

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικητική Ἐπιτροπή: Ι. Ν. Ζαγανιάρης, Ι. Δ. Κανδήλης, Α. Δ. Σαραντίτης, Χ. Α. Στεριόπουλος, Ν. Σ. Κερνής

Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ

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

Δ΄.

1. Συγκρότησις τοῦ ἀτόμου καὶ περιοδικότης. Θεωρία τοῦ Kossel.

Τὸ περιοδικὸν σύστημα τοῦ Mendelejeff στηρίζεται ἐπὶ τῆς παρατηρήσεως ὅτι κατὰ τὴν κατάταξιν τῶν στοιχείων κατὰ σειρὰν προΐοιυσαν τοῦ ἀτομικοῦ βάρους, μετὰ τινα ἀριθμὸν στοιχείων, ἐμφανίζονται ἄλλα ἀναλόγων ἰδιοτήτων πρὸς τὰ προηγούμενα, οὕτως ὥστε αἱ ἰδιότητες αὐτῶν, φυσικαὶ καὶ χημικαί, ἐπαναλαμβάνονται — μὲ ὀξύτερον ἢ ἀμβλύτερον χαρακτήρα — περιοδικῶς ἐφ' ὅσον αὐξάνει τὸ ἀτομ. βάρος, ἢ ὀρθότερον ἐφ' ὅσον αὐξάνει ἄγνωστός τις παράγων τῆς συστάσεως τοῦ ἀτόμου, ὅστις αὐξάνει καὶ τὸ ἀτομικὸν αὐτοῦ βάρος. Ὁ ἄγνωστος αὐτὸς παράγων εὐρέθη ὅτι εἶνε τὸ φορτίον τοῦ πυρήνος ἢ, ἕπερ τὸ αὐτό, ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐκτὸς τοῦ πυρήνος ἠλεκτρονίων, ἢ, ὡς λέγομεν, ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς. Διὰ τῆς ὑποκαταστάσεως τοῦ ἀτομικοῦ βάρους ὑπὸ τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ οὐ μόνον αἱ ἀνωμαλῖαι τὰς ὁποίας παρουσίαζε εἰς πολλὰ σημεῖα τὸ σύστημα ἤρθησαν, ἀλλὰ ἐμφανίζονται αὐταὶ ὡς ἀναγκαῖαι κανονικότητες. Ἐπὶ πλέον κατέστη δυνατὴ τὸσον ἢ ἐξήγησις ὅσον καὶ ἡ ἐν τῷ αὐτῷ συστήματι περίληψις, εἰς τὸ αὐτὸ πλαίσιον, τῶν 92 διαφόρων ἀνακαλυφθέντων ἀκτινεργῶν καὶ ἄλλων ἰσοτόπων στοιχείων, ὧν ὁ ἀριθμὸς εἶναι πολὺ μεγαλύτερος τῶν 92¹⁾.

Ἡ βαθμιαία αὐξήσις κατὰ 1 ἠλεκτρόνιον τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ καὶ ἡ ἐκ τούτου προκύπτουσα δημιουργία νέου στοιχείου καθορίζεται σαφῶς ἐκ τοῦ τύπου τοῦ Moseley, καθ' ὃν ὁ ἀτομ. ἀριθμὸς εἶναι συνάρτησις τῆς συχνότητος τοῦ μήκους κύματος τῶν φασματικῶν γραμμῶν, ἐξ οὗ προκύπτει ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν γνωστῶν — σταθερῶν — στοιχείων εἶνε 92.

¹⁾ Τόσον τὸ θέμα περὶ ἰσοτόπων στοιχείων ὅσον καὶ γενικῶς τὸ περὶ τῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων, καίτοι συνέχονται πρὸς τὴν παροῦσαν μελέτην, παρελείφθησαν ὡς γνωστὰ θεμελιώδη θέματα ἐπαρκῶς ἀναπτυσσόμενα εἰς πᾶν ἐγχειρίδιον χημείας πανεπιστημιακῶν σπουδῶν.

Ἄλλ' αἱ ἰδιότητες τῶν στοιχείων²⁾ δὲν ἐξαρτῶνται μόνον ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν θετικῶν ἢ ἀρνητικῶν φορτίων, ἤτοι τῶν ἠλεκτρονίων, ἀλλὰ καὶ ἐκ τῆς διατάξεως τῶν τελευταίων περὶ τὸν πυρήνα (Z).

Ὅσον ἀφορᾷ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἠλεκτρονικῶν ζωνῶν εἰς ἃς εἶνε κατατεταγμένα τὰ ἠλεκτρόνια, τὴν ἀπόστασιν αὐτῶν ἀπὸ τοῦ πυρήνος καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἠλεκτρονίων τὰ ὁποῖα περιδιδονται εἰς ἐκάστην ζώνην, αὐτὰ καθορίζονται διὰ τῆς μεγαλοφυοῦς θεωρίας τοῦ Bohr δηλ. ἐκ τῶν κβαντικῶν συνθηκῶν αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν εὐστάθειαν ἐκάστης ζώνης ἢ στάθμης ἐνεργείας καὶ αἱ ὁποῖαι εὗρον μεταξὺ ἄλλων εἰς τὴν φασματοσκοπίαν δι' ἀκτίνων Röntgen θριαμβευτικὴν διαπίστωσιν.

Εἰκόνα καλυτέραν πρὸς σαφήνισιν τοῦ φαινομένου τῆς περιοδικότητος λαμβάνομεν ἂν, ὅπως ὁ Kossel ἔδειξε, κατατάξωμεν τὰ στοιχεῖα θέτοντες ὡς ἄξονα τὰ εὐγενῆ ἢ ἀδρανῆ ἄερια.

Ὁ Kossel ἐστηρίχθη εἰς τὴν θεωρίαν του ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι τὰ ἰόντα, ἤτοι τὰ ἅτομα τὰ ὁποῖα ἀπέκτησαν ἠλεκτρικὸν φορτίον εἴτε δι' ἀπωλείας ἐνὸς ἠλεκτρονίου, τὰ ἠλεκτροθετικά, εἴτε διὰ προσλήψεως ἐνὸς ἠλεκτρονίου, τὰ ἠλεκτραρνητικά, ἀποτελοῦν σύστημα ἰδιαιτέρως σταθερόν, καθοριζόμενον ὑπὸ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἠλεκτρονίων αὐτῶν.

Τὸ ἅτομον τοῦ Na, φέρ' εἰπεῖν, ἔχει ἀτομικὸν ἀριθμὸν 11, ἤτοι 11 ἠλεκτρόνια περιφερικά, τὸ ἰὸν Na ἔχει μόνον 10, ἐπομένως συμφῶνως πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ Kossel τὸ ἰὸν Na θὰ ἔχη ἐν σύστημα, ἠλεκτρονικόν, ἀνάλογον πρὸς τὸ στοιχεῖον τὸ ἔχον ἀτομ. ἀριθμὸν 10, ἤτοι τὸ Ne. Ἦτοι τὰ περιφερικά ἠλεκτρόνια τοῦ ἰόντος Na θὰ εἶνε διατεταγμένα κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὸ Ne, μὲ τὴν ἠύξημένην ἐνέργειαν

²⁾ Εἶνε γνωστὸν ὅτι ἐκ τοῦ πυρήνος ἐξαρτῶνται ἢ μᾶζα καὶ αἱ ἀκτινεργοὶ τυχὸν ἰδιότητες καὶ τὰ σχετικὰ φαινόμενα τῆς μεταστοιχειώσεως, αἱ δὲ φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ἰδιότητες μέχρι καὶ τοῦ ὄρατοῦ φάσματος τῶν στοιχείων, τὸ ὁποῖον μᾶς χρησιμεύει πρὸς διαπίστωσιν τῆς στοιχειακῆς αὐτοῦ αὐτοτελείας, ἐξαρτῶνται ἀποκλειστικῶς ἐκ τῶν περιφερικῶν ἠλεκτρονίων.

λόγω του ενός ηλεκτρονίου δπερ θά φέρεται εις την εξωτερικήν ζώνην αὐτοῦ καὶ τὸ ὅποιον λείπει ἀπὸ τὸ Ne.

Ἐνάλογα συμβαίνουν καὶ εἰς τὸ ἄτομον τοῦ F μεῖν ἄτομ. ἀριθμὸν 9· τοῦτο προσλαμβάνον ἔν ηλεκτρόνιον κατὰ τὸν σχηματισμὸν του ὡς ἰόντος F θά ἔχη 10 πάλιν περιφερικὰ ηλεκτρόνια, ὅσα καὶ τὸ Ne.

Ἐν κατατάξωμεν ἤδη τὰ στοιχεῖα, περιοριζόμενοι εἰς τὰ τῆς κυρίας ὁμάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος (Hauptgruppe) περὶ ἄξονα τὰ στοιχεῖα τῶν εὐγενῶν ἀερίων, ὡς ὁ κατωτέρω πῖναξ δεικνύει, παρατηροῦμεν τὰ ἑξῆς :

Ἡ ἔλλειψις χημικῆς συγγενείας, δεῖγμα ἑλλείψεως ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ, ἢ ἐλαχίστη συνοχὴ μεταξὺ τῶν ἀτόμων τῶν μονατόμων αὐτῶν στοιχείων, ἄτινα εἶναι πάντα ἀέρια καὶ δὴ δυσυγροποίητα, ἢ μὴ σύνδεσις τῶν ἀτόμων αὐτῶν πρὸς μόρια διάτομα, πάντα ταῦτα εἶναι ἐνδείξεις ὅτι τὸ ἠλεκτρονικὸν τῶν σύστημα εἶνε ἐξόχως εὐσταθές. Ἰδιαιτέρως τοῦτο παρατηρεῖται εἰς τὸ ἥλιον, τὸ πλέον δυσυγροποίητον τῶν ἀερίων, τὸ ὅποιον αὐτούσιον ἐξέρχεται ὑπὸ μορφὴν ἀκτίνων α ἐκ τῶν περισσοτέρων ἀκτινεργῶν στοιχείων καί, ὡς θά ἴδωμεν, κατὰ τὸν σχηματισμὸν αὐτοῦ ἐκ τεσσάρων πυρήνων ὕδρογόνου ἐλευθεροῦται μέγα ποσὸν ἐνεργείας.

			¹ H	² He	³ Li	⁴ Be	⁵ B
⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne	¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al
¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc
³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y
⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ S	⁵⁴ X	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La
⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ ?	⁸⁶ Rn	⁸⁷ ?	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac

Τὰ ἀμέσως μετὰ τὰ εὐγενῆ ἀέρια στοιχεῖα εἶνε τ' ἀποτελοῦντα τὴν ὁμάδα τῶν ἀλκαλίων Li, Na, K, Rb, Cs, τῶν ὁποίων τὰ ἰόντα σχηματίζονται δι' ἀπωλείας ἑνὸς ἠλεκτρονίου καὶ ἔχουν ἠλεκτρόνια ἀκριβῶς ὅσα καὶ τὸ προηγούμενον ἐκάστου ἄτομον εὐγενεοῦς ἀερίου, ἦτοι 2, 10, 18, 36, 54. Ταῦτα εἶναι φυσικὸν νὰ θεωρήσωμεν διατεταγμένα κατ' ἀνάλογον τρόπον τῶν ἀντιστοιχῶν ἀδρανῶν στοιχείων, τὸ δὲ ἄτομον αὐτῶν, δεδομένου ὅτι ἐπὶ πλέον ἔν — ἔν καὶ μόνον — ἠλεκτρόνιον κατέχουν πλέον τοῦ ἰόντος, εὐκίνητον καὶ εὐκόλως ἀποσπώμενον, πρέπει νὰ τὸ θεωρήσωμεν ὅτι ἔχει τὴν αὐτὴν ἀκριβῶς ἠλεκτρονικὴν διάταξιν μετὰ τὸ ἀντίστοιχον εὐγενές ἀέριον, τὸ δὲ εὐκίνητον ἐπὶ πλέον ἠλεκ-

τρόνιον ὅτι περιφέρεται εἰς ἄλλην τροχίαν ἔξω τῶν λοιπῶν.

Ἐνάλογα συμβαίνουν καὶ μετὰ τὰ ἐπόμενα Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, διατομικά, μετὰ τὴν διαφορὰν ὅτι τὰ ἐλεύθερα εὐκίνητα καὶ εὐἀπόσπαστα ἠλεκτρόνια εἶναι δύο. Καὶ τούτων τὰ ἰόντα ἔχουν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων περιφερικῶν, ὡς τὰ ἰόντα τῶν ἀλκαλίων καὶ ὡς τὰ ἄτομα τῶν ἀντιστοιχῶν ἀδρανῶν στοιχείων, ἦτοι 2, 10, 18, 36, 54, 86. Ἐνάλογα ἐπίσης συμβαίνουν μετὰ τὰ ἐπόμενα τριατομικά στοιχεῖα, B, Al, Se, Y, La, Ac, ὧν τὰ ἰόντα ἐπίσης ἔχουν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν περιφερικῶν ἠλεκτρονίων τῶν ἀντιστοιχῶν ἀδρανῶν, ἦτοι πάλιν 2, 10, 18, 36, 54, 86.

Ὅσον ἀφορᾷ ἤδη τὰ ἰόντα τὰ ἀμέσως πρὸ τῶν ἀδρανῶν στοιχείων, ταῦτα ἀποτελοῦν τὴν ὁμάδα τῶν μονατομικῶν ὕδρογόνου καὶ ἀλατογόνων, H, F, Cl, Br, J, X, τῶν ἰόντων τῶν ὁποίων τὰ περιφερικὰ ἠλεκτρόνια ἔχουν ἀκριβῶς πάλιν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μετὰ τὰ τῶν ἐπομένων ἀδρανῶν, ἦτοι τοῦ H 1+1, τοῦ F 9+1, τοῦ Cl 17+1 κ.λ. Ἐναλόγως καὶ τὰ πρὸ αὐτῶν, κατὰ τὴν αὐτὴν σκέψιν, ἔχουν εἰς τὰ ἰόντα αὐτῶν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν περιφερικῶν ἠλεκτρονίων, ἦτοι τὴν αὐτὴν ἠλεκτρονικὴν σταθερὰν διάταξιν. Τὸ O λ.χ. 8+2=10 (Ne), τὸ N 7+3=10 (Ne), ὁ C 6+4=10 (Ne) κ.λ.

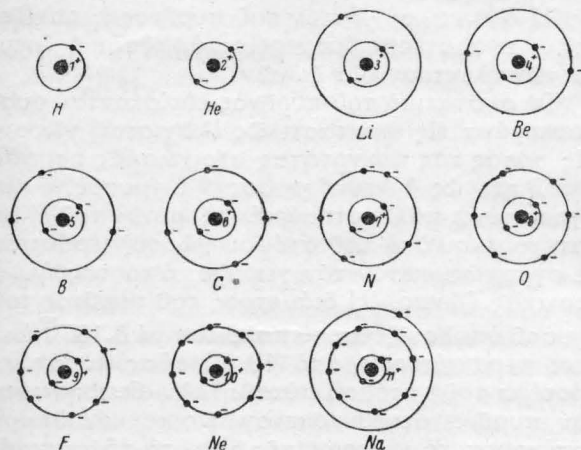
Ἐκ τούτου βλέπομεν ὅτι μέταλλα ἢ ἠλεκτροθετικὰ στοιχεῖα εἶνε ἐκεῖνα τῶν ὁποίων τὰ ἄτομα εὐκόλως χάνουν ἠλεκτρόνια.

Τὰ ἠλεκτρόνια τῆς ἐξωτάτης αὐτῶν ζώνης ἀποδεικνύεται ὅτι εὐρίσκονται εἰς σχετικῶς μεγάλην ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρήνος, δι' ὃ καὶ δυσκολώτερον συγκρατοῦνται. Μετὰ τὴν ἀπόστασιν δὲ αὐτῶν, τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμὸς εἶναι ἔν εἰς τὰ μονατομικά, δύο εἰς τὰ διατομικά κ.λ., τὸ ἀπομένον (ἰόν) ἔχει φορτίον ἠλεκτρικὸν καὶ ἐκ τούτου ἀποκτᾷ χημικὴν δρᾶσιν φερόμενον πρὸς σταθερωτέραν διαμόρφωσιν ἀνηλεκτρικὴν, ὅταν ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μετὰ ἠλεκτραρητικὰ. Ταῦτα προσλαμβάνοντα τὸ ἐκφυγὲν ἠλεκτρόνιον φορτίζονται ἀρνητικῶς. Ἡ χημικὴ ὄθεν συγγένεια τῶν ἠλεκτροθετικῶν πρὸς τὰ ἀρνητικὰ εὐρίσκει οὕτω εἰς τὴν θεωρίαν τοῦ Kossel ἀβίαστον καὶ ἱκανοποιητικὴν ἐξήγησιν. Ἐπίσης καὶ ἡ χημικὴ ἀδράνεια τῶν στοιχείων τῶν εὐγενῶν ἀερίων ἐξηγεῖται ἀβιάστως. Εἰς τὰ ἄτομα αὐτῶν ἢ ἐξωτάτη ζώνη ἔχει πάντα τὰ ἠλεκτρόνια αὐτῆς συμπεπληρωμένα εἰς σταθερὸν σύστημα, ἐξ οὗ δὲν εἶνε δυνατόν οὔτε ν' ἀποσπασθῇ ἠλεκτρόνιον, οὔτε νὰ προστεθῇ τοιοῦτον καὶ ἐπομένως οὕτω δὲν δύναται νὰ ἀποκτήσῃ ἐλεύθερον ἠλεκτρικὸν φορτίον καὶ χημικὴν τάσιν πρὸς ἑνωσιν.

Κατὰ ταῦτα τὸ ἥλιον, τοῦ ὁποίου ἢ ἐξωτέρα ζώνη ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν φασματικὴν σειρὰν K, περατοῦται εἰς ζώνην ἐκ δύο ἠλεκτρονίων. Τὸ ἐπομένου ἄτομ. ἀριθμοῦ στοιχείου Li ἀποκτᾷ ἔν ἠλεκτρόνιον ἐπὶ πλέον φερόμενον εἰς νέαν ἐξω-

τέραν τροχιάν και καθίσταται εκ τούτου μονατομικόν, τὸ ἐπόμενον στοιχείον βηρύλλιον ἀποκτᾷ καὶ δεύτερον εἰς τὴν αὐτὴν ζώνην ἠλεκτρονίων, ἐξ οὗ καὶ ἀποβαίνει διατομικόν καὶ οὕτω καθεξῆς μέχρις οὗ ἡ ζώνη αὐτὴ φθάσῃ πρὸς μεγαλύτεραν εὐστάθειαν πρὸς ἣν τείνει διὰ τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ εὐγενοῦς στοιχείου νέου. Ἐκείθεν κατ' ἀνάλογον τρόπον βαθμιαίως σχηματίζονται τὰ στοιχεῖα τῆς δευτέρας περιόδου, ἀναλόγου πρὸς τὴν πρώτην διατάξεως, ἐξ οὗ καὶ ἡ περιοδικότης τῶν ἰδιοτήτων μέχρι τῆς συμπληρώσεως καὶ τῆς νέας τρίτης ζώνης (M) διὰ τοῦ ἀργοῦ καὶ οὕτω ἐφεξῆς.

Ἡ κατωτέρω σχηματικὴ παράστασις τῶν ἀτόμων H μέχρι Na, διασαφηνίζει τὰ ἀνωτέρω.



Σχ. 1.

Βαθμιαῖος σχηματισμὸς τῶν ἠλεκτρονικῶν ζωνῶν τῶν ἀτόμων ἀπὸ τοῦ H μέχρι τοῦ Na.

Σημειωτέον ὅτι ἐκ τούτου δὲν πρέπει τυχὸν νὰ φαντασθῶμεν τὰ εἰς τινὰ ζώνην περατούμενα ἠλεκτρόνια κανονικῶς καὶ συμμετρῶς τοποθετημένα καὶ εἰς περιφερειαὴν κύκλῳ. Τουναντίον, δεδομένου ὅτι ταῦτα κινοῦνται ἐπὶ ἐλλειψοειδῶν τροχιῶν, ὡς εἶδομεν, καὶ παρέχοντα ἕκαστον δύο κβαντικούς ἀριθμούς, πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι κινοῦνται εἰς δύο τροχιάς, μίαν κυκλικὴν καὶ μίαν ἐλλειπτικὴν τῆς ὁποίας ὁ μικρὸς ἄξων εἶνε ὁ ἥμισυς τοῦ μεγάλου.

Ἐκ τοῦ τοιούτου σχηματισμοῦ τῶν ζωνῶν ἐξηγεῖται καὶ ὁ σχηματισμὸς τῆς ομάδος τῶν σπανίων γαιῶν, τῶν ὁποίων ἡ ὁμοιότης καὶ ἡ αὐτὴ ἀτομικότης, καίτοι ἀνήκουν ἕκαστον εἰς διάφορον οἰκογένειαν (κάθετον στήλην) τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, ὑπῆρξε πάντοτε ἡ μεγαλύτερα καὶ ἄλλως ἀνεξήγητος καὶ ἀντιφάσκουσα πρὸς τὸ σύστημα ἀνωμαλίας τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Τὰ στοιχεῖα ταῦτα δὲν σχηματίζονται τὸ ἕν μετὰ τὸ ἄλλο διὰ προσθήκης ἑνὸς ἠλεκτρονίου εἰς τὴν ἐξωτάτην ζώνην, ὅπως εἰς τὰ ἄνω παραδείγματα, ἀλλ', ὡς τεκμαίρεται καὶ πειραματικῶς ἐκ τῶν φασματικῶν σειρῶν, διὰ προσθήκης

ἠλεκτρονίων εἰς ἐσωτέραν ζώνην (τὴν 4ην), ἐξ οὗ ἢ μὲν ἀτομικότης (σθένος) παραμένει ἡ αὐτὴ, αἱ δὲ λοιπαὶ ἰδιότητες δὲν ἀλλοιοῦνται θεμελιωδῶς.

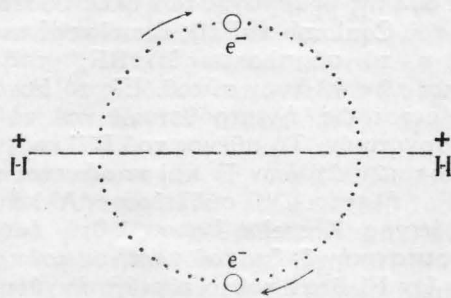
Οὕτως, ὡς ἐκ τοῦ κατωτέρω πίνακος, περιλαμβάνοντος στοιχεῖα τινὰ τῶν σπανίων γαιῶν, ἐμφαίνονται, εἰς ταῦτα πάντα ἡ ἐξωτάτη ζώνη P παραμένει ἡ αὐτὴ, ὡς καὶ ἡ πέμπτη O, τὸ δημητρίον διαφέρει τοῦ λανθανίου κατὰ τὴν προσθήκην ἑνὸς ἠλεκτρονίου εἰς τὴν τετάρτην ζώνην N, ὁμοίως τὸ πρασινοδύμιον τοῦ δημητρίου κ.λ.

Ἀτ. ἀρ	Στοιχείον	Ζῶναι ἠλεκτρονικαί					
		K	L	M	N	O	P
57	La	2	8	18	18	9	8
58	Ce	2	8	18	19	9	8
59	Pr	2	8	18	20	9	8
...
71	Cp	2	8	18	32	9	8

Ἐντελῶς τὰ αὐτὰ συμβαίνουν καὶ ἡ ἀνάλογος ἐξήγησις παρέχεται καὶ διὰ τὰς τριάδας τῆς 8ης οἰκογενείας τοῦ περιοδ. συστήματος, Fe, Co, Ni—Ru, Rh, Pd—Os, Ir, Pt, τὰ ὁποῖα ἀνά τρία, οὐχὶ πολὺ διαφόρου ἀτομ. βάρους καὶ προσομοίων ἰδιοτήτων, κατέχουν ἐν τῷ πίνακι τὴν θέσιν ἑνὸς στοιχείου.

2. Ἐτεροπολικά καὶ ὁμοιοπολικά συστήματα.

Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ προτύπου τοῦ ὑδρογόνου τοῦ Bohr καὶ τῆς κβαντικῆς θεωρίας ὁ Debye προέβη εἰς ἰδεατὴν κατασκευὴν καὶ τοῦ μορίου τοῦ ὑδρογόνου. Κατὰ τὸ πρότυπον τούτου οἱ πυρῆνες τῶν δύο ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου εὐρίσκονται ἐν τῷ μορίῳ αὐτοῦ ἐπὶ ἄξονος, τὰ δὲ δύο ἠλεκτρόνια διασταυροῦνται διαμετρικῶς εἰς τὸ ἐπίπεδον τὸ ὁποῖον τέμνει καθέτως τὸν ἄξονα τοῦτον. Ὁ σχηματισμὸς οὗτος βασίζεται ἐπὶ τοῦ νόμου τοῦ Coulomb. Ὁ πυρὴν ἑκατέρου τῶν ἀτόμων ἐπιδρᾷ διὰ τοῦ θετικοῦ φορτίου αὐτοῦ ἐπὶ τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ ἑτέρου ἀτόμου. Τὰ δύο ἄτομα ἐνοῦνται πρὸς ἀποτελεσιν τοῦ στα-



Σχ. 2.

