίτυρα εἰς τὸ αὐτὸ ποτήριον ζέσεως καὶ ἐπαναλαμβάνεται ὁ βρασμὸς μετὰ τοῦ διαλύματος τοῦ διαβρέκτου καὶ ἡ διήθησις τῶν πιτύρων ἀπαξ ἔτι κατὰ τὸν περιγραφέντα τρόπον. Τέλος ἐπακολουθεῖ τρίτος βρασμὸς μετὰ καθαροῦ ὕδατος τοῦ ὑδραγωγείου, μετὰ τὸ πέρασ τοῦ ὁποῦο διηθοῦνται καὶ μεταφέρονται ποσοτικῶς τὰ πίτυρα ἐπὶ τῆς γάζης, ἣτις πτυχοῦται εἰς σακκίδιον, συμπιέζεται διὰ τῶν δακτύλων πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὕδατος, διαποτίζεται καλῶς δι' οἰνοπνεύματος καὶ συμπιέζεται ἐκ νέου. Μετὰ ταῦτα μεταφέρονται τὰ πίτυρα εἰς φιαλίδιον ζυγίσεως μετ' ἐσμυρισμένου πώματος διαμέτρου 14-15 ἐκ., ξηραίνονται μέχρι σταθεροῦ βάρους καὶ ζυγίζονται ἐντὸς τοῦ πωματιζομένου φιαλίδιου. Συνήθως ἀρκεῖ ξήρανσις ἐπὶ δίωρον εἰς 115°.

Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν ἡμετέρων προσδιορισμῶν ἐχρησιμοποίηθη τὸ ἀρίστων διαβρεκτικῶν ἰδιοτήτων παρασκευάσμα Teepol, παραγωγῆς τῆς Shell Chemical Co.

Ὁ ἀνωτέρω περιγραφόμενος προσδιορισμὸς τῶν πιτύρων, ἐκτελεσθεὶς εἰς σειρὰν δειγμάτων ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ ἡμῶν, παρέσχε λίαν ἐνθαρρυντικὰ ἀποτελέσματα. Οὕτως, εἰς δεῖγμα ἀλευροῦ πιτυροῦχοῦ 90%, ἐπὶ τριῶν προσδιορισμῶν προέκυψαν ἀποτελέσματα μὴ διαφέροντα πλέον τῶν 0.15%, εἰς δεῖγμα ἐκ μίγματος ἀνά 50% τοῦ ὡς ἄνω πιτυροῦχοῦ καὶ λευκοῦ ἀλευροῦ, εἰς τριπλοῦν ἐπίσης ἐκτελεσθεὶς, ἔδωκε τελικῶς πίτυρα, τὸ θῆρος τῶν ὁποίων διέφερε μόνον εἰς τὰ ἑκατοστὰ τοῦ γραμμαρίου, ἐπὶ δὲ λευκοῦ τέλους ἀλευροῦ παρέσχε σταθερὰ ἀποτελέσματα.

Βεβαίως τὰ διὰ τῆς ἀνωτέρω νέας μεθόδου λαμβανόμενα ἀποτελέσματα διαφέρουν τῶν τῆς σήμερον ἐφαρμοζομένης ἐπισήμου μεθόδου. Ἀπαιτεῖται συνεπῶς ἡ ἐκ παραλλήλου ἐκτέλεσις καὶ τῶν δύο μεθόδων εἰς μακρὰν σειρὰν δειγμάτων, ἵνα ἐξευρεθῇ πειραματικῶς ὁ συντελεστὴς ἀναλογίας μεταξὺ τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν δύο μεθόδων. Ἡμεῖς ὅμως μὴ διαθέτοντες τὸ ἀναγκαῖον προσωπικόν, ὡς ἐπίσης καὶ γνωστῆς συστάσεως δείγματα, δὲν δυνάμεθα νὰ ἐπιληφθῶμεν τῆς μελέτης ταύτης. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον ἐπαφίεται ὁ ἔλεγχος τῆς προτεινομένης μεθόδου καὶ ἡ ἐξέυρεσις συντελεστῶν ἀναλογίας εἰς τὸ ἀρμόδιον διὰ τὸν ἀγορανομικὸν ἔλεγχον Γενικὸν Χημεῖον τοῦ Κράτους, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια τῶν Κυλινδρομύλων.

