

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικητική Ἐπιτροπή: Ι. Ν. Ζαγανάρης, Ι. Δ. Κανδήλης, Α. Δ. Σαραντίτης, Χ. Α. Στεριόπουλος, Ν. Σ. Καρνής

## Η ΣΥΓΚΡΟΤΗΣΙΣ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ

Ἰπὸ τοῦ κ. ΚΩΝΣΤ. Δ. ΖΕΓΓΕΛΗ, Μέλους τῆς Ἀκαδημίας  
Τακτ. καθηγητοῦ τῆς Ἀνοργάνου Χημείας ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ Ἀθηνῶν

Γ΄.

### 1. Τὸ πρότυπον τοῦ Ράδερφορδ.

Ἡ ἀπόσπασις ἠλεκτρονίων ἐκ τῶν ἀτόμων τῆς ὕλης, ἐπιτυχανομένη κατὰ διαφόρους, ὡς γνωστόν, τρόπους, φέρει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ταῦτα ἀποτελοῦν συστατικά στοιχεῖα παντὸς ἀτόμου. Μετὰ τὴν ἀπόσπασιν ἠλεκτρονίων ἐκ τινος ἀτόμου, ἀπομένει τοῦτο θετικῶς ἠλεκτρισμένον, τοὔτεστι λαμβάνει τὴν μορφήν ἰόντος κατέχοντος περίπου τὴν ὄλην μάζαν· δηλαδὴ τὴν μάζαν τοῦ ἀτόμου ἠλαττωμένην κατὰ τὴν μάζαν τοῦ ἢ τῶν ἐκβληθέντων ἠλεκτρονίων, ἦτοι κατὰ  $1/1847$  τῆς μάζης ἀτόμου ὕδρογόνου δι' ἕκαστον ἐκβληθὲν ἠλεκτρόνιον.

Οὕτω εἰς τὴν ἀπλουστάτην τῶν περιπτώσεων, τοῦ ἐνὸς ἀτόμου ὕδρογόνου, τοῦτο θ' ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓν ἠλεκτρόνιον καὶ ἓν ἰὸν ὕδρογόνου  $H^+$ . Τοῦτο ὠνόμασαν πρωτόνιον. Ἡ μάζα τοῦ ἀτόμου τοῦ ὕδρογόνου εἶναι 1,0078, τοῦ ἀρνητικοῦ ἠλεκτρονίου 0,0005, ἐπομένως τοῦ πρωτονίου 1,0078—0,0005 ἦτοι 1,0073.

Τὸ πρῶτον βῆμα θεωρίας περὶ τῆς ἐσωτερικῆς συγκροτήσεως τῶν ἀτόμων ἐκ θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν σωματιδίων εἶχε κάμει ὁ J. J. Thomson (1904). Οὗτος ὑπέθεσε τὸ θετικὸν φορτίον τοῦ ἀτόμου ὡς ἀποτελοῦν διάχυτον σφαῖραν ὁμογενῆ καὶ ἀδιαπέραστον, ἴσην τὸν ὄγκον πρὸς τὸν ἀτομικὸν ὄγκον τοῦ στοιχείου καὶ εἰς τὸ νέφος τοῦτο τοῦ θετικοῦ φορτίου οἶονει αἰωρούμενα τὰ ἠλεκτρόνια ἐν ἠλεκτρικῇ ἰσορροπίᾳ καὶ ἀκολουθοῦντα τὸν νόμον τοῦ Coulomb. Ταῦτα πάλιν καθ' ὅσον τὸ ἀτομ. βῆρος τοῦ στοιχείου ἠῦξανε διατεθειμένα κατὰ ὁμοκέντρους ζώνας.

Διὰ τοῦ προτύπου τούτου, οὐχ ἦττον, πολλὰ γεγονότα καὶ ἰδίως πειράματα βραδύτερον γινόμενα δὲν ἠδύναντο νὰ ἐρμηνευθῶσι.

Αἱ σημεριναὶ ἀντιλήψεις περὶ συγκροτήσεως τοῦ ἀτόμου στηρίζονται εἰς τὸ πρότυπον τοῦ Ράδερφορδ. Τοῦτο ἐπροτάθη παρ' αὐτοῦ κατόπιν πολλῶν μετρήσεων τὰς ὁποίας ἔκαμε παρακολουθῶν τὰς ἀποκλίσεις ἃς ὑφίστανται αἱ ἀκτίνες α βαλλόμεναι κατὰ τῶν ἀτόμων διαφόρων στοιχείων.

Ἡδὴ ὁ Lenard εἶχε βεβαιώσει πειραματι-

κῶς ὅτι τὰ ἄτομα τὰ ὁποῖα θεωροῦνται ἀδιαπέραστα δι' ὕλικῶν σωματίων εἶναι σχεδὸν τελείως διαπερατὰ ὑπὸ τῶν ἠλεκτρονίων. Ἐντεῦθεν ἤχθη εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ ἄτομον, παρ' ὅλον τὸ ἀδιάρρηκτον κέλυφος ἀπὸ τὸ ὁποῖον ἐθεωρεῖτο περατούμενον, μόνον ὅσον ἀφορᾷ τὸ ἐκπροσωποῦν τὸ ὅλον σχεδὸν τῆς μάζης αὐτοῦ θετικὸν φορτίον εἶναι ἀδιαπέραστον. Κατὰ τὰ λοιπὰ ἀποτελεῖ ἐν τεράστιον, ὡς πρὸς τὸν σχετικὸν χρόνον εἰς τὸν ὁποῖον συγκεντροῦται τὸ θετικὸν φορτίον, κενόν, ἐν ᾧ περιλαμβάνονται τὰ ἠλεκτρόνια.

Κατὰ τὸν Ράδερφορδ τὸ θετικὸν φορτίον συγκεντροῦται ἐπίσης ἐν ἐλαχίστῳ χώρῳ, περὶ αὐτὸ δὲ εἰς σχετικῶς μεγίστας ἀποστάσεις<sup>1)</sup> περιφέρονται εἰς τροχιάς τὰ ἠλεκτρόνια, τόσα τὸν ἀριθμὸν ὅσος καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν θετικῶν φορτίων τοῦ πυρήνος (ἀτομικὸς ἀριθμὸς).

Ἐνταῦθα πρέπει νὰ παρατηρήσωμεν ὅτι προκειμένου περὶ τοῦ ἀτομικοῦ μικροκόσμου αἱ ἀντιλήψεις μας περὶ κενοῦ ἃς ἔχομεν ἐκ τοῦ μακροκόσμου δὲν δύνανται νὰ εἶναι αἱ αὐταί. Δὲν εἶναι δυνατόν νὰ δεχθῶμεν μίαν σφαῖραν ἐκ σιδήρου λ.χ. ὡς ἀποτελουμένην ἐξ ὀλοκλήρου σχεδὸν ἀπὸ ἀσήμαντα ὑπομικροσκοπικὰ στίγματα ἠλεκτρικῶν φορτίων καὶ νὰ ὀνομάσωμεν, ὑπὸ τὴν εἰθισμένην εἰς ἡμᾶς ἀντίληψιν, κενὸν τὸν ἀδιάρρηκτον χώρον εἰς τὸν ὁποῖον συγκεντροῦνται κολοσσιαίας ἠλεκτρικῆς καὶ κινητικῆς ἐνεργείας ποσά, δημιουργοῦντα περὶ αὐτὰ ἠλεκτρικὰ καὶ μαγνητικὰ πεδία καὶ συγκροτοῦντα ἐν ὄλον πλανητικὸν σύστημα μεμονωμένον καὶ ἀδιάρρηκτον, σταθερώτερον δὲ καὶ τοῦ ἡλιακοῦ.

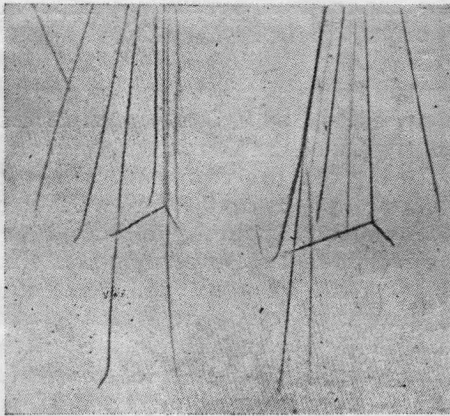
Εἰς τὴν κατασκευὴν τοῦ προτύπου αὐτοῦ ὁ Ράδερφορδ ἤχθη πειραματιζόμενος οὐχὶ δι' ἠλεκτρονίων, ἀλλὰ διὰ βλημάτων πολὺ βαρυτέρων, τῶν ἀκτίνων α, τὰς ὁποίας κατ' ἀρχὰς ἔβαλλε κατὰ λεπτῶν φύλλων ἐξ ἀργιλίου. Κατὰ τὰ πειράματα ταῦτα, ἐρευνῶν τὴν πορείαν τῶν βλημάτων διὰ τοῦ θαλάμου Οὐίλσον ἢ καὶ τοῦ σπινθηροσκοπίου, ἐβεβαιώθη ὅτι ὄντως αἱ ἀκτίνες α, αἵτινες ὡς γνωστὸν προέρχονται ἐκ τῆς

<sup>1)</sup> Ἡ διάμετρος ἐνὸς ἀτόμου ὑπολογίζεται τάξεως  $10^{-8}$  ἐκ., ἐνὸς ἠλεκτρονίου  $10^{-13}$  ἐκ., τοῦ πυρήνος τοῦ H τὸ πολὺ  $2 \cdot 10^{-13}$  ἐκ., τοῦ χρυσοῦ τὸ πολὺ  $3 \cdot 10^{-12}$  κ.λ.

έκσπάσεως έξ εκάστου ατόμου ήλιου δύο ήλεκτρονίων και είναι έπομένως ίοντα ήλιου, τὰ κληθέντα ήλιόνια, διέρχονται δια τών άπειρων ύλικών μορίων τών άποτελούντων τὸ πάχος τοῦ λεπτοῦ φύλλου τοῦ άργιλίου, ύφιστάμενα ὅλως άσήμαντον παρέκκλισιν.

Ἡ τοιαύτη άνενόχλητος σχεδόν διόδος εἶναι φυσικά άδύνατον νά γίνῃ δια μέσου τών μεταξὺ τῆς άπειρίας τών παρεντεθειμένων ατόμων κενών, άλλ' άκριβῶς ὅπως και εἰς τὰ ήλεκτρόνια γίνεται δια μέσου τοῦ κενοῦ εκάστου ατόμου, κενοῦ ὅπως εἶπομεν τεραστίως μεγαλύτερου τόν χῶρον πρὸς τόν κατεχόμενον ὑπὸ τών ήλεκτρικῶν μονάδων, αἵτινες άποτελοῦν τὸ ἄτομον.

Αἱ μικραὶ παρεκκλίσεις, τὰς ὁποίας ἔδειξε τὸ πείραμα, ὀφείλονται εἰς συναντήσεις κυρίως μετὰ τὰ ήλεκτρικά πεδία τών ήλεκτρονίων, εἶναι δὲ άσήμαντοι δεδομένου ὅτι ἡ μάζα τών ήλιόνων εἶναι 7.500 φορὰς μεγαλύτερα τῆς τών ήλεκτρονίων  $(4 : \frac{1}{1847})$ .



Σχ. 1.

Σύγκρουσις σωματιδίου α πρὸς τὸν πυρήνα ατόμου ὀξυγόνου και απόκλισις αὐτοῦ κατὰ 76°6'.

Εἰς ἐλάχιστας περιπτώσεις ὅμως (1 : 10.000 περίπου) παρετήρησεν απόκλισεις ατόμους, μεγάλας, ἰδίως εἰς πειραματισμοὺς μετὰ βάρεια ἄτομα μετάλλων, ὑπερβαίνουσας τὰς 90 μοίρας και μὴ δυναμένης νά ἐξηγηθῶσι κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον (σχ. 1). Εἰς τὰς σπανίας περιπτώσεις ταύτας, πρὸς τὸν ἀριθμὸν τών ὁποίων συμφωνεῖ και ὁ ὑπολογισμὸς τών πιθανοτήτων, πρόκειται περὶ διόδου τών σωματίων α λίαν ἔγγυς τών πυρήνων, ὅτε, ὅπως συμβαίνει και ὅταν κομήτης διευθύνεται πρὸς τὸν ἥλιον, ὑφίστανται μεγάλην απόκλισιν και μάλιστα τὸσον μεγαλύτεραν ὅσον μεγαλύτερον τὸ ατομικὸν βάρος και συνεπῶς μεγαλύτερον τὸ θετικὸν φορτίον τοῦ πυρήνος.

Ἐντεῦθεν ἐκ σειρᾶς πολλῶν πειραμάτων δύναται νά προσδιορισθῇ τὸ θετικὸν φορτίον

τοῦ πυρήνος, ὅπερ εἶναι αὐτὸς οὗτος ὁ ατομικὸς ἀριθμὸς τοῦ στοιχείου.

Τὰ πειράματα τοῦ Ράδερφορδ ἐπανελάβε τελειοποιήσας ὁ μαθητῆς αὐτοῦ Chadwick ἐπὶ φύλλων λευκοχρύσου, άργύρου και χαλκοῦ μετ' ἐξόχου άκριβείας. Δι' αὐτῶν ἐπεκυρώθησαν αἱ θεωρητικαὶ προβλέψεις τοῦ Ράδερφορδ τὸσον ὅσον άφορᾷ τὸν προσδιορισμὸν, δια τῆς μεθόδου ταύτης, τοῦ φορτίου τοῦ πυρήνος, ὡς και ὅσον άφορᾷ τὴν ἐν τῷ κέντρῳ θέσιν τοῦ πυρήνος, ἐν ἐλάχιστῳ χῶρῳ περιορισμένου και εἰς μακροτάτην σχετικῶς θέσιν ἀπὸ τών ήλεκτρονίων. "Αν ταῦτα εὑρίσκοντο ἐγγύτερον πρὸς τὸν πυρήνα, αἱ ἄνω απόκλισεις τών σωματίων α τών ἐγγύτατα πρὸς αὐτὸν φερομένων θά εἶχον ἐπηρεασθῆ πως και ὑπὸ τών άρνητικῶν φορτίων τών ήλεκτρονίων, τοῦθ' ὅπερ δὲν παρετηρήθη.

## 2. Ὁ μικρόκοσμος τοῦ Bohr.

Ἐκ τών άνωτέρω πειραμάτων διεμορφώθη τὸ πρότυπον τοῦ ατόμου κατὰ Ράδερφορδ. Ἡ περαιτέρω ἔρευνα τών συνθηκῶν, αἵτινες απαιτοῦνται δια τὴν σταθερότητα τοῦ ατομικοῦ τούτου συγκροτήματος, γεννᾷ διαφόρους άπορίας.

Ἐκ τών πρώτων γεννᾶται ἡ άπορία πῶς τὰ περιβάλλοντα ήλεκτρόνια δὲν πίπτουν ἐπὶ τοῦ πυρήνος, ἀντιθέτως και ἰσχυρότατα ήλεκτρισμένου; Ποία δύναμις τὰ συγκρατεῖ; Ἐξ ἀναλογίας πρὸς τὸ πλανητικὸν σύστημα θά δεχθῶμεν ὅτι ἡ δύναμις αὕτη εἶναι ἡ φυγόκεντρος, ὅτι τουτέστι τὰ ήλεκτρόνια περιφερόμενα μετ' ἐξαιρετικῶς μεγάλης ταχύτητος περὶ τὸν πυρήνα ἀναπτύσσουν ἀνάλογον φυγόκεντρον δύναμιν.

Ἡ ὑπόθεσις αὕτη άνεπτύχθη και ἐστηρίχθη μαθηματικῶς ὑπὸ τοῦ Bohr εἰς τὴν ἀπλουστέραν τών περιπτώσεων, τοῦ ὕδρογόνου.

Ἄλλ' ἴδου ὅτι γεννᾶται δευτέρα σοβαρωτέρα άπορία. Κατὰ τοὺς νόμους τῆς ήλεκτροδυναμικῆς τὰ ἐν περιφορᾷ ήλεκτρόνια άποτελοῦν ἕνα ήλεκτρικὸν ταλαντωτὴν (oscillator), ὅστις οὕτω πως, μετὰ τοῦ πυρήνος, ἐμφανίζεται ὡς μία μικροσκοπικὴ κεραία (antenne), ἡ ὁποία ὀφείλει ν' ἀκτινοβολῇ ἐνέργειαν ὑπὸ μορφήν ήλεκτρομαγνητικῶν κυμάτων. Οὕτω κατὰ τοὺς νόμους τῆς ήλεκτροδυναμικῆς (Maxwell) τὰ ήλεκτρόνια, χάνοντα διαρκῶς ἐνέργειαν εἰς βάρος τῆς κινητικῆς τῶν ἐνεργείας, ἔπρεπε συνεχῶς νά περιφέρονται εἰς μικροτέρας τροχιάς και ταχύτατα (ἐντὸς ἐνός  $10^{-8}$  δευτερολέπτου) νά πέσουν ἐπὶ τοῦ πυρήνος.

Ἄλλη λύσις τῆς άπορίας ταύτης δὲν μένει ἀπὸ τὴν παραδοχὴν ὅτι εἰς τὸν μικρόκοσμον τοῦ ατόμου, ἔνθα εἰς ἐλάχιστον χῶρον εὑρίσκονται συγκεντρωμένα κολοσσιαία ποσά ἐνεργείας και τὰ ήλεκτρικά φορτία ἐμφοροῦνται ὑπὸ μεγίστης κινητικῆς ἐνεργείας, οἱ νόμοι



τῆς ἠλεκτροδυναμικῆς ὑφίστανται παρέκκλισιν.

Ἄποια αὕτη; Ὁ Bohr, ὅστις ἔθεσε τὰς πρώτας βάσεις τῆς καλουμένης κ β α ν τ ο μ η χ α ν ι κ ῆ ς (1912), κατῳρθωσε νὰ λύσῃ ἐπιτυχῶς τὸ πρόβλημα τῆς σταθερότητος τῶν τροχιῶν διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς ὑποθέσεως τοῦ Planck, συμφῶνως πρὸς τὴν ὁποίαν αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ ὀφείλονται εἰς ταλαντώσεις ἠλεκτρομαγνητικᾶς ὠρισμένης συχνότητος καθ' ἃς μόνον ποσὰ ἐνεργείας ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ κβάντου ἐνεργείας ἢν εἶναι δυνατόν εἶτε ν' ἀκτινοβολῶνται εἶτε ν' ἀπορροφῶνται καὶ ὄχι οἰαδήποτε ὡς θὰ ἐδέχτο ἡ κλασσικὴ θεωρία.

Ὁ Bohr πρὸς ἐξήγησιν τῆς σταθερότητος τῶν τροχιῶν, ἐπὶ τῇ βάσει ταύτῃ τῶν ἀρχῶν τῆς κβαντομηχανικῆς εἰσάγει δύο τολμηρὰς ἀρχάς.

Πρῶτῃ ἀρχῇ: Ἐκ τῶν ἀπείρων τροχιῶν τῶν ὁποίων τὴν δυνατότητα δέχεται τόσον ἡ κλασσικὴ μηχανικὴ ὅσον καὶ ἡ θεωρία τῆς σχετικότητος θεωρεῖ μόνον ὠρισμένας ἐκ τούτων ὡς εὐσταθεῖς, τουτέστι μὴ παρεχούσας ἀκτινοβολίαν, τὰς ὁποίας ὠνόμασε κ β α ν τ ι κ ᾶ ς.

Τὸ μήκος τῶν τροχιῶν τούτων  $2\pi a$  πρέπει νὰ εἶναι ἀκέραιον πολλαπλάσιον τοῦ μήκους κύματος  $\frac{h}{mv}$  τοῦ ἠλεκτρονίου τὸ ὁποῖον τὸ διατρέχει (Broglie). Τουτέστι χωρεῖ κάτι ἀνάλογον πρὸς τοὺς νόμους τῆς ἀκουστικῆς ἐπὶ τῶν παλλομένων χορδῶν ἢ ἠχητικῶν σωλῆνων καὶ οἱ ὅροι τῆς εὐσταθείας τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὰς κβαντικὰς τροχιάς φαίνονται οὕτω πῶς ὡς ὅροι συντονισμοῦ τῆς παλμικῆς δονήσεως αὐτῶν πρὸς τὸ μήκος τῆς τροχιάς.

Ἡ ἀκτίς τοιαύτης τροχιάς εἶνε

$$r = n^2 \frac{1}{4\pi^2} \frac{h}{Ze^2 m} \quad (1)$$

ἔνθα  $n$  ἀκέραιός τις ἀριθμὸς, ὁ κληθεὶς κβαντικὸς, καὶ  $Z$  τὸ φορτίον τοῦ πυρῆνος. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως ταύτης προκύπτει ὅτι αἱ ἀκτῖνες τῶν εὐσταθῶν τροχιῶν (κβαντικῶν) εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὰ τετράγωνα τῶν διαδοχικῶν ἀκεραίων ἀριθμῶν ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ).

Διὰ τὸ ὕδρογόνον, τοῦ ὁποίου τὸ ἄτομον ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸν πυρῆνα καὶ ἓν ἠλεκτρόνιον, ὁ Bohr δέχεται ὅτι ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας τοῦτο περιφέρεται εἰς τὴν μικρότεραν τῶν δυνατῶν τροχιῶν, ἥτοι ἔχει κβαντικὸν ἀριθμὸν  $n = 1$ .

Τὸ πείραμα ἐδικαίωσε τὸν Bohr. Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς χαρακτηριστικῆς ἐνεργείας ἐκάστης καταστάσεως ἐπὶ τῇ βάσει τῆς κ β α ν τ ο μ η χ α ν ι κ ῆ ς συμφωνεῖ ἀκριβῶς πρὸς τὰς συχνότητας τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ ὕδρογόνου τόσον τοῦ Balmer (διὰ τὸ ὄρατον φάσμα), ὅσον καὶ τοῦ Lyman (ὑπεριώδεις) καὶ τοῦ Paschen (θερμικᾶς). Οὕτω ὁ Bohr διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς σταθερᾶς  $h$ , ἀνεξαρτήτως τῆς ἀκτινοβολίας, ὡς μονάδος ἐνεργείας εἰς τὸν μηχανισμόν τῆς ἐσωτερικῆς κατασκευῆς

τοῦ ἀτόμου, ἔδωσε εἰς αὐτὴν σταθερότητα μὴ δυναμένην νὰ πραγματοποιηθῇ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς.

Παρὰ τὸ ἀυθαίρετον τῆς θεωρίας αὕτη οὐ μόνον ὑπῆρξε τὸ θεμέλιον ἐφ' οὗ ἐστηρίχθη ἡ ἔρευνα τοῦ μηχανισμοῦ τοῦ συστήματος, πυρὴν —στάθμαι ἐνεργείας τοῦ ἀτόμου, ἀλλ' ἐκυρώθη βραδύτερον ὡς γεγονός διὰ τῶν νέων κβαντικῶν θεωριῶν (κυματομηχανικῆς, κβαντομηχανικῆς).

Δεύτερᾳ ἀρχῇ. Ἐκπομπὴ ἢ ἀπορρόφησις ἀκτινοβολίας συμβαίνει τότε μόνον, ὅταν τὸ ἠλεκτρόνιον μετατοπίζεται ἀπὸ πλουσιωτέραν εἰς ἐνέργειαν τροχιῶν (μεγαλυτέραν) εἰς πτωχοτέραν καὶ ἀντιστρόφως.

Ἡ διαφορὰ ἐνεργείας μεταξὺ δύο κβαντικῶν τροχιῶν εἶναι ἴση πρὸς τὸ γινόμενον τῆς συχνότητος ἐπὶ τὴν σταθερὰν τοῦ Planck

$$e_1 - e_2 = h\nu \quad (2)$$

Ἄτομόν τι θεωρεῖται ἐν διεγέρσει ὅταν εὐρίσκειται εἰς ἀπωτέραν —μείζονος ἐνεργείας— τῆς κανονικῆς αὐτοῦ τροχιάς. Ἡ ἐνέργεια ἥτις ἀπαιτεῖται ἵνα διεγερθῇ ἄτομόν τι καὶ ἐκσφενδονισθῇ εἰς ἀπωτέραν τροχίαν, πρὸς ὠρισμένην ἀκτινοβολίαν, δύναται νὰ ὑπολογισθῇ καὶ ἐκ τῶν ὑπολογισμῶν τούτων διεπιστώθη ἢ ἀκριβεία τῆς ἀνωτέρω ἐξισώσεως.

### 3. Συγκρότησις τοῦ ἀτόμου τοῦ ὕδρογόνου. Φασματικαὶ γραμμαὶ.

Ἀνέκαθεν ὁ σχηματισμὸς τῶν ραβδώσεων τοῦ φάσματος ἐξηγήθη ὡς ἀποτέλεσμα ἠλεκτρομαγνητικῶν κραδασμῶν τῶν ἀτόμων τοῦ φωτοβολοῦντος στοιχείου.

Τὸ πλῆθος τῶν φασματικῶν γραμμῶν ἔφερε εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὰ ἄτομα συνίστανται ἐκ μικροτέρων μονάδων, αἵτινες ἐκάστη γίνονται πηγὴ ἠλεκτρομαγνητικῶν κραδασμῶν καὶ παράγουν φῶς. Ἡ ἐξήγησις αὕτη ἐκυρώθη καὶ ἐκ τῶν μεταβολῶν αἵτινες ἐπέρχονται εἰς τὸ φάσμα ὅταν ἐπὶ τοῦ φωτοβολοῦντος σώματος ἐπιδράσῃ μαγνητικὸν πεδῖον (ἀποτέλεσμα Zeemann) ἢ ἠλεκτρικὸν (ἀποτέλεσμα Stark). Αἱ ραβδώσεις τοῦ φάσματος τοῦ ὕδρογόνου εὐρέθη ὅτι παρὰ τὸ φαινομενικῶς ἀκανόνιστον δύνανται νὰ καθορισθῶσιν ὑπὸ τοῦ ὑπὸ τοῦ Balmer εὐρεθέντος ἐμπειρικοῦ τύπου (1885)

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3)$$

ἔνθα  $\lambda$  τὸ μήκος κύματος ἐκάστης γραμμῆς,  $n=3$  διὰ τὴν πρώτην γραμμὴν  $H\alpha$  τοῦ φάσματος τοῦ ὕδρογόνου, 4, 5... διὰ τὰς ἐπομένους  $H\beta, H\gamma$  κ.λ. καὶ  $R$  σταθερὰ προσδιορισθεῖσα μετ' ἀκριβείας μέχρι καὶ τοῦ ἔκτου ψηφίου, ἴση μὲ  $109677,7 \text{ ἐκμ}^{-1}$  ἢ στρογγυλότερον  $1,09 \cdot 10^7$ .