θερωτέρου δυνατοῦ συστήματος ὡς ἄνω (σχ. 2).

Οἱ σχετικοὶ ὑπολογισμοὶ δίδουν ὡς ἀπόστασιν τῶν πυρῆνων 10^{-8} ἐκ. καὶ ἀκτῖνα τοῦ κύκλου τῶν ἠλεκτρονίων $0,5 \cdot 10^{-8}$ ἐκ. Εἶνε φανερόν ἐκ τοῦ ὑποδείγματος ὅτι τὸ μόριον τοῦ H_2 ,

όπως και τὰ κατ' ανάλογον τρόπον ὑποδείγματα διὰ τὰ μόρια O_2 καὶ N_2 , ἀσκοῦν ἠλεκτρικὴν ροπὴν.

Περαιτέρω ἤχθησαν ἐπὶ τῶν αὐτῶν βάσεων, τῆς ἰσχύος τοῦτέστι τοῦ νόμου τοῦ Coulomb καὶ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς θεωρίας τῶν κβάντων, καὶ εἰς τὴν κατασκευὴν συνθέτων μορίων ὁμοιοπολικῶν ἐνώσεων, τοῦτέστι ἐνώσεων μεταξὺ στοιχείων στερουμένων πολικῶν ἰδιοτήτων, ὡς λ. χ. τοῦ CO . Εἰς τοῦτο κατὰ τὰ ἀνωτέρω, καθὼς καὶ ἐπὶ τῆ βάσει τῶν φασματικῶν ἰδιοτήτων αὐτοῦ, θεωρεῖται ὅτι ἐκ τῶν δέκα ἠλεκτρονίων τῶν συστατικῶν αὐτοῦ, τὰ μὲν ὀκτὼ σχηματίζουν μίαν σταθερὰν ἐσωτερικὴν ζώνην, τὰ δὲ ἕτερα δύο εὐρίσκονται εἰς τὴν ἐξωτάτην ζώνην ἀναλόγως τῶν στοιχείων τῆς ομάδος τοῦ ἀσβεστίου.

Νεώτεροι (μετὰ τὸ 1915) παρατηρήσεις ἔδειξαν ὅτι πολλαὶ ἰδιότητες δὲν εὐρίσκουν ἐπαρκῆ ἐξήγησιν εἰς τὸ ἀπλοῦν τοῦτο πρότυπον τῶν Bohr-Debye. Μεταξὺ ἄλλων κατὰ τὸ ὑπόδειγμα τοῦτο τὸ ὕδρογόνον ἔπρεπε νὰ εἶνε παραμαγνητικὸν ἐνῶ εἶνε διαμαγνητικὸν κ.λ.

Τὸ πρόβλημα τῆς ἐσωτερικῆς συντάξεως τῶν ὁμοιοπολικῶν τούτων μορίων εἶνε πολυπλοκώτερον καὶ δεῖται περαιτέρω ἐρευνῶν ὅπως δοθῆ καὶ εἰς αὐτὸ ἡ αὐτὴ πιθανότης καὶ ἀξία ὄση εἰς τὸ ὑπόδειγμα τοῦ ἀτόμου τοῦ ὕδρογόνου.

Ἀπλούστερος εἶνε ὁ σχηματισμὸς τῶν ἑτεροπολικῶν ἐνώσεων συμφώνως καὶ πρὸς τὰς ἀνωτέρω σχετικῶς πρὸς τὴν χημικὴν συγγένειαν θεωρίας τοῦ Kossel. Ὁ σχηματισμὸς τούτων ἐξηγεῖται ἐκ τῆς τάσεως τῶν συνερχομένων ἰόντων, ἠλεκτροθετικὸς τινος μετ' ἠλεκτραρνητικῶν στοιχείου, πρὸς ἀποτελεῖσιν τοῦ δυνατοῦ σταθερωτέρου ἠλεκτρονικοῦ συστήματος, τοῦτέστι τοῦ ἀπολήγοντος καὶ εἰς τὰ ἀδρανῆ στοιχεῖα εἰς ἐξωτάτην ζώνην ἐκ σμήνους ὀκτὼ ἠλεκτρονίων ἀποτελουμένην.

Καὶ ὁ σχηματισμὸς ἐνώσεων μετὰ σύμπλοκα ἰόντα ἐξηγεῖται ἐπὶ τῆ βάσει τῶν γνωστῶν ἐπὶ τούτων πολυπλόκων ἐνώσεων ἀντιλήψεων τοῦ Werder διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῶν ἠλεκτροστατικῶν νόμων τοῦ Coulomb καὶ τῆς θεωρίας Kossel. Ἐστὼ λ. χ. τὸ σύμπλοκον ἰὸν BF_4' τοῦ ὀξέος HBF_4 καὶ τῶν ἀλάτων αὐτοῦ. Εἰς τὸ ἰὸν τοῦτο τὸ Β φέρεται ὡς ἠλεκτροθετικὸν καὶ τὸ F ὡς ἠλεκτραρνητικόν. Τὸ σθένος τοῦ Β⁺⁺⁺ κορέννυται ὑπὸ τῶν τριῶν ἀτόμων F καὶ παράγεται ἡ ἔνωσις BF_3 , ἠλεκτρικῶς οὐδετέρα. Ἀλλὰ κατὰ τὸ ὑπόδειγμα Kossel ἡ ἔνωσις αὕτη ἐμφανίζει ἠλεκτροστατικὴν ἔλξιν τοῦ πυρήνος καὶ πρὸς τέταρτον ἰὸν F' ὅταν τοῦτο εὐρεθῆ ἐγγύτατα εἰς τὴν σφαιρὰν τοῦ μορίου, τῆς ὁποίας τὸ μέγεθος ὑπολογίζεται ἐπὶ τῆ βάσει τοῦ νόμου τοῦ Coulomb, καὶ οὕτω σχηματίζεται τὸ ἰὸν BF_4' .

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἐξηγεῖται καὶ ἡ προσθήκη εἰς τὰς πολυπλόκους ἐνώσεις ὀλοκληρῶν μορίων, ὡς H_2O , NH_3 κ.λ. ὡς συνέπεια καθαρῶς ἠλεκτροστατικῆς ἔλξεως.

Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΟΣ

1. Συγκρότησις τοῦ πυρήνος.

Ἡ ἔρευνα τῆς συγκροτήσεως τῶν ἠλεκτρονικῶν ζωνῶν, διὰ τῆς θεωρίας κυρίως τοῦ Bohr ἐπιτευχθεῖσα, ἔχυσε πλήρως φῶς ἐπὶ τῆς ἐξαρτήσεως τῶν φυσικῶν καὶ ἰδιαίτερος τῶν χημικῶν ἰδιοτήτων ἐκ τῆς ἐσωτερικῆς συστάσεως τοῦ ἀτόμου.

Οὐχὶ ὀλιγώτερον ἐνδιαφέρουσα εἶνε ἡ ἔρευνα τῆς συγκροτήσεως τοῦ πυρήνος.

Ἐκ τοῦ πυρήνος ἀπορρέουν τὰ φαινόμενα τῆς ἀκτινεργίας, ἀνεξάρτητα τῶν ἠλεκτρονικῶν ζωνῶν. Ἐπὶ πλέον ὁ πυρὴν ἀποτελεῖ τὸ ὄλον περίπου τῆς μάζης τοῦ ἀτόμου, οἶονε τὸ ὕλικόν αὐτοῦ βάθρον.

Ἡ ἔρευνα οὐχ ἤττον τοῦ πυρήνος ἐμφανίζει πολὺ μεγαλύτερας δυσχερείας ἀφ' ὅσας ἡ ἔρευνα τῶν ἠλεκτρονικῶν ζωνῶν.

Τὰ συστατικὰ τοῦ πυρήνος εὐρίσκονται συσσωρευμένα εἰς φανταστικῶς ἐλάχιστον χῶρον. Εἰς αὐτὰς τὰς πυκνοτάτας στοιχειακὰς μορφὰς τῆς ὕλης, ὡς ὁ λευκόχρυσος ἢ ὁ χρυσός, ὁ πυρὴν κατέχει πολλοσθημόριόν τι μόνον τοῦ ὄλου κατεχομένου ὑπὸ τοῦ ἀτόμου χώρου, τεράστιον δὲ σχετικῶς κενὸν τὸν χωρίζει ἀπὸ τὰς ἠλεκτρονικὰς ζώνας. Ἡ διάμετρος τοῦ πυρήνος τοῦ χρυσοῦ ὑπολογίζεται τὸ πολὺ ἴση μετὰ $3 \cdot 10^{-12}$ ἐκ., ἤτοι περισσότερον ἀπὸ 10 χιλιάδας φορὰς μικροτέρα τοῦ ἀτόμου αὐτοῦ. Ἐν θεωρήσωμεν τὸν πυρὴνα μεγεθυνόμενον εἰς κόκκον ἄμμου κατέχοντα τὸ κέντρον τῆς γῆς, τὰ ἐξώτατα ἠλεκτρόνια θὰ εὐρίσκωνται εἰς τὴν περιφέρειαν περιπυροῦ αὐτῆς.

Ἐν λοιπὸν διὰ τὸν σχηματισμὸν προτύπου σχεδιάσματος διὰ τὴν διάταξιν τῶν ἠλεκτρονικῶν ζωνῶν τῶν ἀτόμων μετὰ δισταγμοῦ ἐδανείσθημεν ἀναλογίαν ἐκ τοῦ πλανητικοῦ συστήματος, κατὰ μείζονα λόγον ἢ ἐπιστήμη δὲν ἀποτολμᾷ νὰ φαντασθῆ καὶ διὰ τὸν ὑπομικροκόσμον τοῦ πυρήνος πρότυπὸν τι εἰς τὸ ὅποιον νὰ τοποθετῆσθῆ τὰ συστατικὰ αὐτοῦ· ὅσα δὲ ἐπρωτάθησαν ὑπὸ τινῶν ἀστοχοῦν τελείως. Ἐν ὁμοίως ἀδυνατοῦμεν διὰ μηχανικῆς τινος εἰκόνας νὰ παραστήσωμεν τὰ συμβαίνοντα ἐν αὐτῷ, ὡς ἐπράξαμεν προκειμένου περὶ τῶν ἠλεκτρονικῶν ζωνῶν, οὐχ ἤττον δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν τὴν δυνατότητα γενικωτέρας ἐρμηνείας τῶν χαρακτηριστικῶν τοῦ πυρήνος ἰδιοτήτων.

Στοιχεῖα πρὸς μελέτην τοῦ πυρήνος μᾶς παρέχουν ἀφ' ἐνὸς ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου τῆς μάζης τοῦ ἀτόμου, δυνάμενος νὰ γίνῃ, ὡς εἶδομεν, μετ' ἐξόχου ἀκριβείας, καὶ ἀφ' ἑτέρου ἡ σπουδὴ τῶν συντριμμάτων τοῦ ἀτόμου κατὰ τὰς μεταστοιχειώσεις, καθ' ἃς καὶ ἡ μᾶζα καὶ τὸ φορτίον καὶ ἡ ἐνέργεια αὐτῶν δύνανται ἐκάστοτε νὰ καθορίζωνται.

Αἱ γνώσεις μας ἐπὶ τοῦ δευτέρου τούτου πεδίου κατὰ τὴν τελευταίαν ἰδίως τριετίαν τῶν ποικιλωτάτων μεταστοιχειώσεων ηὔρυνθησαν

κατά πολύ, ιδιαίτερα δια των έρευνών του Fermi και των συνεργατών αυτού επί της επίδρασης των βαλλομένων νετρονίων, μικρᾶς ἢ μεγάλης ταχύτητος, επί των πυρήνων ελαφρών ἢ βαρέων και λίαν βαρέων στοιχείων.

Ὁ ἀριθμὸς τῶν περὶ τὸν πυρήνα ἠλεκτρονίων ἀρκεῖ πρὸς χαρακτηρισμὸν παντὸς στοιχείου. Ἐν και τὸ αὐτὸ χημικῶς ἐξεταζόμενον στοιχεῖον δυνατὸν νὰ παρουσιάζεται με διαφόρους πυρήνας, ὅτε προκύπτουν τὰ ἰσότοπα.

Πρὸς χαρακτηρισμὸν ὅμως ἑνὸς πυρήνος δὲν ἀρκεῖ, ὅπως διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν ἑνὸς στοιχείου, ὁ ἀριθμὸς τῶν θετικῶν φορτίων, ἀλλὰ χρειάζεται και δευτέρας σταθερᾶς ἢ γνώσις, τοῦ ἀτομικοῦ τουτέστι βάρους. Οὕτω πρὸς χαρακτηρισμὸν ἑνὸς ἀτόμου εἶνε ἀναγκαῖον νὰ γνωρίζωμεν και τὸν ἀριθμὸν τῶν ἠλεκτρικῶν φορτίων και τὸ ἀτομικὸν βᾶρος· λ.χ. τοῦ Li_3^7 , τοῦ Ca_{20}^{40} , τοῦ $Hg_{87}^{200,6}$ κ.λ.

Πρὸ τινων μόλις ἐτῶν ἐθεωρεῖτο ὅτι ὁ πυρὴν ἀποτελεῖται ἐκ πρωτονίων (ἢ και ἠλιονίων) και τόσοσ ἀριθμοῦ ἠλεκτρονίων, ὅσος ἀπαιτεῖται πρὸς ἐξουδετέρωσιν τῶν πλεοναζόντων φορτίων τοῦ πυρήνος, λ.χ. ὅτι εἰς τὸ O_8^{16} ὁ πυρὴν ἀποτελεῖται ἀπὸ 16 πρωτόνια και 8 ἠλεκτρόνια. Σήμερον ὅμως, μετὰ τὴν πρὸ τετραετίας ἀνακάλυψιν ἐν τῷ πυρὴνι τῶν νετρονίων, δέχονται ὅτι ὁ πυρὴν ἀποτελεῖται ἀπὸ πρωτόνια και νετρόνια. Ἡ ὑπαρξίς ἄλλως τε ἠλεκτρονίων ἐν τῷ πυρὴνι ἀντιτίθεται πρὸς φασματικὰς και ἄλλας ἰδιότητας.

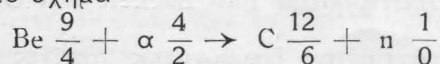
2. Νετρόνια.

Εἰς τὴν ἀνακάλυψιν ταύτην ἀφορμὴν ἔδωσεν ἡ ἀκόλουθος παρατήρησις τῶν Curie και Joliot (1932).

Οὗτοι προσβάλλοντες ελαφρὰ στοιχεῖα, ὡς τὸ βηρύλλιον, τὸ βόριον, τὸ φθόριον κ.λ. διὰ τῶν ἐκ τοῦ πολωνίου ἐκσφενδονιζομένων ἀκτίνων α μεγάλης ἐμβελείας, παρατήρησαν ὅτι ἐκτὸς τῆς ὑπὸ τῶν Bothe και Becker παρατηρηθείσης παραγωγῆς ἀκτίνων γ, παράγεται και νέον τι εἶδος ἀκτίνων αἵτινες προσβάλλουσαι ἄλλα σώματα, ὡς λ.χ. παραφίνην, ἐκσπῶσιν ἐξ αὐτῶν πυρήνας ὑδρογόνου ἢ και ἠλίου μεταδίδουσαι εἰς αὐτοὺς μεγάλην κινητικὴν ἐνέργειαν. Αἱ ἀκτῖνες αὗται περαιτέρω εἶνε διεισδυτικώταται μόλις κατὰ τὸ ἥμισυ ἐξασθενουσαι μετὰ τὴν δίωδον αὐτῶν διὰ μολύβδου πάχους ἐξ ἑκατοστομέτρων.

Ὁ Chadwick ἠνόησεν ὅτι ἡ ἀκτινοβολία αὕτη ἀποτελεῖ τὰς τροχιὰς νέων κοσμικῶν μονάδων, ἐκείνων ἀκριβῶς τῶν ὁποίων τὴν ὑπαρξίς εἶχε προβλέψει ἀπὸ τοῦ 1920 ὁ Rutherford, τουτέστι τῶν νετρονίων.

Ἡ παραγωγή αὐτῶν δύναται νὰ ἐξηγηθῇ κατὰ τὸ σχῆμα



Διὰ μεταγενεστέρων πειραμάτων κατεδείχθη πλήρως ἡ ὑπαρξίς τῶν και ἐγνώσθησαν αἱ κυριώτεραι τῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν.

Ἐκ τῆς ταχύτητος τὴν ὁποῖαν προσδίδουν εἰς τοὺς ἐκσπωμένους ἐκ παραφίνης λ.χ. πυρήνας ὑδρογόνου ὑπολογίζεται ὅτι ἡ μᾶζα αὐτῶν δὲν διαφέρει πολὺ τῆς μᾶζης τῶν πρωτονίων. Ὁ Chadwick τὴν ὑπολογίζει εἰς $1,008 \pm 0,0005$, ὁ Joliot εἰς 1,01.

Περαιτέρω ταῦτα δὲν φέρουν ἠλεκτρικὸν φορτίον, ἐξ οὗ και ἡ τροχιὰ τῶν δὲν ἐπηρεάζεται ὑπὸ μαγνητικοῦ πεδίου. Ἐνεκα τοῦ αὐτοῦ λόγου δὲν ἰονίζουσι τὸν ἀέρα και δὲν γίνονται καταφανεῖς εἰς τὸν θάλαμον τοῦ Οὐίλσον, διεισδύουν δὲ εὐκόλως διὰ μέσου τῶν ἀτόμων μὴ ἐπηρεαζόμεναι ὑπὸ τῶν φορτίων τῶν συστατικῶν αὐτῶν. Ἐκ τούτου ἐχρησιμοποιήθησαν ὑπὲρ πᾶν ἄλλο βλήμα πρὸς ἐπίτευξιν μεταστοιχειώσεων και ἐπὶ βαρυτάτων ἀτόμων. Πλὴν τοῦ μνημονευθέντος τρόπου παραγωγῆς αὐτῶν ἐξευρέθησαν και πολλοὶ ἄλλοι σήμερον, ὡς λ.χ. διὰ βομβαρδισμοῦ ελαφρῶν στοιχείων διὰ δευτονίων.

3. Συστατικά τοῦ πυρήνος.

Κατόπιν τῆς ἀνακαλύψεως τῶν νετρονίων ἐθεμελιώθη ἡ ἀντίληψις αὕτη περὶ συστάσεως τοῦ πυρήνος, κυρίως διὰ τῶν θεωρητικῶν ὑπολογισμῶν τοῦ Heisenberg, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν μεταβολῶν τῆς ἐνεργείας κατὰ τὸν σχηματισμὸν ἢ ἀποσύνθεσιν τῶν ἀτόμων εἰς τὰ συστατικὰ αὐτῶν.

Κατὰ ταύτην ὁ πυρὴν ἀποτελεῖται ἐκ πρωτονίων (p) και νετρονίων (n). Ἐντεῦθεν ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς (Z), ὅστις δηλοῖ τὸν ἀριθμὸν τῶν θετικῶν φορτίων, ἰσοῦται με p, τὸ δὲ ἀτομικὸν βᾶρος $A = p + n$. Διὰ $n = p$, τὸ ἀτομικὸν βᾶρος εἶνε διπλάσιον τοῦ ἀτομ. ἀριθμοῦ, ὡς εἰς τὸ O_8^{16} . Τοιοῦτοι πυρήνες συναντῶνται μόνον μέχρι τοῦ Ca_{20}^{40} , ἐκεῖθεν αὐξάνει, ὅσον βαίνομεν εἰς βαρύτερα στοιχεῖα, τὸ n ἐναντι τοῦ p, ἦτοι τὰ νετρόνια εἶνε περισσότερα τῶν θετικῶν φορτίων. Θεωρεῖται βέβαιον ὅτι, ὅπως και εἰς τὰς ἠλεκτρονικὰς ζώνας, καθ' ὅσον αὐξάνεται ὁ ἀριθμὸς τῶν νετρονίων διατίθενται ταῦτα κατὰ ὠρισμένας ζώνας.

Ὅτι τὰ πρωτόνια ἐν μέρει εὐρίσκονται ἐν τῷ πυρὴνι συντεθειμένα εἰς ἠλιόνια ἀνὰ τέσσαρα, ὡς ἐνομίζετο, θεωρεῖται μάλλον ἀπίθανον. Λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ ἐνωσίς τῶν πρὸς ἀποτέλεσιν ἑνὸς ἀτόμου ἠλίου εἶνε ἐξώθερος, ἦτοι γίνεται ὑπὸ ἐκκλυσιν ἐνεργείας, εἶναι πιθανώτερον ὅτι τὰ ἠλιόνια, ἦτοι αἱ ἀκτῖνες α, σχηματίζονται ἐκ τῶν πρωτονίων τοῦ πυρήνος μετὰ τὴν ἐκσπασιν αὐτῶν εἰς τὰ ἀκτινεργὰ στοιχεῖα.

Κατὰ ταῦτα ἡ ἐκσπασίς ἐκ τοῦ πυρήνος, κατὰ τὴν συντριβὴν τοῦ ἀτόμου εἰς τὰς μεταστοιχειώσεις, ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἀρνητικοῦ ἢ θετικοῦ

—διότι, ως θά ἴδωμεν, καὶ τοιαῦτα ὑπάρχουν, τὰ καλούμενα ποζιτόνια— ἐξηγεῖται ὡς ἑξῆς :

Διὰ διεγέρσεως τοῦ πυρήνος δύναται ἔν πρωτόνιον νὰ μεταβληθῆ εἰς νετρόνιον, ὅτε ἐμφανίζεται ἔξω τοῦ πυρήνος ἔν θετικὸν ἠλεκτρόνιον: $H^+ = n + e^+$. Καὶ τοῦναντίον ἔν νετρόνιον διεγερμένου πυρήνος δύναται νὰ μεταβληθῆ εἰς πρωτόνιον, ὅτε ὁ μὲν πυρὴν ἀποκτᾷ ἔν φορτίον θετικὸν ἐπὶ πλέον, ἐνῶ ἐμφανίζεται ἐκτὸς αὐτοῦ ἔν ἀρνητικὸν ἠλεκτρόνιον.

Ἡ θεωρία τοῦ Heisenberg τῆς τοιαύτης συστάσεως τοῦ πυρήνος στηρίζεται καὶ ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ νετρόνιον ἔχει μεγάλην τάσιν πρὸς πρόσληψιν θετικοῦ φορτίου (θετικοῦ ἠλεκτρονίου), ἐν ᾧ συμβαίνει τοῦναντίον ὡς πρὸς τὸ ἀρνητικὸν ἠλεκτρόνιον, ἐξ οὗ καὶ δὲν εὐρέθη μονὰς ἀντίθετος τοῦ πρωτονίου, ἤτοι πρωτόνιον ἀρνητικόν, H^- . Ἐντεῦθεν οἱ μετασχηματισμοὶ ἐντὸς τοῦ πυρήνος κατὰ τὴν μεταστοιχείωσιν συμβαίνουν μεταξὺ πρωτονίων καὶ νετρονίων.

Ἀπομένει μετὰ τὴν θεωρίαν ταύτην τῆς συγκροτήσεως τοῦ πυρήνος ἢ ἐξήγησις τῆς κατὰ τὴν διάσπασιν τῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων παραγωγῆς τῶν ἀκτίνων β, ἧτις πλήρως ἐξηγεῖτο κατὰ τὴν πρὶν ἰσχύουσαν θεωρίαν.

Ταύτην ὁ Fermi ἐξηγεῖ δεχόμενος ὅτι κατὰ τὴν διάσπασιν τῶν νετρονίων εἰς πρωτόνια καὶ ἀρνητικὰ ἠλεκτρόνια (ἀκτίνας β) συμπαραγάγεται καὶ ἄλλη ἀνηλέκρητος μονὰς ἐλαχίστης μάζης, ἀποτελουμένη ἐκ τῆς ἐνώσεως ἑνὸς φορτίου θετικοῦ καὶ ἑνὸς ἀρνητικοῦ. Τὰς νέας ταύτας μονάδας ἐκάλεσε νετρίνια.

Ὁ Pauli ἤδη πρὸς δικαιολογίαν τοῦ ἔλλειμματος (ἐλαχίστου) κατὰ τὴν παραγωγὴν τῶν ἀκτίνων β ἐδέχετο ὅτι συνεκτινάσσεται μετ' αὐτῶν καὶ ἔν νετρίνιον.

4. Ἔτεροι κοσμικαὶ μονάδες.

Πλὴν τῶν ἠλιονίων, πρωτονίων, ἀρνητικῶν ἠλεκτρονίων, φωτονίων, νετρονίων καὶ τῶν μὴ πλήρως ἀποδεδειγμένων νετρινίων, ἢ ἐπισημῆ ἀνεῦρε τὰ τελευταῖα ἔτη καὶ νέας κοσμικὰς μονάδας, τῶν ὁποίων ἢ γνῶσις μᾶς εἶνε ἀναγκαῖα πρὶν ἢ προβῶμεν εἰς τὴν ἔκθεσιν τῶν σχετικῶν πρὸς τὴν μεταστοιχείωσιν ζητημάτων.