\* Πρὸβλ. Ι. Κανδήλη, Χημ. Χρον. 1952, σελ. 33-40, 1953, σελ. 51-53.

\*\* Κ. Ἀσκητοπούλου, Αἱ ἀπορρυπαντικαὶ ὕλαι, Χημ. Χρονικά.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ἀπλή μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς εἰδικῆς ἐπιφανείας λεπτῶς διαμερισμένων στερεῶν οὐσιῶν (I).

Ἰπὸ Γεωργίου Καραγκούνῃ Helv. Chim. Acta 36, 282 (1953)

Εἰς προκειμένην ἐργασίαν περιγράφεται μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς εἰδικῆς ἐπιφανείας (ἐπιφάνεια κατὰ γρ. οὐσίας) λεπτῶς διαμερισμένων στερεῶν οὐσιῶν, πλεονεκτοῦσα τῶν ἤδη γνωστῶν μεθόδων (μέθοδοι προσροφήσεως, ραδιενεργῶν δεικτῶν, ταχύτητος διαλύσεως, θερμικῆς ἀγωγιμότητος, ἀκτίνων Röntgen) εἰς τὴν ταχύτεραν καὶ ἀπλουστέραν πειραματικὴν διεξαγωγὴν.

Ὡς ἀφετηρία τῆς μεθόδου ταύτης ἐχρησίμωσεν παλαιὰ παρατήρησις τοῦ W. Ostwald, γενομένη ἐπ' εὐκαιρίᾳ ἐρευνῶν του πρὸς διαπίστωσιν τοῦ ἐλαχίστου μεγέθους κρυσταλλιδίου, τὸ ὅποιον θὰ ἠδύνατο νὰ δράσῃ ὡς πυρὴν κρυσταλλώσεως πρὸς ἄρσιν φαινομένου ὑποψύξεως. Ἡ δοκιμὴ ἔδειξε ὅτι ἡ σαλόλη (φαινυλεστὴρ σαλυκιλικῆ ὀξέος) προσαρτᾶται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας κόνεως χαλαζίου ὑπὸ μορφὴν μὴ δυναμένην νὰ ἄρῃ τὴν ὑπόψυξιν τήγματος σαλόλης.

Μὲ βάσιν τὴν ὡς ἄνω παρατήρησιν, ὁ Καθηγητῆς Καραγκούνῃς διεξήγαγε πειράματα πρὸς διαπίστωσιν ὑπάρξεως μιᾶς κρίσιμου τιμῆς ἐπιφανειακῆς ἐπιχρίσεως Bk οὐσιῶν εὐκόλως τηκομένων, ὡς ἡ σαλόλη, ἐπὶ κόνεων μετὰ ἄλλων, μεταλλοξειδίων καὶ ἀλάτων, ἄνω τῆς ὁποίας τὸ ὑπόστρωμα (κόνις) ὁμοῦ μετὰ τὸ ἐπιχρίσματος (σαλόλη) δύναται νὰ δράσῃ ὡς πυρὴν κρυσταλλώσεως δι' ἐν ὑπόψυξιν εὐρισκόμενα τήγματα τῆς ὡς ἐπιχρίσματος χρησιμοποιηθείσης οὐσίας, οὐχὶ ὅμως κάτω τῆς κρίσιμου ταύτης τιμῆς.

Ὡς ἐπιφανειακὴ ἐπιχρίσις λαμβάνεται ὁ λόγος:

$$\text{γρ. ἐπιχρίσματος}$$

γρ. κόνεως

Ἐμβολιασμός γενομένος ἐπὶ οὐσιῶν ἐν ὑπόψυξιν διὰ πυρῆνων διαφόρων κόνεων με ἀξουσας τιμὴν B, ἔδειξεν πάντοτε τὴν ὑπαρξίν μιᾶς κρίσιμου τιμῆς Bk κειμένης εἰς περιοχὴν ἐναλλαγῆς ἀντιστοιχοῦσαν εἰς μεταβολὴν τοῦ πάχους τοῦ ἐπιχρίσματος οὐχὶ μεγαλύτεραν τῶν 0,6 E.

Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς εἰδικῆς ἐπιφανείας Fs ἐγένετο βάσει τῆς σχέσεως:

$$Fs = \frac{Bk}{d \cdot \Delta_{\min}} \quad (1).$$

Εἰς ταύτην d ἡ μακροσκοπικὴ πυκνότης τοῦ ἐπιχρίσματος (σαλόλη κλπ.) καὶ  $\Delta_{\min}$  τὸ ἀναγκαῖον καὶ ἐπαρκὲς πάχος τοῦ ἐπιχρίσματος πρὸς ἄρσιν τῆς ὑπόψυξεως. Ὡς ἄνωτέρα τιμὴ  $\Delta_{\min}$  ἐθεωρήθη ἡ τῶν 6,9 ὑπολογισθεῖσα ἐπὶ κόνεων καλαμοσακχάρου καὶ χλωριούχου νατρίου δεδομένου μεγέθους καὶ ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν σφαιρικοῦ σχήματος καὶ λείας ἐπιφανείας τούτων, κατόπιν προσδιορισμοῦ τῆς τιμῆς Bk καὶ ἐφαρμογῆς τῆς σχέσεως (1).

Ὡς κατωτέρα δὲ τιμὴ  $\Delta_{\min}$  ἐλήφθη τὸ πάχος δύο μοριακῶν στοιβάδων, δεδομένου ὅτι ἤδη τὸ πλέγμα θὰ ἔχη ἰσχυρῶς διαταραχθῆ με ἀποτέλεσμα νὰ καταστῇ ἀδρανὲς ὡς πρὸς τὴν ἄρσιν τῆς ὑπόψυξεως. Διὰ τὰς ἐρευνηθείσας περιπτώσεις ἐθεωρήθη ὡς πιθανώτερα τιμὴ τῶν  $\Delta_{\min}$  ἡ τῶν 4,0 A. Παρὰ τὰς ἄνωτέρω γενομένας προϋποθέσεις εἰς τὴν τιμὴν τῶν  $\Delta_{\min}$  ὡς καὶ παρὰ τὸ γεγονός ὅτι αὕτη ἐθεωρήθη ἀνεξάρτητος τοῦ μεγέθους τῶν κόκκων, τὰ ἀποτελέσματα μετρήσεως τῆς Fs διαφόρων κόνεων καὶ με διάφορα

ὄργανικὰ ἐπιχρίσματα ὑπῆρξαν λίαν ἱκανοποιητικὰ. Πρὸς τούτοις ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων ἐδείχθη ὅτι εἰς πλείστας περιπτώσεις, ἐὰν ἡ τιμὴ Bk ὑπολογισθῇ εἰς ἀριθμὸν γραμμομορίων n καὶ συγκριθῇ αὕτη πρὸς τὸ μέγεθος τῆς ἐπιφανείας τῶν μορίων τοῦ χρησιμοποιηθέντος ἐπιχρίσματος f, προκύπτει διὰ δύο οὐσίας ἡ σχέση  $n_1 / n_2 = f_2 / f_1$  (2) καὶ μάλιστα ἀνεξαρτήτως τῆς χρησιμοποιηθείσης ὡς ὑποστρώματος κόνεως.

Ἡ πρακτικὴ σημασία τῆς σχέσεως (2) ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός ὅτι εἶναι δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς ἀγνώστου τιμῆς f ἑνὸς μορίου ἀπὸ μετρήσεις τιμῶν Bk καὶ σύγκρισιν πρὸς μόριον γνωστοῦ f.

Τέλος δεόν νὰ τονισθῇ, ὅτι ἡ ἐν περιλήψει ἐκτεθεισα μέθοδος πλὴν τῆς ταχύτητός της, εἶναι ἀπηλλαγμένη τῶν δυσκολιῶν αἰ ὁποῖαι ἐμφανίζονται εἰς τὰς μεθόδους προσροφήσεως, δεδομένου ὅτι κατὰ ταύτας πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ προσρόφισις δὲν ἐκτείνεται ὁμοιόμορφως ἐφ' ὅλης τῆς ἐπιφανείας τῆς κόνεως, ἀλλὰ ἐκλεκτικῶς ἐπὶ ὠρισμένων τμημάτων ταύτης, τῶν ἐνεργότερων. Εἰς περιπτώσεις δὲ μεθόδων προσροφήσεως ἀερίων εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, τὸ φαινόμενον τῆς τριχοειδοῦς συμπεκνώσεως ὁδηγεῖ εἰς τιμὰς ὑψηλοτέρας τῶν πραγματικῶν. Ἡ μέθοδος δύναται νὰ ἐπεκταθῇ καὶ ἐπὶ ὑπερκόρων διαλυμάτων.