Ἡ σύμπτωσις τοῦ τύπου τούτου πρὸς τὰ πειραματικὰ δεδομένα εἶναι πλήρης. Οὕτω διὰ τὰς πρώτας τέσσαρας γραμμάς τοῦ  $H$  ἐλήφθησαν οἱ ἐξῆς ἀριθμοὶ τοῦ μήκους κύματος εἰς  $\text{\AA}$ :

	H $\alpha$ (n=3)	H $\beta$ (n=4)	H $\gamma$ (n=5)	H $\delta$ (n=6)
$\lambda$ εκ παρατήρησης	6562,30	4861,33	4340,47	4101,74
$\lambda$ εξ υπολογισμού	6562,80	4861,38	4340,51	4101,78

ἐνθα  $\text{\AA}$  μονάδες Ångström ( $=10^{-8}$  εκ.).

Τὸ ὑδρογόνον ἐκτὸς τῶν ραβδώσεων τοῦ φωτεινοῦ φάσματος παρέχει τοιαύτας καὶ εἰς τὸ ὑπεριώδες (σειρὰ Lyman) ὡς καὶ τὸ ὑπερύθρον (σειρὰ Paschen).

Εἰς ἀμφοτέρας ἐφαρμόζονται ἀνάλογοι τύποι μὲ τὴν αὐτὴν ἀκριβῶς σταθερὰν καὶ διαφόρους τιμὰς τοῦ  $n$ .

Καὶ οἱ τρεῖς τύποι δύνανται νὰ συμπυκνωθῶσιν εἰς τὸν γενικὸν τύπον

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

ἐνθα  $n_1$  καὶ  $n_2$  ἀκεραῖοι ἀριθμοὶ καὶ  $n_1 > n_2$ .

Ἡ τελεία σύμπτωση τῶν πειραματικῶν δεδομένων πρὸς τὸν ἐμπειρικὸν τοῦτον τύπον, δι' ὅλας τὰς περιοχὰς τοῦ φάσματος τοῦ ὑδρογόνου, ἀποδεικνύει ὅτι ἡ παρουμενιζομένη συμφωνία πειράματος καὶ ἐμπειρικὸν τύπον ἔχει βαθύτεραν τινὰ ἐπιστημονικὴν βάσιν.

Ταύτην κατάρθωσε ν' ἀποκαλύψη ὁ Bohr ὑπολογίζων τὴν ἐνέργειαν τὴν ὁποίαν χρειάζεται ἐν ἠλεκτρόνιον διὰ νὰ προωθηθῆ εἰς ἀνωτέραν τροχιάν.

Τὸ μοναδικὸν ἠλεκτρόνιον τοῦ ὑδρογόνου, τὸ ὁποῖον δύναται ἄνευ ἀκτινοβολίας νὰ περιφέρεται εἰς τροχιάς τῶν ὁποίων αἱ ἀκτίνες ἔχουν, κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ Bohr, ὡς οἱ ἀριθμοὶ  $1^2 : 2^2 : 3^2$  κ.λ., κανονικῶς περιφέρεται εἰς τὴν ἐσωτάτην τροχιάν ( $n=1$ ), καθ' ὅσον εἰς ταύτην κατέχει τὸ ἐλάχιστον τῆς ἐνεργείας. Ἐστὼ ὅτι δι' ἐπιδράσεως φωτεινῆς ἀκτίνος μεταβαίνει, δι' ἀπορροφῆσεως τῆς ἐνεργείας τοῦ προσπίπτοντος φωτονίου, ἀπὸ τῆς τροχιάς 1 εἰς τὴν τροχιάν 3. Ἡ συχνότης τοῦ φωτεινοῦ κύματος τὸ ὁποῖον τὸ ἐξεσφενδόνισεν εἰς τὴν 3ην τροχιάν εἶναι κατὰ τὰ ἀνωτέρω (2)

$$\nu = \frac{E_3 - E_1}{h} \quad (4)$$

Ἡ ἐνέργεια  $\epsilon$  ἐκάστου περιφερομένου ἠλεκτρονίου εἶναι τὸ ἄθροισμα δύο ἐνεργειῶν, τῆς κινητικῆς καὶ τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας :

$$\epsilon = \epsilon_k + \epsilon_p$$

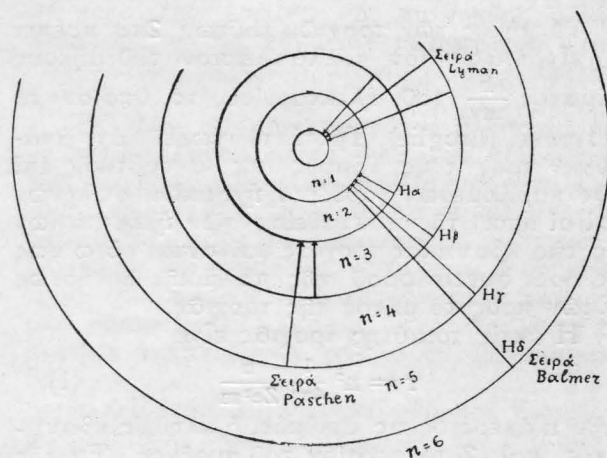
Ἀμφοτέρων αἱ τιμαὶ δύνανται νὰ προσδιορισθῶσιν. Ἡ κινητικὴ ἐνέργεια κατὰ τὰ γνωστὰ ἴσουται μὲ  $\epsilon = \frac{1}{2} m v^2$ , ἡ δὲ δυναμικὴ, ἐπὶ τῆς βάσει τοῦ νόμου τοῦ Coulomb, ὑπολογίζεται ἐκ τῆς μάζης, τῆς ταχύτητος, τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου καὶ τῆς ἀκτίνος τῆς τροχιάς, στοιχείων δυναμένων νὰ προσδιορισθῶσιν. Ἐπὶ τῆς βάσει τούτων ὁ Bohr ὑπολογίζων τὰς τιμὰς  $\epsilon_3$  καὶ  $\epsilon_1$  καὶ εἰσάγων ταύτας εἰς τὸν ἀνωτέρω τύπον (4) καταλήγει εἰς τὸν τύπον (3):

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = 1,09 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

ἥτοι ἀκριβῶς εἰς τὸν ἐμπειρικὸν τύπον τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ ὑδρογόνου.

Οὕτω ὁ Bohr, ἐπὶ τῆς βάσει τῆς θεωρίας του, ὑπολογίζων τὰ μήκη κύματος τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ ὑδρογόνου, οὐ μόνον καταλήγει διὰ θεωρητικῆς ὁδοῦ εἰς τοὺς τύπους τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ ὑδρογόνου, ἀλλὰ καὶ μὲ τελείαν ἀκρίβειαν εἰς τὴν αὐτὴν σταθερὰν  $R$  (σταθερὰ τοῦ Rydberg).

Ἡ ἐμφάνισις ὅθεν χαρακτηριστικῆς γραμμῆς τοῦ φάσματος μᾶς πληροφορεῖ ὅτι εἰς ὠρισμένην τροχιάν ἢ ζώνην ἀπεσπάσθη ἐν ἠλεκτρόνιον δι' ἀπορροφῆσεως ἐνεργείας (λ.χ. ὑψηλῆς θερμοκρασίας) ἴσης τουλάχιστον τοῦ φωτονίου  $h\nu$ . Τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦτο ἐκτινάσσεται πρὸς ἀνωτέραν τροχιάν ἢ, ὡς λέγομεν, στάθμην ἐνεργείας. Ἡ στάθμη αὕτη καθορίζεται ἐκ τῆς τιμῆς τῆς συχνότητος τοῦ προσπίπτοντος φωτονίου. Εἰς ταύτην δύναται νὰ μείνη πολλοστὸν τι μόνον τοῦ δευτερολέπτου, μεθ' ὃ ἐπαναπίπτει εἰς τὴν ἀρχικὴν ζώνην, ὅτε ἡ περισσεύουσα ἐνέργεια ἐμφανίζεται ὡς φῶς (φασματικὴ γραμμὴ).



Σχ. 2.

Οὕτω πῶς καθίσταται δυνατόν ἐκ τῶν τύπων τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦ μήκους κύματος νὰ προσδιορισθῶσιν αἱ ἀκτίνες τῶν τροχιῶν περὶ ἃς στρέφεται τὸ ἠλεκτρόνιον. Εἰς τὸ ὑδρογόνον εἶναι μόνον ἓν, εἰς βαρύτερα στοιχεῖα περισσότερα τὰ ἠλεκτρόνια.

Εἰς τὸ σχῆμα 2 ἐμφαίνονται αἱ διάφοροι στάθμαι ἐνεργείας, περὶ τὰς ὁποίας δύναται ἄνευ ἀκτινοβολίας (κβαντικαὶ τροχιαὶ) νὰ περιφέρεται τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ ὑδρογόνου, καὶ ἡ ἀντιστοιχία αὐτῶν πρὸς τὰς ραβδώσεις τοῦ φάσματος αἵτινες ἐμφανίζονται κατὰ τὴν μετάπτωσιν τῶν ἠλεκτρονίων εἰς οὐδετέρας στάθμας, σημειουμένη διὰ βελῶν. Ἐκάστη στάθμη ἢ ζώνη ἐνεργείας χαρακτηρίζεται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ (ἀκεραίου)  $n$ , ὡς μονοκβαντικῆ, δι-κβαντικῆ κ.λ.



**4. Φάσματα ἀκτίνων Röntgen.**

Ἐξ ἴσου χρήσιμος διὰ τὴν ἔρευναν τῆς συγκροτήσεως τοῦ ἀτόμου ἀπέβη ἡ ἔρευνα τῶν φασμάτων τῶν ἀκτίνων X. Ὅπως συμβαίνει μὲ τὸ ὄρατὸν φῶς, τὸ ὁποῖον ἀναλόγως τοῦ μήκους κύματος παρέχει φάσμα μὲ διαφόρους ἐγχρούους γραμμάς, ὧν ἕκαστη ἔχει ὠρισμένην θέσιν ἀναλόγως τοῦ μήκους κύματος, τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ μὲ τὰς ἀκτίνας X, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι αὗται, μὴ προσβάλλουσαι τὸ ὀπτικὸν νεῦρον, δὲν εἶναι ἐμφανεῖς εἰς τὸν ὀφθαλμόν, λαμβάνουν ὅμως ἀναλόγως τοῦ μήκους τοῦ κύματος ὠρισμένην θέσιν, τὴν ὁποίαν δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν εἴτε δι' ἠλεκτροσκοπίου, διὰ τοῦ παραγομένου ὑπ' αὐτῶν ἰονισμοῦ, εἴτε διὰ φωτογραφήσεως. Εἰς τὸ χρῶμα τῶν ὄρατῶν ἀκτίνων ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰς ἀκτίνας X ἡ σκληρότης αὐτῶν, δηλαδὴ ἡ συχνότης ἢ, ὅπερ τὸ αὐτὸ, ἡ ἀντίστροφος τιμὴ, τὸ μήκος τοῦ κύματος.

Διαφοραὶ οὐσιώδεις ὅμως ὑπάρχουν ὅχι μόνον εἰς τὴν ἐμφάνισιν τοῦ φάσματος, ἀλλὰ τόσον εἰς τὴν γένεσιν, ὅσον καὶ εἰς τὴν τεχνικὴν τῆς παραγωγῆς αὐτῶν.

Τὰ φάσματα τοῦ ὄρατοῦ φωτός, ὡς εἶδομεν, γεννῶνται ἐκ τῆς ἐκσφενδονίσεως τῶν ἠλεκτρονίων εἰς ἐξωτέρας ἠλεκτρονικὰς ζώνας. Τουναντίον τὰ φάσματα τῶν ἀκτίνων X γεννῶνται κατὰ τὴν ἐξώθησιν τῶν ἠλεκτρονίων τῶν περὶ τὸν πυρῆνα ζωνῶν ἔξω τοῦ ἀτομικοῦ συγκροτήματος. Κατὰ συνέπειαν ἵνα δυνηθῇ τὸ ἠλεκτρόνιον νὰ διανύσῃ τὴν περιοχὴν τῶν ἠλεκτρονικῶν ζωνῶν καὶ ἐξωθηθῇ ἔξω τοῦ ἀτόμου, χρειάζεται νὰ κατέχῃ πολὺ μεγαλύτεραν ἐνέργειαν (hν), τουτέστιν ἡ συχνότης (ν) αὐτοῦ νὰ εἶναι ἐξαιρετικῶς μεγάλη καὶ τόσον μεγαλύτερα, ὅσον περισσοτέρως ἠλεκτρονικὰς ζώνας ἔχει νὰ διασχίσῃ. Ἐν ἄλλοις λόγοις ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς τοῦ ἐκπέμποντος τὸ ἠλεκτρόνιον στοιχείου, οὕτως ὥστε ἡ ἐμφανιζομένη εἰς τὸ φάσμα γραμμὴ εὐρίσκεται εἰς ἄμεσον σχέσιν μὲ τὸν ἀτομικὸν ἀριθμόν, ὅστις καὶ δύναται ἐκ τῆς θέσεως αὐτῆς νὰ προσδιορισθῇ.

Ὅσον ἀφορᾷ τὸν τρόπον τῆς παραγωγῆς αὐτῶν οὗτος εἶναι ἀπλοῦς. Ἐκαστὸν στοιχεῖον δεχόμενον τὰς καθοδικὰς ἀκτίνας καθίσταται πηγὴ ἀκτίνων X τῶν ὁποίων ἡ συχνότης ἐξαρτᾶται—ὅπως καὶ εἰς τὰ ὄρατὰ φάσματα—ἐκ τοῦ εἴδους τοῦ ἀτόμου. Διὰ νὰ παραγάγωμεν τοιαύτας ἀκτίνας ἀρκεῖ νὰ ἐπαλείψωμεν τὴν ἀντικαθόδον διὰ τοῦ στοιχείου ἢ ἐνώσεώς τινος αὐτοῦ. Ἴνα ἤδη λάβωμεν τὸ φάσμα αὐτῶν τὰς διευθύνωμεν διὰ κρυσταλλικοῦ τινος σώματος τὸ ὁποῖον ἐπέχει θέσιν φράγματος καθ' ὅσον αἱ μεταξὺ τῶν συστατικῶν τοῦ κρυστάλλου στοιχείων ἀποστάσεις εἶναι τῆς αὐτῆς περίπου τάξεως τοῦ μήκους κύματος τῶν ἀκτίνων X, αἵτινες οὕτως, κατὰ τὴν διὰ τοῦ κρυστάλλου δίοδον αὐτῶν, παραθλῶμεναι, λαμβάνουν ἀναλόγως τῆς συχνότητος αὐτῶν διά-

φορον θέσιν ἐλεγχομένην διὰ φωτογραφήματος.

Ὁ τρόπος τοῦ σχηματισμοῦ τῶν φασματικῶν γραμμῶν εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸν σχηματισμὸν τούτων εἰς τὸ ὄρατὸν φάσμα. Αἱ τελευταῖαι, ὅπως εἶδομεν, σχηματίζονται κατὰ τὴν πτώσιν ἠλεκτρονίων εἰς τὴν ζώνην ἐκ τῆς ὁποίας ἐξετοπίσθησαν ἠλεκτρόνια. Εἰς τὰς ἀκτίνας X, δι' ὧν τὰ ἠλεκτρόνια ἐξωθήθησαν ἐξ ἐσωτερικῆς τινος ζώνης ἔξω τοῦ ἀτόμου, σχηματίζεται εἰς ταύτην ἠλεκτρικὸν κενόν, τὸ ὁποῖον συμπληροῦται δι' ἠλεκτρονίων ἔξω τοῦ ἀτόμου εὐρισκομένων. Ἐντεῦθεν δὲν εἶναι παράδοξον ὅτι ὁ σχηματισμὸς αὐτῶν ἀκολουθεῖ τὸν αὐτὸν ἐμπειρικὸν τύπον τοῦ Balmer, τοῦ ὁποίου ὁ Bohr ἐξεύρε τὴν ἐπιστημονικὴν βάσιν, λαμβάνοντα τὴν μορφήν

$$v = RZ \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

εἰς τὴν ὁποίαν ὑπεισέρχεται ὁ παράγων Z ἦτοι ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς τοῦ στοιχείου. Ἐκ τούτου καθίσταται δῆλον ὅτι ἡ ἀπαιτούμενη ἐνέργεια διὰ τὴν ἐκτόπισιν ἠλεκτρονίου αὐξάνει μετὰ τοῦ φορτίου τοῦ πυρῆνος ἢ ὅπερ τὸ αὐτὸ μετὰ τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ, ὅστις πάλιν ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ ἀνωτέρω τύπου δύναται νὰ προσδιορισθῇ ἐκ τῆς συχνότητος καὶ πειραματικῶς, ἐπομένως ἐκ τῶν γραμμῶν φάσματος ἐξαρτωμένον ἐξ αὐτῆς.

Τὸ φάσμα τοῦτο ἀποτελεῖται ἀπὸ σειρὰς τὰς ὁποίας χαρακτηρίζουν διὰ τῶν στοιχείων K, L, M, N... καὶ αἵτινες ἕκαστη ἀνταποκρίνονται πρὸς ἀντίστοιχον ἠλεκτρονικὴν ζώνην, ἢ K τὴν ἐσωτάτην καὶ πρώτην μετὰ τὸν πυρῆνα, ἢ L τὴν ἐπομένην καὶ οὕτω καθεξῆς. Αἱ σειραὶ αὗται ἀποτελοῦνται ἀπὸ ὀλίγας γραμμάς, μίαν ἰσχυράν (α) καὶ ἄλλας τινὰς ἀσθενεῖς (β, γ, δ).

Τὰ πλεῖστα τῶν στοιχείων ἐμφανίζουν 1 ἢ 2 σειρὰς, τουτέστι τὴν K, τὴν καὶ ἐσωτάτην, τὰ ἐλαφρότερα (ἀπὸ τοῦ νατρίου μέχρι τοῦ νεοδυμίου), τὰ δὲ βαρύτερα πρὸς ταύτην καὶ τὴν L (ἀπὸ τοῦ ψευδαργύρου μέχρι καὶ τοῦ οὐρανίου). Τὰ λίαν βαρέα στοιχεῖα παρέχουν καὶ τινὰς τῶν λοιπῶν σειρῶν M, N, O, P· τὴν M ἀπὸ τοῦ χρυσοῦ μέχρι τοῦ οὐρανίου κλ. Αὐξάνοντος τοῦ ἀτομ. ἀριθμοῦ αἱ αὗται σειραὶ μετατίθενται κανονικῶς πρὸς τὰ μικροτέρου μήκους κύματα, ὡς ἐμφαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 3, οὕτως ὥστε ἐκ τῶν θέσεων τῶν γραμμῶν, ἦτοι τῆς συχνότητος, εἴτε ἀναλόγως τοῦ μήκους κύματος, δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὸν ἀτομ. ἀριθμὸν ἕκαστου στοιχείου μετ' ἀκριβείας.

Τὴν σχέσιν συχνότητος πρὸς τὸν ἀτομικὸν ἀριθμὸν ἔχει καθορίσει ὁ Moseley διὰ τοῦ νόμου αὐτοῦ, καθ' ὃν δι' ἀναλόγους γραμμάς χαρακτηριστικὰς τῶν φασμάτων X τῶν στοιχείων ἡ συχνότης αὐξάνει ἀναλόγως τοῦ τετραγώνου τοῦ ἀτομ. ἀριθμοῦ

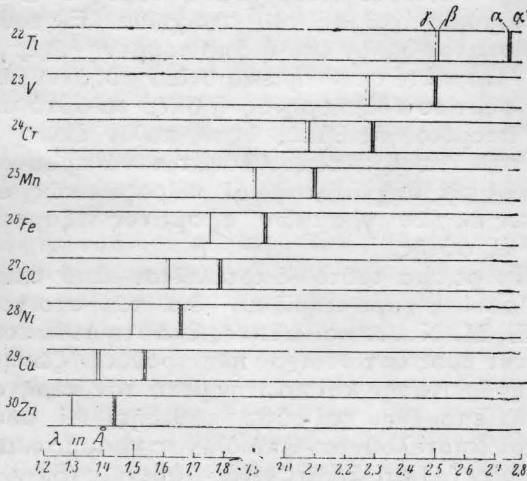
$$\frac{v}{(Z-\alpha)^2} = \text{σταθερὰ}$$

ἔνθα α ἀριθμὸς σταθερὸς δι' ἕκαστην σειράν.

Ἐάν λάβωμεν κατὰ ταῦτα ὡς τεταγμένην τὴν τετραγωνικὴν ρίζαν τῶν συχνοτήτων καὶ τετημημένην τὸν ἀτομικὸν ἀριθμὸν, αἱ λαμβανόμεναι τιμαὶ ἔχουν τὴν μορφήν εὐθείας.

Εἰς τὸ σχῆμα 3 ἡ τεταγμένη παριστᾷ τοὺς ἀτομικοὺς ἀριθμοὺς καὶ ἡ τετημημένη τὰ μήκη. Ἐάν κενὸν τι ἐμφανισθῇ εἰς τὴν τάξιν τῶν φασμάτων πρόκειται περὶ ἀγνώστου στοιχείου, τὸ ὁποῖον διὰ τῆς φασματοσκοπίας Röntgen εἶναι πολὺ εὐκολώτερον νὰ εὑρεθῇ δεδομένης τῆς εὐκόλου, ὡς εἶδομεν, καὶ δι' ἐλαχίστης οὐσίας παραγωγῆς αὐτοῦ, τῆς ἀπλότητος καὶ τοῦ ἀδυνατοῦ τῆς συγχύσεως αὐτοῦ πρὸς τὰς γραμμὰς ἄλλου φάσματος.

Τοιαῦτα κενὰ ὑπῆρχον πρὸ τῆς ἐπιτεύξεως τῶν φασμάτων Röntgen εἰς τὰ στοιχεῖα τῶν ἀτομικῶν ἀριθμῶν 43, 61, 72, 75, 85 καὶ 87.



Σχ. 3

Φάσματα Röntgen ἀπὸ τοῦ Ti μέχρι τοῦ Zn.

Ἐκτοτε μὲ τὴν βοήθειαν τῆς φασματοσκοπίας Röntgen ἀνεκαλύφθησαν τὸ ἄφνιον (72) τῷ 1922, τὸ μαζούριον (43) καὶ τὸ ρήνιον (75) τῷ 1925. Ἐπίσης ἔχουν ἀνακαλυφθῆ καὶ τὰ φέροντα τοὺς ἀτομ. ἀριθμοὺς 61 καὶ 87, μὴ χαρακτηρισθέντα ἀκόμη ἐπαρκῶς.

Ἐπίσης καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν μετάλλων τῆς ὁμάδος τῶν σπανίων γαιῶν δὲν ἦτο ἐξηκριβωμένος. Ἡδη τῇ βοηθείᾳ τῆς φασματοσκοπίας Röntgen εἶναι ἐξηκριβωμένος (57—71) καὶ πάντα τὰ στοιχεῖα τῆς ὁμάδος γνωστά.

Ἐάν ἴδωμεν τώρα τί θέλει συμβῆ ἂν δι' ὤσεως, λ.χ. προσπτώσεως καθοδικῆς ἀκτίνος, ἀποσπασθῇ ἕκ τινος ζώνης ἐσωτερικῆς ἠλεκτρονίου, ἔστω ἀπὸ τὴν ἐνδοτάτην K στοιχείου τινὸς μεγάλου ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ.

Τὴν συγκρότησιν τοῦ ἀτόμου τούτου πρέπει νὰ φαντασθῶμεν ὡς ἀποτελουμένην ἐξ ἑνὸς πυρήνος καὶ περὶ αὐτὸν συγκεντρικῆς ἠλεκτρονικῆς ζώνης ἢ στάθμας ἐνεργείας κατὰ

σειρὰν ἐκ τῶν ἔσω πρὸς τὰ ἔξω, ὡς εἶδομεν, K, L, M, N, O. Τὸ ἐκ τῆς ζώνης K ἐκσπόμενον ἠλεκτρόνιον θὰ ἐκτιναχθῇ ἔξω τοῦ ἀτόμου, καθόσον αἱ ἐξωτερικαὶ ζῶναι ἔχουν πλήρη τὴν ἠλεκτρονικὴν τῶν ὁμάδα. Συνέπεια τούτου θὰ εἶναι ὅτι τὸ σχηματισθὲν ἠλεκτρικὸν κενὸν εἰς τὴν ζώνην K θὰ συμπληρωθῇ διὰ τινος ἠλεκτρονίου μεταπίπτοντος ἐξ ἄλλης ἐξωτέρας ζώνης, συνήθως ἐκ τῆς ἐπομένης L, ὅτε θὰ ἐμφανισθῇ ἡ γραμμὴ τοῦ φάσματος Kα. Ἐάν μεταπέσει ἐκ τῆς ἐπομένης, ἐκ τῆς M, θὰ ἐμφανισθῇ ἡ γραμμὴ Kβ καὶ ἂν ἐκ τῆς N ἢ Ky.

Τὸ σχηματισθὲν κενὸν εἰς τὸ ἄνω παράδειγμα εἰς τὴν ζώνην L θὰ συμπληρωθῇ πάλιν ἕκ τινος ἐξωτέρας ζώνης καὶ θὰ ἐμφανισθῶσι καθ' ὅμοιον ὡς ἄνω τρόπον αἱ γραμμαὶ Lα, Lβ κλ.

Ἡ ἐνέργεια ὤσεως (ε) ἥτις θὰ χρειασθῇ διὰ τὴν ἐκσπασιν ἠλεκτρονίων θὰ εἶναι ἴση τουλάχιστον μὲ  $h\nu$ .