Αἱ μονάδες αὗται εἶνε τὰ ποζιτόνια ἢ θετικὰ ἠλεκτρόνια, τὰ δευτόνια καὶ αἱ κοσμικαὶ ἀκτίνες.

Ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τῶν κοσμικῶν μονάδων ὅσας περιεγράψαμεν δύναται νὰ φθάσῃ μέχρι ἑκατομμυρίων τινῶν Ve^1). Ἐν τούτοις ἀνεκαλύ-

¹⁾ Ἐπὶ τῶν διαφόρων ἀκτινοβολιῶν ἀντὶ τῆς μονάδος erg διὰ τὴν ἐκτίμησιν τῆς κινητικῆς τῶν ἐνεργείας μεταχειρίζονται τὴν μονάδα Ve (βόλτ-ἠλεκτρόνιον), ἧτις παριστᾷ τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν ἣν ἀποκτᾷ ἔν ἠλεκτρόνιον κατὰ τὴν αὐξήσιν τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ κατὰ ἔν βόλτ, δηλ. ἀπὸ V εἰς $V+1$. Ἡ μονὰς Ve ἰσοῦται μὲ $1,592 \cdot 10^{-12} erg$. Ἐν ἑκατομμύριον Ve παρίσταται διὰ τοῦ MVe καὶ ὀνομάζεται μέγα βόλτ-ἠλεκτρόνιον.

φθῆσαν κοσμικαὶ ἀκτινοβολαὶ δυνάμεναι νὰ διαπεράσουν στρῶμα ὕδατος πάχους ἄνω τῶν 200 μέτρων, τῶν ὁποίων ἢ κινητικὴ ἐνέργεια ὑπολογίζεται εἰς ἄνω τῶν δέκα δισεκατομμυρίων Ve . Εἰς τὴν ὑπαρξίν τῶν ἀκτίνων τούτων ὀφείλεται τὸ γεγονὸς ὅτι ἠλεκτροσκοπίον τελείως ἀπομεμονωμένον καὶ φορτισμένον, χάνει βαθμηδὸν τὸν ἠλεκτρισμὸν του μὲ ταχύτητα ἀνάλογον πρὸς τὸν ὄγκον του.

Τὸ γεγονὸς τοῦτο ὤθησε πρῶτον (1912) τὸν Ἑλβετὸν φυσικὸν Ἔρς εἰς τὴν ὑπόθεσιν ὅτι ἐντὸς τοῦ ἠλεκτροσκοπίου εἰσδύουν διαπεραστικώταται ἀκτίνες, τὰς ὁποίας ὠνόμασε κοσμικὰς, καὶ αἵτινες βαθμηδὸν τὸ ἀφηλεκτρίζουν.

Πόθεν ἔρχονται αἱ ἀκτίνες αὗται καὶ ποῖα εἶνε ἡ φύσις τῶν; Ὁ ἴδιος, ἀνελθὼν δι' ἀεροστάτου εἰς ὕψος 5000 μέτρων, εὗρεν ὅτι ἡ πτώσις τοῦ ἠλεκτροσκοπίου γίνεται ταχύτερα ὅσον ὑψόμεθα ὑπὲρ τὴν ἐπιφάνειαν τῆς γῆς. Ὁ Regener πρὸ ὄχι μακροῦ χρόνου διὰ πολλῶν αὐτομάτων ἀεροστατικῶν συσκευῶν εὗρεν ὅτι φθάνουν εἰς ἔν μέγιστον εἰς ὕψος 20.000 μέτρων, ὅτε ἡ ποσότης τῶν εἶνε κατὰ διακοσίας φορὰς μεγαλυτέρα ἀφ' ὅ,τι εἶνε εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τῆς θαλάσσης, ἐξ οὗ προκύπτει ὅτι ἡ πηγὴ τῶν εὐρίσκεται ἐκτὸς τοῦ πλανήτου μᾶς. Καὶ ταῦτα ὅσον ἀφορᾷ τὴν προέλευσιν αὐτῶν.

Ὡς πρὸς τὴν φύσιν αὐτῶν τὸ γεγονὸς ὅτι αὐξάνει ἢ ποσότης τῶν ὅσον βαίνομεν ἀπὸ τοῦ ἰσημερινοῦ πρὸς τοὺς πόλους, λόγῳ τῆς γεωμαγνητικῆς ἐπιδράσεως (κατὰ 15% μέχρι τοῦ πόλου) προδίδει ὅτι αἱ ἀκτίνες αὗται δὲν εἶνε τυχὸν ἀνάλογοι πρὸς τὰς ἀκτίνας γ , ἔστω σκληρότεροι τούτων, δηλαδὴ μικροτέρου ἔτι κύματος, ἀλλὰ εἶνε ὕλικῆς φύσεως, δηλαδὴ ἀπειροελάχιστα σωματίδια μεταξὺ τῶν ὁποίων ὑπερτεροῦν τὰ θετικῶς ἠλεκτρισμένα.

Διάφοροι ὑποθέσεις ἐγένοντο, καὶ καθ' ἑκάστην προτείνονται, περὶ τῆς φύσεως καὶ τοῦ τρόπου τῆς παραγωγῆς τῶν, χωρὶς ν' ἀποκρυσταλλωθῶσι πρὸς γενικῶς παραδεκτὴν ἐξήγησιν· εἶνε πιθανὸν πρὸς τούτοις ὅτι τὰ σωματίδια ταῦτα δὲν ἀποτελοῦν τὸ ὅλον τῆς κοσμικῆς αὐτῆς ἀκτινοβολίας. Ἐνδιαφέρον ἰδιαίτερον διὰ τὴν ἐσωτερικὴν σύστασιν τῶν ἀτόμων εἶνε ὅτι ἡ σπουδὴ αὐτῶν ὑπὸ τοῦ Anderson (1932) ἔφευρεν εἰς φῶς καὶ τὴν ὑπαρξίν νέας ἠλεκτρικῆς μονάδος, τοῦ κληθέντος ποζιτονίου ἢ ποζιτρονίου ἢ θετικοῦ ἠλεκτρονίου. Τὸν τελευταῖον τοῦτον ὄρον θά χρησιμοποιήσωμεν ἐφεξῆς.

Εἰς τὴν ἀνακάλυψιν αὐτὴν ἤχθη ὁ Anderson ἐκ τῆς παρατηρήσεως διπλῶν συμμετρικῶν τροχιῶν ἐντὸς τοῦ θαλάμου τοῦ Wilson, ἐπὶ κοσμικῶν ἀκτίνων καμπτομένων διὰ μαγνητικοῦ πεδίου. Ἡ ὑπαρξὶς τούτων, κατ' ἀρχὰς ἀμφισβητηθεῖσα, διεπιστώθη διὰ πληρεστέρων πειραματισμῶν ὑπὸ τοῦ ἐφευρέτου καὶ ἰδίως τῶν παρατηρήσεων τῶν Backett καὶ Ochiliani (1933).

Αἱ ἀντιθέτου διευθύνσεως ἀκτίνες αὗται,

συμμέτρως παραγόμεναι ἐν τῷ θαλάμῳ τοῦ Wilson ἐκ τῶν κοσμικῶν ἀκτίνων, εἶνε ὅμοιαι, ἀλλ' ἀντιθέτου ἠλεκτρικῆς πρὸς τὰ συγχρόνως ἴσα τὸν ἀριθμὸν παραγόμενα ἀρνητικὰ ἠλεκτρόνια καὶ ἔχουν τὸ αὐτὸ φορτίον καὶ τὴν αὐτὴν μάζαν πρὸς αὐτά. Τὸ θετικὸν ἠλεκτρόνιον εἶνε οἶονεὶ τὸ εἶδωλον τοῦ ἀρνητικοῦ.

Βραδύτερον εὐρέθησαν καὶ ἄλλαι περιπτώσεις παραγωγῆς θετικῶν ἠλεκτρονίων, ὡς λ.χ. διὰ τοῦ βομβαρδισμοῦ πυρήνων βαρέων στοιχείων, λ.χ. μολύβδου ἢ οὐρανίου, δι' ἀκτίνων γ. Ἴνα ἐπιτευχθῇ τοῦτο πρέπει αἱ ἀκτίνες γ νὰ εἶνε μεγάλης ἐνεργείας (συχρότητος). Οἱ Curie καὶ Joliot καὶ ἄλλοι πειραματισταὶ συγχρόνως σχεδὸν (1933) ἐχρησιμοποίησαν τοιαύτας προερχομένας ἐκ τοῦ ThC'' καὶ ἐπέτυχον διὰ βομβαρδισμοῦ πολλῶν στοιχείων τὴν παραγωγὴν ζευγῶν ἀκτινοβολιῶν ἀντιθέτων διευθύνσεων, συμμετρικῶς παραγομένων, ἐκ θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν ἠλεκτρονίων (σχ. 3). Ἡ ἐνέργεια τῶν ἀκτί-



Σχ. 3.

νων τούτων ἦτο 5MVe, ἡ δὲ τῶν λαμβανομένων θετικῶν ἠλεκτρονίων κατὰ 1Ve μικρότερα. Ἐντεῦθεν προκύπτει ὅτι ἵνα φωτόνιον τι (γ) διὰ τῆς διόδου παρὰ τοὺς πυρήνας σχασθῇ εἰς ζευγὸς ἠλεκτρονίων, πρέπει νὰ ἔχη τοῦλάχιστον ἐνέργειαν 1MVe.

Εἰς τὸ γεγονός τοῦτο ἔχομεν ἐν παράδειγμα μεταβολῆς (ἀκτινοβόλου) ἐνεργείας εἰς ὕλην, τουτέστι σωματίδια ἔχοντα μάζαν, τὰ θετικὰ καὶ ἀρνητικὰ ἠλεκτρόνια Ὁ de Broglie μάλιστα δέχεται καὶ τὸν σχηματισμὸν φωτονίων ἐκ δύο τοιούτων σωματιδίων ἀντιθέτων.

Σημειωτέον ὅτι ἀπὸ τοῦ 1930 ὁ Dirac ἐπὶ τῆς βάσει ἰδίας θεωρίας τοῦ ἠλεκτρονίου, ἥτις ἔφε-
ρεν αὐτὸν εἰς ἐνδιαφερούσας ἀνακαλύψεις ἐπὶ τῶν φασμάτων, εἶχε προῖδη τὴν ὑπαρξίν ἠλεκτρονίων θετικῶν, ὡς καὶ τὰς κυριώδεις αὐτῶν ιδιότητας.

Ὅτι τὸ γεγονός τῆς ὑπάρξεως τῶν εἶχε διαφύγει τοὺς ἐπιστήμονας ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ταῦτα ταχύτατα ἀπορροφῶνται ὑπὸ τῆς ὕλης καὶ πάσχουν ἀκριβῶς τὴν ἀντίθετον μεταμόρφωσιν· ἀπὸ ὕλικα σωματίδια προκύπτουν κατὰ τὴν ἀπορρόφησιν ταύτην φωτόνια (Thibaud καὶ Joliot, ἀνακοινώσεις κατὰ τὴν αὐτὴν ἡμέραν), τουτέστι συμβαίνει ἀντιθέτως μεταβολῆς ὕλης εἰς ἐνέργειαν. Κατὰ τὰς προβλέψεις τοῦ Dirac, κατὰ τὴν συνάντησίν του πρὸς ἀρνητικὸν ἠλεκτρόνιον, ἐν θετικὸν ἠλεκτρόνιον ἐνεργείας 1MVe θὰ μετεβάλλετο εἰς δύο φωτόνια ἐνεργείας 500.000 Ve ἕκαστον. Ἡ μεταβολὴ αὕτη γίνεται ταχύτατα. Κατὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς τοῦ Dirac ὁ χρόνος καθ' ὃν δύναται νὰ ὑπάρξῃ ἐλευθερον ἐν θετ. ἠλεκτρόνιον ἐντὸς ὕδατος, εἶνε μικρότερος ἐνὸς δεκάκις χιλιοστοῦ τοῦ δευτερολέπτου. Ἐντὸς ἀέρος θὰ ἠδύνατο νὰ ὑπάρξῃ χιλιάκις μακρότερον χρόνον διατρέχον τινὰ μέτρα.

Αἱ προβλέψεις αὗται τοῦ Dirac ἐπεβεβαιώθησαν πειραματικῶς πλήρως ὑπὸ τῶν ἀνωτέρω ἐρευνητῶν Thibaud καὶ Joliot διὰ δύο διαφορῶν πειραματικῶν μεθόδων.

Θετικὰ ἠλεκτρόνια παράγονται, ὡς θὰ ἴδωμεν, καὶ κατὰ τὴν τεχνητῶς γινομένην πρόκλησιν ραδιενεργείας (Curie-Joliot).

5. Ἐνέργεια καὶ ὕλη.

Κατὰ τὴν διάσπασιν τοῦ ἀτόμου χωροῦν μεταβολαὶ μεταξὺ ὕλης καὶ ἐνεργείας, τῶν ὁποίων μάλιστα ὁ ὑπολογισμὸς, ὡς εἶδομεν, μᾶς ὀδηγεῖ πρὸς ἐξήγησιν τῶν φαινομένων τῆς μεταστοιχειώσεως Ἀφ' ἧς καὶ ἡ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια καὶ ἡ ἀκτινοβολία ἀπεδείχθη ὅτι εἶνε ἀσυνεχεῖς, ὅτι τὰ τμήματα ἀπὸ τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦνται ἔχουν τὸ χαρακτηριστικὸν τῆς μάζης, τὴν ὁποῖαν πάντοτε ἐθεωροῦμεν χαρακτηριστικὸν ἀποκλειστικὸν τῆς ὕλης, τὸ μεταξὺ ὕλης καὶ ἐνεργείας πρότερον θεωρούμενον χάσμα εἰς ὠρισμένα σημεῖα γεφυροῦται καὶ οὐδένα ξενίζει πλέον τὸ γεγονός ὅτι εἶνε δυνατὴ, ὑπὸ ὠρισμένης ἐξαιρετικῆς συνθήκας, ἡ μεταβολὴ τῆς ὕλης εἰς ἐνέργειαν ἀκτινοβόλον ἢ τὸ ἀντίθετον.

Ἡ ἀκριβὴς γνῶσις τοῦ ἀτομ. βάρους, ἐκτὸς τοῦ δι' αὐτῆς καθορισμοῦ τῶν στοιχειωδῶν μονάδων τῶν ἀποτελούντων τὸν πυρήνα, παρέχει καὶ τὸ ποσοῦν τῆς ἐνεργείας ἥτις ἀπαιτεῖται πρὸς σύνδεσιν αὐτῶν. Ἡ σύνδεσις τούτων πρὸς σταθερὸν πυρήνα εἶνε ἀντίδρασις ἐξώθερμος. Ἡ ἐλευθερουμένη κατὰ ταύτην ἐνέργεια ἐμφανίζει ἔλλειμμα μάζης. Ἐντεῦθεν ἡ μάζα τοῦ πυρήνος εἶνε πάντοτε μικρότερα τοῦ ἀθροίσμα-

τος τών μαζών τών εν τῷ πυρήνι πρωτονίων και νετρονίων. Οὕτω ἡ μάζα δὲν εἶνε ποσότης ἀμετάβλητος, ἀλλὰ μορφή ἐνεργείας ἢ ὁποία δύναται νὰ μεταλλάξη μορφήν.

²Ἡδη τῷ 1900 ὁ Lorentz ἀπὸ τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀπόψεως τῆς ἀδρανείας συνήγαγε ὅτι ἡ μάζα δύο φορτίων θετικῶν και ἀρνητικῶν ἠνωμένων θὰ εἶνε μικροτέρα τοῦ ἀθροίσματος τῆς μάζης ἐνὸς ἐκάστου.

Κατὰ τὸν Einstein πᾶσα μορφή ἐνεργείας χαρακτηρίζεται ὑπὸ τῆς ἀδρανείας (ἔχι μόνον ἢ ἠλεκτρομαγνητικῆ). Κάθε μορφή ἐνεργείας E χαρακτηρίζεται ὑπὸ μάζης, τῆς ὁποίας ἡ τιμὴ ἰσοῦται μὲ τὸ ποσὸν τῆς ἐνεργείας διὰ τοῦ τετραγώνου τῆς ταχύτητος τοῦ φωτός :

$$m = \frac{E}{c^2}$$

ἐπομένως ἂν κατὰ ἓν σύστημα χάνεται ἐνέργεια (π. χ. δι' ἀκτινοβολίας) ὑφίσταται μείωσις ἢ μάζα αὐτοῦ.

Κατὰ τὴν σύμπτυσιν τεσσάρων πρωτονίων πρὸς σχηματισμὸν ἐνὸς ἀτόμου He ἐμφανίζεται ἔλλειμμα τι εἰς τὴν μάζαν τοῦ νέου ἀτόμου.

¹Ἡ μάζα τεσσάρων πυρήνων H εἶνε ἴση μὲ 4.1,0078, ἐνῶ ἡ τοῦ ἀτόμου τοῦ ἡλίου εἶνε 4, ἐπομένως ὑπάρχει ἔλλειμμα 4.1,0078—4=0,03, ἀντιστοιχοῦν κατὰ τὸν ἄνω τύπον ¹) πρὸς ἐνέργειαν 0,03c² εἰς γραμμοάτομα. Τὸ ποσὸν τοῦτο εἶνε ἀληθῶς κολοσσιαῖον. Μεταβαλλόμενον εἰς θερμίδας ²) δίδει :

¹) Τελευταίως (1935) ὁ Bothe ὑπολογίζων τὰ παρατηρούμενα ἐλλείμματα μάζης εἰς διαφόρους μεταστοιχειώσεις κατέληξεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ταῦτα τότε μόνον συμφωνοῦν πρὸς τὰ πράγματα ἂν λάβωμεν τὴν μάζαν τοῦ H=1,0081 και ἔχι 1,0078, ὡς μέχρι τοῦδε μετρήσεις γενόμεναι και διὰ τοῦ φασματογράφου μαζῶν ἔχουν καθορίσει. Ὁ Aston ἔκαμεν ἀμέσως νέας μετρήσεις διὰ τοῦ τελειοποιη-

$$Q = \frac{0,03c^2}{4,19 \cdot 10^{10}} = 0,3 \cdot 10^9 \text{ Cal.}$$

²Ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι ἴσον ποσὸν H, ἤτοι 4 γραμ., καιόμενα μᾶς δίδουν μόνον 2×69=138 Cal., δυνάμεθα νὰ λάβωμεν ἰδέαν τινὰ τοῦ κολοσσιαίου δυναμικοῦ δεσμοῦ, ὅστις συνδέει τὰ συστατικά τοῦ ἀτόμου τοῦ ἡλίου, διότι ὅσον τὸ ἐλευθερούμενον ποσὸν ἐνεργείας εἶνε μεγαλύτερον, τόσον ἢ ἔνωσις (ἐξωθερμικῆ) εἶνε σταθερωτέρα. ³Ἀκριβῶς οὕτω ἐξηγεῖται και ἡ ἐξαιρετικὴ σταθερότης τοῦ ἀτόμου τοῦ ἡλίου.

Εἶδομεν κατὰ τὴν περιγραφὴν τῆς ἀνακαλύψεως τῶν πρωτονίων ὅτι κατὰ τὴν δίοδον διὰ τοῦ πυρήνος φωτονίων (γ) ἐνεργείας 1×10^6 Ve τὸ φωτόνιον σχάζεται εἰς ζεύγος ἠλεκτρονίων ἀντιθέτου ἠλεκτρικῆς. Τούτέστιν ἡ ἀκτινοβόλος ἐνέργεια μετατρέπεται εἰς ὕλην. Εἶδομεν ἐπίσης εἰς τὸ αὐτὸ κεφάλαιον και τὸ ἀντίθετον φαινόμενον (Thibaud και Joliot) ὅτι κατὰ τὴν ἀπορρόφησιν θετικῶν ἠλεκτρονίων προκύπτουν φ ω τ ὄ ν ι α.

³Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι τὸ ἀξίωμα τῆς ἀφθαρσίας τῆς ὕλης ὡς εἶχε δὲν ἰσχύει. Ἰσχύει μόνον τὸ ἀξίωμα τῆς διατηρήσεως τοῦ ἀθροίσματος ὕλης και ἐνεργείας.

Σημειωτέον ὅτι αἱ μεταβολαὶ αὗται, κυρίως εἰς τὸν ἀτομικὸν μικρόκοσμον παρατηρούμεναι, μακρὰν ἀπέχουν ἀκόμη τῆς εἰς ποσὰ σταθμητὰ λ.χ. ἐνὸς ἀτόμου, μεταβολῆς ἐνεργείας ἢ καί, τοῦναντίον, τῆς ἐξαφανίσεως τῆς μάζης ἐνὸς ἀτόμου και ἐμφανίσεως εἰς τὴν θέσιν αὐτοῦ ἐνεργείας.

θέντος φασματογράφου αὐτοῦ και εἶδεν ὅτι ὄντως τοῦ O=16 τὸ H=1,0081 ἀντὶ τοῦ παραδεδομένου 1,0078, τοῦ H₂ 2,0148 ἀντὶ 2,0136, τοῦ He 4,0041 ἀντὶ 4,00216.

²) Μία μεγάλη θερμὴ ἰσοδυναμεῖ πρὸς 4,19·10¹⁰ erg.

Ἡ ΟΣΜΗ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΑΥΤΗΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΧΗΜΙΚΗΝ ΣΥΝΘΕΣΙΝ*

*Υπὸ τοῦ κ. ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ Σ. ΚΩΝΣΤΑ, χημικοῦ
Διδάκτορος τῆς Φυσικομαθ. Σχολῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

Ἡ ὄσφρησις.

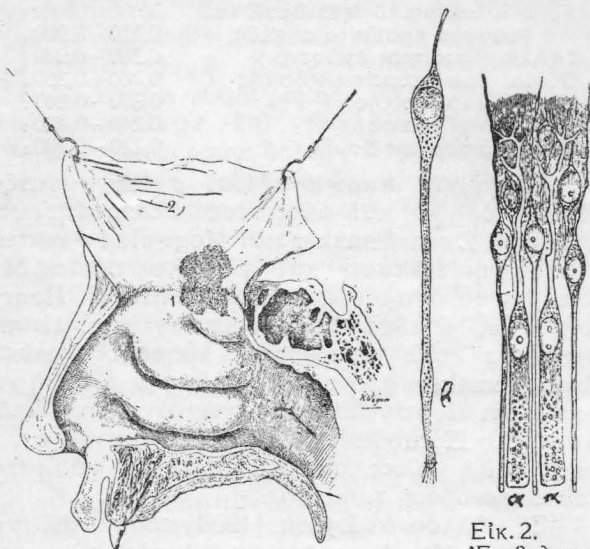
Τὸ αἰσθητήριον ὄργανον τῆς ὄσφρήσεως εὐρίσκεται εἰς τὸν ἄνθρωπον εἰς τὸ βάθος τῶν ρινικῶν κοιλοτήτων, καταλαμβάνον εἰς ἐκάστην τούτων ἐπιφάνειαν 2,5 τετρ. ἐκατ (εἰκ 1). Ὁ βλεννογόνος ὕμνη ἀποτελεῖται ἀπὸ ἐπιθηλιακὰ κύτταρα, μεταξύ τῶν ὁποίων συγκρατοῦνται τὰ ὄσφρητικά τοιαῦτα, εἰς τὰ ὁποία ἀπολήγουν αἱ

διακλαδώσεις τοῦ ὄσφρητικοῦ νεύρου (εἰκ. 2).

Εἰς τὰ κατώτερα ζῷα εἶναι δυσχερῆς ἢ διὰ κρίσις μεταξύ ὁσμῆς και γεύσεως. Εἰς τοὺς ἰχθύς ὑπάρχουν ὄργανα ὄσφρήσεως μεταξύ τῶν ὀφθαλμῶν και τοῦ στόματος. Εἰς τὰ ἀμφίβια, τὰ ἔρπετά και τὰ θηλαστικά τὸ αἰσθητήριον τῆς ὄσφρήσεως εὐρίσκεται κατὰ γενικὸν κανόνα ἐντὸς τῶν ρινικῶν κοιλοτήτων. Εἰς τὰ ἔντομα τὸ ὄργανον τοῦτο εὐρίσκεται ἐπὶ τῶν κεραιῶν και εἶναι γνωστὸν ἀπὸ τὰ πειράματα τοῦ Fabre, τοῦ Forel κ. ἄ. πόσον ὀξεῖαν ὄσφρησιν ἔχουν οἱ μύρμηκες, αἱ μέλισσαι κ.λ.

* Τὰ κύρια σημεία τοῦ παρόντος ἄρθρου ἀπετέλεσαν τὸ θέμα ὁμιλίας γενομένης τὴν 1ην Ἀπριλίου 1936 ἐν τῷ μικρῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημείου.

Ἡ ὄσφρησις παρουσιάζει πολλὰς ἀνωμαλίας μελετηθείσας ἰδιαιτέρως εἰς τὸν ἄνθρωπον καὶ ὀφειλομένας εἰς ἀνατομικὰς, παθολογικὰς, τοξικὰς, νευρικὰς, κληρονομικὰς ἢ ἄλλας αἰτίας. Αἱ ἀνωμαλῖαι αὗται εἶναι μόνιμοι ἢ παρο-



Εἰκ. 1.