Συμβολὴ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς εἰδικῆς ἐπιφανείας λεπτῶς διαμερισμένων στερεῶν οὐσιῶν (II).

Ἰπὸ Γ. Καραγκούνῃ, Helv. Chim. Acta 36, 1681 (1953)

Εἰς τὴν ἐργασίαν ταύτην, ἡ ὁποία ἀποτελεῖ συνέχειαν τῆς προηγουμένης, ὁ καθηγητῆς Καραγκούνῃς ἐρευνᾷ κυρίως τὸ πρόβλημα τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ἐπιφανειακῆς ἐπιχρίσεως B, ὡς ἐξάρτησιν ἰδιοτήτων τοῦ ὑποστρώματος. Ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης εἰς περιπτώσεις ὑποστρωμάτων ἠλεκτρονικῶν ἀγωγῶν καὶ ἡμιαγωγῶν, θὰ ἠδύνατο κατὰ τὸν ἐρευνητὴν νὰ χρησιμοποιηθῇ πρὸς προσδιορισμὸν τῆς κρίσιμου ἐπιφανειακῆς ἐπιχρίσεως Bk (δλ. προηγουμένην περίληψιν).

Πειράματα διεξήχθησαν διὰ χρησιμοποίησεως ὡς ὑποστρώματος κόνεως ἀργύρου καὶ κράματος νικελίου, ἀλουμινίου, ὡς οὐσιῶν δὲ ἐπιχρίσεως σαλόλης, διφαινυλλίου, ἀζωθενζολίου, ἀνθρακένιου κλπ.

Εἰς εἰδικὴν ἀπλὴν συσκευὴν ἐμετράτο ἡ ἀγωγιμότης τῆς κόνεως με ἀξουσας ἐπιφανειακὴν ἐπιχρίσιν B. Τὸ ἀποτέλεσμα ἔδειξεν ὅτι ἀρχικῶς ἡ ἀγωγιμότης τῆς κόνεως εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἐπιφανειακῆς ἐπιχρίσεως B. Ἀκολούθως ἐλαττοῦται θραδέως μέχρι μιᾶς χαρακτηριστικῆς τιμῆς πέραν τῆς ὁποίας ἀκολουθεῖ λίαν ἀπότομος πτώσις. Ἡ χαρακτηριστικὴ αὕτη τιμὴ τῆς ἐπιφανειακῆς χρίσεως συμφωνεῖ πρὸς τὴν διὰ τῆς μεθόδου ἐμβολιασμοῦ ἐν ὑπόψυξιν εὐρισκόμενον τήγματος τοῦ ἐπιχρίσματος ἀνευρισκόμενην τιμὴν Bk (δλ. ἐργασίαν I).

Ἀποδεικνύεται οὕτω ὅτι εἰς μεταλλικὰς κόνεις ἡ μέτρησις τῆς ἀγωγιμότητος ἀποτελεῖ λίαν εὐαίσθητον καὶ συγχρόνως ἀπλὴν μέθοδον ὑπολογισμοῦ τῆς B καὶ ἐξ αὐτῆς με γνωστὰ  $\Delta_{\min}$  τῆς εἰδικῆς ἐπιφανείας τῆς κόνεως. Ἡ ἀπότομος πτώσις τῆς ἀγωγιμότητος πρέπει ν' ἀποδοθῇ εἰς τὸν σχηματισμὸν ἐπὶ τῆς κόνεως μιᾶς προσσητημένης στοιβάδος ἐκ τῆς χρησιμοποιηθείσης ὡς ἐπιχρίσματος οὐσίας.

Θ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