### 5. Ἐλλειπτικαὶ τροχιαί.

Ὁ Bohr ἐδέχθη διὰ τὴν ἀπλότητα τὰ ἠλεκτρονία κινούμενα εἰς κυκλικὰς τροχιάς. Δύνανται ὅμως νὰ κινῶνται ὡς οἱ πλανῆται περὶ τὸν ἥλιον καὶ κατὰ τροχιάς ἐλλειψοειδεῖς. Τὴν θεωρίαν τοιαύτης κινήσεως εἰσήγαγε τῷ 1915 ὁ Sommerfeld καὶ δι' αὐτῆς ἐξήγησε πολλὰ φαινόμενα, ἰδίως ἀφορῶντα τὰς φασματικὰς ραβδώσεις, μὴ εὐρίσκοντα ἱκανοποιητικὴν ἐξήγησιν ἄλλως.

Εἰς μίαν ἔλλειψιν διακρίνομεν δύο ἄξονας, τὸν μέγαν καὶ τὸν μικρὸν. Σύμφωνα πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ Sommerfeld διακρίνομεν ἀντιστοιχῶς δύο κβαντικοὺς ἀριθμοὺς δι' ἐκάστην στάθμην ἐνεργείας. Τὸν κύριον κβαντικὸν ἀριθμὸν, ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὸν κύριον ἄξονα καὶ σημειούμενον διὰ τοῦ n καὶ τὸν δευτερεύοντα, ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὸν μικρὸν καὶ σημειούμενον διὰ τοῦ κ. Μίαν τροχιάν λ.χ. χαρακτηριζομένην μὲ κύριον κβ. ἀριθμὸν 3 καὶ δευτερεύοντα 2 σημειούμενον ὡς τροχιάν  $\frac{3}{2}$ .

Ἡ εἰσαγωγή τῶν ἐλλειπτικῶν τροχιῶν ὑπὸ τοῦ Sommerfeld ἐνίσχυσε ἐξαιρετικῶς τὴν θεωρίαν τοῦ Bohr καὶ ἐστερέωσε τὴν πίστιν τοῦ ἐπιστημονικοῦ κόσμου ἐπ' αὐτήν, διὰ τῆς πλήρους ἐξηγήσεως καὶ λεπτομερειῶν τοῦ φάσματος, αἵτινες ἐνεφανίζοντο ὡς ἀνωμαλῆ.

Ἡ ἐξέτασις τῶν γραμμῶν τοῦ Balmer διὰ φασματοσκοπίου παρέχοντος λίαν ἐκτεταμένον φάσμα ἐμφανίζει τὰς διαφόρους σειρὰς μὲ πλείονας τῆς μιᾶς γραμμᾶς, αἵτινες οὐχ ἦττον ἐλάχιστα διαφέρουν κατὰ τὸ μήκος κύματος καὶ μόλις δύνανται νὰ διακριθῶσι τῶν κυρίων γραμμῶν. Οὕτω ἡ Hα γραμμὴ διαφέρει μόλις κατὰ 0,05 Å, ἥτοι ὀλιγώτερον τοῦ 0,001% τοῦ μήκους τοῦ κύματος. Ἡ ἐμφάνισις αὐτῶν ἐξηγεῖται ἄρι-



στα διά της θεωρίας του Sommerfeld. Ένδε εις κυκλικάς τροχιάς ή ταχύτης και έπομένως ή μάζα των ήλεκτρονίων είναι σταθερά, εις τας έλλειπτικές, και μάλιστα τας πολυ έκκέντρους, ή ταχύτης αύξάνει καθ' όσον τó ήλεκτρόνιον πλησιάζει προς τόν πυρήνα (τό περιήλιον) και μετ' αύτης και ή μάζα. Δύναται δέ να ύπολογισθί ή μετάπτωσης τότε της τροχιάς συνετεία της όποιας θα έμφανισθί, ως έμφανίζεται, εις τó φάσμα και άλλη γραμμή<sup>1)</sup>, μία ή πλειότεραι, των όποιων όμως αί συχνότητες μικρόν διαφέρουν.

Ούτως ό Sommerfeld ύπελόγισε διά τας διαφόρους στάθμας ένεργείας τόν έξής αριθμόν φασματικών γραμμών επί τη βάσει της θεωρίας της σχετικότητας (μεταβολή της μάζης μετά της ταχύτης): διά τήν 1ην στάθμην μίαν γραμμήν, τήν 2αν δύο, τήν 3ην τρείς, τήν 4ην τέσσαρας και τήν 5ην πέντε. Άνευ της άνω βάσεως, λ.χ. επί τη ύποθέσει κυκλικών τροχιών, δι' έκάστην στάθμην μία μόνον γραμμή ύπολογίζεται ως δυνατή.

Οί ύπολογισμοί γίνονται με τήν ύπόθεσιν ότι ούδεμία ξένη δύναμις έπιδρά επί των ήλεκτρονικών ζωνών, ως λ.χ. ήλεκτρικού πεδίου ή μαγνητικού. Είς τας περιπτώσεις ταύτας, ως γνωστόν, παρατηρείται διχασμός φασματικών γραμμών—εις τήν πρώτην τó φαινόμενον του Stark και εις τήν δευτέραν του Zeemann—όστις άπορρέει εκ των εξισώσεων του Sommerfeld.

1) Η έρευνα της λεπτοτέρας ύφης του φάσματος άποκαλύπτει ούτω τόν όλον μηχανισμόν των ένδατομικών κινήσεων περί τó περιήλιον της έλλειπτικής τροχιάς και άντιστοιχεί προς τó ανάλογον και διά της αύτης θεωρίας της σχετικότητας έξηγηθέν φαινόμενον της κατά τó περιήλιον άνωμαλίας των κινήσεων του πλανήτου Έρμου.

## 6. Ίδια περιστροφή των ήλεκτρονίων.

Η παραδοχή των έλλειπτικών τροχιών του Sommerfeld ήρε πολλές άνωμαλίας και έδωσαν ίδια ικανοποιητικήν έξήγησιν των λίαν άσθενών γραμμών του φάσματος, αίτινες άποτελοϋν τήν λεπτοτέραν ύφήν αύτου (Feinstruktur) και έμφανίζονται δι' ίσχυρών φασματοσκοπιών φραγμάτων παρεχόντων φάσμα έκτεταμένον.

Παρά ταύτα ή είκων του άτόμου άφήνει σημειά τινά άνεξήγητα. Άνωμαλίας παρατηροϋνται τοιαύται ώσαν να ύπήρχον μαγνητικά πεδία έπενεργούντα.

Τας άνωμαλίας ταύτας έξήτησαν και έπέτυχαν να παραμερίσουν οί Goudsmit και Uhlenbeck διά της ύποθέσεως ότι τά ήλεκτρόνια είναι φορείς μαγνητισμού. Δέχονται τουτέστιν ότι τά ήλεκτρόνια πλήν της περιφοράς αύτων περί τόν πυρήνα κατέχουν και ίδίαν περί αύτά περιστροφικήν κίνησιν. Έκ τούτου προκύπτει ροπή κινητική περί τόν άξονα αύτων και λόγω του περιστρεφομένου ήλεκτρικού φορτίου άναπτύσσεται και μαγνητική ροπή.

Άμφότεραι διατηροϋν άμετάβλητον τήν τιμήν των δι' έκαστον ήλεκτρόνιον.

Τήν κινητικήν περί τόν άξονα ροπήν έκάλεσαν σπίνα (Spin), ή κινητική δέ ένεργεια του περιστρεφομένου ήλεκτρονίου ίσοϋται με  $\frac{h}{2\pi}$ .

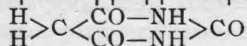
Η θεωρία αύτη είναι σήμερα γενικώς παραδεκτή. Έκτός της ικανοποιητικής έξηγήσεως τήν όποιαν δίδει σχετικώς προς άνωμαλίας τινάς των περί τόν πυρήνα ήλεκτρονίων, δι' αύτης προβλέπεται και ό αριθμός των έν έκάστην στάθμη ήλεκτρονίων. Ούτω εις τήν ζώνην K δύνανται να ύπάρχουν δύο ήλεκτρόνια όμοια, αλλά με άντίθετον περιστροφήν, εις τήν L, 8, εις τήν M 18 και καθεξής, ως βεβαιούται και διά του φάσματος.

## ΑΝΑΖΗΤΗΣΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

### ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ ΒΑΡΒΙΤΟΥΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Ύπό του κ. ΕΜΜ. Ι. ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ, Μέλους της 'Ακαδημίας  
Τακτ. καθηγητού της Φαρμακευτικής Χημείας έν τῷ Πανεπιστημίῳ 'Αθηνών

Η ούρία μετά του μήλονικοϋ όξέος παρέχει τήν μηλονουλοριάν ή βαρβιτουρικόν όξό



δπερ δι' άντικαταστάσεως των δύο άτόμων ύδρογόνου δι' όργανικών ριζών παρέχει πλειόστα ούρεΐδια ύπνωτικής φαρμακολογικής ένεργείας. Έξ αύτων κυριώτερα έν χρήσει παράγωγα είναι:

Τό διαιθυλιοϋχον ή βερονάλη,  $\text{C}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

» αιθυλοφαινυλιοϋχον ή λουμινάλη,  
 $\text{C}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$

» διαλλυλιοϋχον ή διάλη,  $\text{C}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Τό προπυλιοϋχον ή προπονάλη,  $\text{C}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2$

» βουτυλαιθυλιοϋχον ή σονερόλη,  
 $\text{C}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$

Πλήν τούτων ύπάρχουσι και άλλα σκευάσματα και διάφορα μίγματα έξ αύτων, κυκλοφοροϋντα υπό ποικίλα όνόματα ίδιοσκευασμάτων Somnifène, Allonal, Veramon, Phanodorm, Ruttonal, Diogenal, Amytal, Codeonal, 546 Roche, Sandoptal, Nectal κλ. Ταύτα πάντα κυκλοφοροϋσιν υπό μορφήν δισκίων μετ' άμύλου (10%) και τάλκου.

Η έπ' έσχάτων παρατηρηθείσα τοξικομανία

διὰ τῶν προϊόντων τούτων ἠνάγκασε πλείονας ἐρευνητὰς εἰς τὴν ἐξεύρεσιν μεθόδων ἀνιχνεύσεως καὶ προσδιορισμοῦ τῶν ὑπνωτικῶν τούτων φαρμάκων. Ἡ διάδοσις τῶν ὀσμῆραι αὐξάνει λόγῳ τοῦ εὐπορίστου αὐτῶν καὶ πολλὰ θύματα προστίθενται καθ' ἑκάστην, ἅτινα ἐν τῇ προσπάθειά τῆς ἐπιζητήσεως τοῦ ὕπνου ἐξοικειοῦνται εἰς τὰ κτυπήματα τῆς ὀλεθρίας ταύτης μάστιγος.

**Ἀντιδράσεις.** 1) Πάντα τὰ παράγωγα τοῦ βαρβιτουρικοῦ ὀξέος δι' ἀραιοῦ διαλύματος νιτρικοῦ ὑποξειδίου τοῦ ὑδραργύρου παρέχουσιν ἐν οὐδετέρῳ ἢ ἀσθενῶς ὀξίνῳ διαλύματι ἴζημα λευκὸν ἢ τεφρὸν ἀμαυρούμενον ταχέως, παράγον ἐπὶ τῆς ὑάλου μελανᾶς ραβδώσεις.

2) Τὸ ἀσθενῶς ὀξινισθὲν πρὸς ἔρευναν ἀντικείμενον ἀναταράσσεται μετ' αἰθέρος. Τὸ αἰθερικὸν κατέργασμα ἀφίεται πρὸς ἐξάτμισιν καὶ κρυσταλλοῦται λαμβανόμενον διὰ θερμοῦ ὕδατος. Τὸ σημεῖον τῆς τήξεως παρέχει σαφὲς γνῶρισμα ταυτότητος.

3) 0,05 γρ. διαλύματος θεικοῦ ὀξειδίου τοῦ ὑδραργύρου (7 HgSO<sub>4</sub>, 4 πυκν. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> καὶ H<sub>2</sub>O μέχρι 100 κ.έ.) παρέχει ἐν ψυχρῷ μεθ' ὕδατικοῦ διαλύματος βαρβιτουρικών παραγῶγων λευκὸν ζελατινώδες ἴζημα διαλυτὸν εἰς HCl ἢ NaCl (εὐαισθησία ἀντιδράσεως 1:10000 ἢ 1:80000 ἀναλόγως τοῦ παραγῶγου).

4) 1 κ.ε. κεκορεσμένου ἐν ψυχρῷ διαλύματος ἄχνης ὑδραργύρου παρέχει ἴζημα μετὰ βαρβιτουρικοῦ παραγῶγου μετὰ μίαν καὶ ἡμίσειαν ὥραν ἐπὶ ἀτμολούτρου (εὐαισθησία 1:125000).

	Σημ. τήξ.	HgNO <sub>3</sub>	HgSO <sub>4</sub>	HgCl <sub>2</sub>	Διαλυτότης εἰς H <sub>2</sub> O 20°
Βερονάλη	183—191°	ἴζημα βαθύτεφρον	ἴζημα λευκὸν	οὐδέν	6,9
Λουμινάλη	172°	> τεφρ. ἀνοικτόν	> >	οὐδέν	0,86
Διάλη	171°	> > βαθύ	> >	ἴζημα	1,6
Σονερούλη	127°	> > >	> >	οὐδέν	2,6

Πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῶν παραγῶγων τοῦ βαρβιτουρικοῦ ὀξέος αἱ ἐξῆς σημαντικώτεροι μέθοδοι ἀναγράφονται:

**Α. Ὑδραργυρική.** Τὸ φαινυλαιθυλοβαρβιτουρικὸν ὀξύ (λουμινάλη), τὸ διαιθυλοβαρβιτουρικὸν (βερονάλη) καὶ τὸ βουτυλαιθυλοβαρβιτουρικὸν ὀξύ (σονερούλη) εἰς ὕδατικά διαλύματα παρέχουσιν ἐν ψυχρῷ ἴζηματα μεθ' ἀλάτων τοῦ ὑδραργύρου. Τὸ ἀντιδραστήριον ἀποτελεῖται ἐκ 50 γρ. ὀξειδίου τοῦ ὑδραργύρου, 200 κ.ε. πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος καὶ ὕδατος. Τὰ βαρβιτουρικά παράγωγα διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου καθιζάνουσι καὶ ἀκολούθως ὁ ὑδραργυρὸς τόσον ἐν τῷ διαλύματι ὅσον καὶ ἐν τῷ χρησιμοποιοθῆντι ἀντιδραστηρίῳ προσδιορίζεται κατὰ Denigés.

**Β. Ἰωδιομετρικῶς κατὰ Winkler.** Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην δύνανται νὰ προσδιορισθῶσι τὰ βαρβιτουρικά παράγωγα μετ' ἀκορέστου ἀλειφατικῆς ρίζης. Τὰ σκευάσματα λουμινάλη, βερονάλη καὶ μεδινάλη δὲν ἀνήκουν εἰς τὴν ὁμάδα ταύτην.

**Γ. Ἀργυρομετρικῶς κατὰ B u d d e.** 0,20—0,30 γρ. τοῦ σκευάσματος μεθ' ἑνὸς γρ. ξηροῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου διαλύονται εἰς 30 κ.ε. ὕδατος καὶ ὀγκομετροῦνται διὰ  $\frac{1}{10}$  AgNO<sub>3</sub> μέχρι καταφανοῦς θολώσεως. Γραμμοίσοδύναμον=M/1.

**Δ. Ὀγκομετρικῶς κατὰ K o l t h o f f.** Τὰ ἅλατα τῆς βερονάλης ὀγκομετροῦνται δι'

ὀξέος, χρησιμοποιομένου δείκτου ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου ἢ κυανοῦ βρωμοκρεσόλης.

Ἐπιπροσέτι ὁ Morin χρησιμοποιεῖ ἀκετονικὸν διάλυμα τοῦ βαρβιτουρικοῦ καὶ δείκτην κυανοῦν τῆς θυμόλης καὶ ὀγκομετρεῖ μετ'  $\frac{1}{10}$  KOH ἐν μεθυλικῇ ἀλκοόλῃ.

**Ε. Ὀγκομετρικῶς κατὰ B a b i t s c h.** Ἐπειδὴ ὁ ἀνωτέρω ὀξυμετρικὸς προσδιορισμὸς δύναται ταχέως νὰ διεξαχθῇ, ὁ συγγραφεὺς μετεχειρίσθη ἀλκοολικά διαλύματα βερονάλης καὶ λουμινάλης καὶ ὀγκομετρικὸν διάλυμα  $\frac{1}{10}$  NaOH. Δείκτην ἐχρησιμοποίησε θυμολοφθαλεΐνην, ἧς τὰ ὄρια τῆς μεταβάσεως κείνται μεταξύ P<sub>H</sub> 9,3—10,5.

Πρὸς προσδιορισμὸν λαμβάνονται 0,1—0,2 γρ. βερονάλης ἢ λουμινάλης, διαλύονται εἰς 20 κ.έ. ἀλκοόλης, προστίθενται 2—3 σταγόνες διαλύματος 0,1 % θυμολοφθαλεΐνης καὶ ὀγκομετροῦνται διὰ  $\frac{1}{10}$  NaOH μέχρι κυανῆς χροιάς. Ἐκαστον κ.έ.  $\frac{1}{10}$  NaOH ἀντιστοιχεῖ πρὸς 0,01841 γρ. βερονάλης ἢ 0,0232 λουμινάλης.

Συγκρίναντες τὰς μεθόδους ταύτας καταληγόμεν εἰς τὴν τελευταίαν ἥτις παρέχει σχετικῶς ἀκριβῆ ἀποτελέσματα (μετ' ἄλλοις ἐπὶ ἔλαττον 0,5—1%) καὶ ἐκτελεῖται ταχύτερον τῶν λοιπῶν μεθόδων. Ἀλατογόνα καὶ σάκχαρον προσμειγμένα δὲν παρεμποδίζουν τὴν ἐν λόγω μέθοδον.



## ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΙΣ — ΓΛΥΚΟΛΥΣΙΣ

Υπό του κ. ΜΙΧ. ΟΘ. ΔΕΦΝΕΡ, χημικού

**Βιοχημεία αλκοολικής ζυμώσεως.—Βιοχημεία γλυκολύσεως.— Ένζυμολογία αλκοολικής ζυμώσεως και γλυκολύσεως.—Βιολογική σημασία αλκοολικής ζυμώσεως και γλυκολύσεως.**

Ἄφ' ἧς κατωρθώθη νὰ ἀπομονωθῆ ἐκ τοῦ ζωϊκοῦ κυττάρου, κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὴν ἀπομόνωσιν τῆς ζυμάσης ἐκ τῆς ζύμης, τὸ σύστημα τῶν φυραμάτων τῶν προκαλουμένων τὸν σχηματισμὸν τοῦ γαλακτικοῦ ὀξέος εἰς τοὺς ζωϊκοὺς ἴστους (γλυκόλυσις), ἐμελετήθη συστηματικῶς τὸ φαινόμενον τῆς γλυκολύσεως καὶ ἀπεδείχθησαν αἱ ὁμοιότητες μεταξὺ αὐτῆς καὶ τῆς αλκοολικῆς ζυμώσεως, τόσον ὡς πρὸς τὴν πορείαν ἀμφοτέρων τούτων τῶν διασπάσεων, ὅσον καὶ μεταξὺ τῶν ἐπιτελούντων ταύτας φυραμάτων.

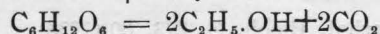
Αἱ ἐντὸς τῶν κυττάρων ἐπιτελούμεναι φυραματικά καταλυτικά ἀντιδράσεις εἶναι εἰς τὸν ζῶντα ὀργανισμὸν τόσον στενῶς μεταξὺ τῶν συνυφασμένοι, ὥστε ἡ ἀπομόνωσις ἐνδιάμεσων προϊόντων εἶναι ἐξαιρετικὰ δύσκολος. Ἡ μεγάλη πρόοδος εἰς τὴν ἔρευναν τῶν ἐν λόγω ἀντιδράσεων, τῶν ἐπιτελουμένων εἰς τὸ κύτταρον, ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι κατωρθώθη νὰ διαταραχθῆ ἡ φυσιολογικὴ πορεία αὐτῶν, δι' ἀποχωρισμοῦ τῶν φυραμάτων ἐκ τοῦ ζῶντος κυττάρου διὰ διαπιδύσεως, καθὼς καὶ διὰ τῆς προσθήκης οὐσιῶν αἵτινες παρεμποδίζουν τινὰς τῶν ἐνδιάμεσων ἀντιδράσεων, λόγω δηλητηριάσεως τῶν ἐπιτελούντων ταύτας φυραμάτων. Οὕτως ἡ προσθήκη τοῦ ἰωδοξικοῦ ὀξέος,  $\text{CH}_2\text{J.COOH}$ , δηλητηριάζει τὰ φυράματα τὰ δρώντα κατὰ τὰς ὀξειδοαναγωγικὰς ἀντιδράσεις, ἐνῶ ἡ προσθήκη νατριοφθοριδίου,  $\text{NaF}$ , ἔχει σκοπὸν νὰ ἐμποδίσῃ τὴν δρᾶσιν τῶν φυραμάτων τῶν ἐπιτελούντων τὴν ἀπόσπασιν τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος.

Ἡ ἀνεύρεσις τοῦ φωσφορογλυκερινικοῦ ὀξέος,  $\text{CH}_2(\text{O.PO}_3\text{H}_2).\text{CH}(\text{OH}).\text{COOH}$ , μεταξὺ τῶν προϊόντων τῆς ἐπιδράσεως ὁποῦ ζύμης ἢ ἐκχυλίσματος μυῶν (βλ. εἰς τὰ περὶ γλυκολύσεως) ἐπὶ ὕδατανθράκων, ὠδήγησε κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη εἰς σημαντικὰ παρατηρήσεις καὶ σκέψεις. Αὗται καθιστοῦν βιοχημικῶς περισσότερον καταληπτὰς τὰς τελευταίας φάσεις τῆς διασπάσεως τοῦ σακχάρου καὶ διὰ τοῦ ζῶντος κυττάρου.

Α'.

### ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΑΛΚΟΟΛΙΚΗΣ ΖΥΜΩΣΕΩΣ

Ἀλκοολικὴν ζύμωσιν καλοῦμεν τὴν ὑπὸ τῶν ζυμομυκῆτων ἢ σακχαρομυκῆτων ἐπιτελουμένην διάσπασιν τοῦ σακχάρου εἰς ἀλκοόλην καὶ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος :



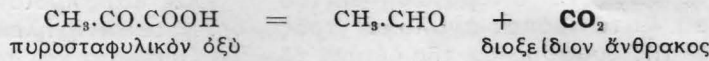
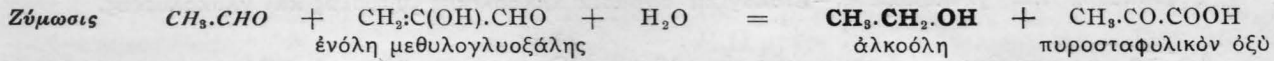
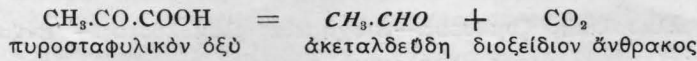
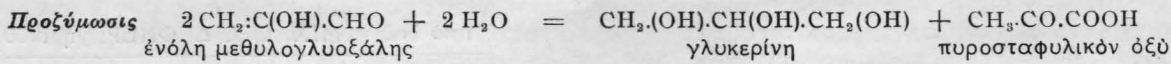
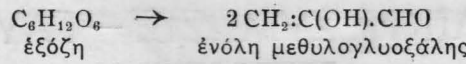
Ὡς παραπροϊόντα λαμβάνονται ἀκεταλδεϋδη, γλυκερίνη, ἠλεκτρικὸν ὀξύ καὶ τὰ ζυμέλαια. Τὰ ζυμέλαια καὶ τὸ ἠλεκτρικὸν ὀξύ εἶναι προϊόντα ζυμώσεως ἀμινοξέων, προερχομένων διὰ διασπάσεως τῶν πρωτεϊνῶν τῆς ζύμης, ἐπιτελουμένης ἐκ παραλλήλου μὲ τὴν ζύμωσιν τοῦ σακχάρου.

Ἡ αλκοολικὴ ζύμωσις ἐπιτελεῖται διὰ φυραμάτων ἢ ἐνζύμων, δρώντων εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῶν κυττάρων τῆς ζύμης, γνωστῶν ὑπὸ τὸ γενικὸν ὄνομα ζυμάση. Διὰ τὴν δρᾶσιν τῶν φυραμάτων εἶνε ἀναγκαῖαι ὠρισμένοι συμπληρωματικά ὕλαι, αἵτινες συνοδεύουν τὰ φυράματα, ἄς γενικῶς συμφύραματα, συμπεληρώματα ἢ κινάσας καλοῦμεν (βλ. εἰς τὰ περὶ ἐνζυμολογίας).

Πρῶτος ὁ Buchner, ὡς γνωστὸν, ἀπέδειξεν ὅτι εἶναι δυνατόν ἀπὸ τὰ κύτταρα τῆς ζύμης νὰ λάβωμεν διὰ συνθλίψεως καὶ ἰσχυρᾶς πίεσεως ὀπὸν, ὅστις καὶ χωρὶς τὴν συνδρομὴν τῶν ζῶντων κυττάρων δύναται νὰ προκαλέσῃ αλκοολικὴν ζύμωσιν.

Ἄλλοτε ἐθεωρεῖτο ἡ μεθυλογλυοξάλη (βλ. εἰς τὰ περὶ γλυκολύσεως) ὡς ἐνδιάμεσον προϊόν τῆς βιολογικῆς διασπάσεως τοῦ μορίου τοῦ σακχάρου. Ἐκ ταύτης ὑπετίθετο ὅτι σχηματίζεται τὸ πυροσταφυλικὸν ὀξύ διὰ τῆς ὀξειδοαναγωγικῆς ἀντιδράσεως τοῦ Cannizzaro, χωρούσης, κατ' ἀρχὰς μὲν, κατὰ τὴν προζύμωσιν, μεταξὺ δύο μορίων μεθυλογλυοξάλης ὑπὸ τὴν ἐνολικὴν αὐτῆς μορφήν πρὸς γλυκερίνην καὶ πυροσταφυλικὸν ὀξύ, κατόπιν δέ, κατὰ τὴν κυρίως ζύμωσιν, μόλις σχηματισθῆ ἀκεταλδεϋδη, μεταξὺ ἐνὸς μορίου ἀκεταλδεϋδης καὶ ἐνὸς μορίου τῆς ἐνόλης τῆς μεθυλογλυοξάλης, σχηματιζομένων ἐνὸς μορίου αλκοόλης καὶ ἐνὸς μορίου πυροσταφυλικοῦ ὀξέος. Τὸ πυροσταφυλικὸν ὀξύ περαιτέρω, διὰ τοῦ ὑπὸ τῶν C. Neuberg καὶ H. Wastenson ἀνακαλυφθέντος ζυμοφυράματος, τῆς κ α ρ β ο ξ υ λ ά σ η ς, διασπᾶται εἰς ἀκεταλδεϋδην καὶ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος.