Ρινική κοιλότης.

1. Ὄσφρητικὴ χώρα.
2. Βλεννογόνος τοῦ διαφράγματος ἀνασηκωμένος.

Εἰκ. 2.

αα. Ἐπιθηλιακὰ κύτταρα μεταξὺ τῶν ὁποίων συγκρατοῦνται τὰ ὄσφρητικὰ κύτταρα.
ββ. Ὄσφρητικὸν κύτταρον μεμονωμένον.

δικαὶ καὶ συνίστανται εἰς τὴν ἀνοσμίαν, τὴν ὑπεροσμίαν καὶ τὴν παροσμίαν.

Ἡ ὄσφρησις ἔχει μεγίστην βιολογικὴν σημασίαν εἰς τὸν ἄνθρωπον καὶ τὰ ζῶα, ἀποτελοῦσα μέσον ἐξευρέσεως καὶ ἐκλογῆς τῆς τροφῆς καὶ σπουδαῖον βοήθημα εἰς τὸν ἀγῶνα περὶ ὑπάρξεως.

Ἡ ὁσμὴ ὡς φυσικὴ ἰδιότης.

Ὑπετίθετο ἄλλοτε ὅτι ἡ ὁσμὴ εἶναι ἓν εἶδος κυμάνσεων ἐκπεπομένων ἀπὸ τὰ ὁσμῆρὰ σώματα. Σήμερον εἶναι ἀπολύτως ἐξηκριβωμένον ὅτι αἱ ἐντύψεις τοῦ ὄσφρητηρίου ὄργανου ὀφείλονται πάντοτε εἰς τὴν παρουσίαν μορίων τῆς ὁσμῆρδς οὐσίας εἰς τὸν εἰσπνεόμενον ἀέρα. Ἐκ τούτων συνάγονται καὶ ἐπιβεβαιοῦνται πειραματικῶς τὰ ἑξῆς :

1) Ἡ ὁσμὴ μιᾶς οὐσίας μεταδίδεται διὰ διαπιδύσεως τῶν μορίων ταύτης εἰς τὸν περιβάλλοντα ἀέρα.

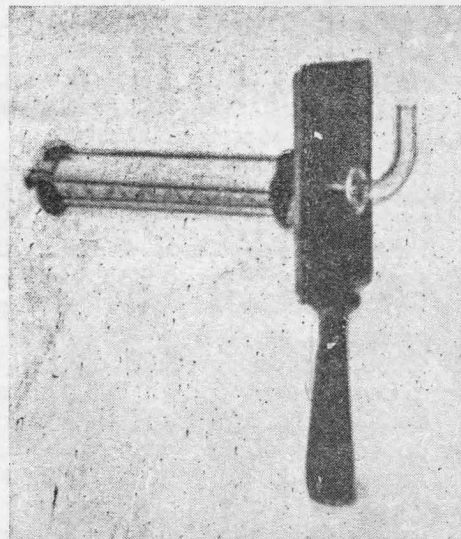
2) Ἡ ταχύτης μεταδόσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ταχύτητα διαπιδύσεως καὶ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

3) Ἡ μετάδοσις δὲν γίνεται μετὰ τῆς αὐτῆς ταχύτητος πρὸς ὅλας τὰς κατευθύνσεις, ἀλλὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ ὑπάρχοντα ρεύματα καὶ ἀπὸ τὸ εἶδ. βάρος τοῦ ἀτμοῦ τῆς οὐσίας.

4) Ἡ ἐντάσις τῆς ὁσμῆς μιᾶς οὐσίας ἐξαρτᾶ-

ται ἀπὸ τὴν πτητικότητά ταύτης καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων τῶν εὐρισκομένων εἰς τὸν ἀέρα. Ὅπως καὶ διὰ τὰς ἄλλας αἰσθήσεις, καὶ διὰ τὴν ὁσμὴν ἰσχύει, ὑπὸ ὠρισμένας προϋποθέσεις, ὁ ψυχοφυσικὸς νόμος Weber-Fechner, κατὰ τὸν ὁποῖον, αὐξανομένου τοῦ ἐρεθισμοῦ κατὰ γεωμετρικὴν πρόδοον, ἡ ἐντύπωσις αὐξάνει κατὰ ἀριθμητικὴν τοιαύτην.

Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἐντάσεως τῆς ὁσμῆς κατεσκευάσθησαν διάφορα ὄργανα. Τὸ ἀρχαιότερον ἦτο τοῦ Zwaardemaker (εἰκ. 3), συνιστάμενον ἀπὸ σωλῆνα ὑάλινον μήκους 100 χ/μ καὶ



Εἰκ. 3.

Ὀλφακτόμετρον Zwaardemaker.

διαμέτρου 8 χ/μ ἐντὸς τοῦ ὁποίου εἰσεχώρει ἕτερος σωλὴν διαμέτρου 5 χ/μ κινητὸς καὶ κεκαμμένος κατὰ τὸ ἐν ἄκρον τὸ ὁποῖον εἰσάγεται εἰς τὸν ρῶθωνα. Ἡ ἐσωτερικὴ ἐπιφάνεια τοῦ εὐρυτέρου σωλῆνος ἠλείφετο μετὰ τὴν πρὸς ἐξέτασιν οὐσίαν καὶ μετετοπίζετο ὁ ἐσωτερικὸς σωλὴν μέχρις ὅτου γίνῃ ἀντιληπτὴ ἡ ὁσμὴ. Τὸ ὄργανον τοῦτο ὑπέστη ἀπὸ τὸν κατασκευαστὴν του ἀλλεπαλλήλους μετατροπὰς, ἀλλὰ δὲν ἔπαυσε ἀπὸ τοῦ νὰ παρέχῃ μόνον συμβατικὸς ἀριθμοὺς χωρὶς καμμίαν ποσοτικὴν ἔνδειξιν.

Διὰ τὰς ποσοτικὰς μετρήσεις ὁ Zwaardemaker ἐχρησιμοποίησε ὑάλινον θάλαμον, διαστάσεων 0,40×0,40×0,40 μ., ἐντὸς τοῦ ὁποίου ἐξήτιμιζε γνωστὰ ποσὰ τῆς ἐξεταζομένης οὐσίας.

Ὁ Passy ἐξετέλεσεν ἐπίσης ἀναλόγους μετρήσεις μετὰ σφαιρικὰς φιάλας 1 λίτρου.

Σήμερον κατασκευάζονται τοιαῦτα ὄργανα, διαφόρων τύπων, βασιζόμενα ὅλα εἰς τὴν ἐξάτμισιν σταθμητῶν ποσοτήτων οὐσίας εἰς ὠρισμένα λίτρα τοῦ εἰσπνεομένου ὑπὸ τοῦ παρατηρητοῦ ἀέρος. Παρ' ὅλον ὅτι αἱ διάφοροι μετρήσεις παρουσιάζουν μεγάλας διαφοράς, ὀφεί-

λομένας εἴτε εἰς τὴν πειραματικὴν διάταξιν εἴτε εἰς ὑποκειμενικά αίτια, ἐν τούτοις ἀποδεικνύεται ἡ μεγάλη εὐαισθησία τῆς ὁσφρήσεως. Εἰς τὸν ἐπόμενον πίνακα ἀναφέρονται αἱ ἐλάχισται ἀντιληπταὶ ποσότητες οὐσιῶν εἰς 1 λίτρον ἀέρος :

Ίωδοφόρμιον	0,005	ἑκατομμ)στὰ γραμμ.
α-Ίονόνη	0,00005	»
Μερκαπτάνη	0,00004	»
Καμφοῦρά	0,00002	»
Γουαϊάκoλη	0,000004	»
Τρινιτροῖσοβουτυλο- τολουόλιον	0,000001	»
Σκατόλιον	0,0000004	»
Βανιλλίνη	0,0000002	»

Ἐάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι διὰ νὰ γίνῃ αἰσθητὴ ἡ ὁσμὴ ἀρκεῖ ἡ εἰσπνοὴ ὀλίγων κυβ. ἑκατοστῶν (10 περίπου) ἀέρος, τότε τὰ ἀπαιτούμενα ποσὰ διὰ τὴν διέγερσιν τῆς ὁσφρήσεως εἶναι 100 φορές μικρότερα τῶν ἀνωτέρω. Ἀπὸ τὰς ἀναγραφομένας οὐσίας εἶναι δυνατόν μὲ 1 γραμμ. νὰ ὁσφρανθοῦν ὄλοι οἱ κάτοικοι τῆς γῆς (1.600.000.000). Ἐάν λάβωμεν ὡς παράδειγμα τὴν βανιλλίνην, ὑπολογίζεται ὅτι εἰς 10 κυβ. ἑκατ. ἀέρος θὰ περιέχωνται 9.10⁷ μόρια ταύτης, δηλαδὴ τὸ ἀπειροελάχιστον αὐτὸ ποσὸν τῆς ὕλης ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸν σεβαστὸν ἀριθμὸν τῶν 90.000.000 μορίων. Διὰ τὴν τριχλωροφαινόλην ὁ Dyson ὑπελόγησε 300 000.000 μορίων, δηλαδὴ ἀριθμὸν τῆς αὐτῆς τάξεως. Ἡ ἀναλογία τῶν μορίων τῆς οὐσίας πρὸς τὰ τοῦ ἀέρος ὑπολογίζεται περίπου εἰς 1: 10.000.000.000 000.

Διὰ τὴν φύσιν τῆς ὁσμῆς ἐξετέθησαν κατὰ τὰς τελευταίας δεκαετίας διάφοροι θεωρίαι. Αἱ πρῶται θεωρίαι θέτουν ὡς βάσιν τὴν ἀπορρόφησιν ἢ διάλυσιν τῶν ὁσμῆρων μορίων ὑπὸ τοῦ ὑγροῦ στρώματος ἐκ βλέννης καὶ λιποειδῶν, τοῦ καλύπτοντος τὴν ὁσφρητικὴν χώραν. Ἀργότερον προστίθεται ἡ προσρόφησις, ὁ σχηματισμὸς ἀσταθῶν ἐνώσεων μὲ τὴν πλασματικὴν οὐσίαν τῶν κυττάρων (Zwaardemaker), ἡ χημικὴ ἀντίδρασις πρὸς ὑποθετικὰς χημικὰς οὐσίας (ὁμοδέκτας τοῦ Kuzicka), ἢ διάσπασιν τῶν ὁσμῆρων μορίων ἐπὶ τοῦ ὁσφρητικοῦ ὕμενος εἰς τὰ συστατικά των (Henning), ὁ σχηματισμὸς ἐνώσεων μὲ τὸ πλασματικὸν κολλοειδὲς αἰ ὅποια μεταβιβάζουν τὴν ὁσμὴν εἰς τὸ νεῦρον (Tschirch) κ.λ. Εἰς τὰ ἀνωτέρω προσετέθησαν διάφοροι παραλλαγαὶ καὶ ἐδημιουργήθη σύγχυσις θεωριῶν ἄνευ πολλὰκις ἀξίας τινός. Ἀπὸ πολλὰς λείπει ἡ συνολικὴ ἐξέτασις τοῦ προβλήματος καὶ ἡ συσχέτισις πρὸς τὴν χημικὴν σύνθεσιν καὶ πρὸς τὰς ἄλλας φυσικοχημικὰς ιδιότητες

Ὁ Teudt (1913) ἐξέφερε τὴν γνώμην ὅτι ἡ ὁσμὴ ὀφείλεται εἰς κυμάνσεις προκαλουμένας ἀπὸ ἐνδομοριακὰς δονήσεις τῶν ἠλεκτρονίων, γινομένας ἀντιληπτάς κατὰ τὴν ἄμεσον γεινίασιν τῶν μορίων πρὸς τὰ ὁσφρητικὰ κύτταρα. Τὴν θεωρίαν συμπληρῶνει ὁ ἴδιος τὸ 1919 μὲ νέας ὑποθέσεις. Ὁ Heyninx (1919) πρὸς ἐξακρίβωσιν τῆς θεωρίας ταύτης ἐξετέλεσε μετρή-

σεις τῶν γραμμῶν τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως εἰς τὸ ὑπεριώδες τμήμα, τὰ ἀποτελέσματα τῶν ὁποίων παρουσιάζουν πολὺ ἐνδιαφέρον, ὡς δεικνύει ὁ κατωτέρω πίναξ :

Ἄλογονικαὶ ἐνώσεις	0,360—0,330μ
Τριμεθυλαμίνη, διθειάνθραξ καὶ δύσσομα προϊόντα σήψεως	0,330—0,300μ
Ἄλλαι δύσσομοι ἐνώσεις	0,300—0,280μ
Οὐσίαί ἐμπυρευματικῆς ὁσμῆς	0,280—0,260μ
» μπαχαρικής	0,260—0,240μ
Βανιλλίνη-Γερανιόλη	0,240—0,220μ
Οὐσίαί ὁπωρικῆς ὁσμῆς	0,220—0,200μ

Ἐπομένως παρουσιάζεται σχέσις μεταξὺ εἴδους ὁσμῆς καὶ φάσματος ἀπορροφήσεως. Ἄλλὰ οἱ Zwaardemaker καὶ Hogewind ἐπεκτείναντες τὴν ἐξέτασιν καὶ εἰς ἄλλας οὐσίας δὲν ἀνεῦρον τὰ ἀναμενόμενα φάσματα. Ὁ Henry ἀντιθέτως ἀνεῦρε ἀναλόγους σχέσεις μὲ τὰ φάσματα τοῦ ὑπερύθρου τμήματος καὶ ὁ Zwaardemaker φρονεῖ ὅτι πιθανὸν ἡ ὁσμὴ νὰ ὀφείλεται εἰς συνδυασμὸν τῶν ἀνωτέρω ἀπόψεων. Ὁ Hornhostel (1931) συμπεραίνει ὅτι ἡ ὁσμὴ καὶ ἡ γεῦσις συνδέονται μὲ τὰ φάσματα τοῦ ὑπεριώδους τμήματος.

Ἐξ ἄλλου ὁ Dyson (1928) προσπαθεῖ νὰ συνδυάσῃ τὴν προσρόφησιν μὲ τὰς ἠλεκτρονικὰς θεωρίας καὶ ἀποδίδει τὴν ὁσμὴν εἰς ἠλεκτρονικὰς δονήσεις προκαλουμένας ἀπὸ τὴν ἔνωσησιν τοῦ ὁσμῆρου μορίου μὲ τὴν πρωτεΐνην τοῦ ὁσφρητικοῦ νεύρου.

Ἐκτὸς τούτων διευτώθησαν θεωρίαι περὶ σχέσεων τῆς ὁσμῆς πρὸς τὴν ἐσωτερικὴν διάταξιν τῶν μορίων, τὴν ἐσωτερικὴν κατανομὴν τῶν βαρῶν, τὰς διαμαγνητικὰς ιδιότητας κ.λ., αἱ ὅποια ὅμως δὲν ἐπηλήθευσαν ἀπὸ τὰς γενομένας μετρήσεις.

Αὐταὶ εἶναι, συντομώτατα, αἱ διάφοροι θεωρίαι. Χωρὶς νὰ ὑπάρχῃ ἀκόμη τίποτε τὸ ἀπολύτως ἐξηκριβωμένον, ἐν τούτοις αἱ σχέσεις μετὰ τὴν ὁσμῆς καὶ φασμάτων ἀπορροφήσεως ἀφίουν νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι ἴσως ὑπάρχουν ἄμεσῶτεροι σχέσεις μεταξὺ ὁσμῆς καὶ ἠλεκτρονικῶν κινήσεων.

Ταξινόμησις τῶν διαφόρων εἰδῶν ὁσμῆς.

Εἶνε γνωστὸν ὅτι τὰ διάφορα χρώματα καὶ οἱ διάφοροι ἤχοι δύνανται νὰ ἀναλυθοῦν εἰς ὀλίγα ἀπλᾶ χρώματα καὶ ὀλίγους βασικοὺς ἤχους ὀρισμένων μηκῶν κύματος καὶ ὅτι διὰ συνθέσεως εἰς καταλλήλους ποιοτικὰς καὶ ποσοτικὰς ἀναλογίας δυνάμεθα νὰ ἀναπαραγάγωμεν ὅλα τὰ δυνατὰ χρώματα καὶ ὄλους τοὺς ἤχους. Διὰ τὴν ὁσμὴν δὲν συμβαίνει τὸ ἴδιον, διότι δὲν δυνάμεθα νὰ ἀναλύσωμεν τὰ διάφορα εἶδη εἰς ἀπλούστατα τοιαῦτα, δὲν γνωρίζομεν τὰς ἀπλᾶς ὁσμάς, ὥστε δι' ἀναμίξεως τούτων νὰ ἀναπαραγάγωμεν τὰς συνθέτους τοιαύτας.

Ἐνεκα τούτου, ὅπως οἱ ζωγράφοι διὰ δοκιμῶν ἐπιτυγχάνουν τὰ ζητούμενα χρώματα, οὕτω καὶ οἱ μυροποιοὶ διὰ τῆς ἐμπειρίας ἐπιτυγχά-

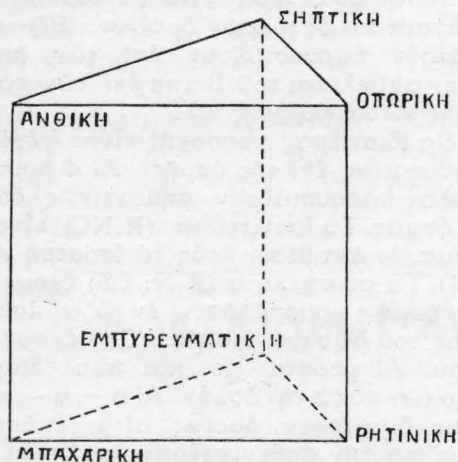
νουν κατάλληλα μίγματα προς παραγωγή των ζητούμενων άρωμάτων.

Κατεβλήθησαν όμως και καταβάλλονται άπειροι προσπάθειαι προς χωρισμόν των όσμων εις όλίγας μεγάλας κατηγορίας έχούσας κοινά γνωρίσματα. Ένταύθα πρέπει να τονισθῆ ότι ύφίστανται ώρισμένοι συγχύσεις εις τόν καθορισμόν τῆς όσμῆς. Λέγομεν «δηκτική όσμῆ» ένφ δέν πρόκειται περί όσμῆς, αλλά περί νηγμῶν προκαλουμένων επί τοῦ βλεννογόνου. Λέγομεν «γλυκίζουσα όσμῆ», ένφ πρόκειται περί γεύσεως τῶν εισπνεομένων άτμῶν επί τῆς γλώσσης. Επίσης λέγομεν «όσμῆ άποκρουστική, πνιγνῆ ή δυσάρεστος» κ.λ., ένφ πρόκειται περί προκαλουμένης ψυχικῆς διαθέσεως κ.ο.κ.

Ἡ πρώτη συστηματική ταξινόμησις όφείλεται εις τόν περίφημον Σουηδόν βοτανικόν Λινναίον (1756) και είναι ἡ ακόλουθος :

- 1) Odores aromatici (δάφνη, γαρύφαλλον κ.λ.)
- 2) > fragrantes (κρίνος, γιασεμί κ.λ.)
- 3) > ambrosiaci (άμβρα, μόσχος)
- 4) > alliacei (σκόρδον, κρόμμυον)
- 5) > hircini (βαλεριανική, καπρική)
- 6) > tetri (Belladonna, στρυχνοειδή, καπνός)
- 7) > nausei (άποκρουστικά, ζωϊκῶν άπορριμμάτων)

Ἡ άνωτέρω κατάταξις ύπέστη τροποποιήσεις και προσθήκας (όσμῆ έμπυρευματική, αίθε-



Εικ. 4.

Όσφρητικόν πρίσμα τοῦ Henning.

ρική τοῦ Zwaardemaker), ὧν τελευταία είναι τὸ όσφρητικόν πρίσμα τοῦ Henning (1914) (εἰκ. 4) με̄ έξ είδη όσμων (ὅπου αἱ μικταὶ όσμαι τοποθετοῦνται εις ένδιαμέσους θέσεις τῶν άκμῶν και τῶν πλευρῶν τοῦ πρίσματος και τὸ όποῖον άφορᾷ σχηματικῆν παράστασιν) και ἡ κατάταξις τῶν Ἀμερικανῶν Crocker και Henderson (1927) εις τὰ έξῆς 4 είδη :

- 1) Fragrant (άνθική, άρωματική)
- 2) Acid (όξική, όπωρική)
- 3) Burnt (έμπυρευματική)
- 4) Caprylic (οἰνανθική, καπρική κ.λ.).

Διά συνδυασμοῦ τῶν ειδῶν τούτων εις δια-

φόρους ποσοτικῆς αναλογίας προσεπάθησαν οἱ άνωτέρω να άποδώσουν δι' αριθμῶν τὴν όσμῆν τῶν διαφόρων οὔσιων, αλλά ἡ έργασία των, παρὰ τὸν ὄγκον τῆς, δέν άποδίδει παρὰ μόνον ὑποκειμενικῆς έντυπώσεις.

Ὁ Zwaardemaker φρονεῖ ότι δι' άναμίξεως ὠρισμένων αναλογιῶν όσμῆρῶν οὔσιων εις τὸ αὐτὸ ποσὸν άέρος δύνανται να παραχθοῦν μίγματα σχεδόν ἄοσμα, δηλαδή συμπεραίνει ότι ὑπάρχουν συμπληρωματικά όσμαί, αλλά τὰ άποτελέσματα άμφισβητοῦνται, λόγω τοῦ ρόλου τῶν όποῖον παίζει ὁ ψυχολογικὸς παράγων. Διὰ τῆς άναμίξεως όσμῆρῶν οὔσιων γεννῶνται πάν- τῆς διαφορετικαὶ όσφρητικαὶ έντυπώσεις και ὡς εκ τούτου ἡ τέχνη τῆς άναμίξεως ταύτης, ἡ μυροποιία, εἶνε έργασία λεπτοτάτη. Ἡ χημική γνώσις τῶν όσμῆρῶν οὔσιων συνετέλεσε κατὰ πολὺ εις τὴν πρόοδον τῆς τέχνης ταύτης και έπέτυχε τὴν παρασκευῆν τῆς άπειρίας τῶν συνθετικῶν άρωμάτων, τὰ όποῖα άπομιμοῦνται έπιτυχέστατα τὰ φυσικά τοιαῦτα και συμβάλλουν εις τὴν δημιουργίαν νέων τύπων.

Όσμῆ και χημική σύνθεσις.

Ἡ όσμῆ είναι χαρακτηριστικωτάτη ιδιότης και άποτελεῖ διὰ τὸν χημικόν χρησιμώτατον βοήθημα. Διὰ να ἔχη μία οὔσια όσμῆν πρέπει να παρουσιάζη σχετικῆν πτητικότητα, αλλά ὑπάρχουν και πτητικά σώματα και άέρια ἄοσμα. Διὰ μερικά έξ αὐτῶν, ὡς τὸ ὕδωρ, τὸ ὀξυγό- νον, τὸ ἄζωτον, δύναται τις να ὑποθέσῃ ότι δέν αισθανόμεθα όσμῆν διότι ζῶμεν συνεχῶς έντὸς αὐτῶν. Κατὰ τὴν μελέτην τῆς όσμῆς χημικῶν οὔσιων πρέπει να λαμβάνεται ιδιαίτερα φροντίς διὰ τὴν καθαρότητα τούτων, διότι ελάχιστα ἴχνη ξένων οὔσιων άρκοῦν να μεταβάλλουν ταύτην.

Τὸ μικροτέρου μορ. βάρους όσμῆρῶν σῶμα εἶνε τὸ μεθάνιον (16), έν φ τὰ άνώτατα μοριακά βάρη όσμῆρῶν οὔσιων φθάνουν περί τὰ 300 400. Δεδομένου ότι ἡ αύξησις τοῦ μορ. βάρους συνδέεται με̄ μείωσιν τῆς πτητικότητος, ἴσως είναι τούτο μόνον ἡ αίτία τῆς άοσμίας τῶν οὔσιων μεγάλου μοριακοῦ βάρους.

Ὁ Haycraft ὑπέθεσεν ἄλλοτε ότι μόνον ὠρισμένα στοιχεῖα (H, B, C, Si, N, P, As, Sb, Bi, O, Se, Te, F, Cl, Br, J) δίδουν όσμῆρᾶς ένώσεις. Κατόπιν άπεδείχθη ότι και τὰ στοιχεῖα Pb, Sn, Zn, Ge, Hg δίδουν ὀργανικῆς ένώσεις όσμῆρᾶς και ότι ἡ όσμῆ δέν όφείλεται εις τὰ στοιχεῖα, αλλά εἶνε συνέπεια τῆς πτητικότητος τῶν ένώσεων.

Στοιχεῖα όσμῆρᾶ είναι μόνον τὰ άλογόνα και τὸ ὀξυγόνον εις τὴν μορφήν τοῦ ὀζοντος. Ὑπῆρχεν ἄλλοτε ἡ ιδέα ότι ἔχουν όσμῆν τὰ μέταλλα, αλλά προσεκτικῆ μελέτη τοῦ Raub (1934) άπέδειξεν ότι ἡ όσμῆ τῶν μετάλλων γεννᾶται από τὴν έπαφήν με̄ ὀργανικῆς ένωσης (φυτικῶν χυμοῦς, σιναπέλαια) και έξαφανίζεται

διὰ κατεργασίας με' ὀξέα, με' H ἐν τῷ γεννᾶσθαι καὶ διὰ θερμάνσεως εἰς 300°.

Ἐκ τῶν ἀνοργάνων ἐνώσεων ἐλάχισται σχετικῶς εἶναι ὁσμῆραι καὶ ὄλαι σχεδὸν ἔχουν δυσσάρεστους ὁσμάς, ἐνῶ συγχρόνως παρατηρεῖται καταφανῆς σχέσις εἰς τὴν ὁσμὴν ὁμοίων ἐνώσεων με' στοιχεῖα τῆς αὐτῆς σειρᾶς τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Αἱ κυριώτεραι ὁσμῆραι ἀνόργανοι ἐνώσεις εἶναι αἱ ἐξῆς: ἀνόργανα ὀξέα, H₂S, H₂Se, H₂Te, H₂S₃, N₃H, NH₃, PH₃, SbH₃, (NH₄)₂S, SO₂, ClO₂, NO₂, B₂H₁₀ κτλ. Σχετικὴν ποικιλίαν ὁσμῶν παρουσιάζουν αἱ ἐνώσεις τοῦ Si.

Αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις παρουσιάζουν μεγάλην ποικιλίαν, ἀπὸ τῶν δυσωδεστάτων μέχρι τῶν ἀρωμάτων. Ἡ ἀπαρίθμησις ἔστω καὶ τῶν κυριωτέρων τούτων εἶναι ἀδύνατος εἰς τὰ στενὰ ὄρια ἐνὸς ἄρθρου, διότι αἱ ὁσμῆραι ἐνώσεις ἀνήκουν εἰς ὄλας τὰς τάξεις, ἀπὸ τῶν ἀπλοστέρων μέχρι τῶν πολυπλοκωτάτων. Θὰ ἀναφέρωμεν ἕνεκα τούτου ὠρισμένους κανόνες διέποντας τὴν ὁσμὴν τούτων.

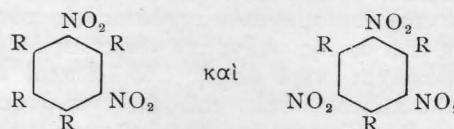
Οἱ Rupe (1900) καὶ Majewski (1898) ἐθεώρησαν ὅτι ὑπάρχουν ὁμάδες προκαλοῦσαι τὴν ἐμφάνισιν ἢ τὴν ἔντασιν τῆς ὁσμῆς καὶ ὠνόμασαν ταύτας ὁμοφόρους ὁμάδας, τὸ γεγονός ὅμως ὅτι ὁσμῆραι ἐνώσεις ὑπάρχουν εἰς ὄλας τὰς τάξεις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων καθιστᾷ δυσχερῆ τὸν χαρακτηρισμὸν αὐτόν. Χαρακτηριστικώτερα εἶναι ἡ διάκρισις τῶν κακοσμοφῶρων ὁμᾶδων. Οὕτω S, Se, Te, As, Sb, Bi, P, N, -NC, -COOH ἠνωμένα πρὸς ἀλκύλια δίδουν δυσὸσμους ἐνώσεις. Ὁ ἀλκοολικός, αἰθερικός, ἀλδεϋδικός, κετονικός, λακτονικός καὶ ἔστερικός χαρακτήρ, ὁ διπλοῦς καὶ τριπλοῦς δεσμὸς, τὰ ἀλογόνα, τὸ -CN, τὸ N₃ πρέπει νὰ θεωρηθοῦν γενικῶς ὡς ὁμοφόρα. Τὰ ἀλκύλια, τὰ ἀρύλια καὶ τερπενύλια εἶναι κατὰ κανόνα εὐοσμοφόρα.

Χαρακτηριστικωτάτη καὶ πολὺ διαδεδομένη εἶναι ἡ ὁμοιότης τῆς ὁσμῆς τῶν ὁμολόγων ἐνώσεων, ἡ ὀνομαζομένη ὁμολογία τῆς ὁσμῆς. Εἰς τὰς ὁμολογίας τῆς ὁσμῆς εἶναι ὄλαι σχεδὸν αἱ ἀξήριον τοῦ μοριακοῦ βάρους βαθμιαία μεταβολὴ τῆς ὁσμῆς κατὰ τὸ εἶδος καὶ τὴν ἔντασιν. Εἰς τὰς ἀλκοόλας ἢ ἔντασις αὐξάνει μέχρι τοῦ πέμπτου μέλους (ἀμυλική) καὶ κατόπιν ἐπακολουθεῖ μείωσις ταύτης, εἰς τὰ λιπαρὰ ὀξέα ἢ μείωσις ἀρχίζει ἀπὸ τὸ ὄγδοον μέλος καὶ ἀνάλογοι σχέσεις καὶ αὐξομειώσεις παρουσιάζονται εἰς ὄλας τὰς ὁμολόγους σειρὰς. Παραδείγματα τῆς ὁμολογίας τῆς ὁσμῆς εἶναι ὄλαι σχεδὸν αἱ ὁμολογοὶ ἐνώσεις, π.χ. ἡ σειρὰ τῶν μερκαπτανῶν, R.SH, με' τὴν χαρακτηριστικὴν δυσάρεστον ὁσμὴν, αἱ ἀρσίνας, αἱ φωσφίνας, αἱ ἀμίνας, αἱ ἀλογονοενώσεις, οἱ ἔστερες τῶν λιπαρῶν ὀξέων με' τὴν ὀπωρικὴν τῶν ὁσμῶν κ.λ. Ἡ ὁμολογία τῆς ὁσμῆς ἐμφανίζεται χαρακτηριστικῶς καὶ εἰς πολυπλοκωτέρας ἐνώσεις, καὶ ἔχομεν τὰ ἐξῆς τυπικὰ παραδείγματα :

1) Αἱ κυκλικαὶ ἀλδεϋδαι, αἱ ὁμολογοὶ τῆς

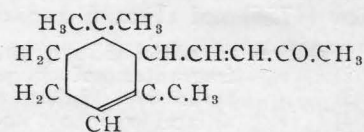
βενζαλδεϋδης, ἔχουσιν ὁσμὴν πικραμυγδαλοῦ: Βενζαλδεϋδῆ, C₆H₅.CHO, ο- καὶ μ- τολουουαλδεϋδῆ, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \end{matrix}$, μ- καὶ π- ξυλυαλδεϋδῆ, π-βουτυλοβενζαλδεϋδῆ.

2) Ἡ σειρὰ τῶν συνθετικῶν μόσχων :



(Τὰ τρινιτροπαράγωγα ἔχουν ἰσχυροτέραν ὁσμὴν. Ἡ ὁσμὴ τοῦ μόσχου παραμένει καὶ κατὰ τὴν ἀλογόνωσιν τῶν ἀλκυλίων καὶ κατὰ τὴν εἰσαγωγὴν κετονικῆς ἢ ὑδροξυλικῆς ὁμάδος.)

3) Ἡ σειρὰ τῶν ἰονονῶν με' τὴν ὁσμὴν τῶν ἴων, ὡς



Ἡ ἀντικατάστασις τῶν ἀλκυλίων δι' ἄλλων τοιούτων μεγαλυτέρου μοριακοῦ βάρους προκαλεῖ συνήθως μέχρι τοῦ ἀμυλίου ἔντασιν τῆς ὁσμῆς, χωρὶς νὰ μεταβάλλῃ τὸν βασικὸν χαρακτήρα ταύτης. Ὅσον μεγαλύτερον εἶνε τὸ μόριον, τόσον μικροτέρα εἶνε ἡ ἐπίδρασις ἐκ τῆς ἀντικαταστάσεως μικρῶν ὁμᾶδων. Ἐξαιρετικὸν ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω σημείων αἱ μελέται τοῦ Braun ἐπὶ τῶν παραγῶγων τῆς κίτρονελλόλης κ.λ.

Ἄξια ἰδιαιτέρας προσοχῆς εἶναι ἡ ἐπίδρασις τῆς ἰσομερείας ἐπὶ τῆς ὁσμῆς. Αἱ 4 βουτυλικά ἀλκοόλια παρουσιάζουν σημαντικῶς διαφορετικὰ ὁσμάς. Τὰ ἰσονιτρίλια (R.NC) εἶναι λίαν δύσοσμα, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἰσομερῆ νιτρίλια (R.CN). Τὰ σιναιπέλαια (R.N:CS) ἔχουν δριμυτάτην ὁσμὴν μουστάρδας, ἐν ᾧ αἱ ἰσομερεῖς ἐνώσεις τοῦ θειοκυανίου (R.S.CN) ἔχουν ὁσμὴν πράσου. Αἱ μορφαὶ cis καὶ trans διαφέρουν μεταξύ των κατὰ τὴν ὁσμὴν. Αἱ ο-, μ-, καὶ π-ἐνώσεις διαφέρουν ὁμοίως· αἱ μ-ἐνώσεις παρουσιάζουν τὴν ἀσθενεστέραν ὁσμὴν. Ἡ ἰσοβα-

νιλλίνη, C₆H₅ $\begin{matrix} \text{CHO(1)} \\ \text{OH(3)} \\ \text{OCH}_3(4) \end{matrix}$, ἔχει ἀσθενεστάτην τὴν

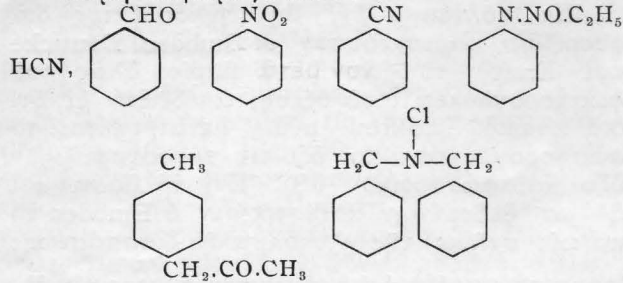
ὁσμὴν τῆς βανιλλίνης, C₆H₅ $\begin{matrix} \text{CHO(1)} \\ \text{OCH}_3(3) \\ \text{OH(4)} \end{matrix}$. Ἀπειρίαν

παραδειγμάτων ἰσομερῶν ὁσμῶν ἐνώσεων περιέχει ἡ τάξις τῶν τερπενίων. Ὅσον ἀφορᾷ τὴν στερεοῖσομερείαν, ὁ Fr. Richter (1925) ὑπέστηριξεν ὅτι αἱ παρουσιαζόμεναι διαφοραὶ ὁσμῆς ὀφείλονται εἰς μικρὰ ποσὰ συνυπαρχόντων παραπροϊόντων, ἀλλὰ αἱ ἐργασίαι τοῦ Braun (1927) ἀπέδειξαν ὅτι ὑφίσταται διαφορὰ ὁσμῆς μεταξύ ἀριστεροστροφῶν καὶ δεξιόστροφῶν μορφῶν.

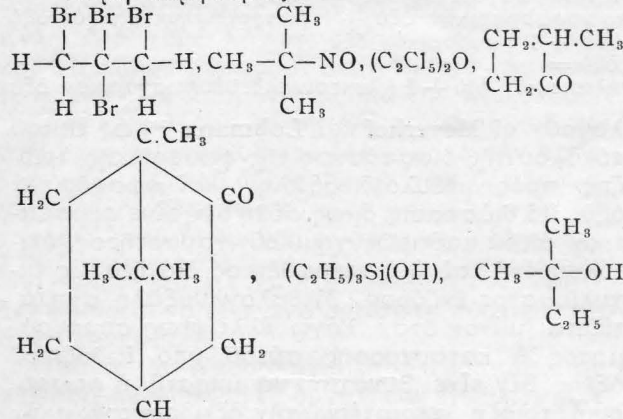
Ἄξιοπαρατήρητος εἶναι ἡ παρουσιαζομένη ὁμοιότης ὁσμῆς ἐπὶ ἐνώσεων με' τελείως διάφο-

ρον χημικόν χαρακτηρα, ως τοῦτο καταφαίνεται εἰς τὰ ἐπόμενα παραδείγματα :

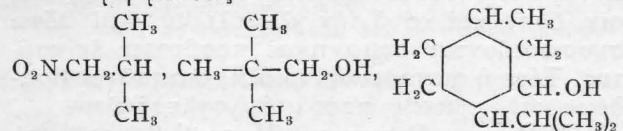
Ὅσμη πικραμυδάλου :



Ὅσμη καμφουράς :



Ὅσμη μέντας :



Τὰ τοιαῦτα παραδείγματα εἶναι πολυπληθέστατα.

Μεθ' ὅλα τὰ ἀνωτέρω εἶναι φανερόν ὅτι εἶναι ἀδύνατον ἐκ μόνου τοῦ χημικοῦ τύπου νὰ συμπεράνωμεν ποία θὰ εἶναι ἡ ὁσμη μιᾶς ἐνώσεως. Δυνάμεθα μόνον, βασιζόμενοι ἐπὶ ἐντελῶς ἐμπειρικῶν κανόνων, νὰ προεῖπωμεν μετ' ἀρκετῆς ἢ πιθανότητος εἰς ποῖαν κατηγορίαν θὰ ἀνήκῃ ἡ ὁσμη ὠρισμένης ἐνώσεως. Δυνάμεθα ἐπίσης νὰ προεῖπωμεν μετὰ μεγαλυτέρας ἀσφαλείας ποῖαν ἐπίδρασιν θὰ ἔχῃ ἐπὶ τῆς ὁσμῆς μιᾶς οὐσίας ὠρισμένη ἀντικατάστασις ἢ εἰσαγῆ ἀτόμων ἢ ὁμάδων.

Ὅπως δὴποτε εἶναι ἀναμφισβήτητος ἡ ὑπαρξίς σχέσεως μεταξύ ὁσμῆς καὶ χημικῆς συνθέσεως καὶ κατὰ πᾶσαν πιθανότητα ἡ ὁσμη πρέπει νὰ εἶναι ἀθροιστικῆ ἰδιότης.

Ἀπὸ τῆς φυσικῆς ἀπόψεως ὅμως, ἡ ὁσφρητικὴ εἶναι πολὺ περισσότερον καθυστερημένη, εὐρισκομένη σήμερον εἰς τὸ σημεῖον εἰς τὸ ὁποῖον εὐρίσκετο ἡ Ὀπτικὴ πρὸ τοῦ Νεύτωνος, καὶ διὰ νὰ προσδεῦση ἀπαιτεῖται ἡ ἐξέυρεσις ἀντικειμενικοῦ τρόπου μετρήσεως καὶ χαρακτηρισμοῦ τῆς ὁσμῆς. Ἄς ἐλπίσωμεν ὅτι αἱ καταβαλλόμεναι προσπάθειαι θὰ προαγάγουν τὸ ζήτημα καὶ θὰ διαφωτίσουν τὰ προβλήματα τῆς Ὀσφρητικῆς καὶ τῆς ὁσμῆς ἐν γένει.

Βιβλιογραφία : H. Zwaardemaker, L'Odorat, 1925.—

H. Henning, Der Geruch, 1924.—J. L. des Bancels, Le Gout et l'Odorat, 1912.—G. Cohn, Die Riechstoffe, 1924.—Hugo Krapfer, Beziehungen zwischen Geruch und Konstitution. Riechstoffindustrie, 1932.— Διάφορα ἄρθρα ἐν εἰδικoῖς περιοδικoῖς.

ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΙΣ — ΓΛΥΚΟΛΥΣΙΣ

ὑπὸ τοῦ κ. ΜΙΧ. ΟΘ. ΔΕΦΝΕΡ, χημικοῦ

Β'.

ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΓΛΥΚΟΛΥΣΕΩΣ

ὑπὸ τὸν ὄρον «γλυκόλυσις» ἐννοοῦμεν γενικῶς τὴν φυραματικὴν διάσπασιν τῆς γλυκόζης, ἀπουσία ὀξυγόνου. Εἰδικῶς ὅμως εἰς τὴν βιολογίαν γλυκόλυσιν καλοῦμεν τὴν φυραματικὴν σχάσιν τῶν ὕδατανθράκων πρὸς γαλακτικὸν ὀξύ, τὴν ἐπιτελουμένην ἐντὸς τῶν ζωϊκῶν κυττάρων (ζωϊκὴ γλυκόλυσις), οὐχὶ δὲ τὴν ὑπὸ τῶν βακτηρίων διάσπασιν τοῦ σακχάρου πρὸς γαλακτικὸν ὀξύ, ἥτις γενικῶς χαρακτηρίζεται ὡς γαλακτικὴ ζύμωσις.

Ὅλοι σχεδὸν οἱ ζωϊκοὶ ἴστοι ἔχουν τὴν ἰκανότητα νὰ διασπῶσιν ὕδατάνθρακα πρὸς γαλακτικὸν ὀξύ. Εἰδικῶς σχηματίζεται μεγάλη ποσότης γαλακτικοῦ ὀξέος εἰς τοὺς μῦς. Τὸ ὑπο-

κείμενον τῆς γλυκολύσεως εἰς τοὺς μῦς εἶνε τὸ γλυκογόνον.

Ἡ μελέτη τῆς γλυκολύσεως εἰς τοὺς μῦς παρουσιάζει δυσκολίας λόγῳ τῆς μεγάλης περιεκτικότητος αὐτῶν εἰς γλυκογόνον. Ὁ Meyerhof κατάρθωσε δι' ἐκχυλίσεως ψυχθέντων μυῶν δι' ἰσοτονικοῦ διαλύματος ΚCl καὶ ἀπεσταγμένου ὕδατος νὰ λάβῃ ἐκχύλισμα φυραμάτων τὸ ὁποῖον σχηματίζει, ἐκ γλυκογόνου καὶ ἀμύλου, γαλακτικὸν ὀξύ. Ἐπίσης κατάρθωσε νὰ ἀπομονώσῃ τὸ φύραμα τὸ σχηματίζον τὸ γαλακτικὸν ὀξύ καὶ ἀπὸ τὰ ἐρυθρὰ αἰμοσφαίρια. Γενικῶς διὰ τὴν μελέτην τῆς γλυκολύσεως χρησιμοποιοῦνται ἴστοι καὶ ἐκχυλίσματα μυῶν.

Ἡδη παλαιαὶ ἐργασίαι τοῦ Meyerhof, σχετικαὶ μὲ τὴν γλυκόλυσιν τῶν μυῶν, ἀπέδειξαν τὰς μεγάλας ὁμοιότητας αὐτῆς μὲ τὴν ἀλκοο-

λικήν ζύμωσιν. Αί όμοιότητες αύται διά τών έρευνών τών τελευταίων έτών, τής μελέτης τών φυραμάτων κ.λ. έγιναν πολύ πλέον έκδηλοι.

Η πρώτη μεταβολή του σακχάρου κατά την γλυκολυτική διάσπασιν είνε, όπως και κατά την ζύμωσιν, έστεροποίησης μετά φωσφορικού όξέος.

Η σημαντικώτερα πρόδος εις την μελέτην τής πορείας τής γλυκολύσεως όφείλεται εις τόν Embden. Ούτος κατώρθωσε να άνεύρη εις τούς μύς, ύπο ώρισμένας συνθήκας, τόσον έξοζοδιφωσφορικών όξύ, όσον και έξοζομονοφωσφορι-

I Φρουκτοζοδιφωσφορικών όξύ = 1 γλυκεριναλδεύδοφωσφορικών όξύ + 1 διοξυακετονοφωσφορικών όξύ

II 1 γλυκεριναλδεύδοφωσφορικών όξύ + 1 διοξυακετονοφωσφορικών όξύ =

1 α-γλυκερινοφωσφορικών όξύ + 1 φωσφορογλυκερικών όξύ

III 1 φωσφορογλυκερικών όξύ = 1 πυροσταφυλικών όξύ + 1 φωσφορικών όξύ

IV 1 πυροσταφυλικών όξύ + 1 γλυκερινοφωσφορικών όξύ =

1 γαλακτικόν όξύ + 1 γλυκεριναλδεύδοφωσφορικών όξύ

Τό σχήμα τουτο έπεβεβαιώθη διά σειράς έρευνών ίδίως τών Meyerhof και Kiessling¹⁴). Κατά τούς Meyerhof και Lohmann⁹) πρέπει εις τό άνω σχήμα ν' άντικαταστήσωμεν τό γλυκεριναλδεύδοφωσφορικών όξύ διά του διοξυακετονοφωσφορικών όξέος⁹). "Αλλωστε γλυκεριναλδεύδοφωσφορικών όξύ, προστιθέμενον εις έκχύλισμα φυράματος, μετατρέπεται εις διοξυακετονοφωσφορικών όξύ. Επίσης πρέπει να προστεθί εις την έξίσωσιν III ό υπό τών Lohmann και Meyerhof⁹) παρατηρηθείς σχηματισμός του φωσφορπυροσταφυλικού όξέος, καθώς και ό σχηματισμός του 2-φωσφορογλυκερικών όξέος (βλ. εις τά περι άλκοολικής ζυμώσεως).

Τό φρουκτοζοδιφωσφορικών όξύ (έξισ. I) δυνάμεθα να θεωρήσωμεν ως προϊόν μετατροπής του κατ' άρχάς σχηματιζομένου έξοζομονοφωσφορικών όξέος.

Εις τό γλυκολυτικόν σχήμα του Embden δέν άναφέρεται ή μεθυλογλυοξάλη. Αύτη επί μακρόν έθεωρείτο ως προβαθμής του γαλακτικού όξέος. Η τοιαύτη ύπόθεσις ύπεστηρίχθη σημαντικώς έκ του γεγονότος τής κατά κανόνα παρουσίας ενός φυράματος, τής μεθυλογλυοξάλης, τό όποιον μετατρέπει την μεθυλογλυοξάλην προς γαλακτικόν όξύ. Σημαντική είνε ή παρατήρησις του Lohmann¹⁶) καθ' ήν ή φυραματική διάσπασις τής μεθυλογλυοξάλης προς γαλακτικόν όξύ έπιτελείται μόνον παρουσία γλουταθείου. Ο Lohmann διεπίστωσεν ότι εις μη περιέχοντα γλουταθείον διαπιδυθέντα έκχυλίσματα έπιτελείται μέν κατόπιν προσθήκης συμφυράματος γλυκόλυσις, αλλά όχι και μετατροπή μεθυλογλυοξάλης προς γαλακτικόν όξύ.

Τήν υπό του Neuberg¹⁷) εις ώρισμένας περιπτώσεις άνεύρεσιν μεθυλογλυοξάλης, τόσον εις όπούς ζύμη όσον και εις όπούς μύων, δικαιο-

κόν όξύ. Οί έστέρες ούτοι είνε οί αύτοί μέ τούς έστέρας τών Harden - Young και Robinson.

Έκ πόλτου μύων, δηλητηριασθέντος διά φθοριδίου, παρεσκεύασαν οί Embden, Deuticke και Kraft¹⁴) τό όξινον μετά βαρίου άλας του φωσφορογλυκερικών όξέος, απέδειξαν δε ότι διά νωπού πόλτου μύων μετατρέπεται τό φωσφορογλυκερικών όξύ εις πυροσταφυλικών όξύ και φωσφορικών όξύ. Επί τή βάσει και άλλων δεδομένων κατέστρωσεν ό Embden τό κάτωθι σχήμα τής γλυκολυτικής διασπάσεως :

λογοϋν οί Meyerhof και Lohmann¹⁸) ως έκ του εύκόλου τής διασπάσεως τής φωσφορικής τριόζης προς μεθυλογλυοξάλην και φωσφορικών όξύ. Η διάσπασις όμως αύτη δέν είνε φυραματική, αλλά καθαρώς χημικού χαρακτήρος, έπιτελουμένη και διά νεκρωθέντος διά ζέσεως έκχυλίσματος ένζύμου. Μεθυλογλυοξάλη σχηματίζεται μόνον όταν, λόγω έλλείψεως συμφυράματος ή καταστροφής αυτού υπό ίωδοξικού όξέος, δέν είνε δυνατόν να ύποστη ή φωσφορική τριόζη περαιτέρω την όξειδοαναγωγικήν αντίδρασιν, τόσον κατά την άλκοολικήν ζύμωσιν, όσον και κατά την γλυκόλυσιν, και ούτω συσσωρεύονται σημαντικά ποσότητες έκ ταύτης. Τότε ή φωσφορική τριόζη διασπάται βραδέως και χημικώς προς μεθυλογλυοξάλην.