Τὰ ἀνωτέρω διετύπωσε, στηριζόμενος ἐπὶ σειρᾶς ἰδίων ἐρευνῶν, ὁ Neuberg κυρίως, ἀλλὰ καὶ ἄλλοι μετ' αὐτὸν ἐρευνηταί, ἐπὶ τῇ βάσει δὲ τῶν ἐργασιῶν τῶν ἐκείνων δυνάμεθα νὰ παραστήσωμεν ὡς ἑξῆς τὴν κατ' αὐτοὺς διάσπασιν τοῦ σακχάρου :

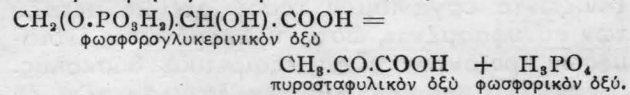


Από πολλών όμως έτών έρευνηται τινες, ως οί Harden και Young, Lebedew κ.ά., είχαν ήδη υποθέση ότι τό ζυμούμενον σάκχαρον ένοϋται κατ' άρχάς με φωσφορικόν όξύ προς έστέρας (φωσφορυλίωσις), οΐτινες περαιτέρω διασπώνται διά τής ζυμάσης.

Τό 1905 οί Harden και Young παρετήρησαν ότι τόσον ή προσθήκη άλάτων του όρθοφωσφορικού όξέος, όσον και ή προσθήκη βρασθέντος όπου ζύμης, περιέχοντος πάντοτε φωσφορικός ένώσεις, έπαυξάνει τήν ζυμωτικήν δράσιν. Ούτοι πρώτοι υπέθεσαν ότι πιθανώς τό φωσφορικόν όξύ ένοϋται μετά του σακχάρου εις έστέρας και ότι τοϋτο είναι άπαραίτητον διά τήν ζύμωσιν τήν έπιτελουμένην δι' όπου ζύμης, ληφθέντος διά πίεσεως. Βραδύτερον υπ' αυτών, του Robison κ.ά., κατωρθώθη νά άπομονωθούν διάφοροι φωσφορικοί έστέρες, ως οί

σακχάρου άρχίζει με τόν σχηματισμόν του έστέρος του Robison, όστις όλίγον κατ' όλίγον, έφ' όσον προχωρεί ή ζύμωσις, μετατρέπεται εις τόν έστέρα των Harden-Young<sup>1)</sup>.

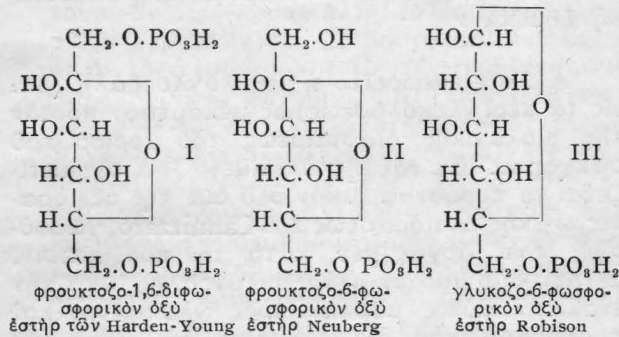
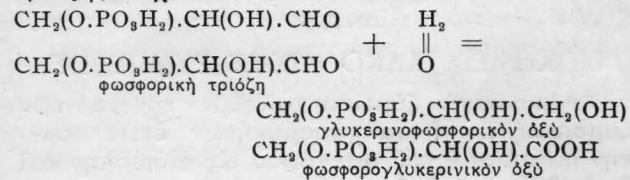
Σημαντικά διαφοραί τής νέας σειράς των φάσεων τής άλκοολικής ζυμώσεως είναι άφ' ένός μεν ότι έλλείπει εκ τούτων ή μεθυλογλυοξάλη, άφ' έτέρου δε ότι τό πυροσταφυλικόν όξύ, τό όποιον πάντως είναι ένδιάμεσον προϊόν τής διασπάσεως του σακχάρου, σχηματίζεται εκ του φωσφορογλυκερινικού όξέος :



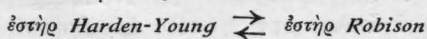
Η διάσπαις αυτη ενεργοποιείται υπό συστήματος συμφουραμάτων αποτελουμένου έξ άδενυλοπυροφωσφορικού όξέος και άλατος μαγνησίου (βλ. εις τά περι ένζυμολογίας).

Η επομένη φάσις είναι ή διάσπαις του πυροσταφυλικού όξέος, διά τής καρβοξυλάσης, εις άκεταλδεΐδην και CO<sub>2</sub>. Η άκεταλδεΐδη περαιτέρω άντιδρά ουχί μετά μεθυλογλυοξάλης, αλλά μετά μιås φωσφορικής τριόζης, ότε ή μεν άκεταλδεΐδη άνάγεται προς άλκοόλην, ή δε τριόζη όξειδουται προς φωσφορογλυκερινικόν όξύ (όξειδοαναγωγική αντίδρασις).

Από καιρου υπέθετον έρευνηται τινες, ότι ή διάσπαις του σακχάρου, τόσον κατά τήν άλκοολικήν ζύμωσιν όσον και κατά τήν διάσπαισιν προς γαλακτικόν όξύ, έπιτελείται σχηματιζομένης ένδιαμέσως φωσφορικής τριόζης. Η υπόθεσις αυτη ένισχύθη εκ του γεγονότος τής άνευρέσεως και εις τās δύο ταύτας διασπάσεις, ως ένδιαμέσων προϊόντων, του φωσφορογλυκερινικού όξέος και του α-γλυκερινοφωσφορικού όξέος, των όποιων ό σχηματισμός δύναται νά εξηγηθῆ δι' όξειδοαναγωγικής άντιδράσεως μεταξύ δύο μορίων φωσφορικής τριόζης, π.χ.



Τό έξοζομονοφωσφορικόν όξύ τό άνευρεθέν υπό του Robison δέν είναι ένιαία ένωσις, αλλά, όπως ήδη ό Robison υπέθεσε και οί Meyerhof και Lohmann απέδειξαν, μίγμα κατά τά 3/4 άλδοζομονοφωσφορικού όξέος (III) και κατά τό 1/4 κετοζομονοφωσφορικού όξέος (II). Τό μίγμα αυτό σχηματίζεται έντός έλαχίστων δευτερολέπτων, τῆ βοηθεία φυράματος περιεχομένου εις όλα τά κύτταρα, τόσον εκ καθαρού έστέρος φρουκτόζης, όσον και έξ έστέρος γλυκόζης. Ούτω δικαιολογείται και ό σχηματισμός του έστέρος Harden-Young εκ του έστέρος Robison. Η αντίδρασις



είναι άμφίδρομος.

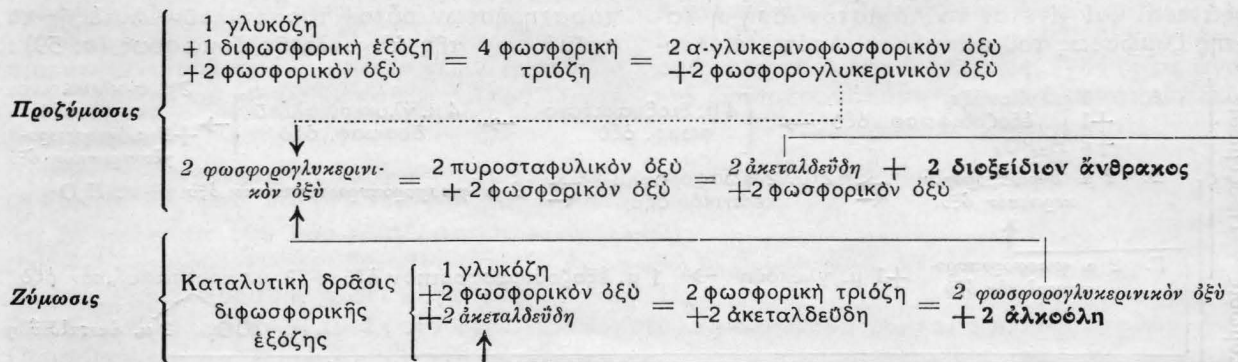
Ειδικώς κατά τήν ζύμωσιν του σακχάρου δι' όπου διαποτίσεως ζύμης, ή διάσπαις του

<sup>1)</sup> Meyerhof, Bioch. Z. 273, 80 (1934).



Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἐπιβραδύνεται μόλις σχηματισθῆ ἄρκετὴ ἀκεταλδεϋδῆ, διότι τότε αὕτη ἀντιδρᾷ μετὴν φωσφορικὴν τριόζην καὶ ἡ ποσότης τοῦ γλυκερινοφωσφορικοῦ ὀξέος ἐλαττοῦται, σχηματιζομένης ἐκ τούτου, διὰ σαπωνοποιήσεως, τῆς γλυκερίνης. Ἐὰν προστεθοῦν θειώδη ἄλατα, ταῦτα ἐνοῦνται μετὴν ἀκεταλδεϋδην καὶ μέρος

τοῦ σακχάρου ζυμοῦται πρὸς γλυκερίνην. Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν δεδομένων τούτων καὶ ἄλλων ἐρευνῶν οἱ Meyerhof καὶ Kiessling<sup>2)</sup> ἐπρότειναν νέον σχῆμα ζυμώσεως, κατὰ τὸ ὁποῖον ἡ διφωσφορικὴ ἐξόζη κατὰ μὲν τὴν προζύμωσιν μετέχει ἐνεργῶς, κατὰ δὲ τὴν κυρίως ζύμωσιν δρᾷ καταλυτικῶς :

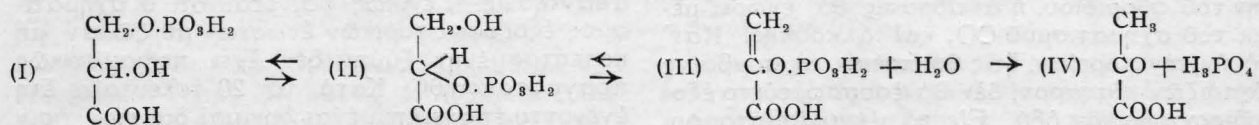


Οἱ Meyerhof καὶ Lohmann<sup>3)</sup> κατώρθωσαν διὰ προσθήκης διφωσφορικῆς ἐξόζης εἰς ἐκχύλισμα μυῶν ἀπηλλαγμένον συμφυράματος ἢ ὁποῦ ζύμης ληφθέντος διὰ διαποτίσεως, νὰ λάβουν φωσφορικὴν τριόζην. Αἱ ἰδιότητες τῆς ληφθείσης τριόζης δὲν συμφωνοῦν μετὰς τὰς ἰδιότητας τοῦ ὑπὸ τῶν Fischer καὶ Baer συνθετικῶς παρασκευασθέντος 3-γλυκεριναλδεϋδοφωσφορικοῦ ὀξέος,  $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{PO}_3\text{H}_2) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ , τούναντιόν ὅμως συμφωνοῦν μετὰς ἰδιότητας τοῦ ὑπὸ τοῦ Kiessling<sup>4)</sup> παρασκευασθέντος διοξυακετονοφωσφορικοῦ ὀξέος,  $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{PO}_3\text{H}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ . Διὰ τοῦτο παραδέχονται ὅτι ἡ ἐνδιαμέσως σχηματιζομένη φωσφορικὴ τριόζη, εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, εἶναι τὸ διοξυακετονοφωσφορικὸν ὀξύ. Οἱ Meyerhof καὶ Kiessling<sup>5)</sup> παρατήρησαν ὅτι γλυκεριναλδεϋδοφωσφορικὸν ὀξύ, προστιθέμενον εἰς ἐκχύλισμα φυράματος, μετατρέπεται εἰς διοξυακετονοφωσφορικὸν ὀξύ. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι ἀμφίδρομος. Ὡς ἐκ τούτου πιθανόν τὸ ἐνδιαμέσως σχηματιζόμενον διοξυακετονοφωσφορικὸν ὀξύ νὰ μετατρέπεται εἰς γλυκεριναλδεϋδοφωσφορικὸν ὀξύ.

Οἱ Lohmann καὶ Meyerhof<sup>6)</sup> παραδέχονται ὅτι ἡ διάσπασις τοῦ φωσφορογλυκερινικοῦ ὀξέος πρὸς πυροσταφυλικὸν ὀξύ καὶ φωσφορικὸν ὀξύ γίνεται εἰς δύο φάσεις, σχηματιζομένου

ἐνδιαμέσως τοῦ ὑπὸ τοῦ Kiessling<sup>7)</sup> συνθετικῶς παρασκευασθέντος φωσφοροπυροσταφυλικοῦ ὀξέος. Κατὰ τὴν πρώτην φάσιν σχηματίζεται, δι' ἀποσπάσεως ὕδατος, τὸ φωσφοροπυροσταφυλικὸν ὀξύ (III). Κατὰ τὴν δευτέραν φάσιν, καθ' ἣν εἶναι ἀναγκαῖα ἡ ὑπαρξίς ἐνός συμφυράματος, τοῦ ἀδενυλοπυροφωσφορικοῦ ὀξέος, διὰ τῆς ἐκ νέου προσθήκης ἐνός μορίου ὕδατος, ὑδρολύεται τὸ φωσφοροπυροσταφυλικὸν ὀξύ πρὸς πυροσταφυλικὸν ὀξύ (IV) καὶ φωσφορικὸν ὀξύ. Οἱ Meyerhof καὶ Kiessling<sup>8)</sup>, ἐπειδὴ κατὰ τὴν πρώτην φάσιν τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἡ ρίζα τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος ἐκ τῆς θέσεως 3 μετατίθεται εἰς τὴν θέσιν 2, ὑπέθεσαν ὅτι σχηματίζεται ἐνδιαμέσως τὸ 2-φωσφορογλυκερινικὸν ὀξύ (II). Πράγματι κατώρθωσαν νὰ διασπάσωσι τὸ φυσικὸν φωσφορογλυκερινικὸν ὀξύ εἰς δύο ἰσομερῆ, τὸ 3-φωσφορογλυκερινικὸν ὀξύ (I) καὶ τὸ 2-φωσφορογλυκερινικὸν ὀξύ (II), καὶ νὰ ἀποδείξουν ὅτι εἶναι δυνατόν φυραματικῶς ἢ μία μορφή νὰ μετατραπῆ εἰς τὴν ἑτέραν. Ὁ Kiessling<sup>9)</sup> παρεσκεύασε καὶ συνθετικῶς τὸ 2-φωσφορογλυκερινικὸν ὀξύ.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω ἐργασιῶν παρίσταται ὡς ἑξῆς ἡ διάσπασις τοῦ φωσφορογλυκερινικοῦ ὀξέος :



<sup>2)</sup> Biochem. Z. 267, 313 (1933).

<sup>3)</sup> Naturwiss. 22, 134 (1934).

<sup>4)</sup> Berichte 67, 869 (1934).

<sup>5)</sup> Bioch. Z. 279, 40 (1935).

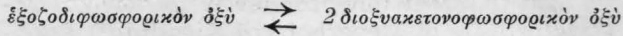
<sup>6)</sup> Bioch. Z. 273, 60 (1934).

<sup>7)</sup> Berichte 68, 597 (1935).

<sup>8)</sup> Bioch. Z. 276, 279 (1936).

<sup>9)</sup> Berichte 68, 243 (1935).

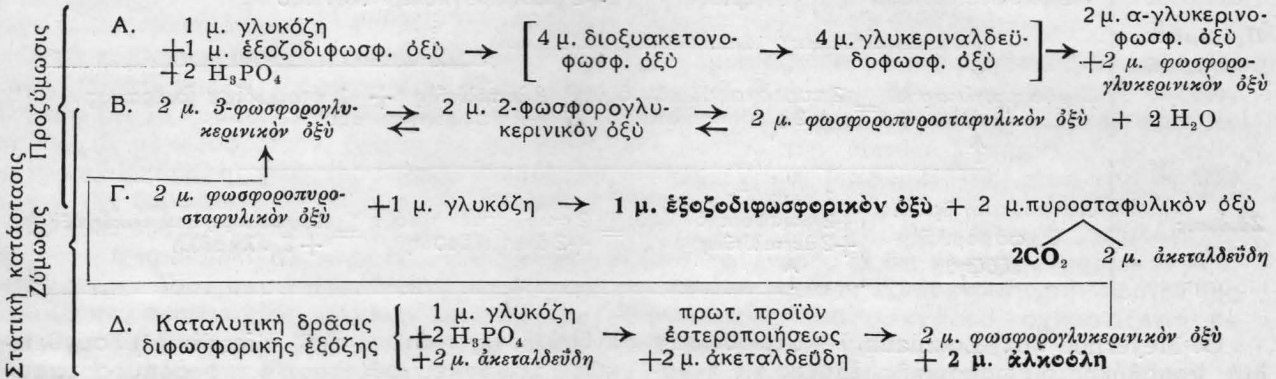
Πλήν τῶν ἀνωτέρω καὶ ἡ ἀντίδρασις



εἶναι ἀμφίδρομος <sup>10)</sup>, ἐπιτελεῖται δὲ παρουσίᾳ τοῦ φυράματος «ζυμοεξάση».

Οἱ Meyerhof καὶ Kiessling <sup>11)</sup> παρετήρησαν ὅτι ἡ ταχύτης διασπάσεως τοῦ φωσφοροπυροσταφυλικοῦ ὄξεος παρ' οὐσίᾳ σακχάρου αὐξάνεται καὶ γίνεται τοῦλάχιστον ὄση ἡ ταχύτης ζύμωσης τοῦ σακχάρου, ὅποτε τὸ ἔλευ-

θερούμενον φωσφορικὸν ὄξύ ἐστεροποιεῖ τὸ σάκχαρον. Παρουσία φθοριδίου, ὅποτε ἡ ἐξόζη δὲν δύναται πλέον νὰ ζυμωθῇ, σχηματίζονται 2 μὲρ. CO<sub>2</sub>, 2 μὲρ. ἀλκοόλης, 1 μὲρ. ἐξοζοδιφωσφορικοῦ ὄξεος καὶ 2 μὲρ. φωσφορογλυκερινικοῦ ὄξεος, καταναλίσκονται δὲ 2 μὲρ. φωσφοροπυροσταφυλικοῦ ὄξεος, 2 μὲρ. ἐξόζης καὶ 2 μὲρ. φωσφορικοῦ ὄξεος. Ἐπὶ τῇ βάσει δὲ καὶ ἄλλων παρατηρήσεων οὗτοι τροποποιοῦν ὡς ἐξῆς τὸ σχῆμά των τῆς ἀλκοολικῆς ζύμωσης (σ. 59) :



Τὸ σχῆμα τοῦτο ἀποδίδει τὴν, ἀπουσίᾳ ζῶντων κυττάρων, ἐπιτελουμένην ζύμωσιν κατὰ τὴν ταχεῖαν «φωσφορικὴν περίοδον» αὐτῆς (βλ. καὶ κατωτέρω), ὡς ἐκ τούτου περιέχει ὡς τελικὰ προϊόντα, διὰ κάθε δύο μόρια γλυκόζης, 2 μὲρ. ἀλκοόλης, 2 μὲρ. CO<sub>2</sub> καὶ 1 μὲρ. ἐξοζοδιφωσφορικοῦ ὄξεος. Συγχρόνως ἐστεροποιοῦνται δύο μόρια φωσφορικοῦ ὄξεος. Ἡ ἐν συνεχείᾳ ἐπιτελουμένη βραδεῖα ζύμωσις τοῦ ἐξοζοδιφωσφορικοῦ ὄξεος πρέπει νὰ γίνεται κατ' εὐθείαν μέσῳ φωσφορικῆς τριόζης καὶ φωσφορογλυκερινικοῦ ὄξεος. Ἡ ἀντίδρασις Γ ἀποδίδει τὴν ὑπὸ τοῦ φωσφοροπυροσταφυλικοῦ ὄξεος <sup>11)</sup> ἐστεροποίησιν τῆς γλυκόζης, τὴν ἐπιτελουμένην παρουσίᾳ ἰωδοξικοῦ ὄξεος, ἐνῶ ἡ παρουσίᾳ φθοριδίου ἀποδίδεται διὰ τῶν ἐξισώσεων Γ καὶ Δ.

Κατὰ τὸν πλήρη συγχρονισμόν μεταξὺ τῆς ὑπὸ τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὄξεος ἐστεροποιήσεως τοῦ σακχάρου καὶ τῆς ἀναγωγῆς τῆς ἄκεταλδεϋδης, τὸ κατὰ τὴν ἐστεροποίησιν τοῦ σακχάρου σχηματιζόμενον πρωτογενὲς προϊόν ἐστεροποιήσεως θὰ ὀξειδουται πρὸς φωσφορογλυκερινικὸν ὄξύ, πρὶν ἢ μετατραπῇ πρὸς διφωσφορικὴν ἐξόζην καὶ ἀσφαλῶς, χωρὶς τὴν προσθήκην τοῦ φθοριδίου, ἡ ἀντίδρασις θὰ ἐχώρει μέχρι τοῦ σχηματισμοῦ CO<sub>2</sub> καὶ ἀλκοόλης. Κατ' αὐτὴν τὴν πορείαν, ἥτις θὰ πρέπει νὰ συμβαίῃ εἰς τὸ ζῶν κύτταρον, δὲν θὰ ἐσυσσωρεύετο ἐξοζοδιφωσφορικὸν ὄξύ. Εἰς τὰ ἐκχυλίσματα φυραμάτων ὅμως ἡ ἀναγωγή τῆς ἄκεταλδεϋδης χωρεῖ βραδύτερον ἀπὸ τὴν ἐστεροποίησιν τοῦ

σακχάρου ὑπὸ τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὄξεος οὕτως, ὥστε τὸ πρωτογενὲς προϊόν ἐστεροποιήσεως μετατρέπεται πρὸς τὸ σταθερὸν ἐξοζοδιφωσφορικὸν ὄξύ, ἐπὶ τοῦ ὁποίου δὲν δύναται πλέον νὰ ἐπιδράσῃ ἡ ἄκεταλδεϋδῆ. Ὡς ἐκ τούτου αὕτη ἀντίδρασις μὲ δεύτερον μόριον γλυκόζης, τὸ ὁποῖον, παρουσίᾳ ὀλίγου ἐξοζοδιφωσφορικοῦ ὄξεος, ἐστεροποιεῖται ὑπὸ φωσφορικοῦ ὄξεος πρὸς τὸ πρωτογενὲς προϊόν ἐστεροποιήσεως (ἐξίσωσις Δ). Ἡ διαταραχὴ αὕτη τοῦ συγχρονισμοῦ τῶν ἀντιδράσεων ὀφείλεται εἰς τὸν ἐκ τοῦ ζῶντος κυττάρου ἀποχωρισμὸν τῶν φυραμάτων. Κατὰ τὴν ζύμωσιν τὴν ἐπιτελουμένην διὰ ζῶντων κυττάρων, κατὰ τὴν περίοδον τῆς στατικῆς καταστάσεως τῆς ζύμωσης, δὲν συσσωρεύονται ἐνδιάμεσα προϊόντα.

Εἰς τὸ ἐρώτημα, ἐὰν καὶ κατὰ τὴν συνήθη ζύμωσιν, τὴν ἐπιτελουμένην διὰ νεψῆς ζύμης, σχηματίζεται ἐξοζοδιφωσφορικὸν ὄξύ, ἢ ἐὰν μόνον ὑπὸ ὠρισμένας πειραματικὰς συνθήκας, μὲ εἰδικῶς κατεργασμένην ζύμην (ζύμη παρουσίᾳ ἀντισηπτικῶν μέσων, τολουολίου, ὅπως διαποτίσεως ζύμης κ.λ. καὶ συγχρόνως προσθήκην μεγάλων ποσοτήτων φωσφορικῶν ἀλάτων) σχηματίζεται καὶ συσσωρεύεται, ἐδόθησαν διάφοροι ἀπαντήσεις. Γενικῶς φαίνεται ὅτι ὁ σχηματισμὸς ἐξοζοφωσφορικῶν ἐνώσεων μὲ ζῶσαν μὴ κατεστραμένην ζύμην δὲν ἔχει πειραματικῶς πραγματοποιηθῆ. Κατὰ τὰ 20 τελευταῖα ἔτη ἐγένοντο ἐπανειλημμέναι δοκιμαὶ διὰ τὴν λύσιν τοῦ προβλήματος τούτου. Σχετικὰ ἀποτελέσματα εἶχον οἱ Lebedew καὶ Euler. Οἱ Neuberg καὶ Leibowitz <sup>12)</sup> ἀπέδειξαν ὅτι ἐξ ἐξοζομονο-

<sup>10)</sup> Meyerhof—Lohmann, Bioch. Z. 271, 89 (1934).

<sup>11)</sup> Bioch. Z. 281, 249 (1935).

<sup>12)</sup> Bioch. Z. 187, 481 (1927). — Dische, Bioch. Z. 274, 51 (1934), 280, 163 (1935).



φωσφορικής ένωσης, τόσον εκ του έστερος του Neuberger, όσον και εκ του έστερος του Robison, σχηματίζεται έξοζοδιφωσφορική ένωση. Η αντίδρασις αυτή επιτελείται δια νωπής ζύμης (Unterhefe), πάντως όμως παρουσία ενός μέσου δηλητηριάζοντος τὰ κύτταρα, του τολουολίου. Δέν κατωρθώθη δια ζώσης ζύμης νά παρασκευασθῆ εκ μονοφωσφορικής ένωσης διφωσφορική τοιαύτη.