Οί Parnas, Ostern και Mann¹⁹) θεωροϋν τό άδενοζινοτριφωσφορικών όξύ (άδενυλοπυροφωσφορικών όξύ βλ. ένζυμολογία) σημαντικόν παράγοντα τής γλυκολύσεως. Παραδέχονται ότι ή γλυκόλυσις αρχίζει διά τής μεταφοράς τών φωσφορικών ομάδων έκ του άδενοζινοτριφωσφορικών όξέος επί του γλυκογόνου :

$$n C_5N_5H_4 \cdot C_5H_8O_4 \cdot PO_3H \cdot P_2O_5H_8 + (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O = \text{άδενοζινοτριφωσφορικών όξύ} \quad \text{γλυκογόνον}$$

$$n C_5N_5H_4 \cdot C_5H_8O_4 \cdot PO_3H_2 + n C_6H_{10}O_6 (PO_3H_2)_3 \quad \text{άδενυλικών όξύ} \quad \text{έξοζοδιφωσφορικών όξύ}$$

Εις έτέραν φάσιν τό άδενυλικόν όξύ φωσφορυλιούται έκ νέου υπό φωσφορικών ομάδων, έλευθερουμένων κατά την πορείαν τής γλυκολύσεως. Η φωσφορυλίωσις αύτη έπιτελείται παρουσία πυροσταφυλικού όξέος, σχηματιζομένου πιθανώτατα φωσφορπυροσταφυλικού όξέος, τό όποιον περαιτέρω φωσφορυλιό τό άδενυλικόν όξύ. Ως βοηθητικόν σύστημα διά τόν άνασηματισμόν του άδενοζινοτριφωσφορικών όξέος ένεργεί και ή φωσφοροκρεατίνη, δρώσα κατά την δευτέραν αντίδρασιν του Lohmann²⁰) :

¹⁴) Klin. Wochschr. 12, 213 (1933).

¹⁵) Bioch. Z. 264, 40 (1933).

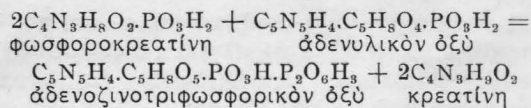
¹⁶) Bioch. Z. 250, 332 (1932).

¹⁷) Bioch. Z. 207, 232 (1929).

¹⁸) Naturwiss. 22, 134 (1934) κ ά.

¹⁹) Bioch. Z. 272, 64 (1934), 275 74, 163 (1935).

²⁰) Bioch. Z. 271, 264 (1934).



Ο Parnas²¹⁾ απέδειξεν ότι ή κρεατίνη φωσφορυλιούται έκ νέου υπό τοϋ φωσφοροπυροσταφυλικού όξέος, μεταφερομένης τής φωσφορικής ομάδος έκ τούτου εις τήν κρεατίνην (άντιδρασις Parnas). Εις τούς όπους ζύμης τούς ληφθέντας διά διαποτίσεως έλλείπει τελείως ή κρεατίνη, από τά έκχυλίσματα δέ τών μυών δυνάμεθα ν' άπομακρύνωμεν ταύτην διά διαπιδίσεως, ότε διά προσθήκης άδενυλοπυροφωσφορικής ένώσεως ό σχηματισμός γαλακτικού όξέος χωρεϊ τόσον ταχέως, όσον και παρουσιάζ κρεατίνης. Διά τούς λόγους τούτους οί Meyerhof και Kiessling²²⁾ θεωροϋν ότι ή δράσις τής κρεατίνης δέν εινε άπαραίτητος διά τήν γλυκόλυσιν.

Δέν έχει άκόμη σαφηνισθή ή δράσις τοϋ συστήματος τοϋ άδενυλικού όξέος κατά τήν πρόσληψιν φωσφορικού όξέος. Κατά τās όξειδοαναγωγικάς άντιδράσεις αίτινες χωροϋν χωρίς μετατροπήν τοϋ ήνωμένου φωσφορικού όξέος, π.χ. 2 διοξυακετονοφωσφορικόν όξυ → 1 φωσφορογλυκερινικόν όξυ + 1 α-γλυκερινοφωσφορικόν όξυ δέν φαίνεται νά εινε άναγκαϊόν το σύστημα τοϋ άδενυλικού όξέος.

Τούναντίον ή πρόσληψις και ή άπόσπασις τής φωσφορικής ομάδος έξ οργανικών ένώσεων γίνεται τή βοηθεία τοϋ συστήματος τούτου, π. χ.

- α) 2 φωσφοροπυροσταφυλικόν όξυ + 1 άδενυλικόν όξυ → 2 πυροσταφυλικόν όξυ + 1 άδενυλοπυροφωσφορικόν όξυ.
- β) 1 άδενυλοπυροφωσφορικόν όξυ + 2 γλυκόζη → 1 έξοζοδιφωσφορικόν όξυ + 1 άδενυλικόν όξυ.

Εϊναι όμως δυνατοί διάφοροι συνδυασμοί, ως ένδιάμεσος σχηματισμός άδενοζινοδιφωσφορικού όξέος, έξοζομονοφωσφορικού όξέος κ.λ.

Πλήν τής μέχρι τοϋδε μελετηθείσης πορείας τής γλυκολύσεως, καθ' ήν το δι' όξειδοαναγω

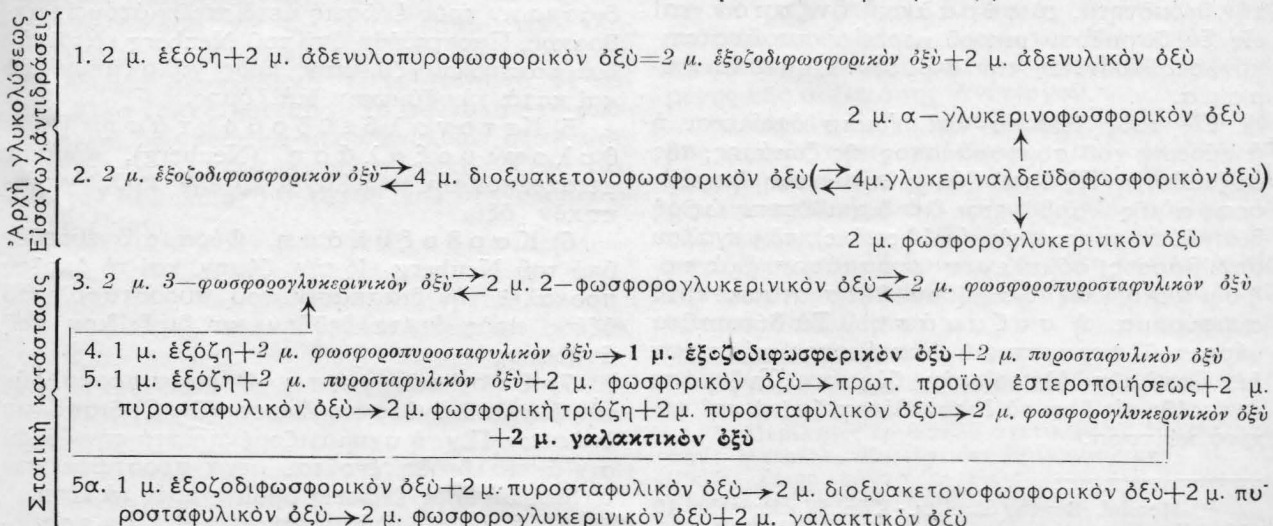
γής σχηματισθέν α-γλυκερινοφωσφορικόν όξυ άντιδρά μετά τοϋ πυροσταφυλικού όξέος, ύπάρχει και έτέρα, καθ' ήν το σχηματιζόμενον πυροσταφυλικόν όξυ άντιδρά μετά τοϋ πρωτογενούς προϊόντος έστεροποιήσεως τής έξόζης. Κατ' αϋτήν έν μόρ. φωσφορικής τριόζης όξειδούται προς φωσφορογλυκερινικόν όξυ, ένϋ 1 μόρ. πυροσταφυλικού όξέος ανάγεται προς γαλακτικόν όξυ (βλ. κατωτ. σχήμα, έξίσ. 5). Ο κατ' αϋτήν τήν πορείαν σχηματισμός γαλακτικού όξέος χωρεϊ πολϋ ταχϋτερον ή κατά τήν προηγουμένην. Αϊ νέαι αϋται φάσεις κατωρθώθη ν' άπομονωθοϋν υπό τών Meyerhof και Kiessling²³⁾, διά προσθήκης έν μέρει μέν νατριοφθοριδίου, έν μέρει δέ ίωδοξικού όξέος. Αϊ άντιδράσεις αϋται εινε άνάλογοι με τās άντιστοιχούς τής άλκοολικής ζυμώσεως. Το πυροσταφυλικόν όξυ ειναι το άναλογικόν ισοδύναμον τής άκεταλδεϋδης, το γαλακτικόν όξυ δέ τής άλκοόλης.

Επί τή βάσει τών άνωτέρω παρατηρήσεων οί Meyerhof και Kiessling προτείνουν το κατωτέρω σχήμα τής ταχείας πορείας τής γλυκολύσεως. Λόγω άπλοποιήσεως παραλείπουν τās διαμέσους άντιδράσεις τοϋ συστήματος τοϋ άδενυλικού όξέος και λαμβάνουν ύπ' όψιν μόνον τās διαφόρους βαθμίδας φωσφορυλιώσεως τοϋ σακχάρου, όπου αναλόγως τών συνθηκών σχηματίζεται έξοζομονοφωσφορικόν ή -διφωσφορικόν όξυ.

Όπως κατά τήν ζύμωσιν, χωρίζουν τās άντιδράσεις αίτινες χωροϋν κατά τήν αρχήν τής διασπάσεως (είσαγωγικαι άντιδράσεις) και καθ' ός σχηματίζονται προϊόντα άπαραίτητα διά τήν στατικήν κατάστασιν. Αϊ άντιδράσεις αϋται χωροϋν μέχρι τοϋ σχηματισμοϋ φωσφοροπυροσταφυλικού όξέος. Όταν όμως σχηματισθή τοϋτο, ή διάσπασις χωρεϊ ταχέως (στατική κατάστασις) επί τή βάσει τής νέας πορείας.

Ο χαρακτηρισμός έξόζη τοϋ σχήματος τούτου Ισχύει τόσον διά γλυκόζην, όσον και δι' Ισοδύναμον ποσότητα γλυκογόνου.

²¹⁾ Klin. Wochenschr. 11, 1017 (1935).
²²⁾ Bioch. Z. 283, 83 (1936).



Τὸ σχῆμα τοῦτο ἔχει μεγάλην ἀναλογίαν μετὰ τὸ σχῆμα ἀλκοολικῆς ζυμώσεως τὸ προταθέν ὑπὸ τῶν ἰδίων ἐρευνητῶν (βλ. σελ. 60) Περιέχει ἐπίσης τὴν ἐξίσωσιν τῶν Harden-Young, καθ' ἣν σχηματίζεται καὶ 1 μόρ. ἐξοζοδιφωσφορικοῦ ὀξέος. Πράγματι, ἐκτὸς τῆς ἀναγωγῆς τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος πρὸς γαλακτικὸν ὀξύ, διὰ ἐστεροποιήσεως καὶ ὀξειδώσεως τοῦ σακχάρου πρὸς φωσφορογλυκερινικὸν ὀξύ, ἐκ παραλλήλου ἐπιτελεῖται καὶ ἐστεροποίησις δευτέρου μορίου σακχάρου ὑπὸ τῆς φωσφορικής ὁμάδος τοῦ φωσφοροπυροσταφυλικοῦ ὀξέος πρὸς ἐξοζοδιφωσφορικὸν ὀξύ. Κατὰ τὴν γλυκόλυσιν τὸ σχηματιζόμενον ἐξοζοδιφωσφορικὸν ὀξύ δύναται παρουσιάει πυροσταφυλικὸν ὀξέος ν' ἀντιδράση περαιτέρω κατὰ τὴν ἐξίσωσιν 5α, ἀπουσία δὲ τούτου κατὰ τὰς παλαιὰς ἐξισώσεις τοῦ σχήματος τοῦ Embden, ἀλλὰ τότε ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶνε μικρότερα. Ἐκ τούτου δικαιολογεῖται διὰ τὴν προσθήκη πυροσταφυλικοῦ ὀξέος αὐξάνει τὴν ταχύτητα γλυκόλυσεως εἰς τοὺς διαφόρους ἰστούς²³). Ἀνεξήγητον παραμένει ἀκόμη διατὶ ἡ ἐστεροποίησις εἰς μὲν τοὺς ζῶντας μὴ χωρεῖ μόνον μέχρι σχηματισμοῦ ἐξοζομονοφωσφορικοῦ ὀξέος, εἰς δὲ τοὺς ἰστούς καὶ ἐκχυλίσματα μὴ χωρεῖ κυρίως μέχρι σχηματισμοῦ ἐξοζοδιφωσφορικοῦ ὀξέος.

Γ'.

ΕΝΖΥΜΟΛΟΓΙΑ ΑΛΚΟΟΛΙΚΗΣ ΖΥΜΩΣΕΩΣ
ΚΑΙ ΓΛΥΚΟΛΥΣΕΩΣ

Δὲν παρατηροῦμεν ἀναλογίας μόνον μεταξὺ τῶν ἐνδιαμέσων ἀντιδράσεων τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως καὶ τῆς γλυκόλυσεως, ἀλλὰ καὶ μεταξὺ τῶν συστημάτων τῶν φυραμάτων τῶν ἐπιτελούντων τὰς διασπάσεις ταύτας.

Καὶ τῶν δύο διασπάσεων τὸ δρῶν σύστημα φυραμάτων χωρίζεται εἰς ἓν κολλοειδές, μεγάλου μοριακοῦ βάρους, συστατικόν, ἀσταθές εἰς τὴν θερμότητα, τὸ φύραμα ἢ ἔνζυμον, καὶ εἰς ἓν διαπιδύον μικροῦ μορ. βάρους συστατικόν, σταθερὸν εἰς τὴν θερμότητα, τὸ συμφύραμα.

Εἰς τοὺς Harden καὶ Young ὀφείλεται ἡ ἀνεύρεσις τοῦ συμφυράματος τῆς ζυμώσεως, τῆς συζυμώσεως. Ἐξ ὁποῦ ζύμης ληφθέντος διὰ πίεσεως αὐτῆς λαμβάνεται διὰ διαπιδύσεως ὡς μὴ διαπιδύον συστατικόν (κολλοειδές), τὸ μεγάλου μορ. βάρους σύμπλεγμα φυραμάτων, ἢ ἀποζυμάση, ὡς διαπιδύον δὲ συστατικόν τὸ συμφύραμα, ἢ συζυμάση. Τὰ δύο ταῦτα μέρη τοῦ φυραματικοῦ συστήματος μόνον τῶν δὲν ἐκτελοῦν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν. Συζυμάση ἀνευρέθη εἰς ὄλα τὰ ἐρευνηθέντα ζωικά καὶ φυτικά κύτταρα.

Ἡ ζυμάση, ἄλλως ζυμο-, ὄλο- καὶ πανζυμάση καλουμένη, εἶνε τὸ μίγμα τῶν φυραμάτων καὶ συμφυραμάτων, εἰς τὸ ὁποῖον ὀφείλεται ἡ φυραματική δράσις τῆς ζύμης.

Τὰ εἰς τὸ σύστημα φυραμάτων τῆς ζυμώσεως καὶ τῆς γλυκόλυσεως περιεχόμενα φυράματα καὶ συμφύραματα εἶνε τὰ ἑξῆς:

1) Ἐξάσαι. Φυράματα τῆς πρώτης προσβολῆς, ἅτινα προκαλοῦν τὸν σχηματισμὸν, ἐκ τῶν σταθερῶν μορφῶν τῶν σακχάρων, τῶν ἀσταθῶν τοιούτων τῶν δυναμένων περαιτέρω νὰ φωσφορυλιωθοῦν. Περί τῆς φύσεως αὐτῶν οὐδὲν εἶνε γνωστὸν. Εἰς αὐτὰς ἀνήκει καὶ ἡ ἐξοκινάση τοῦ Meyerhof. Ἡ γλυκόζη καὶ γενικῶς ὄλα αἱ ζυμούμεναι ἐξόζαι διὰ τοῦ φυράματος τούτου μετατρέπονται εἰς τὴν ἀσταθῆ μορφήν αὐτῶν ἣτις περαιτέρω ζυμοῦται. Εἰς τοὺς μὴ δὲν ὑπάρχει τοιοῦτος ἐνεργοποιητής, ὡς ἐκ τούτου δὲ οὐτοὶ δὲν διασπῶσι τὴν ἔξωθεν προστιθεμένην γλυκόζην, ἀλλὰ μόνον τὴν γλυκόζην τὴν σχηματιζομένην εἰς τοὺς μὴ, ἀμέσως ἐκ τοῦ γλυκογόνου, καὶ ἣτις ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας ἀσφαλῶς θὰ σχηματίζεται ὑπὸ τὴν ἀσταθῆ ζυμώσιμον μορφήν αὐτῆς.

2) Φωσφατέση, φωσφατάση. Σύστημα φυραμάτων τὸ ὁποῖον προκαλεῖ τὴν πρόσληψιν (φωσφατέση) καὶ τὴν ἀπόσπασιν (φωσφατάση) τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος. Δὲν εἶνε βέβαιον ἐὰν πρόκειται περὶ δύο διαφόρων φυραμάτων ἢ περὶ ἑνὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ, τὸ ὁποῖον ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν ἐπιτελεῖ τὴν μίαν ἢ τὴν ἑτέραν δράσιν.

3) Ὑδατανθρακορεδοξάση, δεϋδρογενάση, ζυμομουτάση (Euler). Φύραμα ἐνεργοποιούμενον ὑπὸ τοῦ συμφυράματος, τῆς συζυμώσεως, ἢ τοῦ συμφυράματος τῆς γλυκόλυσεως, καὶ τὸ ὁποῖον προκαλεῖ τὰς ὀξειδοαναγωγικὰς ἀντιδράσεις, τὸσον κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν ὅσον καὶ κατὰ τὴν γλυκόλυσιν.

4) Γλυκολάση. Φύραμα προκαλοῦν τὴν διάσπασιν πρὸς ἐνώσεις μετὰ τριῶν ἀτόμων ἄνθρακος. Παρατηρήθη ὑπὸ τοῦ Neuberg κατὰ τὴν διὰ βακτηρίων ζύμωσιν πρὸς γαλακτικὸν ὀξύ καὶ κατὰ τὴν ζύμωσιν διὰ ζύμης.

5) Κετοναλδεϋδομουτάση ἢ μεθυλογλυοξαλάση (Neuberg), φύραμα μετατρέπον τὴν μεθυλογλυοξάλην πρὸς γαλακτικὸν ὀξύ.

6) Καρβοξυλάση. Φύραμα ἀνευρεθὲν ὑπὸ τοῦ Neuberg εἰς τὴν ζύμην, καὶ τὸ ὁποῖον προκαλεῖ τὴν διάσπασιν τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος πρὸς ἀκεταλδεϋδην καὶ διοξειδίον τοῦ ἄνθρακος.

7) Καρβωλιγάση. Φύραμα προκαλοῦν τὴν διὰ τοῦ ἄνθρακος ἐνώσιν (C—C) διαφόρων ἐνώσεων. Π.χ. ἡ σχηματιζομένη κατὰ τὴν ζύμωσιν ἀκεταλδεϋδὴ ἐνοῦται μετὰ προστιθεμένων ἀλδεϋδῶν πρὸς ἐνώσεις ὁμοίας πρὸς τὰ λίπη.

8) Συμφύραμα καὶ ἐνεργο-

²³) Mendel, Bauch, Strelitz. - Klin. Wochenschr. 10, 118 (1934).

Δ'.

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΛΚΟΟΛΙΚΗΣ ΖΥΜΩΣΕΩΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΓΛΥΚΟΛΥΣΕΩΣ ⁸³⁾

Έκαστον ζώικόν ὄν, φυτικής ἢ ζωϊκῆς φύσεως, διατηρεῖται ἐν τῇ ζωῇ διὰ τῆς προσλήψεως θρεπτικῶν ὑλῶν τὰς ὁποίας περαιτέρω συνθέτει πρὸς κυτταρικὰς τοιαύτας. Αἱ πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον ἐπιτελοῦμεναι ἀντιδράσεις (συνθέσεις) εἶναι γενικῶς ἐνδοθέρμου χαρακτήρος, δηλ. ἔχουν ἀνάγκην ἐνεργείας. Διὰ τὴν σπουδαιότεραν σύνθεσιν εἰς τὸ φυτικὸν βασίλειον, τὴν ἀφομοίωσιν τοῦ ἄνθρακος, δηλ. τὸν σχηματισμὸν ἐκ τοῦ CO₂ καὶ H₂O ὕδατανθράκων, ἡ ἐνέργεια λαμβάνεται ὑπὸ τῆς χλωροφύλλης ἐμμέσως ἐκ τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ ἡλίου. Δι' ὅλας τὰς ἄλλας ἐνδοθέρμους συνθέσεις, τόσον εἰς τοὺς ζώικους ὅσον καὶ εἰς τοὺς φυτικούς ὁργανισμούς, προσλαμβάνεται ἡ ἀπαιτούμενη ἐνέργεια διὰ συνδυασμοῦ τούτων μετὰ συγχρόνως χωρουσῶν ἀποσυνθέσεων, ὡς τῆς ἀναπνοῆς, ζυμώσεως καὶ γλυκολύσεως. Ὅλαί αἱ εἰς τοὺς ὁργανισμοὺς ἐπιτελοῦμεναι ἀποσυνθέσεις (ἀναπνοὴ ζύμωσις-γλυκόλυσις), ὡς καὶ αἱ πλεῖσται βιολογικαὶ ἀντιδράσεις, ἐπιτελοῦνται δι' ἐπιδράσεως ὠρισμένων, ὑπὸ τῶν ζῶντων κυττάρων παραγομένων, ὅπως εἰδικῆς δράσεως καταλυτῶν (βιοκαταλυτῶν), τῶν φυραμάτων ἢ ἐνζύμων.

Ἡ ζύμη ἀνήκει εἰς τοὺς μικροοργανισμοὺς τοὺς δυναμένους νὰ ζήσουν ἀερόβιως (παρουσία ὀξυγόνου), καθὼς καὶ ἀναερόβιως (ἀπουσία ὀξυγόνου) Κατὰ τὴν ἀερόβιον ζῶν λαμβάνει ἡ ζύμη τὴν πρὸς τοῦτο ἀναγκαιοῦσαν ἐνέργειαν ἐκ τῆς καύσεως τῶν θρεπτικῶν ὑλῶν ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου (ἀναπνοῆς), κατὰ τὴν ἀναερόβιον δέ, ἐκ τῆς ἐνεργείας τῆς ἐκλυομένης κατὰ τὴν ζύμωσιν τῶν ὑλῶν τούτων. Ἡδη ὁ Pasteur ἐθεώρησε τὴν ζύμωσιν ὡς ἐνδομοριακὴν ἀναπνοὴν εἰς ἀντικατάστασιν τῆς διὰ τοῦ ὀξυγόνου τοιαύτης, τὸ τοιοῦτον δὲ ἐξέφερε διὰ τῆς γνωστῆς φράσεως «la fermentation est le résultat de la vie sans air». Ἀκριβέστερα ἴσως ἔκφρασις θὰ ἦτο : «la fermentation est la respiration sans air», δηλ. ἡ ζύμωσις εἶναι ἡ ἀνευ ἀέρος ἀναπνοή.

Ὁ Meyerhof ἀπέδειξε ὅτι τὸ γλυκογόνον τοῦ μυὸς κατ' ἀρχὰς διασπᾶται ἀναερόβιως πρὸς γαλακτικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον περαιτέρω, κατὰ τὴν ἀερόβιον φάσιν, ἐν μέρει μετατρέπεται ἐκ νέου πρὸς γλυκογόνον. Ἡ πρὸς τοῦτο ἀπαιτούμενη ἐνέργεια λαμβάνεται δι' ὀξειδώσεως τῆς γλυκόζης, ἢ ἀκριβέστερον μιᾶς μὴ τελείως καθωρισμένης ἐνδιαμέσου ἐνώσεως, πρὸς διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος (ἀντίδρασις τοῦ Meyerhof).

Κατὰ τοὺς Meyerhof καὶ Warburg ἡ συσχέτισις αὕτη τῆς ἀναερόβιου καὶ ἀερόβιου ἐναλλαγῆς τῆς ὕλης δὲν ἔχει περιορισμένην σημασίαν, ἀλλὰ πρόκειται περὶ γενικῆς βιολογικῆς ἀρχῆς, προκειμένου δὲ περὶ ὕδατανθράκων εἰς μόνον ὑπάρχει βασικὸς μηχανισμὸς, κοινὸς δι' ὅλα τὰ κύτταρα. Κατὰ τὴν ἀρχὴν ταύτην ἡ ἀναερόβιος διάσπασις τῶν ὕδατανθράκων χωρεῖ πρὸς ἐνώσεις μετὰ τριῶν ἀτόμων ἄνθρακος, αἷτινες κατὰ τὴν ἀερόβιον φάσιν, λόγῳ τῆς παρουσίας τοῦ ὀξυγόνου, μετατρέπονται ἐκ νέου τελείως ἢ ἐν μέρει πρὸς τὰ ἀρχικὰ προϊόντα.