Νέον δρόμον έρεύνης ήνοιξαν τὰ άποτελέσματα των προμνημονευθεισών νέων έργασιών των Lohmann και Meyerhof, καθώς και του Parnas

και συνεργατών αυτού<sup>13)</sup>, οΐτινες παραδέχονται ότι κατά την άλκοολικήν ζύμωσιν και την γλυκόλυσιν, κατά τον χημισμόν της διασπάσεως του σακχάρου, λαμβάνει μέρος και τó συμφύραμα, άδενοσινοτριφωσφορικών όξυ (άδενυλοπυροφωσφορικών όξυ, βλ. εις τὰ περι ένζυμολογίας). Είς την ζύμην υπάρχει άδενοσινοφωσφορικών όξυ καθώς και άδενυλικών όξυ. Προτείνουν δέ οί ως άνω έρευνηταί, επί τη βάσει έργασιών των Neuberger, Nilsson, Meyerhof και των ίδιων, τó κάτωθι σχήμα άλκοολικής ζυμώσεως, έχον όμως άνάγκη ώρισμένων άκόμη πειραματικών άποδείξεων.

**Προζύμωσις.**

(1) άδενοσινοτριφωσφορικών όξυ + γλυκόζη = έξοζοδιφωσφορικών όξυ + άδενυλικών όξυ

(2) έξοζοδιφωσφορικών όξυ + γλυκόζη + 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 4 φωσφορική τριόζη.

Τό άποτέλεσμα των δύο αντίδρασεων είναι (1+2) :

(3) άδενοσινοτριφωσφορικών όξυ + 2γλυκόζη + 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 4 φωσφορική τριόζη + άδενυλικών όξυ.

Η έπομένη αντίδρασις χωρεί ούτω :

(4) 4 φωσφορική τριόζη + 2H<sub>2</sub>O = 2 φωσφορογλυκερινικών όξυ + 2 γλυκερινοφωσφορικών όξυ.

Προσθέτοντες τὰς έξισώσεις (3) και (4) έχομεν :

(4α) άδενοσινοτριφωσφορικών όξυ + 2γλυκόζη + 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 2φωσφορογλυκερινικών όξυ + 2γλυκερινοφωσφορικών όξυ + άδενυλικών όξυ.

Τό ούτω σχηματιζόμενον φωσφορογλυκερινικών όξυ αντιδρα μετά του άδενυλικού όξέος ούτω :

(5) 2 φωσφορογλυκερινικών όξυ + άδενυλικών όξυ = 2 πυροσταφυλικών όξυ + 2 άδενοσινοτριφωσφορικών όξυ + 2H<sub>2</sub>O

(6) 2 πυροσταφυλικών όξυ = 2 άκεταλδεϋδη + 2CO<sub>2</sub>

Τό άθροισμα των έξισώσεων (5) και (6) είναι :

(7) 2 φωσφορογλυκερινικών όξυ + άδενυλικών όξυ = άδενοσινοτριφωσφορικών όξυ + 2 άκεταλδεϋδη + 2CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O

Τό άδενυλικών όξυ εύρίσκεται εκ νέου ήνωμένον, υπό την μορφήν του άδενοσινοτριφωσφορικού όξέος, όπως και κατά την αρχήν της διασπάσεως.

Αθροίζοντες όλας τὰς έξισώσεις έχομεν :

(8) 2 γλυκόζη + 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 2 γλυκερινοφωσφορικών όξυ + 2 άκεταλδεϋδη + 2CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O

**Στατική κατάστασις (ζύμωσις).**

Μετά των προζύμωσιν (σχηματισμός άκεταλδεϋδης) ακολουθει ή επίδρασις γλυκόζης επί άδενοσινοτριφωσφορικού όξέος (έξισ. 1). Τό σχηματιζόμενον διφωσφορικών όξυ διασπάται ούτω :

(9) έξοζοδιφωσφορικών όξυ + 2 άκεταλδεϋδη + 2H<sub>2</sub>O = 2 φωσφορογλυκερινικών όξυ + 2 άλκοόλη

Τό σχηματιζόμενον φωσφορογλυκερινικών όξυ μετατρέπεται εις φωσφοροπυροσταφυλικών όξυ :

(10) 2 φωσφορογλυκερινικών όξυ = 2 φωσφοροπυροσταφυλικών όξυ + 2H<sub>2</sub>O

Ακολουθει ή εκ νέου φωσφορυλίωσις του εκ της έξισώσεως (1) σχηματισθέντος άδενυλικού όξέος :

(11) 2 φωσφοροπυροσταφυλικών όξυ + άδενυλικών όξυ (= 2 πυροσταφυλικών όξυ + άδενοσινοτριφωσφορικών όξυ) = 2 άκεταλδεϋδη + 2CO<sub>2</sub> + άδενοσινοτριφωσφορικών όξυ.

Προσθέτοντες τὰς έξισώσεις (1+9+10+11) έχομεν την γενικήν έξίσωσιν της άλκοολικής ζυμώσεως :

$$\gamma \lambda \upsilon \kappa \acute{o} \zeta \eta = 2 \acute{\alpha} \lambda \kappa \omicron \lambda \eta + 2 \text{C O}_2$$

Συγχρόνως δέ έχουν σχηματισθῆ οί ένδιάμεσοι καταλύται, άδενοσινοτριφωσφορικών όξυ και άκεταλδεϋδη, έτοιμοι δια νά επιδράσουν επί νέου μορίου γλυκόζης.

Κατά την παρουσίαν περισείας φωσφορικού όξέος ή αντίδρασις χωρεί ούτως, ώστε εις την θέσιν της αντίδρασεως (1) χωρεί ή αντίδρασις (1+2), δηλ. (3) και παρουσία περιωρισμένης ποσότητος άδενοσινοτριφωσφορικού όξέος, δια κάθε μόριον ζυμουμένου σακχάρου, θά παραμένη και έν μόριον έξοζοδιφωσφορικού όξέος. Τό άθροισμα των έξισώσεων (3+9+10+11) είναι τότε :

(12) 2 γλυκόζη + 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 2 άλκοόλη + 2CO<sub>2</sub> + έξοζοδιφωσφορικών όξυ + 2H<sub>2</sub>O

Αυτή είναι ή πρώτη έξισωσις ζυμώσεως των Harden και Young (βλ. και σχ. άλκοολικής ζυμώσεως Meyerhof-Kiessling, φωσφορική περίοδος).

Πάντως εις τὰς λεπτομερείας των έξισώσεων, ως ἴσως και εις την σειράν αυτών, ή περαιτέρω έρευνα θά επιφέρη μεταβολάς τινας.

Κατά τὰ άνωτέρω, εκ των μέχρι σήμεραν έρευνηών δέν έχει μετά βεβαιότητος έπεξηγηθῆ ή πορεία της διασπάσεως του σακχάρου κατά την άλκοολικήν ζύμωσιν. Ασφαλώς όμως πρέπει νά θεωρήσωμεν ως ένδιάμεσα προϊόντα της διασπάσεως ταύτης τó φωσφορογλυκερινικών όξυ, τó φωσφοροπυροσταφυλικών όξυ, τó πυροσταφυλικών όξυ και την άκεταλδεϋδη.

<sup>13)</sup> Bioch. Z. 281, 168 (1935).

# Η ΤΕΧΝΗΤΗ ΜΕΤΑΞΑ

Υπό τοῦ κ. ΓΕΩΡΓ. Δ. ΣΤΑΜΑΤΑΚΗ, χημικοῦ Ἑταιρίας Ε.Τ.Μ.Α.

Ἐπὶ τὸ ὄνομα τεχνητῆ μεταξῆ ἐννοοῦμεν ὁμάδα ὕφαντικῶν ἰνῶν τεχνητῶς λαμβανομένων καὶ τῶν ὁποίων πρώτη ὕλη εἶναι ἡ κυτταρίνη εἴτε ὡς τοιαύτη, εἴτε ὑπὸ τὴν μορφήν διαφόρων αὐτῆς ἐνώσεων.

Εἰς τὸ ἐμπόριον φέρονται τέσσαρα εἶδη τεχνητῆς μετάξης: 1) ἡ μετάξα ἐκ κολλωδίου ἢ νιτρομέταξα, 2) ἡ μετάξα ἐκ χαλκαμμωνίας, 3) ἡ μετάξα ἐξ ὀξικῆς κυτταρίνης καὶ 4) ἡ μετάξα βισκόζης.

**Ἱστορικόν.** Ἡ ἰδέα τῆς κατασκευῆς τεχνητῆς μετάξης εἶναι ἀρκετὰ παλαιά, ἀναφερομένη ἤδη τῷ 1734 ὑπὸ τοῦ Γάλλου φυσικοῦ Réaumur. Καὶ πολλοὶ μὲν ἐπεδόθησαν ἀπὸ τῆς ἐποχῆς ἐκείνης εἰς τὴν μελέτην τῆς κατασκευῆς τεχνητῶν ἰνῶν, μόνον ὅμως μετὰ ἑκατονταετίαν καὶ πλεον κατάρθωσεν ὁ Audemars νὰ ἐπιτύχη τὴν παραγωγὴν λεπτῆς κλωστῆς ἐκ διαλύματος νιτροκυτταρίνης καὶ καουτσούκ καὶ ἔλαβε τῷ 1855 ἐν Λωζάννῃ δίπλωμα εὐρεσιτεχνίας διὰ τὴν μέθοδόν του.

Μετ' αὐτὸν ἐμελέτησαν τὸ ζήτημα πολλοὶ, ὡς οἱ Swinburne, Crookes, Neston, Swann, Wynne, Powell, ἐκεῖνος ὅμως ὅστις ἐσημείωσεν ἐξαιρετικὴν ἐπιτυχίαν εἰς τὴν παραγωγὴν ἐμπορευσίμου τεχνητῆς μετάξης εἶναι ὁ κόμης Hilaire de Chardonnet κατὰ τὰ ἔτη 1878 ἕως 1889. Ὁ Chardonnet διέλυε νιτροβάμβακα εἰς μίγμα ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος, προσέθετεν εἰς τὸ παραγόμενον κολλῶδιον ὀλίγον  $FeCl_3$  ἢ  $ZnCl_2$  ἢ ταννίνη καὶ ἐκλωστοποίησε τὸ διάλυμα ἐντὸς λουτροῦ ὠξινισμένου διὰ νιτρικοῦ ὀξέος. Βαμμένην μετάξαν ἐπετύγχανε δι' ἀναμίξεως τῶν χρωμάτων ἐντὸς τοῦ κολλωδίου πρὸ τῆς κλωστοποιήσεως. Τὰ προϊόντα του παρουσίασεν ὁ Chardonnet μετὰ μεγάλης ἐπιτυχίας εἰς τὴν ἔκθεσιν τῶν Παρισίων τῷ 1889.

Μετὰ βίας ἐκτοτε τὴν μέθοδον τοῦ κολλωδίου ἰδρύθησαν πολλὰ ἐργοστάσια παραγωγῆς τεχνητῆς μετάξης ἐν Γαλλίᾳ, Γερμανίᾳ, Ἑλβετίᾳ, Βελγίῳ καὶ ἀλλοῦ. Ὁ Lehner εἰργάσθη παρ' ἀλλήλους μετὰ τὸν Chardonnet καὶ ἐβελτίωσε πολὺ τὴν παραγωγὴν.

Ἐν ἔτει 1890 ὁ Γάλλος Despeissis ἀνήγγειλεν ὅτι ἐπέτυχε τὴν παρασκευὴν νέου εἴδους τεχνητῆς μετάξης διὰ διαλύσεως κυτταρίνης ἐντὸς ἀντιδραστηρίου Schweitzer. Τὸ ἐργοστάσιον Glanzstoff ἐν Elberfeld ἐφήρμοσε τὴν μέθοδον ταύτην καὶ προήγαγε πολὺ τὸ εἶδος αὐτό. Εἰς τὴν βελτίωσιν τῆς παραγωγῆς τῆς ἐκ χαλκαμμωνίας μετάξης εἰργάσθησαν πολλοὶ ἐπιστήμονες, ὡς οἱ Fremery, Bonnet, Urbain, Thiele, Linkmeyer, Friedrich κ.ἄ.

Ἄλλοι ἐρευνηταί, ὡς οἱ Wilson, Wynne,

Powell, Dreaper, Tompkin, ἠσχολήθησαν μετὰ τὴν βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν τῆς διὰ  $ZnCl_2$  διαλύσεως τῆς κυτταρίνης, δὲν ἐπέτυχον ὅμως σπουδαῖα ἀποτελέσματα, διότι ἡ τοιαύτη μετάξα εἶχε πολὺ μικρὰν ἀνοχὴν.

Οἱ Girard καὶ Vivier ἐν ἔτει 1886 ἠσχολήθησαν μετὰ τὴν παρασκευὴν τεχνητῆς μετάξης ἐκ μίγματος ζελατίνης, τρινιτροκυτταρίνης, γλυκερίνης καὶ ὀλίγου λινελαίου ἢ στεγνωτικοῦ. Τὸ μίγμα αὐτὸ διέλυον εἰς ὀξικὸν ὀξύ καὶ ἐκλωστοποίησαν μετὰ ὄξινου λουτροῦ.

Ὁ Millar τῷ 1895 ἐκλωστοποίησε διάλυμα ζελατίνης εἰς λουτρόν στυπτηρίας, ταννίνης, χρωμικοῦ ὀξέος κ.λ., τὴν δὲ μετάξαν αὐτὴν ὠνόμασε Wandura.

Ὁ H. Timpe τῷ 1904 ἐκλωστοποίησεν εἰς ἀτμούς φορμόλης διάλυμα καζεΐνης εἰς ἀμμωνίαν ἢ ἀκετόνην.

Ἐκ τῶν σπουδαιότερων εἰδῶν τεχνητῆς μετάξης εἶναι καὶ ἡ ἐξ ὀξικῆς κυτταρίνης παραγομένη. Πρῶτος ὁ Schützenberger τῷ 1869 παρεσκεύασεν ἐστέρᾳ ὀξικῆς κυτταρίνης δι' ἐπιδράσεως ὀξικοῦ ἀνυδρίτου ἐπὶ κυτταρίνης. Μετ' αὐτὸν ἠσχολήθησαν ἐπὶ τοῦ θέματος οἱ Γάλλοι Franchimont, Girard καὶ ἄλλοι πολλοὶ. Ἡ τιμὴ ὅμως διὰ τὴν βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου ἀνήκει εἰς τὸν Γερμανὸν Lederer, ὅστις τῷ 1889 ἐπέτυχε τὴν ἐστεροποίησιν ὑδροτοκελλουλόζης μετὰ ὀξικὸν ἀνυδρίτην, μεταχειρισθεὶς ὡς καταλύτην θεικὸν ὀξύ.

Μεγάλῃ τέλος ὠθησις εἰς τὴν παραγωγὴν τεχνητῆς μετάξης ἐσημειώθη διὰ τῶν μελετῶν τῶν Ἀγγλῶν χημικῶν Cross καὶ Bevan, οἱ ὅποιοι τῷ 1892 ἀνεκοίνωσαν τὰ πορίσματα τῶν μελετῶν τῶν ἐπὶ τῆς ἐκ βισκόζης παραγωγῆς τεχνητῆς μετάξης, τῆς ἀποτελούσης σήμερον τὸ ἐπικρατέστερον βιομηχανικῶς εἶδος ταύτης.

**Περιγραφή τῶν διαφόρων εἰδῶν τῆς τεχνητῆς μετάξης.** Ἡ δι' οἰαοδήποτε μεθόδου παραγωγῆς τεχνητῆς μετάξης περιλαμβάνει τρία στάδια:

α) Τὴν διάλυσιν τῆς κυτταρίνης.

β) Τὴν κλωστοποίησιν τοῦ διαλύματος.

γ) Τὴν ἐπεξεργασίαν τῆς λαμβανομένης κλωστῆς (ἐκπλυσίς, βαφή κ.λ.).

1) **Μέταξα ἐκ κολλωδίου ἢ νιτρομέταξα.** Ὡς πρώτη ὕλη χρησιμοποιεῖται ὁ βάμβαξ, ὅστις νιτροῦται ὅπως περίπου καὶ κατὰ τὴν παρασκευὴν τῆς ἀκάπνου πυρίτιδος. Ὁ μετὰ νιτρικοῦ ὀξέος ἐστῆρ τῆς κυτταρίνης διαλύεται εἰς μίγμα ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος καὶ λαμβάνεται ἰζῶδες διάλυμα, τὸ γνωστὸν κολλῶδιον. Τὸ διάλυμα αὐτὸ διέρχε-



ται διά πίεσεως μέσω μιας μήτρας, υαλίνης συνήθως, ή οποία έχει όπας πολύ μικράς διαμέτρου και κλωστοποιείται έν ξηρώ, ήτοι διά θερμού άέρος. Λαμβάνονται ούτως ίνες νιτροκυτταρίνης ξηράς και ό θερμός άήρ συμπαρασύρει τόν διαλύτην, όστις συμπυκνούται κατόπιν. Σημαντικόν όμως μέρος τοῦ αϊθέρος διαφεύγει, δι' ό και στοιχίζει πολύ ή παραγωγή τοῦ είδους αύτου. Η μέταξα ύπ' αύτήν τήν μορφήν είναι έκρηκτική ύλη, δι' ό και άπνιτρούται διά ύδροθειούχου άσβεστίου και άμμωνίας. Λόγω τοῦ εύαναφλέκτου τοῦ κολλωδίου συνέβησαν πολλάκις μεγάλοι καταστροφαι είς τά σχετικά έργοστάσια.

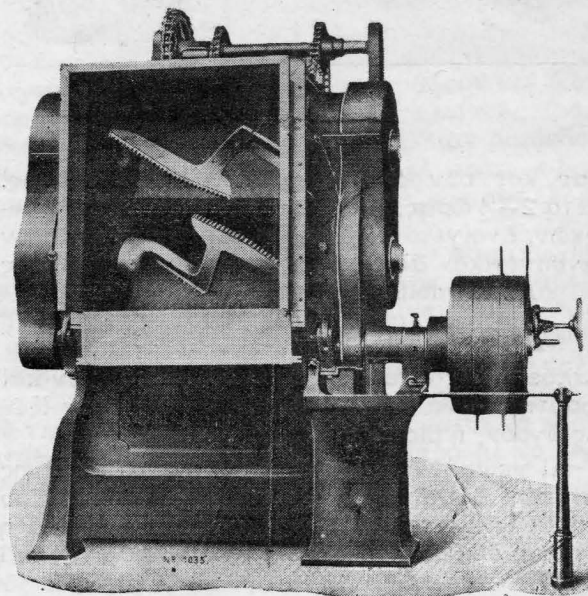
2) Μ έ τ α ξ α έ κ χ α λ κ α μ μ ω ν ί α ς. Ός πρώτη ύλη χρησιμοποιείται ό βάμβαξ, τόν όποιον κατεργάζονται έντός λέβητος ύπό πίεσιν με διάλυμα καυστικού νατρίου και κατόπιν έντός άναμικτήρος με άραιόν διάλυμα χλωρίου. Τόν λαμβανόμενον πόλτον έκπλύνουν έντός είδικών άναμικτήρων (Holländer) και λαμβάνουν ούτω κυτταρίνην καθαράν άπηλλαγμένην κάθε ξένης ούσίας, πρός δέ διογκωμένην και ικανήν νά διαποτισθή ύπό διαφόρων αντιδραστηρίων. Έντός κλειστοῦ άναμικτήρος ένέχοντος τήν άναγκαιοῦσαν ποσότητα αντιδραστηρίου Schweitzer, ήτοι  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ , διαλύουν τόν πόλτον τής κυτταρίνης είς άναλογίαν 12% περίπου. Μετ' όλίγας ώρας, άφ' οῦ συντελεσθῆ τελείως ή διάλυσις, προσθέτουν διαφόρους ούσιαις ίνα έξασφαλίσουν τήν σταθερότητα τής ένώσεως. Διηθοῦν τó διάλυμα διά πλέγματος σιδηροῦ ή νικελίνου και τó μεταφέρουν έντός κλειστών λεβήτων ύπό κενόν, ίνα άφαιρέσουν τας φυσαλίδας άέρος και τήν περισσειαν τής άμμωνίας ή όποία έπηρεάζει πολύ τήν άντοχήν τής κλωστής. Κατόπιν ό πόλτος φέρεται είς τήν κλωστοποιητικήν μηχανήν, όπου διερχόμενος δι' υαλίνων μητρών με όπας διαμέτρου 0,1—0,5 χλσμ. έμβαπτισμένας έντός λουτροῦ θεικοῦ όξέος άρκετῆς πυκνότητος, πήγνυται και λαμβάνεται ούτως ή άρχική κυτταρίνη ύπό μορφήν στιλπνῆς κλωστής. Κατόπιν έκπλύνεται πρός τελείαν άπομάκρυνσιν τοῦ όξέος και τών ίχνών χαλκοῦ και ξηραίνεται.

Η είς τó έμπόριον φερομένη μέταξα Bemberg ή Adler είναι προΐόν χαλκαμμωνίας παραγόμενον επί τῆ βάσει τοῦ συστήματος κλωστοποίησης τοῦ Thiele, τελειοποιηθέν δέ είς τας μηχανικάς του λεπτομερείας ύπό τοῦ Bemberg.

3) Μ έ τ α ξ α έ ξ ό ξ ι κ ῆ ς κ υ τ τ α ρ ί ν η ς. Η άκετυλίωσις τής κυτταρίνης γίνεται κατά τήν μέθοδον Eichengrün-Becker (1901) δι' άπ' εύθείας έπιδράσεως επί τής κυτταρίνης όξικοῦ όξέος, όξικοῦ άνυδρίτου και θεικοῦ όξέος ως καταλύτου είς χαμηλήν θερμοκρασίαν, περίπου 10°. Τó λαμβανόμενον σιροπιώδες διάλυμα άραιούται δι' ύδατος, όπότε καταπίπτει ως άδιάλυτος ό έστήρ, συλλέγεται και άφου ξηρανθῆ καλώς διαλύεται είς άκετό-

νην. Η κλωστοποίησις τοῦ διαλύματος αύτου γίνεται είτε έν ξηρώ, διά ρεύματος θερμού άέρος, είτε διά τής ύγρῆς όδοῦ, έμβαπτιζομένης τής μήτρας έντός λουτροῦ ύδατος ένέχοντος όλίγην άμμωνίαν ή και άλλας ούσιαις. Ό δεύτερος τρόπος κλωστοποίησης δέν έλαβεν εύρείαν έφαρμογήν διότι ή λαμβανομένη κλωστή δέν είναι όμοιογενής ένεκα άτελοῦς κλωστοποίησης.

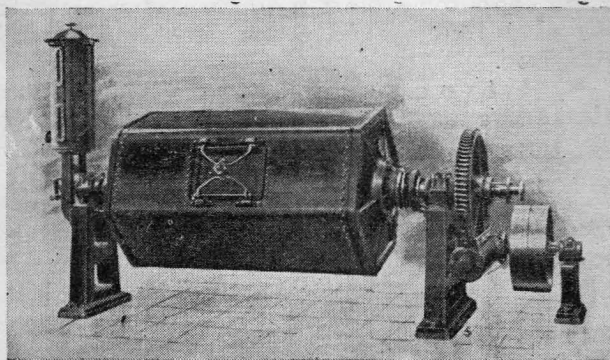
4) Μ έ τ α ξ α β ι σ κ ό ζ η ς. Η μέθοδος αύτη έτυχε μεγάλης βιομηχανικῆς έφαρμογῆς λόγω τοῦ συμφέροντος κόστους, τής μεγαλύτερας όπωσδήποτε ικανότητος τής μετάξης πρός βαφήν, και διότι ή έγκατάστασις δέν συνεπάγεται τόσους κινδύνους όσους αί προηγούμεναι μέθοδοι.



Είκ. 1.

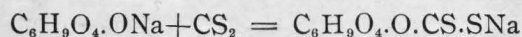
Ός πρώτη ύλη χρησιμοποιείται ή έκ δένδρων έλάτης λαμβανομένη κυτταρίνη, φέρεται δέ είς φύλλα λευκασμένα πάχους 1 χλσμ. περίπου. Τά φύλλα αυτά έμβαπτιζονται είς διάλυμα καυστικού νατρίου ώρισμένης περιεκτικότητος και θερμοκρασίας και ύφίστανται τόν μερσερισμόν. Κατόπιν πιέζονται πρός άπομάκρυνσιν τής περισσειας τοῦ διαλύματος και φέρονται έντός ξαστήρος (είκ. 1), όπου μετά κατεργασίαν είς ώρισμένην θερμοκρασίαν και ώρισμένον χρόνον ξέονται είς λεπτούς κόκκους. Η ούτω ληφθεΐσα νατροκυτταρίνη (άπλοῦς τύπος  $C_6H_5O_4ONa$ ) παραμένει έντός θαλάμου ώρισμένης θερμοκρασίας επί 60—90 ώρας και ύφίσταται τήν λεγομένην προωρίμανσιν, ήτοι αυτόματον διάσπασιν τοῦ μορίου τής κυτταρίνης είς άπλούστερα, μεθ' ό φέρεται έντός τοῦ θειωτήρος (είκ. 2). Ό θειωτήρ είναι δοχείον έρμηκτικώς κλειόμενον, έντός τοῦ όποίου γίνεται ή

θειώσεις της νατροκυτταρίνης δι' επίδρασεως διθειάνθρακος. Ἡ θειώσις εἶναι τὸ λεπτότερον σημεῖον τῆς κατεργασίας τῆς κυτταρίνης καὶ δι' αὐτὸ ἔχουν μεγάλην ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ προϊόντος μικραὶ διακυμάνσεις τῆς θερμοκρα-



Εἰκ. 2.

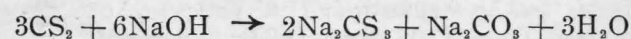
σίας καὶ τῶν ἀναλογιῶν τοῦ διθειάνθρακος. Μετὰ 2—4 ὥρας, ἀναλόγως τῶν ἐκάστοτε συνθηκῶν, ἀνοίγεται ὁ θειωτῆρ καὶ τὸ σχηματισθὲν ξανθογονικὸν ἄλας, ἦτοι τὸ μετὰ νατρίου ἄλας τοῦ κυτταρινοδιθειανθρακικοῦ ἔστέρως :



διαλύεται εἰς ἀπεσταγμένον ὕδωρ περιέχον καὶ ποσότητά τινα NaOH. Λαμβάνεται οὕτως ἰζῶδες ὑγρὸν, ἢ βισκόζη.

Αἱ χημικαὶ ἀναλύσεις τῆς νατροκυτταρίνης καὶ τῶν διαλυμάτων τοῦ καυστικοῦ νατρίου ἀπαιτοῦν μεγάλην ἀκρίβειαν, ἵνα ἡ βισκόζη ἔχη τὰς ἐπιθυμητὰς ἀναλογίας κυτταρίνης καὶ NaOH.