Εἰς τὴν ζύμην αἱ σχέσεις αὗται ἐμφανίζονται ὡς ἑξῆς : Διακρίνομεν ζύμας ἐπιφανείας καὶ βυθοῦ. Αἱ μὲν συλλέγονται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, αἱ δὲ εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου τῆς ζυμώσεως. Εἰς τὰς ζύμας βυθοῦ, λόγῳ συνεχοῦς προσαρμογῆς αὐτῶν, παρουσιάζεται πολὺ μικρὰ ἀναπνοή. Τὸ ὀξυγόνον δὲν παρουσιάζει ἀξίαν λόγου ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ζυμώσεως. Ἡ ἀρχὴ τῶν Pasteur-Meyerhof μόλις ἐμφανίζεται εἰς αὐτάς (ἐμπόδισις ζυμώσεως ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου). Διὰ τὸν πολλαπλασιασμὸν ὅμως αὐτῶν τὸ ὀξυγόνον εἶνε σημαντικὸς παράγων. Τοῦναντίον εἰς τὰς ζύμας ἐπιφανείας ἢ κατανάλωσις ὀξυγόνου εἶνε σημαντικὴ. Κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ Pasteur, εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην πρέπει ἡ ἀναερόβιος ζύμωσις νὰ παρεμποδίζεται ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου, δηλ. νὰ ἐξαφανίζεται αὕτη, καθότι ἐμποδίζεται ὁ σχηματισμὸς ἐνώσεων μετὰ τριῶν ἀτόμων ἄνθρακος καὶ κατὰ συνέπειαν καὶ τῶν, ἐκ τούτων σχηματιζομένων, ἀλκοόλης καὶ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος. Εἰς σειρὰν πειραμάτων κατάρθωσεν ὁ Meyerhof ν' ἀποδείξῃ ὅτι καὶ εἰς τὴν διὰ ζύμης ζύμωσιν ἐμφανίζεται ἡ ἀντίδρασις Meyerhof, καθ' ἣν ἐν μέρος ὀξειδουμένης ἐξόζης, κατὰ τὴν ἀερόβιον φάσιν, συνθέτει ἐκ νέου 6—12 μέρη ἐνδιαμέσων προϊόντων, ἢ, ὅπερ τὸ αὐτό, ἰσοδύναμα ποσὰ σακχάρου ἐμποδίζονται νὰ ζυμωθοῦν. Σημαντικὸν εἶνε ὅτι ὁλόκληρος ὁ κύκλος ἀντιδράσεων τῆς ἀναπνοῆς καὶ τῆς ζυμώσεως, δηλ. τῆς ἀντιδράσεως τῶν Pasteur-Meyerhof, εἶνε ζωϊκὴ πρᾶξις καὶ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς διατηρήσεως τῆς υποστάσεως τῆς ζύμης.

Εἰς τὰ ἐκχυλίσματα τῶν μυῶν ἢ γλυκόλυσις δὲν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ ὀξυγόνου διότι ἀπουσιάζει τὸ σύστημα τῆς ἀναπνοῆς, ἐμποδίζεται ὅμως κατὰ τὸν Lippmann ⁸⁴⁾ ὑπὸ ὀξειδωτικῶν μέσων, ὡς κινόνης καὶ ἰωδίου.

Ἡ κυριώτερα ἀντίδρασις εἰς τὰ ζῶντα κύτταρα, ἢ ἀποδίδουσα ἐνέργειαν, εἶνε ἡ ἀναπνοή. Αὕτη ὅμως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ταχύτητος τῆς διαπιδύσεως τοῦ ὀξυγόνου εἰς τὸ κύτταρον καὶ ὡς ἐκ τούτου ἢ ἐκ ταύτης ἐκλυομένη ἐνέργεια δὲν εἶνε ἀπεριόριστος. Εἰς περιπτώσεις καθ' ἃς αὕτη δὲν ἀρκεῖ εἰς τὸ ζῶν κύτταρον, π. χ. κατὰ

⁸³⁾ Meyerhof, Die chem. Vorgänge im Muskel, Berlin 1930.—Bertho-Grassmann, Biochemisches Praktikum, Berlin 1936.

⁸⁴⁾ Bioch. Z. 268, 205 (1934).

τὰς συσπάσεις τοῦ μυός, τότε συμπληροῦνται ἡ ἀπαιτούμενη ἐνέργεια ἐκ τῆς ἐκλυομένης κατὰ τὴν ἀναερόβιον διάσπασιν τοῦ σακχάρου (γλυκόλυσις-ζύμωσις). Πρὸς τὰ ἀνωτέρω συμφωνεῖ καὶ τὸ γεγονός ὅτι εἰς περίπτωσιν προσφορᾶς ἀρκούσης ποσότητος ὀξυγόνου ἡ ἀναερόβιος διάσπασις σταματᾷ, ἐμφανίζεται δὲ πάλιν ἐκ νέου ἀπουσία ὀξυγόνου.

Ἐπὶ μακρὸν ὁ σχηματισμὸς I — γαλακτικοῦ ὀξέος (κρεογαλακτικοῦ ὀξέος) εἰς τοὺς μύς ἐθεωρεῖτο ὡς ἀντίδρασις προσδίδουσα ἐνέργειαν διὰ τὰς συσπάσεις τοῦ μυός. Ἐπέτυχεν ἐν τούτοις ὁ Lundsgaard⁸⁵⁾ νὰ ἀποδείξῃ ὅτι μύς, δηλητηριασθέντες δι' ἰωδοξικὸν ὀξέος καὶ οἴτινες ὡς ἐκ τούτου δὲν ἠδύναντο νὰ ἐπιτελέσουν γλυκολυτικὴν διάσπασιν τοῦ γλυκογόνου, ἐπέτελουν κανονικὰς συσπάσεις. Ἡ διὰ τὴν σύσπασιν ἀπαιτούμενη ἐνέργεια ἐκλύεται κατὰ τὴν διάσπασιν τοῦ κρεατινοφωσφορικοῦ ὀξέος (φωσφαγενίου), $\text{CH}_2(\text{COOH})\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{OH})_2$, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:

Κρεατινοφωσφορικὸν ὀξύ = Κρεατίνη + φωσφορικὸν ὀξύ + 12000 cal.

Δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὅτι κατὰ τὰς συσπάσεις τοῦ μυός αἱ βιολογικαὶ ἀντιδράσεις χωροῦν, πιθανώτατα, ὡς ἑξῆς: Μόλις ἐρεθισθῇ ὁ μύς, ἀμέσως ἀκολουθεῖ ἡ διάσπασις τοῦ κρεατινοφωσφορικοῦ ὀξέος καὶ δι' αὐτῆς ἡ σύσπασις τοῦ μυός. Ὁ γλυκολυτικὸς σχηματισμὸς γαλακτικοῦ ὀξέος χωρεῖ βραδέως. Ἡ ἐνέργεια τῆς διασπάσεως ταύτης χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἐκ νέου, ἐκ κρεατίνης καὶ φωσφορικοῦ ὀξέος, σύνθεσιν τοῦ κρεατινοφωσφορικοῦ ὀξέος. Ὁ μύς δύναται ἐπὶ μακρὸν χρόνον νὰ ἐργάζεται ἐφ'

ὅσον ἡ γλυκόλυσις προκαλεῖ τὴν ἐκ νέου σύνθεσιν τοῦ κρεατινοφωσφορικοῦ ὀξέος. Κατὰ τὴν φάσιν τῆς ἀναπαύσεως ὀξειδοῦται ὁ ὕδατάνθραξ ἢ τὸ γαλακτικὸν ὀξύ. Ἡ ἐνέργεια τῆς ἀντιδράσεως ταύτης συνθέτει κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τῶν Pasteur-Meyerhof γαλακτικὸν ὀξύ πρὸς γλυκογόνον. Πάντως ἡ σημαντικώτερα ποσότης ἐνεργείας ἐκλύεται κατὰ τὴν καθυσιν τοῦ ὕδατάνθρακος ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου, ἥτις ἀρχίζει συγχρόνως μὲ τὴν σύσπασιν τοῦ μυός, βραδέως χωρεῖ καὶ ἐξακολουθεῖ ἐπὶ μακρὸν χρόνον καὶ μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἐργασίας τοῦ μυός. Ἐκ τούτου ἐξηγεῖται ἡ ἠύξημένη δράσις τῆς ἀναπνοῆς καὶ τῆς καρδίας κατόπιν κοπιώδους σωματικῆς ἐργασίας.

Ἐφ' ὅσον θεωροῦμεν ὅλας τὰς βιολογικὰς ἀντιδράσεις, τὰς ἐπιτελουμένας παρουσίᾳ ὀξυγόνου, ὡς ἀντιδράσεις τῆς ἀναπνοῆς, θὰ πρέπει τὸν ὑπὸ ὠρισμένων ἀεροβίων μικροργανισμῶν ἐπιτελούμενον σχηματισμὸν ὀξέων, ὡς π.χ. ὀξικοῦ ὀξέος, κιτρικοῦ ὀξέος κλ., νὰ μὴ χαρακτηρίζωμεν διὰ τῆς λέξεως «ζύμωσις», ὡς ὀξική ζύμωσις, κιτρικὴ ζύμωσις. Αἱ τελευταὶ ἔρουναι ἀποδεικνύουσι βεβαίως ὅτι ἡ ἀερόβιος διάσπασις τῶν ὕδατανθράκων εἶνε πιθανώτατα εἰς πλείστας περιπτώσεις συνέχεια τῆς ἀναερόβιου τοιαύτης, ὅτι φυσιολογικῶς ἔχουν τὴν αὐτὴν σημασίαν καὶ ὅτι καὶ μεταξὺ τοῦ χημισμοῦ αὐτῶν ὑπάρχουν ὁμοιότητες, ἐν τούτοις ὅμως πρέπει νὰ διαχωρίζωμεν σαφῶς τὰς ἀπουσίᾳ ὀξυγόνου ἐπιτελουμένας διασπάσεις τῶν παρουσίᾳ ὀξυγόνου τοιούτων ἐνθυμούμενοι τὰ λόγια τοῦ Göthe:

«Dich im Unendlichen zu finden
musst unterscheiden erst und dann verbinden».

⁸⁵⁾ Bioch. Z. 217, 162 καὶ 227, 51 (1930).

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ἐπὶ τῆς θεωρίας τῆς διασπάσεως τῶν ἀτομικῶν πυρήνων. Ὑπὸ Κ. Δ. Ἀλεξοπούλου.—Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 11, Μάϊος 1936.

Κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ Gamow ἡ πιθανότης τῆς διασπάσεως ἑνὸς πυρήνος κατὰ τὴν σύγκρουσιν αὐτοῦ μετὰ σωματίου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς πιθανότητας συγκρούσεως, εἰσχωρήσεως τοῦ σωματίου εἰς τὸν πυρήνα καὶ ἐκπομπῆς θρύμματος ἀπὸ τὸν πυρήνα. Ὁ ἐπὶ τῆ βάσει τῆς ἀνωτέρω θεωρίας ἀναπτυχθεὶς τύπος συμφωνεῖ ποιοτικῶς μὲ τὰ πειράματα ὁ ἀκριβὴς ὅμως ἔλεγχος αὐτοῦ, ὁ ὁποῖος δὲν εἶνε δυνατὸς εἰμὴ κατὰ τὰς διασπάσεις τοῦ λιθίου καὶ τοῦ βαρίου διὰ πρωτονίων, ὡς καὶ τοῦ δευτερίου διὰ δευτερονίων, δεικνύει ὅτι μεταξὺ τύπου καὶ πειραμάτων ὑπάρχουσι ποσοτικὰ διαφοραί.

Ὁ συγγραφεὺς προτείνει τὴν εἰσαγωγὴν ἑνὸς συντελεστοῦ εἰς τὸν τύπον τοῦ Gamow, ὅποτε καθίσταται δυνατὴ καὶ ἡ ποσοτικὴ συνταύτισις τῶν πειραματικῶν

καὶ τῶν θεωρητικῶν ἀποτελεσμάτων· ὁ συντελεστὴς οὗτος ἔχει τιμὰς μεταξὺ 10^{-2} καὶ 10^{-8} καὶ παριστᾷ τὴν πιθανότητα τῆς ἐν τῷ πυρηνί συγκρατήσεως τοῦ εἰσχωρήσαντος σωματίου.

Χάρτης τῆς ἐξαπλώσεως τῶν ἀλατούχων ἐδαφῶν τῆς περιοχῆς τῆς Θεσσαλονίκης. Ὑπὸ Ν.Β. Λιάτσικα.—Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 11, Μάϊος 1936.

Ὁ συγγραφεὺς δίδει χάρτην ὑπὸ κλίμακα 1:200.000 τοῦ τμήματος τῆς πεδιάδος τῆς Θεσσαλονίκης, ἐν τῷ ὁποίῳ ἐκτὸς ἄλλων ἐδαφῶν ἐμφανίζονται καὶ ἀλκαλικά τοιαῦτα. Ἀναβιβάζει εἰς 23.000 ἑκτάρια τὰ ἀλατούχα ἀλκαλικά ἐδάφη τῆς περιοχῆς ἐπὶ τοῦ συνόλου τῶν ὑπὸ τῆς Ἑταιρείας Foundation ἀποκαλυφθεισῶν καὶ προστατευθεισῶν γαιῶν. Διὰ τὴν βελτίωσιν τῶν ἐδαφῶν τούτων ἀπαιτεῖται ἀπόπλυσις τῶν ἀλάτων καὶ ἐπέμβασις μὲ χημικὰ μέσα. Λόγῳ ὅμως τῆς ἐλλεί-

ψεως έπαρκών ποσοτήτων ύδατος δι' άρδευσιν, ιδία διά τά παραλιακά άλκαλικά έδάφη, δέν είναι δυνατόν νά ύπολογίση τις εις έπιτυχή των βελτίωσιν, καθόσον έκτός του ύδατος έλλείπει και ή άναγκαία κλίσις του έδάφους διά τήν έπιτυχή άποστράγγισιν αυτού δι' άποστραγγιστικών χανδάκων. Τά έδάφη ταύτα πρέπει νά καλλιεργηθώσι διά κτηνοτροφικών φυτών τά όποια δύνανται νά εύδοκιμήσουν εις άλατοϋχα έδάφη. Η σύστασις των έδαφών τά όποια προήλθον εκ των άποξηρανθεισών λιμνών είναι τοιαύτη, ώστε νά μη παρουσιάζεται άνάγκη βελτιώσεως αύτων δι' άλάτων του άσβεστίου έκτός έλαχίστων έξαιρέσεων.

Διά τά άποκαλυφθέντα έδάφη και διά τά τοπογραφικώς χαμηλότερον κείμενα άσθενώς άλατοϋχα έδάφη πρέπει νά ληφθῆ φροντίς, κατά τήν σχεδιαζομένην άρδευσιν, διά τήν κανονικήν λειτουργίαν τῆς άποστραγγίσεως πρὸς πρόληψιν φαινομένων δευτερογενούς έμπλουτισμοῦ του έδάφους δι' έπιβλαβών άλάτων. Ο συγγραφεύς έπιφυλάσσεται νά δημοσιεύση εις μελλοντικήν έργασίαν αναλυτικόν ύλικόν φυσικοχημικών έρευνών επί τομών έδαφών τῆς έν λόγω περιοχής.

Η έξανθράκωσις των έκχυλισμένων έλαιοπυρήνων. Υπό Π. Παλαμιάηλ. — Τεχνικά Χρονικά, Ε'ΙΧ, 505—517 (1936).

Οί εκχυλισμένοι έλαιοπυρήνες, ήτοι εκείνοι, έξ ών έξήχθη τὸ πυρηνέλαιον, αποτελοῦν λίαν πορώδη, ξυλώδους συστάσεως μάζαν, ήτις μέχρι τουδε δέν εύρεν άλλην έφαρμογήν ή ως εύτελές καύσιμον ύλικόν. Η έξεύρεσις συνεπώς τρόπου μεθοδικώτερας εκμεταλλεύσεως τούτων θά έλυε πρόβλημα σημαντικόν δι' όλας τὰς έλαιοπαραγωγούς χώρας. Καί από μακροῦ ήδη πολλαχού, αλλά και παρ' ήμιν, έδοκιμάσθησαν μέθοδοι καλυτέρας χρησιμοποιήσεως των έξηντλημένων έλαιοπυρήνων, και δι' ήν ύποβολῆς τούτων εις ξηράν άπόσταξιν, καθ' ήν λαμβάνονται άφ' ένός μὲν τὸ έξανθράκωμα, άφ' έτέρου δέ προϊόντα άνάλογα πρὸς τὰ τῆς ξηρᾶς άποστάξεως των ξύλων.

Η έξανθράκωσις όμως των έλαιοπυρήνων, ως και άλλων παρομοίας φύσεως ξυλωδών άπορριμμάτων, καιτοι εις τὰς γενικάς τῆς γραμμᾶς έμφανίζεται ως μία βιομηχανική πρᾶξις έντελῶς άνάλογος πρὸς τήν ξηράν άπόσταξιν των ξύλων, παρουσιάζει έν τούτοις κατά τήν πραγματοποίησιν τῆς έξαιρετικὰς δυσχερείας, όφειλομένης εις τήν ιδιάζουσαν φύσιν του ύλικου, αίτινες έχουσιν άμεσον σχέσηιν με τὸ βιομηχανικόν κόστος των προϊόντων τῆς έξανθρακώσεως. Ούτως, ή χρησιμοποίησις των συνήθων καμίνων τῆς ξηρᾶς άποστάξεως των ξύλων διά τὰς ύλας ταύ-

τας προσκόπτει εις πλείστας όσας δυσχερείας, ή κυριώτερα των όποιων είναι ότι ή μάζα κατά τήν ξηράν άπόσταξιν συσσωματοῦται εις συμπαγές σύνολον, εις τρόπον ώστε νά καθίσταται λίαν δυσχερῆς ή διείδυσις τῆς θερμότητος εις τὸ έσωτερικόν τῆς μάζης και νά έπιβραδύνεται ούτω σημαντικῶς ή εκλυσις των πτητικῶν προϊόντων. Είναι εύνόητον συνεπώς, ότι μία υπό τοιούτους όρους διενεργουμένη έξανθράκωσις θά ήτο οικονομικῶς άσύμφορος. Ομοίως οικονομικῶς άσύμφορος άπεδείχθη και ή έξανθράκωσις των έλαιοπυρήνων έντὸς κλιβάνων όμοίων πρὸς τούς χρησιμοποιουμένους διά τήν ξηράν άπόσταξιν των λιθανθράκων πρὸς παραγωγήν φωταερίου, πλήθος δέ διαφόρων άλλων προταθέντων συστημάτων δέν έδωσαν ικανοποιητικά άποτελέσματα.

Ο συγγραφεύς περιγράφει τὰ άλλαχού κατά καιρούς γενόμενα πειράματα έξανθρακώσεως έλαιοπυρήνων μετὰ των έκάστοτε έπιτευχθέντων άποτελεσμάτων, έξ ών καταφαίνεται ότι τὸ ζήτημα τούτου δέν έλύθη εισέτι έπιτυχῶς.

Αντιθέτως, φρονεῖ ό συγγραφεύς ότι ή λύσις του προβλήματος τούτου έπετεύχθη ήδη κατ' άρχήν έν Έλλάδι υπό βιομηχάνου έν Πειραιεί διά συστήματος ξηρᾶς άποστάξεως, όπερ έδωκεν ικανοποιητικά άποτελέσματα. Η σκέψις του έφαρμόσαντος τὸ έν λόγω σύστημα, όπερ ό συγγραφεύς περιγράφει λεπτομερῶς, ήτο νά εἶνε δυνατόν τὸ βιομηχανικόν κόστος του μετὰ τήν ξηράν άπόσταξιν άπομένοντος πυρηνάνθρακος νά εἶνε τόσοον χαμηλόν, ώστε νά δύναται κατ' άρχήν ή βιομηχανία αύτη νά εύδοκιμήση, βασιζομένη εις μόνον τὸν άνθρακα.

Πρὸς τούτο ή κάμιнос τῆς έξανθρακώσεως είναι μεγάλης άποδόσεως και εύκόλου λειτουργίας, δέν υπόκειται εις φθοράς έπιβαρυνούσας ύπερ τὸ δέον τὸ κόστος τῆς έξανθρακώσεως ή καθιστώσας έπισφαλῆ τήν λειτουργίαν τῆς και έπιτυγχάνεται δι' αύτῆς σταθερά ποιότης έξανθρακώματος με τήν έλαχίστην δυνατήν δαπάνην εις εργατικά, καύσιμον ύλην και κινητήριον δύναμιν. Επίσης ή έργασία τῆς πλινθοποιήσεως και δι' τῆς έπανοπτήσεως, ήτις άντιπροσωπεύει μίαν των δυσκολωτέρων φάσεων τῆς κατεργασίας, πραγματοποιείται με τὰ μικρότερα δυνατὰ έξοδα, περιοριζόμενων των φθορῶν, δαπανῶν καυσίμου ύλης, εργατικῶν και κινητηρίου δυνάμεως εις τὸ έλάχιστον.

Κατὰ τὸν συγγραφέα, τὸ έν λόγω σύστημα εἶνε τὸ μόνον όπερ έδωκε θετικά άποτελέσματα και έλυσε τὸ πρόβλημα τῆς οικονομικῆς έξανθρακώσεως των έλαιοπυρήνων. Απομένει ήδη ή συνέχισις τῆς προσπάθειας πρὸς πλήρη εκμετάλλευσιν των προϊόντων τῆς ξηρᾶς άποστάξεως, ήτοι του όξικου όξέος, τῆς μεθυλικῆς άλκοόλης και τῆς άκετόνης.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Περί τῆς μετατροπῆς τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος εἰς ἐλαϊδικὸν καὶ μεθόδου τινὸς διασπάσεως λιπῶν μετὰ συγχρόνου αὐξήσεως τοῦ ποσοῦ τῶν στερεῶν λιπαρῶν ὀξέων. Ὑπὸ *G. Rankoff.*—Berichte Deutsch. Chem. Gesellschafts. 69, 1231-1238 (1936).

Πλὴν τοῦ νιτρώδους ὀξέος, τοῦ ὁποῦ ἢ ἱκανότης νὰ μετατρέπη τὸ ἐλαϊκὸν ὀξύ πρὸς ἐλαϊδικὸν ἀπὸ μακροῦ εἶνε γνωστὴ (Boudet, 1832), καὶ τὸ θειῶδες ὀξύ κέκτηται τοιαύτην ἐνέργειαν (Saytzeff, 1894), κατὰ δὲ τὸν Fokin (1910) καὶ τὰ ὀξέα φωσφορῶδες καὶ ὑποφωσφορῶδες.

Ὁ συγγραφεὺς στηριζόμενος ἐπὶ παλαιότερων ἐρευνῶν τοῦ εἶχε διατυπώσῃ τὴν γνώμην ὅτι ἡ μετατροπὴ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος πρὸς ἐλαϊδικὸν διὰ τοῦ θειῶδους ὀξέος δὲν ὀφείλεται εἰς τοῦτο, ἀλλ' εἰς τὸ ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος ἐλευθερούμενον θεῖον. Διὰ τοῦτο ἐπειραματίσθη καὶ διὰ φωσφορῶδους καὶ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος ἐπαναλαβόν, συστηματικώτερον ὅμως, τὰ πειράματα τοῦ Fokin, κατέληξε δὲ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι μόνον τὸ ὑποφωσφορῶδες ὀξύ παράγει ἐλαϊδικὸν ὀξύ, οὐχὶ δὲ καὶ τὸ φωσφορῶδες· καὶ τὸ ὑποφωσφορῶδες ὅμως ὀξύ ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος δὲν εἶνε σταθερὸν, ἀλλὰ διασπᾶται, ὡς καὶ ἐκ τῆς ὁσμῆς τοῦ ἐκλυομένου PH_3 γίνεται ἀντιληπτόν, εἶνε συνεπῶς δύσκολον νὰ λεχθῇ ἂν ἡ ἱκανότης τῆς μετατροπῆς τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ὀφείλεται εἰς αὐτὸ τοῦτο τὸ ὑποφωσφορῶδες ὀξύ ἢ μόνον εἰς αὐτό, τὸσφ μᾶλλον, καθ' ὅσον τὸ φωσφορῶδες ὀξύ οὔτε ἔχει τοιαύτην ἐνέργειαν, ὡς ἐλέχθη, οὔτε διασπᾶται ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος, ἀλλ' εἶνε σταθερόν.

Οὕτως ὁ συγγραφεὺς προήλθεν εἰς τὴν ἀπόφασιν νὰ δοκιμάσῃ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἐλευθέρου φωσφόρου ἐπὶ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος, ἀπέδειξε δὲ ὅτι διὰ θερμάνσεως μίγματος ἐλαϊκοῦ ὀξέος καὶ φωσφόρου εἰς 200—220° ἐν συντετηγμένῳ σωλῆνι δὲν ἐπιτελεῖται ἀντίδρασις· ἄρα ὁ φωσφόρος δὲν κέκτηται τὴν ἱκανότητα τῆς μετατροπῆς. Ἐάν ὅμως τὸ αὐτὸ πείραμα διεξαχθῇ παρουσίᾳ ὕδατος, τότε μετατρέπονται τὰ 60—70% τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος εἰς ἐλαϊδικόν, συγχρόνως ὅμως ἀποδεικνύεται ὅτι τῇ ἐπιδράσει τοῦ ὕδατος ἐπὶ τοῦ φωσφόρου ὑπὸ τὰς προμνημονευθείσας συνθήκας σχηματίζονται PH_3 , H_3PO_2 , H_3PO_3 καὶ H_3PO_4 . Περαιτέρω κατεδείχθη ὅτι κατὰ τὴν τοιαύτην διεξαγωγὴν τῆς ἀντιδράσεως (δι' ἐλαϊκοῦ ὀξέος, φωσφόρου καὶ ὕδατος) σχηματίζεται πολὺ περισσότερον ἐλαϊδικὸν ὀξύ ἢ μετὰ μόνου τοῦ H_3PO_2 · εἶναι δηλ. εὐνοϊκώτεροι αἱ συνθήκαι διὰ τὸν τοιοῦτον σχηματισμὸν εἰς τὴν περίπτωσιν τούτην.