Εἰς τὴν βισκόζη, ἐκτὸς τοῦ ἐν διαλύσει εὐρισκομένου ξανθογονικοῦ ἄλατος, ὑπάρχουν καὶ ἐνώσεις θειανθρακικαὶ σχηματισθεῖσαι ἐξ ἀλληλεπιδράσεως τῆς περισσεύσεως τοῦ διθειάνθρακος καὶ τοῦ NaOH :



Ἡ βισκόζη ἀφίεται ἐντὸς λεβήτων ὑπὸ κενὸν καὶ εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν ἐπὶ 70—100 ὥρας ἵνα ὠριμάσῃ. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὠριμάνσεως ἐκ τοῦ πολυσυνθέτου συμπλέγματος τοῦ ξανθογονικοῦ ἄλατος, ὑδρολυομένου, ἀποσπᾶται διθειάνθραξ, ὅστις δεσμεύεται ὑπὸ τοῦ NaOH. Ἡ ἐνωσις οὕτως ἐμπλουτίζεται εἰς κυτταρίνην, ἣτοι ἐὰν παραδεχθῶμεν, ὅτι εἰς τὴν πρόσφατον βισκόζην ὑπάρχει ἡ ἐνωσις  $C_6H_9O_4.O.CS.SNa$ , κατὰ τοὺς Cross καὶ Bevan μετὰ 24 ὥρας θὰ ἔχωμεν τὴν ἐνωσιν  $C_{12}H_{18}O_9.O.CS.SNa$  καί, ἐὰν ἀφίσωμεν νὰ προχωρήσῃ ἡ διάσπασις μέχρι τελείας αὐτομάτου πήξεως τοῦ διαλύματος, τὴν ἐνωσιν  $C_{24}H_{36}O_{18}.O.CS.SNa$ .

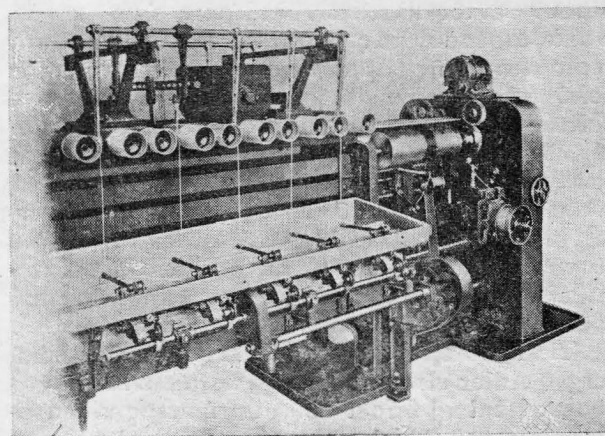
Εἰς τὴν βιομηχανίαν, ὅταν ἡ ὠρίμανσις φθά-

σῇ τὸν ἐπιθυμητὸν βαθμὸν, φέρουν τὴν βισκόζην εἰς τὰς κλωστοποιητικὰς μηχανὰς (εἰκ. 3). Ἡ βισκόζη διέρχεται δι' ἀντλιῶν αἰ ὁποῖαι ρυθμίζουν τὸ πάχος τῆς κλωστής καὶ προχωροῦσα διὰ πιέσεως διηθεῖται μέσω πυκνοῦ ὑφάσματος, καταλήγει δὲ εἰς τὴν μήτραν (εἰκ. 4). Ἡ μήτρα (κρᾶμα χρυσοῦ καὶ πλατίνης, ἢ ταντάλιον) φέρει 25—100 ὀπὰς διαμέτρου 0,1—0,15 χλσμ., εἶναι δὲ ἐμβαπτισμένη ἐντὸς λουτροῦ περιέχοντος ἐν διαλύσει διάφορα θεικὰ ἄλατα, θεικὸν ὀξὺ καὶ ὀργανικὰς τινὰς οὐσίας. Ἡ βισκόζη ἐξερχομένη ἐκ τῶν ὀπῶν τῆς μήτρας πῆγνυται ἐντὸς τοῦ λουτροῦ κλωστοποιήσεως, σχηματιζομένης οὕτω τῆς κλωστής, ἢ ὁποῖα εἶναι ἡ ἀρχικὴ κυτταρίνη ὑπὸ μορφήν ὕδρατοκυτταρίνης :  $(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O$ . Τὸ θεικὸν ὀξὺ διασπᾷ τὰ θειανθρακικὰ ἄλατα παραγομένου ὀξίνου καὶ οὐδετέρου θεικοῦ νατρίου καὶ ὕδροθειοῦ.

Ἡ δέσμη τῶν λεπτῶν ἴνων τυλίσεται ἐπὶ πηνίων.

Ἐπακολουθοῦν πλύσεις τῆς κλωστής δι' ὕδατος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ὀξέων καὶ ἁλῶν καὶ διὰ διαλύματος θειονατρίου, τὸ ὁποῖον διαλύει τὸ ἐπὶ τῆς κλωστής παραμένον θεῖον· κατόπιν ἡ μέταξα λευκαίνεται δι' ἀραιοῦ διαλύματος χλωρίου, ἀποχλωριοῦται δι' ὀξέος, ἐκπλύνεται πολλακίς καὶ σαπωνίζεται δι' εἰδικοῦ σάπωνος, ξηραίνεται δὲ ἐντὸς θαλάμων διὰ ρεύματος θερμοῦ ἀέρος.

Ἡ τεχνητὴ μέταξα φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ διάφορα πάχη, ἦτοι 50—600 Deniers καὶ



Εἰκ. 3.

πολύκλωνος (φλόξ). Denier εἶναι τὸ βᾶρος εἰς γραμμάρια 9.000 μέτρων κλωστής. Ἦτοι ὅταν ἡ κλωστή ἔχει τίτλον 100 Deniers, τότε 9.000 μ. αὐτῆς ζυγίζουν 100 γραμ. Σημειωτέον, ὅτι κάθε κλωστή εἶναι ἄθροισμα 25—100 ἴνων, τόσων δηλ. ὅσαι εἶναι αἰ ὀπᾶι τῆς μήτρας. Ἡ διάμετρος μιᾶς ἴνδος κυμαίνεται ἀπὸ 0,005—0,03 τοῦ χιλιοστοῦ.

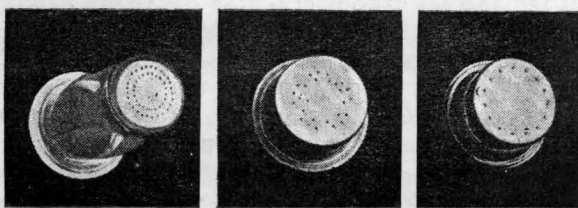


**Τρόποι διακρίσεως τῶν διαφόρων ειδῶν τεχνητῆς μετάξης.**

Εἰδικὸν βάρος μετάξης βισκόζης	1,45—1,52
» » » χαλκαμμωνίας	1,55
» » » ὀξικῆς	1,25—1,30

Αἱ ἴνες ἐκ χαλκαμμωνίας, κολλωδίου καὶ βισκόζης καίονται, ὅπως ὁ βάμβαξ, ταχέως, χωρὶς νὰ ἀφίνουν ὑπόλειμμα ἄνθρακος, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς ἴνας ἐξ ὀξικῆς κυτταρίνης αἱ ὁποῖαι τήκονται προηγουμένως μεθ' ὃ καίονται βραδέως καὶ ἀφίνουν μικρὸν ὑπόλειμμα ἄνθρακοποιημένον, διαλύονται δὲ εἰς ἀκετόνην.

Ἡ μετάξα τῆς βισκόζης ἀνιχνεύεται ἐκ τῶν ἰχνῶν θείου, τὰ ὁποῖα πάντοτε συγκρατεῖ. 10 γρ. περίπου κλωστῆς ἐμβαπτίζομεν εἰς ζέον διάλυμα, συγκείμενον ἐξ 1% AgNO<sub>3</sub>, 5% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> καὶ 4% NaOH. Ἡ βισκόζη βάφεται καστανέρυθος.



Εἰκ. 4.

Ἡ μετάξα χαλκαμμωνίας ἀνιχνεύεται ἐκ τῶν ἰχνῶν χαλκοῦ τὰ ὁποῖα συγκρατεῖ. Ἐντὸς χωνευτηρίου πλατίνης ἀπανθρακοῦμεν 10 γρμ. κλωστῆς, παραλαμβάνομεν τὴν τέφραν δι' ὀλίγου ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἐξουδετεροῦμεν δι' ἀμμωνίας. Ἐὰν σχηματισθῇ ἴζημα ἐκ μετάλλων τῆς τρίτης ομάδος, ἀραιοῦμεν δι' ὕδατος καὶ διηθοῦμεν. Τὸ διήθημα συμπυκνοῦμεν καὶ ἀνιχνεύομεν τὸν χαλκὸν ἢ διὰ K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 5%, ὅτε τὸ διάλυμα χρώννυται καστανέρυθρον, ἢ διὰ αἰθυλοξανθογονικοῦ καλίου 5%, ὅτε χρώννυται κιτρινωπὸν, ἢ διὰ σταγόνης ὑδροβρωμικοῦ ὀξέος καὶ ἐλαφρᾶς θερμάνσεως, ὅτε χρώννυται ἐρυθρὸν ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ τῆς ἐνώσεως CuBr<sub>2</sub>·2HBr·2H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>.

Ἡ μετάξα κολλωδίου δίδει μὲ διφαινυλαμίνη ἀντίδρασιν νιτρικοῦ ὀξέος.

Εἰς ἀραιὸν διάλυμα θεικοῦ ὀξέος καὶ ἰωδίου ἢ νιτρομέταξα βάφεται ἰώδης, ἢ ὀξικὴ κιτρίνη, ἢ χαλκαμμωνία ἀνοικτῶς κυανῆ καὶ ἢ βισκόζη βαθέως κυανῆ.

Ἐπίσης μικροσκοπικῶς εἶναι δυνατὴ ἡ διακρίσις τῶν διαφόρων ειδῶν, ἐκ τοῦ διαφόρου σχήματος τῆς τομῆς τῶν ἰνῶν. Ἡ μέθοδος ὁμοῦς αὕτη δὲν εἶναι ἀπολύτως ἀσφαλῆς.

**Διάφοροι τεχνηταὶ ὑφαντικαὶ ἴνες.** Κατὰ τὴν ἐποχὴν τοῦ παγκοσμίου πολέμου παρετη-

ρήθη, ὡς γνωστὸν, ἔλλειψις πρώτων ὑλῶν διὰ τὴν ὑφαντουργίαν. Ἦναγκάσθησαν λοιπὸν τὰ διάφορα κράτη νὰ ἀντικαταστήσουν τὸν βάμβακα καὶ τὸ ἔριον διὰ τεχνητῶν ἰνῶν. Ἐκτοτε ἐδόθη μεγάλη ὄθησις εἰς τὰς βιομηχανίας τεχνητῆς μετάξης αἱ ὁποῖαι ἤρχισαν νὰ παράγουν καὶ ἀπομιμήσεις βάμβακος καὶ ἐρίου μὲ πρώτην ὕλην τὴν κυτταρίνην. Ὑπάρχουν σημερον ἐν λειτουργίᾳ ἐργοστάσια ἡμερησίας παραγωγῆς 25 τόννων τεχνητοῦ ἐρίου (Zellwolle). Τὸ προϊόν αὐτὸ φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον εἰς ἴνας μήκους 20—50 χιλιοστῶν καὶ πάχους δεκάκις λεπτοτέρου τοῦ τῆς τεχνητῆς μετάξης, εἶναι δὲ ὀλίγον ἢ ἐντελῶς θαμπόν, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν μετάξαν.

Φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ διάφορα ὀνόματα ὡς: Wistra, Wolstra, Flox, Cuprana, Sniafiocco, Lenal, Bobol, Courto, Rhodia κ.λ.

Ἐκτὸς αὐτῶν, μὲ τὴν ἴδιαν μέθοδον τῆς παραγωγῆς τῆς μετάξης, παρασκευάζουν καὶ διάφορους ταινίας καὶ μονοκλώνους κλωστὰς πρὸς ἀπομίμησιν τῆς ψάθας. Εἶναι δὲ λίαν διαδεδομένα εἰς τὸ ἐμπόριον τὰ ταισιοπλέγματα «βίσκα» μὲ τὰ ὁποῖα κατασκευάζουν καπέλλα θερινά.

Τελευταίως γίνονται πειράματα παραγωγῆς τεχνητῆς μετάξης μὲ πρώτην ὕλην τὴν καζεΐνην. Ἐπὶ τοῦ θέματος ἀσχολεῖται νῦν ὁ Αὐστριακὸς χημικὸς Wilhelm Bader<sup>2)</sup> ὅστις ὑποστηρίζει, ὅτι ἡ καζεΐνη δι' ἀναμίξεως μὲ ἄλκαλι καὶ διθειάνθρακα δίδει ἰξώδες ὑγρὸν ὁμοιον μὲ τὴν βισκόζην καὶ τὸ ὁποῖον δύναται νὰ κλωστοποιηθῇ εἰς λουτρά ὁμοια περίπου μὲ τὰ τῆς βισκόζης.

**Στατιστικά.** Εἰς τὴν παγκόσμιον κίνησιν ἡ Εὐρώπη παραμένει ἡ μεγαλύτερα παραγωγὸς τεχνητῆς μετάξης. Τῷ 1913 ἀντεπροσώπευε τὰ 93% τῆς παγκοσμίου παραγωγῆς, κατῆλθε ὁμοῦς τῷ 1935 εἰς τὰ 50%.

Ἡ παραγωγή τεχνητοῦ ἐρίου ἀνήλθε τῷ 1935 εἰς 75.000 τόννους, ἥτοι 18% περίπου τῆς παραγωγῆς τῆς μετάξης, μὲ τάσεις ἀλματώδους αὐξήσεως. Πρῶτη εἰς παραγωγὴν τεχνητοῦ ἐρίου ἔρχεται ἡ Ἰταλία, δευτέρα ἡ Γερμανία, τρίτη ἡ Ἰαπωνία.

**Παγκόσμιος παραγωγή τῶν σπουδαιωτέρων ὑφαντικῶν ἰνῶν (1935).**

Βάμβαξ	τόννοι 6.000.000	% 75,0
Ἐριον	> 1.500.000	> 18,3
Τεχνητὴ μετάξα, τεχν. ἔριον	> 500.000	> 6,0
Φυσικὴ μετάξα	> 60.000	> 0,7

**Παγκόσμιος παραγωγή τεχνητῆς μετάξης**

Ἔτη	Τόννοι	Ἔτη	Τόννοι	Ἔτη	Τόννοι
1896	600	1922	37.000	1929	212.000
1907	2.900	1923	44.000	1930	198.000
1909	5.000	1924	66.000	1931	227.000
1913	11.500	1925	86.000	1932	231.000
1916	13.500	1926	101.000	1933	307.000
1920	18.000	1927	140.000	1934	357.000
1921	20.000	1928	174.000	1935	423.000

<sup>1)</sup> Kunstseide 16, 75—79 (1934).

<sup>2)</sup> Kunstseide, 18, 117—119 (1936).





## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Περιεκτικότης τῶν ἑλληνικῶν σιτίων εἰς βιταμίνας.** 1η ἀνακοίνωσις: Περιεκτικότης τῶν ἐλαίων καὶ τοῦ ἐλαιολάδου εἰς βιταμίνην Α. Ὑπὸ Γ. Ἰωακείμογλου καὶ Γ. Λογαρά.—Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 11, Ἀπρίλιος 1936.

Διὰ τὴν διεξαγωγὴν τῶν πειραμάτων τῶν οἱ συγγραφεῖς ἐχρησιμοποίησαν ἐπίμυας ἡλικίας 26—30 ἡμερῶν καὶ βάρους 33—48 γρ. καὶ διέθρεψαν αὐτοὺς διὰ σιτηρεσίου μὴ περιέχοντος βιταμίνην Α ἐπὶ 3—5 ἑβδομάδας.

Μετὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου τούτου ἤρχισαν ἐμφανιζόμενα τὰ συμπτώματα τῆς ἀβιταμινώσεως (ἀνακοπή τῆς αὐξήσεως τοῦ βάρους, εἶτα δ' ἐλάττωσις τούτου, ἀδυναμία γενική, κυρίως ὅμως παθήσεις τῶν ὀφθαλμῶν, ἤτοι ξηροφθαλμία, κερατομαλάκυνσις καὶ ἡμεραλωπία).

Μετὰ τὴν 7ην—10ην ἡμέραν τῆς διακοπῆς τῆς αὐξήσεως τοῦ βάρους ἀρχίζει νὰ χορηγῆται εἰς τὰ ζῷα μετὰ τῆς ἀβιταμινούχου τροφῆς καὶ τὸ ἐξεταζόμενον τρόφιμον, παρατείνεται δὲ τὸ πείραμα ἐπὶ ἄλλας πέντε ἑβδομάδας.

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν παρατηρήσεών τῶν οἱ συγγραφεῖς συνάγουσιν ὅτι αἱ πράσινοι ἐλαῖαι (αἱ διατηρούμεναι ἐν ἄλμῃ) εἶναι τρόφιμον πλούσιον εἰς βιταμίνην Α, ἡ δὲ ἡμερησία λήψις 500 γρ. τοιούτων ἐλαίων δύναται νὰ καλύψῃ τὰς ἀνάγκας τοῦ ὄργανισμοῦ εἰς τὴν βιταμίνην ταύτην.

Διὰ τὰς μαύρας ὀρίμους ἐλαίας, τὰς διατηρουμένας εἴτε ἐν ἄλμῃ εἴτε ἐν ἐλαίῳ, παρουσιάσθησαν ἀνυπέβλητοι δυσχέρειαι διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς βιταμίνης. Τὰ ζῷα δὲν ἐδέχοντο τὴν τροφήν ταύτην, δοκιμαὶ δὲ πρὸς παρασκευὴν ἐκχυλισμάτων τῶν ἐλαίων δὲν ἀπέβησαν ἰκανοποιητικαί.

Τὸ ἐλαιόλαδον τέλος δὲν περιέχει βιταμίνην Α εἰς ποσότητα ἀξίαν λόγου.

**Συμβολὴ εἰς τὰς μεθόδους ἀνιχνεύσεως διαφόρων σακχάρων εἰς τὰ οὖρα.** Ὑπὸ Γ. Ἰωακείμογλου καὶ Κ. Παναγοπούλου.—Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 11, Ἀπρίλιος 1936.

Διὰ τὴν διάκρισιν τῶν διαφόρων ἀπ' εὐθείας ἀναγόντων σακχάρων, τῶν ὁποίων γενικὸν μέσον ἀνιχνεύσεως ἢ προσδιορισμοῦ εἶναι τὸ φελίγγειον ὕγρον ἢ τὸ διάλυμα τοῦ Benedict (ἀλκαλικὸν διάλυμα κιτρικοῦ χαλκοῦ), χρησιμοποιοῦνται συνήθως ὁ σχηματισμὸς ὀξάζονων καὶ ἡ ζύμωσις, μέθοδοι ἀπαιτοῦσαι ἀμφότεραι ἰκανὸν χρόνον.

Πρὸς ταχεῖαν ἐξακρίβωσιν τοῦ εἴδους τοῦ προκειμένου σακχάρου οἱ συγγραφεῖς κατήρτισαν καμπύλας χαρακτηριστικὰς διὰ τὴν γλυκόζην, τὴν φρουκτόζην, τὴν γαλακτόζην καὶ τὴν λακτόζην, διὰ προσδιορισμοῦ ἀφ' ἐνὸς μὲν τοῦ ποσοῦ τοῦ διαλύματος Benedict τοῦ ἀναγομένου ὑπὸ 10 κ. ἐ. διαλύματος σακχάρου, ἀφ' ἑτέρου δὲ τῆς γωνίας στροφῆς ἐν τῷ πολωσιμέτρῳ καὶ μεταφορᾶς τῶν δύο τούτων παραγόντων ἐπὶ συστήματος συντεταγμένων.

Κατὰ τὴν ἐξέτασιν ὅθεν τῶν οὖρων προσδιορίζουν τὸ ἀναγόμενον ποσὸν διαλύματος Benedict καὶ τὴν στροφήν, οὕτω δὲ συνάγουσιν συμπεράσματα περὶ τοῦ εἴδους τοῦ σακχάρου.

Ἡ μέθοδος δὲν εἶναι ἐφαρμόσιμος εἰς τὰς περιπτώσεις, σπανίας ἄλλως τε, καθ' ἃς τὰ οὖρα περιέχουν δύο διάφορα σάκχαρα ἢ ἄλλας οὐσίας κεκτημένας ἀναγωγικὰς ἰδιότητας ἢ ὀπτικῶς ἐνεργοῦς.

**Περὶ τοῦ σχηματισμοῦ καὶ τῆς διανομῆς τῶν ἀλατούχων ἐδαφῶν τῆς πεδιάδος τῆς Θεσσαλονίκης.** Ὑπὸ Ν. Β. Λιάτσικα.—Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 11, Μάϊος 1936.

Ὁ συγγραφεὺς πραγματεύεται τὴν γένεσιν καὶ τὴν ἐξάπλωσιν τῶν διαφόρων εἰδῶν ἀλατούχων ἐδαφῶν τῶν ἀπαντώντων εἰς τὴν πεδιάδα τῆς Θεσσαλονίκης.

Ἀποδίδει τὴν γένεσιν τῶν ἀλατούχων καὶ τῶν ἀλατούχων ἀλκαλικῶν ἐδαφῶν τῆς Ἀλουβιακῆς πεδιάδος κυρίως εἰς παλαιότεραν κατάκλισιν τῆς πεδιάδος ταύτης ὑπὸ τῆς θαλάσσης. Τὴν ἐξάπλωσιν ἀφαλατιζομένων καὶ ἀπαλκαλιωμένων ἀλκαλικῶν ἐδαφῶν ἐπὶ τῶν περιβαλλόντων τὴν πεδιάδα ἀλουβιακῶν καὶ τριτογενῶν σχηματισμῶν ἀποδίδει εἰς ἐπελθοῦσαν, λόγῳ τεκτονικῶν κινήσεων τῆς περιοχῆς, ταπεινώσιν τῆς στάθμης τοῦ ἐδαφικοῦ ὑδροφόρου ὀρίζοντος. Δίδει τὴν ἀνάλυσιν τομῆς ἀλκαλικοῦ ἐδάφους μὲ δξινον ἀντίδρασιν, θεωρῶν τοῦτο ὡς ἀπαλκαλιωμένον ἔδαφος ὑποστάν δευτερογενῆ ἐναλάτισιν. Τέλος διατυπώνει τὴν γνώμην ὅτι κατὰ τὴν σχεδιαζομένην ἄρδευσιν τῆς ἐκτάσεως πρέπει νὰ ληφθῆ ὑπ' ὄψιν σοβαρῶς ἢ παρουσία ἀλατούχων ἐδαφῶν ἐν τῇ περιοχῇ ταύτῃ διὰ νὰ μὴ γίνωσι λάθη μὲ βαρεῖας οἰκονομικὰς συνεπειὰς.

**Περὶ τοῦ σχηματισμοῦ ἀκεταλδεϋδης κατὰ τὴν διάσπασιν τῆς καζεΐνης** (προσωρινὴ ἀνακοίνωσις). Ὑπὸ Α. Χρηστομάνου.—Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 11, Μάϊος 1936.

Ὁ σχηματισμὸς ἀκεταλδεϋδης κατὰ τὴν ἀλκαλικὴν διάσπασιν τῶν πρωτεΐνῶν θεωρεῖται (κατὰ Riesser) ὡς παρέχων στοιχεῖα σχετικῶς μὲ τὸν τρόπον τῆς συναρμολογήσεως τοῦ μορίου τῶν πρωτεΐνῶν.

Ὁ συγγραφεὺς ἐπειραματίσθη ἐπὶ καζεΐνης, τῆς ὁποίας ἐμελέτησε τὰ προϊόντα τῆς διὰ βρασμοῦ μὲ 5% NaOH διασπάσεως, παρετήρησε δὲ ὅτι ὁ σχηματισμὸς τῆς ἀκεταλδεϋδης βαίνει παραλλήλως πρὸς τὴν ἀπόσπασιν ἐκ τοῦ μορίου τῆς πρωτεΐνης ἀμμωνίας καὶ θείου, ἐλαττοῦνται δὲ παραλλήλως ἐπίσης τὰ ποσὰ αὐτῶν—ταχύτερον τὸ ποσὸν τοῦ θείου—μετὰ τινὰς ὥρας.

Ἡ ἀκεταλδεϋδη συνεπῶς καὶ τὰ λοιπὰ προϊόντα σχηματίζονται ἐξ εὐδιασπάστων—δι' ἀλκαλικῆς κατεργασίας—συστατικῶν τῆς καζεΐνης, πιθανόν δ' ἀποτελομένων ἐκ κυστίνης.

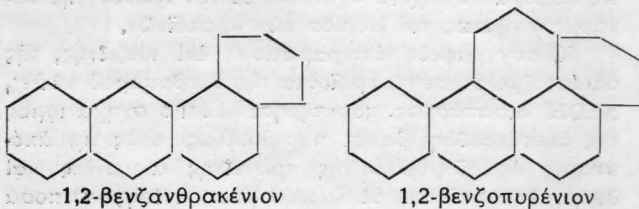
## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Ο καρκίνος και η χημεία.** Ὑπὸ R. Leroux.—  
Chimie et Industrie 35, 520—524 (1936).

Τὸ πρόβλημα τοῦ καρκίνου ἀντιμετωπίζεται ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀπὸ τῆς προφυλακτικῆς καὶ θεραπευτικῆς πλευρᾶς, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἀπὸ τῆς πλευρᾶς τοῦ καθορισμοῦ τῶν παραγόντων οἱ ὁποῖοι συμβάλλουν εἰς τὴν γένεσιν τούτου. Τὰ μέχρι πρὸ πενταετίας συμπέρασμα τῶν σχετικῶν μελετῶν, βασιζόμενα ἐπὶ τοῦ τρόπου τῆς ἐμφανίσεως καὶ τεχνητῆς παραγωγῆς τοῦ καρκίνου ἐπὶ πειραματοζώων, κατέληγον εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι οὗτος εἶναι ἀποτέλεσμα κυτταρικῆς διαταραχῆς. Ἐκτοτε προσετέθησαν σπουδαιότατα χημικὰ δεδομένα.

Παρατηρήθη ὅτι ὁ καρκίνος ἔχει σχέσιν μὲ τὸ ἐπάγγελμα καὶ ὅτι προσεβάλλοντο ὑπ' αὐτοῦ ἰδιαιτέρως οἱ ἐργαζόμενοι εἰς χημικὰς βιομηχανίας ξηρῶν ἀποστάξεων καὶ κατεργασίας τῶν προϊόντων τούτων καὶ γενικῶς εἰς τὴν κατεργασίαν τῶν διαφόρων εἰδῶν πίσης, πετρελαίου κ.λ., ὡς καὶ οἱ καπνοδοχοκαρισταί. Ἡ ἀλκοόλη, ὁ καπνός, τὰ πολεμικὰ ἀέρια, ἡ πτόσσα, τὸ φαινικόν ὀξύδεν ἔχουν ἀκόμη ἐξηκριβωμένην ἐπίδρασιν. Ἐνετοπίσθησαν κατόπιν τούτου αἱ ἔρευναι εἰς τὰ προϊόντα τῶν ξηρῶν ἀποστάξεων, διότι ἐκ τῶν βιομηχανιῶν τούτων προήρχοντο τὰ 70% τῶν περιπτώσεων ἐπαγγελματικῶν καρκίνων.

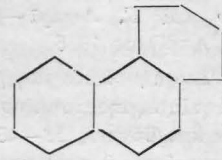
Ἡ πειραματικὴ ἐξέτασις τοῦ ζητήματος ἐπὶ ζώων καὶ ἡ συστηματικὴ ἔρευνα ἀπέδειξαν ὅτι μεταξὺ τῶν κλασμάτων τῆς ἀποστάξεως τῆς πίσης ἡ καρκινογόνος δρᾶσις περιορίζεται εἰς τὰ κλάσματα μεταξὺ 370° καὶ 440°, ἐνῶ τὰ κατώτερα καὶ τὰ ἀνώτερα δὲν εἶχον τοιαύτην δρᾶσιν. Παραλλήλως ἡ μελέτη τῆς θερμοκρασίας εἰς τὴν ὁποίαν ἐπετελοῦντο αἱ ξηραὶ ἀποστάξεις τῶν πρώτων ὑλῶν, ἀπέδειξεν ὅτι, οἰαδήποτε καὶ ἂν ἦτο ἡ πρώτη ὑλη, τὰ καρκινογόνα συστατικὰ ἐγεννῶντο κυρίως περὶ τοὺς 850°. Ἡ ἐξέτασις τοῦ φάσματος φθορισμοῦ τῶν ἀνωτέρω ἀποσταγμάτων ἀπέδειξε τὴν ὑπαρξιν τριῶν ταινιῶν, αἱ ὁποῖαι παρουσιάζουν μεγάλην ὁμοιότητα πρὸς τὰς ταινίας τοῦ 1,2-βενζανθρακένιου, καὶ ἡ ἀπομόνωσις τούτου ἀπὸ τὰ ἀνωτέρω κλάσματα ἀπέδειξεν ὅτι πράγματι τοῦτο κατέχει ἠύξημένην καρκινογόνον δρᾶσιν, ἔτι δὲ μεγαλύτεραν ὁ πεντακυκλικὸς ὕδρογονάνθραξ 1,2-βενζοπυρένιον.



Ἐπομένως ἡ καρκινογόνος ἱκανότης σχετίζεται μὲ μίαν ὀρισμένην μοριακὴν διαμόρφωσιν. Παρατηρήθη ὅμως συγχρόνως ὅτι τὰ καρκινογόνα ταῦτα σώματα εἰσαγόμενα εἰς τὸν ὄργανισμὸν τῶν ποντικῶν, ὡς πειραματοζώων, προεκάλλουν αὐξησιν τῆς γεννητησίου ὀρ-

μῆς. Ἦτο γνωστὸν ὅτι παρόμοια φαινόμενα ἐπρόκαλλοῦντο δι' ἐνέσεων τῆς ὁρμόνης φολλικουλίνης, εἰς ἣν ὑπάρχει ὁ φαινανθρενικός σκελετός, ὁ ὁποῖος ἐμφανίζεται καὶ εἰς πολλὰς ἄλλας οὐσίας τοῦ ἀνθρωπίνου ὄργανισμοῦ, ἦτοι στερίνας, ὁρμόνας κλ.

Ἴδου ἐπομένως μία σοβαρωτάτη σχέσις μεταξὺ καρκινογόνων οὐσιῶν καὶ συστατικῶν τοῦ ὄργανισμοῦ ἀφ'



φαινανθρένιον

ἐνὸς καὶ μεταξὺ μοριακῆς μορφῆς καὶ καρκινογόνου δρᾶσεως ἀφ' ἑτέρου. Ἡ ὁμοιότης τῶν χημικῶν τύπων ἀφίνει νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι δι' ὀξειδώσεων, ἀναγωγῶν, ἀφυδατώσεων κλ. δὲν εἶναι δύσκολος ἡ μετάβασις ἀπὸ τῆς μίαις μορφῆς εἰς τὴν ἄλλην, μένει ὅμως νὰ ἐξακριβωθῇ ὑπὸ ποίας συνθήκας εἶναι δυνατὴ αὕτη. Πάντως ὅμως τὸ γεγονός μόνον ὅτι διεπιστώθη μία στενωτάτη σχέσις μεταξὺ χημικοῦ χαρακτήρος καὶ καρκίνου εἶναι σπουδαῖον καὶ ἀφίνει τὴν ἐλπίδα ὅτι ἡ περαιτέρω μελέτη τοῦ προβλήματος θὰ φθάσῃ ἴσως καὶ εἰς τὴν θεραπευτικὴν πλευράν.

Α. ΚΑΝΣΤΑΣ

**Δοκιμαί ἐπὶ τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως ἐντὸς βαρέος ὕδατος.** Ὑπὸ O. Reitz.—Z. physik. Chem., Abt. A, 175, 257—274 (1936).

Ὁ συγγραφεὺς ἐμελέτησε τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν σακχάρου ἐντὸς σχεδὸν καθαρῶν βαρέων ὕδατος καὶ ἐντὸς ὕδατος μετρίως περιεκτικότητος εἰς βαρὺ τοιοῦτον, ἐξάγει δὲ τὸ συμπέρασμα ὅτι ὁ τύπος τῆς διὰ ζυμώσεως ἐντὸς καθαρῶν βαρέων ὕδατος λαμβανομένης ἀλκοόλης εἶναι  $\text{CH}_2\text{D.CD}_2\text{.OD}$  (D=δευτέριον).

Ἐλαττωμένης τῆς περιεκτικότητος εἰς βαρὺ ὕδωρ τοῦ ζυμουμένου διαλύματος ἐλαττοῦται καὶ ἡ εἰς D περιεκτικότης τῆς λαμβανομένης ἀλκοόλης. Ἡ ζύμωσις ἐντὸς βαρέου ὕδατος χωρεῖ αἰσθητῶς βραδύτερον τῆς ἐντὸς συνήθους. Ἡ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος τῆς ζυμώσεως ἐκ τῆς εἰς D περιεκτικότητος δὲν εἶναι γραμμικὴ, εἶνε δὲ σημαντικῶς μεγαλύτερα εἰς τὴν περιοχὴν τῶν μεγάλων εἰς D περιεκτικότητων.

Δοκιμαί. Διαλύματα σακχαρόζης 30% ἐντὸς ὕδατος διαφόρων περιεκτικότητων εἰς D ἐζυμοῦντο, διὰ προσθήκης ζύμης, εἰς θερμοκρασίαν ἠύξημένην κατὰ τι μέχρι περατώσεως τῆς ἐκλύσεως  $\text{CO}_2$ . Ἡ ταχύτης τῆς ζυμώσεως ἐμετρεῖτο διὰ συλλογῆς τοῦ ἐκλυομένου  $\text{CO}_2$  ὑπεράνω γλυκερίνης. Ἡ ἀλκοόλη ἐλαμβάνετο ἐκ τοῦ διαλύματος διὰ κλασματικῆς ἐν κενῷ ἀποστάξεως, καὶ μάλιστα κατὰ τὴν τρίτην καὶ τετάρτην ἀπόσταξιν διὰ κορεσμοῦ τοῦ μίγματος ἀλκοόλης-ὑδατος διὰ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Ἡ περιεκτικότης εἰς D τῶν ὑπὸ ἐξέτασιν ἐνώσεων (ἀλκοόλης—ὀξικοῦ νατρίου) ἐμετρεῖτο διὰ καύσεως τούτων δι' ἐπαφῆς Pt πρὸς  $\text{H}_2\text{O}$  καὶ μετρήσεως τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἀτμοῦ τούτου.

Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ποσότητος τοῦ D τοῦ ἠνωμένου εἰς τὴν ὁμάδα  $-\text{CH}_2$  ὡξειδοῦτο μέρος τῆς ἀλκοόλης διὰ χρωμικοθεικοῦ ὀξέος πρὸς ὀξικόν



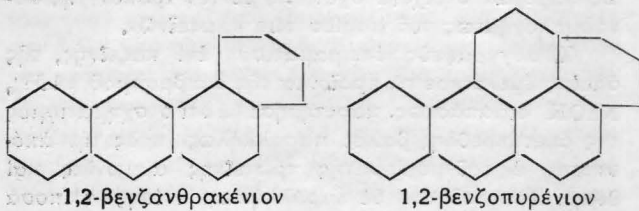
## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Ο καρκίνος και η χημεία.** Ὑπό R. Leroux.—  
Chimie et Industrie 35, 520—524 (1936).

Τὸ πρόβλημα τοῦ καρκίνου ἀντιμετωπίζεται ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀπὸ τῆς προφυλακτικῆς καὶ θεραπευτικῆς πλευρᾶς, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἀπὸ τῆς πλευρᾶς τοῦ καθορισμοῦ τῶν παραγόντων οἱ ὁποῖοι συμβάλλουν εἰς τὴν γένεσιν τούτου. Τὰ μέχρι πρὸ πενταετίας συμπεράσματα τῶν σχετικῶν μελετῶν, βασιζόμενα ἐπὶ τοῦ τρόπου τῆς ἐμφάνισεως καὶ τεχνητῆς παραγωγῆς τοῦ καρκίνου ἐπὶ πειραματοζῶων, κατέληγον εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι οὗτος εἶναι ἀποτέλεσμα κυτταρικῆς διαταραχῆς. Ἐκτοτε προσετέθησαν σπουδαιότατα χημικὰ δεδομένα.

Παρατηρήθη ὅτι ὁ καρκίνος ἔχει σχέσιν μὲ τὸ ἐπάγγελμα καὶ ὅτι προσεβάλλοντο ὑπ' αὐτοῦ ἰδιαιτέρως οἱ ἐργαζόμενοι εἰς χημικὰς βιομηχανίας ξηρῶν ἀποστάξεων καὶ κατεργασίας τῶν προϊόντων τούτων καὶ γενικῶς εἰς τὴν κατεργασίαν τῶν διαφόρων εἰδῶν πίσσης, πετρελαίου κ.λ., ὡς καὶ οἱ καπνοδοχοκαθαρισταί. Ἡ ἀλκοόλη, ὁ καπνός, τὰ πολεμικὰ ἀέρια, ἡ πτόασσα, τὸ φαινικόν ὀξὺ δὲν ἔχουν ἀκόμη ἐξηκριβωμένην ἐπίδρασιν. Ἐνετοπίσθησαν κατόπιν τούτου αἱ ἔρευναι εἰς τὰ προϊόντα τῶν ξηρῶν ἀποστάξεων, διότι ἐκ τῶν βιομηχανιῶν τούτων προήρχοντο τὰ 70% τῶν περιπτώσεων ἐπαγγελματικῶν καρκίνων.

Ἡ πειραματικὴ ἐξέτασις τοῦ ζητήματος ἐπὶ ζῶων καὶ ἡ συστηματικὴ ἔρευνα ἀπέδειξαν ὅτι μεταξὺ τῶν κλάσμάτων τῆς ἀποστάξεως τῆς πίσσης ἡ καρκινογόνος δρᾶσις περιωρίζετο εἰς τὰ κλάσματα μεταξὺ 370° καὶ 440°, ἐνῶ τὰ κατώτερα καὶ τὰ ἀνώτερα δὲν εἶχον τοιαύτην δρᾶσιν. Παραλλήλως ἡ μελέτη τῆς θερμοκρασίας εἰς τὴν ὅποιαν ἐπετελοῦντο αἱ ξηραὶ ἀποστάξεις τῶν πρώτων ὑλῶν, ἀπέδειξεν ὅτι, οἰαδήποτε καὶ ἂν ἦτο ἡ πρώτη ὑλὴ, τὰ καρκινογόνα συστατικὰ ἐγεννῶντο κυρίως περὶ τοὺς 850°. Ἡ ἐξέτασις τοῦ φάσματος φθορισμοῦ τῶν ἀνωτέρω ἀποσταγμάτων ἀπέδειξε τὴν ὑπαρξιν τριῶν ταινιῶν, αἱ ὁποῖαι παρουσίαζον μεγάλην ὁμοιότητα πρὸς τὰς ταινίας τοῦ 1,2-βενζανθρακένιου, καὶ ἡ ἀπομόνωσις τούτου ἀπὸ τὰ ἀνωτέρω κλάσματα ἀπέδειξεν ὅτι πράγματι τοῦτο κατέχει ἠύξημένην καρκινογόνον δρᾶσιν, ἔτι δὲ μεγαλύτεραν ὁ πεντακυκλικὸς ὕδρογονάνθραξ 1,2-βενζοπυρενίνου.



Ἐπομένως ἡ καρκινογόνος ἰκανότης σχετίζεται μὲ μίαν ὠρισμένην μοριακὴν διαμόρφωσιν. Παρατηρήθη ὅμως συγχρόνως ὅτι τὰ καρκινογόνα ταῦτα σώματα εἰσαγόμενα εἰς τὸν ὄργανισμὸν τῶν ποντικῶν, ὡς πειραματοζῶων, προεκάλλουν αὐξήσιν τῆς γεννητησίου ὀρ-

μῆς. Ἦτο γνωστὸν ὅτι παρόμοια φαινόμενα ἐπροκαλοῦντο δι' ἐνέσεων τῆς ὁρμόνης φολλικουλίνης, εἰς ἣν ὑπάρχει ὁ φαινανθρενικός σκελετός, ὁ ὁποῖος ἐμφανίζεται καὶ εἰς πολλὰς ἄλλας οὐσίας τοῦ ἀνθρωπίνου ὄργανισμοῦ, ἦτοι στερίνας, ὁρμόνας κλ.

Ἴδου ἐπομένως μίαν σοβαρῶτάτην σχέσιν μεταξὺ καρκινογόνων οὐσιῶν καὶ συστατικῶν τοῦ ὄργανισμοῦ ἀφ' ἑνὸς καὶ μεταξὺ μοριακῆς μορφῆς καὶ καρκινογόνου δράσεως ἀφ' ἑτέρου. Ἡ ὁμοιότης τῶν χημικῶν τύπων ἀφίνει νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι δι' ὀξειδώσεων, ἀναγωγῶν, ἀφυδατώσεων κλ. δὲν εἶναι δύσκολος ἡ μετάβασις ἀπὸ τῆς μίᾶς μορφῆς εἰς τὴν ἄλλην, μὲναι ὅμως νὰ ἐξακριβωθῇ ὑπὸ ποίας συνθήκας εἶναι δυνατὴ αὕτη. Πάντως ὅμως τὸ γεγονός μόνον ὅτι διεπιστώθη μίᾶ στενωτάτη σχέσις μεταξὺ χημικοῦ χαρακτήρος καὶ καρκίνου εἶναι σπουδαῖον καὶ ἀφίνει τὴν ἐλπίδα ὅτι ἡ περαιτέρω μελέτη τοῦ προβλήματος θὰ φθάσῃ ἴσως καὶ εἰς τὴν θεραπευτικὴν πλευράν.

A. ΚΩΝΣΤΑΣ

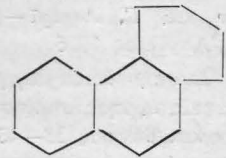
**Δοκιμαί ἐπὶ τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως ἐντὸς βαρέος ὕδατος.** Ὑπό O. Reitz.—Z. physik. Chem., Abt. A, 175, 257—274 (1936).

Ὁ συγγραφεὺς ἐμελέτησε τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν σακχάρου ἐντὸς σχεδὸν καθαρῶν βαρέων ὕδατος καὶ ἐντὸς ὕδατος μετρίως περιεκτικότητος εἰς βαρὺ τοιοῦτον, ἐξάγει δὲ τὸ συμπέρασμα ὅτι ὁ τύπος τῆς διὰ ζυμώσεως ἐντὸς καθαρῶν βαρέων ὕδατος λαμβανόμενης ἀλκοόλης εἶναι  $\text{C}_2\text{H}_5\text{D} \cdot \text{CD}_2 \cdot \text{OD}$  (D=δευτέριον).

Ἐλαττωμένης τῆς περιεκτικότητος εἰς βαρὺ ὕδωρ τοῦ ζυμουμένου διαλύματος ἐλαττοῦται καὶ ἡ εἰς D περιεκτικότης τῆς λαμβανομένης ἀλκοόλης. Ἡ ζύμωσις ἐντὸς βαρέου ὕδατος χωρεῖ αἰσθητῶς βραδύτερον τῆς ἐντὸς συνήθους. Ἡ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος τῆς ζυμώσεως ἐκ τῆς εἰς D περιεκτικότητος δὲν εἶναι γραμμικὴ, εἶνε δὲ σημαντικῶς μεγαλύτερα εἰς τὴν περιοχὴν τῶν μεγάλων εἰς D περιεκτικότητων.

Δοκιμαί. Διαλύματα σακχαρόζης 30% ἐντὸς ὕδατος διαφόρων περιεκτικότητων εἰς D ἐζυμοῦντο, διὰ προσθήκης ζύμης, εἰς θερμοκρασίαν ἠύξημένην κατὰ τι μέχρι περατώσεως τῆς ἐκλύσεως  $\text{CO}_2$ . Ἡ ταχύτης τῆς ζυμώσεως ἐμετρεῖτο διὰ συλλογῆς τοῦ ἐκλυομένου  $\text{CO}_2$  ὑπεράνω γλυκερίνης. Ἡ ἀλκοόλη ἐλαμβάνετο ἐκ τοῦ διαλύματος διὰ κλασματικῆς ἐν κενῷ ἀποστάξεως, καὶ μάλιστα κατὰ τὴν τρίτην καὶ τετάρτην ἀπόσταξιν διὰ κορεσμοῦ τοῦ μίγματος ἀλκοόλης-ὑδατος διὰ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Ἡ περιεκτικότης εἰς D τῶν ὑπὸ ἐξέτασιν ἐνώσεων (ἀλκοόλης—ὀξικοῦ νατρίου) ἐμετρεῖτο διὰ καύσεως τούτων δι' ἐπαφῆς Pt πρὸς  $\text{H}_2\text{O}$  καὶ μετρήσεως τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἀτμοῦ τούτου.

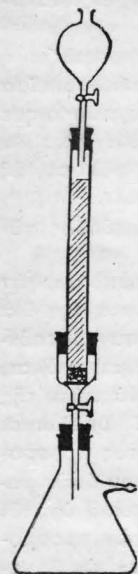
Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ποσότητος τοῦ D τοῦ ἠνωμένου εἰς τὴν ὁμάδα  $-\text{CH}_3$  ὤξειδοῦτο μέρος τῆς ἀλκοόλης διὰ χρωμικοθεικοῦ ὀξέος πρὸς ὀξικόν



φαινανθρένιον

σεως έν κενῷ (βλ. σχ.). Τοιοῦτοι σωλῆνες δύνανται νά περιλάβουν μέχρι 500 γρ. προσροφητικῆς ὕλης.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸ εἶδος τῆς προσροφητικῆς ὕλης, γίνεται ἡ κατάλληλος ἐκλογή ἐκάστοτε, λαμβανομένης προνοίας ὥστε καί ἡ ἀναδιάλυσις νά εἶναι εὐχερής. Ἐν τῶν μᾶλλον ἐν χρήσει σωμάτων εἶναι τὸ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου, κατεργασθὲν κατὰ Brockmann. Τοῦτο εἶναι οὐδετέρου χαρακτήρος. Ἐκ τῶν βασικῶν ὕλων πολὺ χρησιμοποιοῦνται τὰ  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  κλ., ἐνῶ ἐκ τῶν ὀξείνων ὁ τάλκης, αἱ διάφοροι ἀποχρωστικά γαῖαι κλ. Εἰδικῶς χρησιμοποιοῦνται τὸ σάκχαρον διὰ τὴν χλωροφύλλην καὶ ὁ ἄνθραξ διὰ τὰ σάκχαρα, γλυκοζίτας κ.ἄ. Τέλος δύνανται νά χρησιμοποιηθῶσι καί μίγματα τῶν ἀνωτέρω ὕλων.



Ἄλλα καί ἡ ποσότης τοῦ χρησιμοποιομένου προσροφητικοῦ σώματος διαφέρει ἀπὸ περιπτώσεως εἰς περίπτωση, καί δὴ σημαντικῶς. Οὕτως ἐνῶ δι' 1 γρ. χοληστερίνης χρειάζονται μόνον 20 γρ. ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου, δι' 1 γρ. λουτεΐνης ἀπαιτοῦνται 5000 γρ. τοῦ αὐτοῦ σώματος.

Ἡ πλήρωσις τοῦ σωλῆνος διὰ τῆς προσροφητικῆς ὕλης γίνεται εἴτε μὲ ξηρὰν τοιαύτην, ὅτε πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς διηθήσεως δέον ἢ στήλη νά ὑγρανθῆ διὰ μικρᾶς ποσότητος τοῦ διαλυτικοῦ ὕγρου, εἴτε μὲ αἰώρημα τῆς προσροφώσης οὐσίας ἐντὸς τοῦ καταλλήλου διαλυτικοῦ ὕγρου, τὸ ὅποιον διηθεῖται διὰ τοῦ σωλῆνος ὑπὸ ἐλαφρῶς ἠλαττωμένην πίεσιν τῇ βοήθειᾳ τῆς ὕδραεραντίας. Κατὰ τὴν τοιαύτην διήθησιν, ὡς καί γενικῶς καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ἐργασίας, δὲν ἐπιτρέπεται ἡ στήλη νά ξηρανθῆ, διότι ἄλλως εὐκόλως σχηματίζονται ρωγμαί.

Ἡ «ἐμφάνισις» ἐπιτυγχάνεται συνθηέστατα διὰ τοῦ ἰδίου διαλυτικοῦ ὕγρου, ἐν τῷ ὁποίῳ εὐρίσκετο ἡ οὐσία διαλελυμένη. Ἐὰν ὁ διαχωρισμὸς τῶν ζωνῶν γίνεται πολὺ ταχέως ἢ βραδέως, πρέπει νά ἀλλάσσεται τὸ διαλυτικὸν μέσον: εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν τὸ νέον χρησιμοποιούμενον διαλυτικὸν ὕγρον πρέπει νά ἀναδιαλύῃ δυσκόλως τὴν προσροφηθεῖσαν οὐσίαν, εἰς τὴν δευτέραν εὐκόλως. Ἡ παρακολούθησις τοῦ χωρισμοῦ τῶν ζωνῶν προκειμένου μὲν περὶ κεχρωσμένων οὐσιῶν γίνεται εὐκόλως, προκειμένου δὲ περὶ ἀχρῶν διευκολύνεται πολλάκις ἐκ τοῦ φθορισμοῦ τῶν προσροφηθεῖσῶν οὐσιῶν τῇ ἐπιδράσει ὑπεριωδῶν ἀκτίνων, ὅτε ὅμως ὁ σωλῆν δέον νά εἶναι κατεσκευασμένος ἐξ ὕαλου, ἐπιτρεπούσης τὴν δίοδον τούτων (Υνίολ). Ἐπίσης δέον νά σημειωθῆ ὅτι πολλαὶ οὐσίαι μὴ δεικνύουσαι φθορισμὸν ἀποκτοῦν τοιοῦτον εὐρισκόμεναι ἐν προσροφῆσει, ὡς καί ὅτι πολλάκις ὁ φθορισμὸς εἶναι διάφορος ἐν συνήθει καταστάσει καὶ ἐν προσροφῆσει. Ἐὰν καὶ τοῦτο δὲν εἶναι δυνατόν, τότε ἡ ἐμφάνισις διακόπτεται κατ' ἐκτίμησιν μετὰ τὴν χρησιμοποίησιν 2—10πλάσιος ποσότητος ὕγρου ἐκπλύσεως τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος καὶ ἀναλόγως τοῦ ἀποτελέσματος δοκιμαστικῶν πειραμάτων ἐν μικρῷ. Ὁ Winterstein δι'

ἀχρῶς ἐνώσεις προτείνει τὴν χρησιμοποίησιν δεικτῶν κατὰ τοιοῦτον τρόπον ἐκλεγέντων, ὥστε νά προσροφῶνται εἰς τὰ μεταξὺ τῶν δύο ζωνῶν κενά. Τότε σχηματίζεται κεχρωσμένος δακτύλιος εἰς τὸ μέρος ὅπου βραδύτερον θά γίνῃ ὁ χωρισμὸς τῶν ζωνῶν. Ὅταν ἡ ἐμφάνισις περατωθῆ, ἐκμυζᾶται ἡ περίσσεια τοῦ διαλυτικοῦ ὕγρου, ἡ ὕγρα εἰσέτι στήλη πιέζεται τῇ βοήθειᾳ πεπλατυσμένου ἐμβόλου ἐκ τοῦ σωλῆνος καὶ χωρίζονται αἱ ζῶναι μεταξὺ τῶν, αἰτίνες κεχωρισμένως πλέον κατεργάζονται πρὸς ἀναδιάλυσιν τῆς προσροφηθεῖσης οὐσίας διὰ τοῦ καταλλήλου διαλυτικοῦ ὕγρου.

Ἡ ἐκλογή τούτου ἔχει μεγίστην σημασίαν. Διότι δὲν ἀρκεῖ μόνον τοῦτο νά διαλύῃ εὐκόλως τὸ προσροφηθὲν σῶμα, ἀλλὰ πρέπει κυρίως νά προσροφητῆ ἰσχυρῶς ὑπὸ τοῦ χρησιμοποιηθέντος προσροφητικοῦ μέσου ὥστε νά εἶναι εἰς θέσιν νά ἐκτοπίσῃ τὸ προσροφηθὲν σῶμα ἐκ τῆς ἐπιφανείας τούτου. Οὕτω π.χ. τὰ καρτίνια προσροφηθέντα ἀναδιαλύονται δι' ἄλκοόλης καίτοι εἶναι δυσδιάλυτα εἰς ταύτην. Ἰσχυρότατα ἀναδιαλυτικά μέσα εἶναι τὸ ὕδωρ, αἱ ἄλκοόλαι, ἡ πυριδίνη, ὡς καί μίγμα ταύτης μετ' ὀξέων, διὰ τὰς πρωτεΐνας δὲ ὕδατικά διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν.

Τὰ χρησιμοποιηθέντα προσροφητικά μέσα εἶναι συνήθως μετὰ τὴν χρῆσιν πολὺ ὀλίγον ἐνεργά. Διάφοροι μέθοδοι ἔχουν δοκιμασθῆ διὰ τὴν ἐκ νέου ἐνεργοποίησιν τῶν 1).

Αἱ μέχρι τοῦδε ἐφαρμογαί τῆς χρωματογραφικῆς ἀναλύσεως εἶναι πολλαὶ καὶ ποικίλαι, ὡς π.χ. ὁ διαχωρισμὸς τῶν καρτονοειδῶν, τῆς χλωροφύλλης, τῶν ἀνθοκυανῶν, τῆς βιταμίνης  $\text{B}_2$ , διαφόρων φυραμάτων κλ. Σημειωτέον ὅτι καίτοι ἡ μέθοδος ἀναφέρεται ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ κατὰ πρῶτον τὸ 1906, ἐν τούτοις μόλις τὸ 1931 ἤρχισεν ἐκ νέου χρησιμοποιουμένη.

Ἄλλα καὶ πρὸς ποσοτικὸν διαχωρισμὸν ἐνδείκνυται ἡ χρωματογραφικὴ ἀνάλυσις. Οὕτως οἱ Kühn καὶ Brockmann ἐπεξεργάσθησαν μέθοδον χωρισμοῦ ὀλων τῶν καρτονοειδῶν, διὰ τὸν ὁποῖον ἐπαρκοῦν ποσότητες 0,001—0,01 χστγρ.

Ἴσως τὸ ὠραιότερον παράδειγμα τῆς πρὸς διαχωρισμὸν συγγενῶν καὶ ἰσομερῶν ἐνώσεων ἱκανότητος τῆς χρωματογραφικῆς ἀναλύσεως εἶναι ὁ χωρισμὸς τῶν τεσσάρων καρτονοειδῶν, ἧτοι τῶν α-, β- καὶ γ-καρτονίων καὶ τοῦ λυκοπίνιου. Ταῦτα ὡς γνωστὸν διαφέρουν τὰ μὲν α- καὶ β- καρτίνια μόνον κατὰ τὴν θέσιν ἐνὸς διπλοῦ δεσμοῦ, τὸ γ- κατὰ τὸ ὅτι περιέχει ἓνα ἐπὶ πλέον διπλοῦν δεσμὸν (καὶ συνεπῶς ἓνα δακτύλιον), ἐνῶ τέλος τὸ λυκοπίνιον περιέχει δύο ἐπὶ πλέον διπλοῦς δεσμούς, στερεῖται δὲ δακτυλίου. Ἡ ἀνάλυσις ἐγένετο ὑπὸ τοῦ Winterstein διὰ προσροφῆσεως εἰς ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου. Μετὰ τὴν ἐμφάνισιν διὰ βενζίνης σχηματίζονται τέσσαρες τελείως διακεκρίμεναι ζῶναι ἀποτελούμεναι κατὰ σειρὰν ἐκ λυκοπίνιου καὶ γ-, β-, α- καρτονίων.

Αἱ ἐπὶ τῆς προσροφῆσεως διαφόρων σωμάτων γινόμεναι ἔρευναι ἀπέδειξαν ὅτι μία ἐνώσις προσροφεῖται τόσο εὐκόλωτερον, ὅσον περισσοτέρας πολικὰς ὁμάδας (OH, CO, COOH,  $\text{NH}_2$  κλ.) περιέχει, ὅσον περισ-

1) Χημικά Χρονικά σ. 22.



σότερον άκόρεστον είναι τὸ μόριον καὶ ὅσον τὸ μ.β. εἶναι μεγαλύτερον. Ἡ ἀπόσταξις εἶναι ἀκριβῶς κατ' ἀντίθετον φοράν εὐχερεστέρα, οὕτως, ὥστε ἡ ἀξία τῆς χρωματογραφικῆς ἀναλύσεως ἀρχίζει ἀκριβῶς ἐκεῖ, ὅπου ἡ ἀπόσταξις καθίσταται ἀδύνατος.

Ἡ χρωματογραφικὴ ἀνάλυσις δὲν ἔχει εἰσέτι τύχη βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς, καὶ τοῦτο κυρίως λόγῳ τῆς ἀπαιτουμένης μεγάλης ποσότητος προσροφητικῶν ὑλῶν, ὡς καὶ τῆς μεγάλης σχετικῶς τιμῆς αὐτῶν. Ἐλπίζεται ἐν τούτοις ὅτι εὐθὺς ὡς κατορθωθῆ ἡ παρασκευὴ εὐθηνῶν τοιούτων ὑλῶν, ὡς σήμερον συμβαίνει μὲ τὰς ἀποχρωστικὰς γαίας, ὡς καὶ ἡ ἐκ νέου ἐνεργοποίησις τῶν χρησιμοποιηθεισῶν, ἡ χρωματογραφικὴ ἀνάλυσις θὰ καταλάβῃ ὄχι μόνον ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ, ἀλλὰ καὶ ἐν τῇ πράξει τὴν ἀρμόζουσαν αὐτῇ θέσιν παρὰ τὴν κρυστάλλωσιν καὶ τὴν ἀπόσταξιν.

Γ. ΒΑΡΒΟΓΛΗΣ

**Ἰωδιομετρικὸς προσδιορισμὸς σακχάρου.** Ὑπὸ *J. Bitskei*.—*Angew. Chemie* 49, 310—311 (1936).

Ἡ συνήθης μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ σακχάρου περιλαμβάνει ἀφ' ἑνὸς μὲν τὴν ἀναγωγὴν τοῦ δισθενοῦς χαλκοῦ ὑπὸ τοῦ σακχαροῦχου διαλύματος ἐν ἀλκαλικῷ περιβάλλοντι, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σχηματισθέντος ὀξειδουλίου τοῦ χαλκοῦ ἢ τοῦ ποσοῦ τοῦ καταναλωθέντος δισθενοῦς χαλκοῦ.

1. Διὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ ἀλκαλικῷ διαλύματος τοῦ ἄλατος τοῦ χαλκοῦ ὁ συγγραφεὺς ἐργάζεται ὡς ἑξῆς, χρησιμοποιῶν τὴν ὑπὸ τοῦ Schoorl<sup>1)</sup> ὑποδειχθεῖσαν πορείαν ἐργασίας: Εἰς 5—20 κ.έ. σακχαροῦχου διαλύματος ἐντὸς φιάλης Erlenmeyer 300 κ.έ. χωρητικότητος προστίθενται ἐκ προχοῦδος 10 κ.έ. τοῦ διαλύματος Α, ἀραιοῦνται δι' ὕδατος μέχρι 40 κ.έ., εἰσάγονται τεμαχίδια τινὰ μαρμάρου διὰ τὸν κανονικὸν βρασμὸν καὶ τέλος 10 κ.έ. τοῦ διαλύματος Β τοῦ φελλοῦ. Τὸ μίγμα θερμαίνεται οὕτως ὥστε ἐντὸς 3 λ. νὰ ἀρχίσῃ ὁ βρασμὸς, ὅστις διατηρεῖται ἐπὶ 2 λ. ἀκριβῶς. Μετὰ ταῦτα ψύχεται ἡ φιάλη δι' ὕδατος, προστίθενται 20—30 κ.έ. ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ ἀναμειγνύεται τὸ ὑγρὸν, τέλος δὲ ἀφίεται πρὸς καθίζησιν.

2. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ χαλκοῦ ὁ συγγραφεὺς ἀκολουθεῖ μέθοδον προσδιορισμοῦ τοῦ μὴ καταναλωθέντος χαλκοῦ βασιζομένην ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ θειοθεικῶν ἰόντων καὶ τῶν τοῦ δισθενοῦς χαλκοῦ. Ἐμμέσως οὕτως εὐρίσκεται τὸ ποσοῦν τοῦ καταναλωθέντος χαλκοῦ καὶ ἐκ τούτου τὸ ποσοῦν τοῦ σακχάρου.

Ἡ ἔμμεσος αὕτη μέθοδος καὶ ἀκριβειαν μεγάλην παρέχει καὶ χρόνον μικρότερον ἀπαιτεῖ ἐν συγκρίσει μὲ τὴν τοῦ ἀμέσου προσδιορισμοῦ τοῦ σχηματισθέντος ὀξειδουλίου τοῦ χαλκοῦ διὰ διηθήσεως καὶ ζυγίσεως, μετ' ὀξειδωσιν συνήθως.

Ἡ μέθοδος ἐκτελεῖται ὡς ἑξῆς: Ἐν ἀρχῇ προσδιορίζεται τὸ ποσοῦν τοῦ θειοθεικοῦ νατρίου τὸ ἀντιστοιχοῦν πρὸς 10 κ.έ. τοῦ Α διαλύματος τοῦ φελλοῦ ὑγροῦ. Πρὸς τοῦτο εἰς 10 κ.έ. τοῦ Α διαλύματος ἀραιωθέντα εἰς 30 κ.έ. H<sub>2</sub>O προστίθενται τεμαχίδια

τινα μαρμάρου καὶ 10 κ.έ. τοῦ διαλύματος Β. Τὸ μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ ἐντὸς 3 λ., διατηρεῖται δὲ ὁ βρασμὸς ἐπὶ 2 λ. ἀκόμη, μετ' ὃ ψύχεται τὸ μίγμα καὶ προστίθενται 40 κ.έ.  $\frac{1}{10}$  διαλύματος θειοθεικοῦ νατρίου, 20 περίπου κ.έ. διαλύματος ὀξεικοῦ ὀξέος 10 %, 3 γρ. KJ καὶ μετὰ ἐπανειλημμένην ἀνατάραξιν 10 κ.έ. διαλύματος θειοκυανικοῦ καλίου 10 %. Μετὰ δὺο τοῦλάχιστον λεπτὰ ὀγκομετρεῖται ἡ πείσσεια τοῦ θειοθεικοῦ νατρίου διὰ  $\frac{1}{10}$  διαλύματος ἰωδίου παρουσίᾳ διαλύματος ἀμύλου. Ὁ ἀριθμὸς τῶν καταναλωθέντων κ.έ. τοῦ διαλύματος J ἀφαιρούμενος ἀπὸ τὰ ἀρχικῶς ληφθέντα κ.έ. τοῦ διαλύματος τοῦ θειοθεικοῦ νατρίου παρέχει τὸ πρὸς 10 κ.έ. τοῦ Α διαλύματος ἀντιστοιχοῦν ποσοῦν τοῦ θειοθεικοῦ νατρίου.

Προκειμένου νῦν περὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ σακχάρου, μετὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ φελλοῦ ὡς ἐξετέθη ἀνωτέρω, ἐπακολουθεῖ ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μὴ καταναλωθέντος χαλκοῦ, κατὰ τὸν ὡς ἀνωτέρω τυφλὸν προσδιορισμὸν, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι τὸ ποσοῦν τοῦ προστιθεμένου θειοθεικοῦ νατρίου εἶνε τὸ εὐρεθὲν ὡς ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὰ 10 κ.έ. τοῦ διαλύματος Α. Ἀφαιρούμενων δὲ τῶν καταναλωθέντων κ.έ.  $\frac{1}{10}$  διαλύματος ἰωδίου εὐρίσκεται ἐξ εἰδικῶν πινάκων τὸ ἀντίστοιχον ποσοῦν τοῦ σακχάρου.

Ἐτερον πλεονέκτημα τῆς μεθόδου ταύτης εἶνε ὅτι ἀποφεύγονται τὰ ἐκ τῆς ἐπανοξειδώσεως τοῦ Cu<sub>2</sub>O πρὸς CuO καὶ ἀναδιαλύσεως τούτου προκύπτοντα λάθη, κυρίως ὅμως ὅτι ἡ ἐργασία δύναται νὰ ἐκτελεσθῇ καὶ ἐπὶ τοῦ ὄλου ὑγροῦ καὶ ὄχι μόνον μετὰ διήθησιν ἀπὸ τοῦ ὀξειδουλίου τοῦ χαλκοῦ. Πρὸς ἀπόδειξιν τούτου ὁ συγγραφεὺς παραθέτει σχετικὸν πίνακα ἀναλύσεων ἐκτελεσθεισῶν ὑπ' αὐτοῦ.

Ν. Γ. ΠΟΛΥΜΕΝΑΚΟΣ

**Ἡ σημασία τοῦ ἀμμωνιακοῦ καὶ τοῦ ἀμινικοῦ ἄζωτου εἰς τὴν ἐκτίμησιν τῆς ποιότητος τοῦ κρέατος.** Ὑπὸ *I. Smorodinzev* καὶ *N. Krylova*.—*Bull. Soc. Chim. Biol.* 18, 747—749 (1936).

Ἡ ποσότης τῶν ἐν ὕδατι διαλυτῶν ἄζωτούχων ἐνώσεων τοῦ κρέατος δὲν ἀρκεῖ, μόνη αὕτη, ὡς κριτήριον τῆς ἀλλοιώσεως τούτου. Βεβαίως ἡ ποσότης αὕτη ἀρξάνει κατὰ τὴν παραμονὴν τοῦ κρέατος, ἐκεῖνο ὅμως τὸ ὅποῖον ἐνδιαφέρει κυρίως διὰ τὴν γνωμάτευσιν εἶναι ὁ καθορισμὸς τοῦ εἴδους τῶν ἄζωτούχων διαλυτῶν ἐν ὕδατι ἐνώσεων.

Οἱ συγγραφεῖς προέβησαν εἰς ἐξετάσεις, εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα ἀπὸ τῆς σφαγῆς, κρέατος ἀγελάδος διατηρουμένου εἰς διαφόρους θερμοκρασίας (4° καὶ 34°). Τὰ ἐξεταζόμενα δείγματα, μετὰ τὴν ἀπολίπωσιν καὶ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν συνδετικῶν ἰσθῶν, παρελάμβανον διὰ 4πλάσιαν ποσότητα ὕδατος, εἰς δὲ τὰ οὕτω ληφθέντα ἐκχυλίσματα προσδιώριζον τὸ ὀλικὸν ἄζωτον (μέθοδος Kjeldahl), τὸ ἀμινικὸν (μέθοδος Sørensen) καὶ τὸ ἀμμωνιακὸν τοιοῦτον (μέθοδος Parnas).

Ἐκ τῶν πινάκων, τοὺς ὁποίους παραθέτουν οἱ συγγραφεῖς, καταφαίνεται ὅτι: Αἱ μεταβολαί, τὰς ὁποίας ὑφίστανται αἱ ποσότητες τοῦ ὀλικοῦ ἄζωτου, τοῦ ἀμινικοῦ καὶ τοῦ ἀμμωνιακοῦ δὲν εἶναι σύγχρονοι. Εἰς 4° τὸ ὀλικὸν ἄζωτον τοῦ ἐκχυλίσματος, ἀφ' οὗ φθάσῃ ἐν μέγιστον μετὰ 24 ὥρας, ἐλαττοῦται εἴτα διὰ νὰ ὑπερ-

<sup>1)</sup> *Z. analyt. Chem.* 56, 191 (1917).

βη την 10ην ημέραν κατά 25 % το άρχικόν ποσόν και την 18ην κατά 69%. Πάντως όμως ή αύξησης αυτή δέν όφείλεται μόνον εις τό άμινικόν και τό άμμωνιακόν άζωτον, αλλά περισσότερο εις άλλας έκχυλισματικές ούσιας.

Τό πλέον χαρακτηριστικόν είναι ή μεταβολή τών συστατικών εις 34%. Μετά 2—3 ήμέρας τό συνολικόν Ν αύξάνει κατά 30—40 %, τό άμινικόν κατά 40—50 % και τό άμμωνιακόν κατά 65 % περίπου. Αι μεταβολαι αύται δύνανται βεβαίως νά χρησιμεύσουν ώς συμπτώματα άπαρχής άλλιοώσεως του κρέατος, άλλ' όμως αι άπόλυτοι τιμαί του άμινικού και του άμμωνιακού άζώτου είναι πολύ μικραί: τό πρώτον άνέρχεται εις 5—6 %, τό δεύτερον εις 1% μόνον του συνολικού άζώτου του έκχυλισματος.

K. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Τό μαγνήσιον εις την γεωργίαν.** Υπό Μ. Javillier. *Chimie et Industrie* 35, 274—284, 533—540 (1936).

Αναφέρονται κατ' άρχάς παρατηρήσεις επί της βιοχημείας του μαγνησίου και του μικροχημικού προσδιορισμού τούτου. Η ανάπτυξις τών μικροοργανισμών τών ειδών *Aspergillus*, *Penicillium*, *Botrytis*, *Alternaria*, τών σακχαρομυκήτων της άλκοολικής ζυμώσεως κ.λ. είναι άδύνατος έν άπουσία μαγνησίου. Διά την ανάπτυξιν τών φυτών τό Mg είναι άπαραίτητον ώς άποτελούν συστατικόν της χλωροφύλλης.

Εις τά έδάφη τό Mg ύπάρχει ώς άνθρακικόν (μαγνησίτης, δολομίτης) και ώς πυριτικόν υπό διαφόρους μορφάς και εις σύμπλοκα άλατα (βιοτίτης, τάλκης κ.λ.). Διά της επιδράσεως του ύδατος, του CO<sub>2</sub> και άλλουχων διαλυμάτων έπέρχεται βραδεία διαλυτοποίησις τούτου. Αι διάφοροι καλλιέργειαι άφαιρούν από τά έδάφη ποσά MgO κυμαινόμενα μεταξύ 13 και 90 χγρ. κατά έκτέριον (10 στρέμματα).

Η στέργις του Mg εις τά φυτά προκαλεί έλλειψιν χλωροφύλλης (χλωρωσιν) και μαρασμόν ή θεραπεία έπιτυγχάνεται διά προσθήκης Mg.

Τό Mg δύναται νά προστεθί υπό μορφήν μαγνησίτου (αύξάνει την άλκαλικότητα του έδάφους), ή διαλυτών άλάτων (θεικόν, νιτρικόν, χλωριούχον) ή δυσδιαλύτων άλάτων (κυρίως φωσφορικόν). Πειράματα προσθήκης Mg εις έδάφη, τά όποια είχαν ήδη άρκετήν ποσότητα τούτου, απέδειξαν αύξησιν τών άποδόσεων μικράν μόν επί σίτου, άραβοσίτου, τεύτλων κ.λ. (2—9%), μεγάλην δέ (μέχρι 50%) επί λευκού σινάπεος. Επίσης εις πολλάς άλλας περιπτώσεις παρατηρείται αύξησης τών άποδόσεων, ένφ άντιθέτως εις άλλας ούδεμία αύξησης παρουσιάζεται. Αι διαφοραι άποδίδονται εις την άτελή γνώνιν της επιδράσεως άλλων δευτερευόντων παραγόντων. Έκ τών δοκιμασθέντων άλάτων φαίνονται καταλληλότερα τά δυσδιάλυτα τοιαύτα φωσφορικά και άμμωνιοσφωφορικά.

Δέν άποκλείεται ή επίδρασις του Mg επί της γενέσεως τών βιταμινών και ύπερθυμίζονται αι έργασιαι αι άποδεικνύουσαι την επίδρασιν του Mg εις τό νευρικόν σύστημα, τόν ύποβιβασμόν του ΡΗ του αίματος και τών ούρων, την έξαρσιν τών ψυχικών και γεννητησίων λειτουργιών, την πρόληψιν τών καρκινωμάτων και διάφοροι άλλα θεραπευτικά ένεργειαι του Mg εις τόν άνθρώπινον όργανισμόν.

Τό συμπέρασμα της μελέτης είναι ότι ύπάρχει άναμφισβήτητος επίδρασις του Mg επί της ανάπτυξεως τών φυτών, άλλ' ότι άπαιτούνται άκόμη πολλαι έργασιαι διά την έξακρίβωσιν τών ύπαρχουσών σχέσεων και τόν καθορισμόν του τρόπου χρησιμοποίησεως τών μαγνησιακών λιπασμάτων.

A. ΚΩΝΣΤΑΣ

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ — ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

**Έμπορευματοχημεία** (έξετάσεις—ανάλυσεις, πραγματογνωμόσυναί όλων τών έμπορευμάτων) υπό Νίκου Γ. Μάνθου, Υποδιευθυντού Έμπορικής Σχολής. Έράκλειον Κρήτης, 1934. Σχήμα 8ον, σελ. 143. Δρχ. 80.

Τό έν λόγω σύγγραμμα έχει την μορφήν οδηγού. Έν αυτόφ αναφέρονται άπαντα τά όργανικά και άνόργανα έμπορεύματα, δι' έκαστον τών όποιων παρέχονται έν συντομία αι πρόστιοποίησιν της συστάσεως και της ποιότητος των χρησιμοποούμεναι άναλυτικά χημικά μέθοδοι. Από της πλευράς ταύτης τό βιβλίον του κ. Μάνθου άποτελεί χρήσιμον βοήθημα, ιδίως εις τόν μέ τας έμπορευματολογικάς έξετάσεις άσχολούμενον. Επίσης παρέχει χρήσιμους πληροφορίας όσον άφορά τά έλληνικά προϊόντα, ειλημμένας έκ τών σχετικών έργασιών Έλληνων έρευνητών.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΕΚ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Αν. Χρηστομέου,** Αι δυνατότητες της έλληνικής χημικής βιομηχανίας από πολεμική άπόψεως. Βιομηχανική Έπιθεώρησις, τ. 23, σ. 15—17 (1936).

**Στεφ. Σεργιπέτη,** Τό pH. Δελτίον Φυσικών Έπιστημών, Β', τ. 23—24, σ. 266—269 (1936).

— Προϊόντα άντικαταστάσεως του φυσικού έλαστικού κόμμεος. (Έκ της Διεθνούς Τεχν. Κινήσεως), Τεχνικά Χρονικά Ε'ΙΧ τ. 106/7, σ. 491—494 (1936).

## ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Διά Β. Διατάγματος δημοσιευθέντος εις τό ύπ' αριθ. 79 της 20ης Μαΐου 1936 φύλλον της Έφημ. της Κυβερνήσεως διορισθή τακτικός καθηγητής της Όρυκτολογίας και Πετρολογίας έν τφ Πανεπιστημίφ Αθηνών ό πρό τινος έκλεγείς υπό της Φυσικομαθηματικής Σχολής διά την έν λόγω έδραν κ. Γεώργ. Γεωργαλάς. Ο νέος καθηγητής ανέλαβε ήδη τά καθήκοντά του.

Κατά την συνεδρίαν της Φυσικομαθηματικής Σχολής του Πανεπιστημίου Αθηνών της 5ης Ιουνίου έ.έ. έξελέγη κομώτηρ αυτής διά τό πανεπιστ. έτος 1936—37 ό καθηγητής της Φαρμακευτικής Χημείας κ. Έμμ. Έμμανουήλ.

Κατά την συνεδρίαν της Φυσικομαθηματικής Σχολής του Πανεπιστημίου Αθηνών της 12ης Ιουνίου έ.έ. έψηφίσθη ώς ύφηγητής της έδρας της Έφηρμοσμένης Φυσικής ό κ. Παύλος Σαντορίνης.

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Κατά την Γεν. Συνέλευσιν της 24ης Μαΐου έ.έ. του συλλόγου Χημικών Βιομηχανίας έλήφθη ή άπόφασις έπιχορηγήσεως της υπό ίδρυσιν βιβλιοθήκης τών «Χημικών Χρονικών», έκ του ταμείου του έν λόγω συλλόγου, διά δρχ. 3000. Κατά την διεξαχθείσαν συζήτησιν διεπιστώθη σύμπτωσις γνωμών διά την βιβλιοθήκην ταμείου εις τρόπον ώστε νά σχηματισθί ό πρώτος πυρήν αυτής. Τά «Χημικά Χρονικά», άτινα θεωρούν ώς μίαν τών σημαντικωτέρων επιδιώξεών των την ίδρυσιν βιβλιοθήκης, έπιφυλάσσονται ν' αναπτύξουν προσεχώς έν λεπτομερείαι τας επί του ζητήματος τούτου αντιλήψεις των. Ηδη άποδέχονται την ευγενή χειρονομίαν του συλλόγου Χημικών Βιομηχανίας, όστις ούτω καθίσταται πρωτοπόρος και όποκινητής της ιδέας ταύτης, ώς πρώτην άπαρχήν και έχαριστόν αυτόν έκ μέρους όλων τών συναδέλφων. Μέχρις ότου όμως μελετηθί τό σύστημα της υπό ίδρυσιν χημικής βιβλιοθήκης και έξευρεθοούν οι σχετικοί πόροι, ή Δ.Ε. ποιείται έκκλησιν πρός άπαντας τούς χημικούς και λοιπούς έπιστήμονας συναφών κλάδων όπως σχηματίσουν τόν πρώτον πυρήνα αυτής διά της εις τό περιοδικόν δωρεάς ανά ένόδ άντιτύπου έκ τών συγγραμμάτων των ή και παντός άλλου δημοσιεύματός των, έστω και εάν ή έκδοσις είναι παλαιότερα και έπομένως δέν είναι δυνατόν νά καταχώρηθι δι' αυτό σχετική βιβλιοκρισία. Επίσης δύναται νά ενισχύσουν την βιβλιοθήκην διά της άποστολής του ένόδ έκ τών τυχόν διπλών αντιτύπων της ιδιαιτέρας των βιβλιοθήκης. Κατάλογος τών ούτω άποστελλομένων βιβλίων μετά του όνόματος του δωρητού θά καταχωρηται εις έκαστον τεύχος.