Τὸ ἐλαϊδικὸν ὀξύ, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ ὑγρὸν ἐλαϊκόν, εἶνε, ὡς γνωστόν, στερεὸν σῶμα, βαθμ. τήξ. 44°.4. Τοῦτο λαμβάνων ὑπ' ὄψιν ὁ συγγραφεὺς, ὡς καὶ τὴν σημασίαν τὴν ὁποίαν ἔχει διὰ τὴν βιομηχανίαν τῆς στεαρίνης τὸ ποσοῦν τῶν στερεῶν λιπαρῶν ὀξέων τῶν λαμβανομένων κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τῶν λιπῶν (ἄτινα, ὡς γνωστόν, εἶναι μίγματα γλυκεριδίων στερεῶν καὶ ὑγρῶν ὀξέων) διηρέυνησε τὴν ἐπί-

δρασιν S καὶ P παρουσίᾳ ὕδατος ἐπὶ τῶν λιπῶν, κατὰ τὴν θερμανσίν των μετ' αὐτῶν. Ἀπέδειξε δὲ ὅτι τὸ ἐλαϊόλαδον, τὸ φοινικέλαιον, τὸ βόειον λίπος καὶ λίπος ὀστών διὰ θερμάνσεως ἐν κλειστῷ σωλῆνι εἰς 220° ἐπὶ 3—4 ὥρας μετὰ θείου (1%) ἢ φωσφόρου (3%) παρουσίᾳ ὕδατος (50%) διασπῶνται σχεδὸν ποσοτικῶς εἰς γλυκερίνην καὶ λιπαρὰ ὀξέα. Τὸ οὕτω δὲ λαμβανόμενον μίγμα τῶν λιπαρῶν ὀξέων εἶνε πολὺ πλουσιώτερον εἰς στερεὰ ὀξέα ἀπὸ τὸ παραγόμενον διὰ σαπωνοποιήσεως τοῦ λίπους διὰ βάσεων καὶ διασπάσεως τοῦ σχηματιζομένου σάπωνος δι' ἀνοργάνου ὀξέος. Ἐξ ἐλαϊολάδου π.χ., ἐξ οἷ κατὰ τὴν διὰ βάσεων ὑδρόλυσιν λαμβάνονται ἐπὶ τοῦ συνόλου τῶν λιπαρῶν ὀξέων περὶ τὰ 12% στερεὰ τοιαῦτα, ἐσχηματίσθησαν 60% ἐκ φοινικελαίου, ἀπὸ 46%, 73% ἐκ βοείου λίπους (54%) 80% ἐκ λίπους ὀστών τέλος (45%) 76%. Συγχρόνως ἐπιτελεῖται κοί ἀποχρωματισμὸς τῶν λιπαρῶν ὀξέων, ὡς ἐκ τοῦ ἰσχυρῶς ἀναγωγικοῦ μέσου, ἐν ᾧ γίνεται ἡ διάσπασις, οὔτω δὲ τὰ παρασκευαζόμενα κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην λιπαρὰ ὀξέα εἶναι καθαρὰ καὶ δὲν ἔχουν ἀνάγκην ἀποστάξεως π.χ., ἥτις ἀπαιτεῖται ὅταν ἡ ὑδρόλυσις γίνεται διὰ θειικοῦ ὀξέος, ὁπότε καὶ πάλιν, ὡς γνωστόν, παρατηρεῖται αὐξήσις εἰς τὸ ποσοῦν τῶν στερεῶν ὀξέων ὡς ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ ἰσοελαϊκοῦ ὀξέος ἐκ τοῦ ἐλαϊκοῦ.

(Ση μ. τ. Διασκ. Κατὰ τὴν διὰ θειικοῦ ὀξέος διάσπασιν τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων τὰ ἐν αὐτοῖς περιεχόμενα ἀκόρεστα ὀξέα ὑφίστανται ποικίλας μετατροπᾶς, καθ' ἃς σχηματίζονται στερεὰ προϊόντα. Οὕτω πρῶτον μετατρέπονται εἰς σουλφοπαραγάγα κεκορεσμένα, ὡς π.χ. τὸ ἐλαϊκὸν πρὸς θειικὸν ἐστέρα ὀξυστεατικοῦ ὀξέος, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{O.S}_2\text{H})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, ὅστις κατὰ τὴν περαιτέρω κατεργασίαν μετ' ὕδατος μετατρέπεται εἰς τὸ ἰ-ὀξυστεατικὸν ὀξύ, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, βαθμ. τήξ. 83°.

Ἐξ ἄλλου διὰ τοῦ θειικοῦ ὀξέος γίνεται καὶ μετάθεσις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ἐκ τῆς 9,10— θέσεως εἰς τὴν 3,4—, σχηματιζομένου τοῦ ὀξέος $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$, ἐξ οἷ πάλιν δι' ἐμμέσου, διὰ θειικοῦ ὀξέος, προσλήψεως ὕδατος σχηματίζεται γ-ὀξυστεατικὸν ὀξύ, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$, ὅπερ ἀμέσως, δι' ἀποσπάσεως ὕδατος, μετατρέπεται εἰς τὴν γ-στεαρολακτόνην, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}$, βαθμ. τήξ. 51°.

— O —

Οὕτω τὸ μίγμα τῶν λιπαρῶν ὀξέων, τὸ λαμβανόμενον κατὰ τὴν διὰ θειικοῦ ὀξέος ὑδρόλυσιν τῶν λιπῶν, περιέχει πολὺ περισσότερα στερεὰ ὀξέα καὶ προϊόντα μετατροπῆς αὐτῶν ἀπὸ τὰ ἀρχικῶς περιεχόμενα· τὰ προϊόντα δὲ ταῦτα σημειωτέον ἔχουν ἄρκούντως ὑψηλὸν βαθμὸν τήξεως.

Τέλος ἐν Ὁλλανδίᾳ ἐφαρμόζεται ἐσχάτως μέθοδος κατεργασίας ἐλαίων μετὰ Se, Te ἢ ἐνώσεών των εἰς 215—220°, δι' ἧς πάλιν τὸ ἐλαϊκὸν ὀξύ μετατρέπεται εἰς ἐλαϊδικόν).

ΙΩ. Ν. ΖΑΓΑΝΙΑΡΗΣ

‘Ο προσδιορισμός του άμύλου εις τους άλλαντας. Υπό *N. Schirokow* και *M. Milowidowa*. Zeit. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 251—255 (1935).

Έκ των έν τή βιβλιογραφία αναφερομένων μεθόδων προσδιορισμού του άμύλου εις τους άλλαντας χρησιμοποιείται συνηθέστερον ή σταθμική μέθοδος του *Mayrhofer*, ήτις όμως παρουσιάζει σημαντικές δυσχερείας κατά την έκτέλεσιν.

Οί συγγραφείς σακχαροποιούν τόν άμυλον, χωρίς νά τόν άποχωρίσουν προηγουμένως έκ του άλλαντος, και τόν ύπολογίζουν έκ τής σχηματιζομένης γλυκόζης. Η νέα αύτη μέθοδος, έν συγκρίσει πρός τας λοιπάς, είναι άφ' ένός μέν πολύ ταχύτερα, άφ' έτέρου δέ λίαν άκριβής. Η άναγωγική ικανότης του κρέατος είναι τελείως άσήμαντος και δέν έξασκει σημαντικήν επίδρασιν επί τής άκριβείας του προσδιορισμού (έξαιρουν άποτελεί τόν ήπαρ τόν όποιον περιέχει σχετικώς μεγάλην ποσότητα γλυκογόνου). Περαιτέρω διά τής μεθόδου ταύτης τής άπ' εύθείας σακχαροποίησεως λαμβάνονται ύπ' όψιν και αί ποσότητες εκείναι του άμύλου αίτινες κατά τήν επεξεργασίαν των άλλαντων διασπώνται ύπό των ένζύμων (διαστασών).

Διά τήν έκτέλεσιν τής μεθόδου ταύτης χρησιμοποιούνται τά κάτωθι άντιδραστήρια :

1. Φελίγγειον ύγρόν παρασκευαζόμενον κατά τόν *Bertrand* διά διαλύσεως άφ' ένός 40 γρ. άνακρυσταλλωθέντος θειικού χαλκού εις ύδωρ και συμπληρώσεως εις 1 λίτρον και άφ' έτέρου 200 γρ. άλατος του *Seignette* και 150 γρ. NaOH εις ύδωρ και συμπληρώσεως εις 1 λίτρον.

2. Υδροχλωρικόν όξύ 10 % . Η περιεκτικότης αύτη του ύδροχλωρικού όξέος άπεδείχθη ως ή καταλληλότερα.

3. 0,05 N διάλυμα ύποθειώδους νατρίου του όποιου ό τίτλος καθορίζεται διά χημικώς καθαρού θειικού χαλκού ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). 1 κ. έ. του διαλύματος τούτου άντιστοιχεί εις 3,178 χστγρ. χαλκού (Cu).

4. Διάλυμα KJ 10 % .

5. Νατρόρρυμμα 15 % .

6. Διάλυμα θειικού όξέος 25 % .

7. Διάλυμα άμύλου.

Πρός έκτέλεσιν του προσδιορισμού 20 γρ. περίπου του λεπτότατα κατατεμαχισθέντος και προσεκτικώς άναμιχθέντος περιεχομένου του άλλαντος φέρονται εις βραχύλαιμον φιάλην φέρουσαν χαραγήν εις τά 150—200 κ. έ. Μετά τήν προσθήκην 80 κ. έ. ύδροχλωρικού όξέος 10 % και τοποθέτησιν επαναστρεπτικού ψυκτήρος θερμαίνεται τόν όλον, ύπό περιοδικήν άνατάραξιν, επί μίαν ώραν έντός ίσχυρως βράζοντος ύδρολούτρου. Μετά τήν ψύξιν προστίθεται εις τόν μίγμα νατρόρρυμμα 15 % μέχρι παραμονής άσθενώς όξίνης άντιδράσεως. Τόν ύγρόν συμπληροϋται μέχρι τής χαραγής ούτως ώστε ή στιβάς του λίπους νά εύρίσκειται άνω αύτης. Μετά τήν άνάμιξιν τόν περιεχόμενον τής φιάλης διηθείται διά χαρτίου ήθμου και 10 κ. έ. του διηθήματος μεταφέρονται εις όγκομετρικήν φιάλην των 100 κ. έ. Εις τά 10 ταύτα κ. έ. του έξεταζόμενου διαλύματος προστίθενται 10 κ. έ. του διαλύματος του θειικού χαλκού και 10 κ. έ.

του άλκαλικού διαλύματος του άλατος του *Seignette*, άναμιγνύεται καλώς τόν όλον και βράζεται επί 3 λεπτά. Τόν έκ τής άναγωγής του φελίγγειου διαλύματος προκύπτον όξειδύλιον του χαλκού δέν καθιζάνεται εις τόν πυθμένα, αλλά παραμένει λόγω των ύπαρχόντων λευκωμάτων έν αιώρησει, τόν δέ διάλυμα έχει κιτρινοπρασίνην χροιάν. Ός ή πείρα έξδειξε, τόν φαινόμενον τούτο δέν επηρεάζει τήν περαιτέρω πορείαν τής άναλύσεως. Μετά τήν ψύξιν ή φιάλη πληροϋται μέχρι τής γραμμής δι' ύδατος και άναμιγνύεται καλώς. Εις 20 κ. έ. του διαλύματος τούτου μεταφερόμενον εις φιάλην *Erlenmeyer* προσδιορίζεται ίωδιομετρικώς τόν έλεύθερον όξειδιον χαλκού.

Έπειδή ή ποσότης του άναχθέντος χαλκού καθορίζεται έκ τής διαφοράς μεταξύ του πρό και του μετά τήν άναγωγήν, πρέπει νά έκτελήται και λευκός προσδιορισμός διά τής ίδιας ποσότητος φελίγγειου διαλύματος μέ τήν διαφοράν ότι άντί του έξεταζόμενου διαλύματος χρησιμοποιούνται 10 κ. έ. ύδατος. Παρατηρήθη πράγματι ότι κατά τήν θέρμανσιν του άλκαλικού διαλύματος του χαλκού και έν άπουσία σακχάρου καθιζάνονται ίχνη ύποξειδίου του χαλκού.

Ο προσδιορισμός του όξειδίου του χαλκού γίνεται κατά τόν άκόλουθον τρόπον: Εις 20 κ. έ. του άναχθέντος διαλύματος εύρισκόμενα εις φιάλην *Erlenmeyer* προστίθενται 10 κ. έ. του διαλύματος του KJ , μεθ' ό όξεινίζεται τόν διάλυμα διά 2 κ. έ. θειικού όξέος (25 %) όποτε καθιζάνει ίζημα καστανοκίτρινον έκ χαλκοξειδυλοϊωδιδίου και τόν διάλυμα χρωματίζεται κίτρινον έκ του άποχωριζόμενου ίωδίου. Τόν έλεύθερον ίώδιον προσδιορίζεται κατά τήν συνήθη μέθodon διά 0,05 N διαλύματος ύποθειώδους νατρίου εύρισκόμενου εις προχοΐδα χωρητικότητος 10 κ. έ. ύποδιηρημένην ανά 0,02 κ. έ. Η όγκομέτρησης θεωρείται περατωθείσα όταν έντός 3 λεπτών δέν επανεμφανίζεται κυανή χρώσις του διαλύματος. Κατά τήν έξρασίαν διά κρέατος παραμένει τόν διάλυμα μετά τόν πέρας τής όγκομετρήσεως έλαφρώς κιτρινοροδόχρον, πράγμα όπερ ούδόπως επηρεάζει τόν πέρας τής όγκομετρήσεως.

Υπολογισμός των άποτελεσμάτων τής άναλύσεως:

1. Η ποσότης του άναχθέντος χαλκού (Cu) εις χιλιοστόγραμμα ίσοϋται μέ $\frac{K(a-\beta) \times 100}{20}$, ένθα $K = \delta$ τίτλος του διαλύματος του 0,05 N ύποθειώδους νατρίου, άνηγμένος εις χαλκόν' a και $\beta = \kappa. \epsilon.$ 0,05 N διαλύματος ύποθειώδους νατρίου καταναλισκόμενα κατά τήν όγκομέτρησην των 20 κ. έ. του λευκού και του έξεταζόμενου διαλύματος.

2. Η ποσότης του άμύλου επί τοίς % ίσοϋται μέ $\frac{a \times 0,9 \times (\beta - 2) \times 100}{10 \times \gamma}$, ένθα $a = \eta$ ποσότης τής γλυκόζης ήτις άντιστοιχεί εις τόν άναχθέντα χαλκόν κατά τόν έμπειρικόν πίνακα του *Bertrand*, $(\beta - 2) = \delta$ συνολικός όγκος (β) του διαλύματος διορθωθείς, λαμβανομένου ύπ' όψιν και του όγκου του ίζήματος' $\gamma = \zeta$ υγισθέν ποσόν.

Η μέθοδος αύτη δοκιμασθείσα εις καθαρόν άμυλον γεωμήλων, μίγμα άμύλου γεωμήλων και κρέατος, βρασθέντας άλλαντας, κιμάν και έξ αυτού πα-

ρασκευασθέντας άλλαντας κ.λ. έδωσεν ίκανοποιητικώτατα άποτελέσματα, είναι δέ περαιτέρω ευχρηστος και διά τήν έκτέλεσιν αυτής δέν άπαιτείται χρονικόν διάστημα μακρότερον τών 2 ώρων.

Σ. ΓΑΛΑΝΟΣ

Έπί τής άποσυνθέσεως τών λιπαρών όξέων ύπό εύρωτομυκήτων. Υπό *K. Tafel, H. Thaler, M. Loeweneck.*— *Fettechemische Umschau* 43, 1—5 (1936).

Είναι γνωστόν εκ παλαιότερων έργασιών ότι αι μεθυλοκετόνια αι παρουσιαζόμενα εις τό άκατέργαστον κοκοφοινικέλαιον προέρχονται εκ διασπάσεως κεκορεσμένων λιπαρών όξέων προκαλουμένης ύπό εύρωτομυκήτων, χωρίς να έχη καθορισθή άκόμη έπακριβώς ό τρόπος κατά τόν όποιον έπιτελείται ή διάσπασις. Οί άνωτέρω συγγραφείς ήθέλησαν να εξακριβώσουν τās συνθήκας τās ευνοούσας τήν γένεσιν τών κετονών και έάν υπόκεινται εις ταύτην και άκόρεστα λιπαρά όξέα. Διά τās μελέτας των έχρησιμοποίησαν καθαράς καλλιέργειας δύο εκ τών συνηθεστέρων μυκήτων του εύρώτος, ήτοι τόν *Aspergillus niger* και τό *Penicillium glaucum*, και κατέληξαν εις τά εξής συμπεράσματα:

1) Εις όξινα διαλύματα ή παραγωγή κετονών συμβαδίζει περίπου με τήν ανάπτυξιν τών μυκήτων, ένφ εις τά άλκαλικά διαλύματα παράγονται κετόνια και χωρίς αίσθητήν ανάπτυξιν τών μυκήτων.

2) Έν άπουσία οίασδήποτε άλλης όργανικής ούσίας, έξηκριβώθη ότι ό *Aspergillus niger* δύναται να αναπτυχθή προσβάλλον άνώτερα λιπαρά όξέα χημικώς καθαρά, και δη παλμιτικόν, στεατικόν και ελαϊκόν όξύ, άνευ παραγωγής μεθυλοκετονών.

3) Άντιθέτως έξηκριβώθη ότι ό ίδιος μύκης προσβάλλει τό άκόρεστον ένδεκενικόν (I) όξύ (II) παραγομένης συγχρόνως και μιās μεθυλοκετόνης με μικρότερον αριθμόν άτόμων C. Τό ίδιον παρετηρήθη και διά τό καπρινικόν και τό λαυρικόν όξύ.

(Σ η μ. τ. Δ ι α σ κ. Λαμβάνοντες άφορμήν εκ τής άνωτέρω μελέτης φρονούμεν ότι τά συμπεράσματα ταύτης δύνανται να συσχετισθώσι πρός τās ζυμώσεις τās έπιτελουμένας εις τά ύπολείμματα εκθλίψεως του έλαιοκάρπου (τους έλαιοπυρήνας). Κατά τήν συσώρευσιν τούτων παρατηρείται ότι λαμβάνουν χώραν ζυμώσεις συνεπεία τών όποιων, πλην τής γνωστής αύξήσεως τών έλευθέρων λιπαρών όξέων δι' ύδρολύσεως, παρατηρείται σүн τφ χρόνφ μείωσις τής ποσότητος του άρχικου έλαίου¹⁾. Είναι πολύ πιθανόν ή μείωσις αύτη να όφείλεται εις τόν *Aspergillus niger* ή εις άλλο είδος άσπεργίλλου (είναι γνωστά περί τά 40 είδη). Τό θέμα έχει μελετηθή έλάχιστα και φρονούμεν ότι θα ήξιζε τόν κόπον να έρευνηθή λεπτομερώς, διότι, πλην τής θεωρητικής του σημασίας,

¹⁾ Παρ' ήμιν ό κ. Ή. Κανδήλης, έξετάσας πρό τινων έτών δείγματα έλαιοπυρήνων, τά όποια ό ίδιος είχε διατηρήσει επί 3—4 έτη έντός καλώς πωματισμένων λευκοσιδηρών δοχείων, έπιστοποίησε σημαντικήν έλάττωσιν τής εις έλαιον περιεκτικότητος αυτών, δυναμένην ύπό τās συνθήκας αυτάς να φθάση τά 89% (Πρακτικά Άκαδημίας Άθηνών 9, 171 [1934]).

πιθανόν διά τής μελέτης να εξαχθούν συμπεράσματα έπιδεκτικά πρακτικής έφαρμογής).

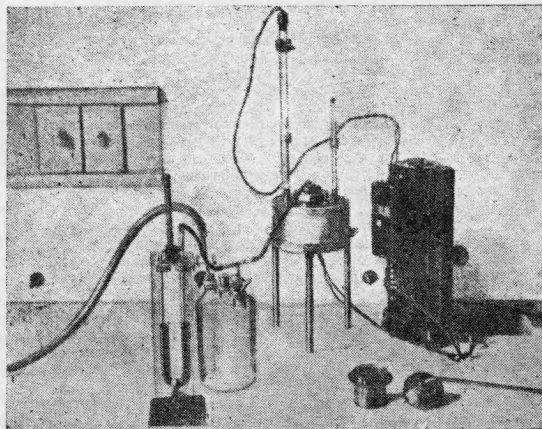
Α. ΚΩΝΣΤΑΣ

Νέα μέθοδος προσδιορισμού τής πτητικότητας τών διά τās μηχανάς έσωτερικής καύσεως χρησιμοποιούμενων λιπαντικών έλαίων. Υπό *K. Noack.*— *Angew. Chemie* 49, 385—388 (1935).

Ό καθορισμός του ποσού τών εις ώρισμένην θερμοκρασίαν πτητικών συστατικών τών λιπαντικών έλαίων είναι άπαραίτητος διά λόγους τεχνικούς. Διά του προσδιορισμού άφ' έτέρου μόνον του σημείου άναφλέξεως ούδεμία εικών δίδεται όσον άφορᾷ τό ποσόν τών πτητικών ύλών.

Μεταξύ δύο έλαίων του αυτου βαθμου ρευστότητος τό ένέχον περισσότερα πτητικά συστατικά έχει μεγαλυτέραν, ως εικός, κατανάλωσιν, συνεπώς ή χρησιμοποίησις αυτου στοιχίζει περισσότερον. Διά τής άνωψώσεως δε του βαθμου ρευστότητος — έπερχομένης διά καταλλήλων αναμίξεων διαφόρων όρυκτελαίων— αύξάνει πολύ και ή τάσις αυτών εις τόν σχηματισμόν προϊόντων όξειδώσεως και άνθρακούχων ύπολειμμάτων, ως εκ τούτου δε παρουσιάζονται δυσχέρειαι κατά τήν κένωσιν τών μηχανών, όσάκις πρόκειται περι άντικαταστάσεως του έλαίου αυτών.

Διά τόν προσδιορισμόν τών εις ώρισμένας θερμοκρασίας πτητικών συστατικών τών λιπαντικών έλαίων έχουν ύποδειχθή κατά καιρούς διάφοροι μέθοδοι, τās όποιās κρίνει δι' όλίγων ό συγγραφεύς, καταλήγει δε συνιστών δι' έργαστηριακάς δοκιμάς νέαν τινά και άπλην μέθοδον, έκτελουμένην έντός ειδικής συσκευής, παριστωμένης ύπό του κάτωθι σχήματος.



Κατά τήν μέθοδον ταύτην ζυγίζονται 65 γρ. του πρός έξέτασιν έλαίου έντός χωνευτηρίου έξ όρειχάλκου μετά κοχλιουμένου πάματος φέροντος σωλήνα και συγκοινωνούντος μετά βουλφείου φιάλης, μανόμετρου και άεραντλίας. Τό χωνευτήριον τίθεται έντός τής συσκευής ή όποία θερμαίνεται δι' ήλεκτρικού ρεύματος, άφίνεται δε επί μίαν ώραν έντός αυτής

εις 250°. Οι σχηματιζόμενοι άτμοι παρασύρονται διά ρεύματος άέρος τη βοηθεία της άντλίας διά τών όπών του καλύμματος του χωνευτηρίου. Το ρεύμα του άέρος κανονίζεται ούτως ώστε καθ' όλην την διάρκειαν της έργασίας το δι' ύδατος πληρωμένον άνοικτόν μανόμετρον να δεικνύη διαφοράν ύδατικού έπιπέδου 20 mm.

Η έπερχόμενη άπόλεια του βάρους παριστᾶ το ποσόν τών πηκτικῶν συστατικῶν.

N. Γ. ΠΟΛΥΜΕΝΑΚΟΣ

Διακυμάνσεις του ρη εις το όξινίζον γάλα. Ὑπό S. Mayoroff.—Z. f. Unters. d. Lebensm. 69, 301—305 (1935).

Ὁ συγγραφεύς παρετήρησεν ότι δέν υπάρχει σταθερά σχέσις μεταξύ του ρη, του βαθμοῦ δεύτητος κατά Thöner¹⁾ και του βαθμοῦ συσφαιρώσεως κατά Morres²⁾ κατά την αυτόματον (άνευ προσθήκης βακτηρίων γαλακτικής ζυμώσεως) όξινισιν του γάλακτος. Αί διακυμάνσεις του ρη είναι διαφορωτάτου χαρακτήρος. Είς πολλάς περιπτώσεις ή έναρξις της όξινίσεως συνοδεύεται υπό αύξησεως του ρη, ένφθ ο βαθμός δεύτητος άνέρχεται άπ' άρχής μέχρι τέλους.

Ὁ βαθμός συσφαιρώσεως κατά Morres είναι εύπαθέστερος του βαθμοῦ δεύτητος κατά Thöner πρός τάς μεταβολάς τών ιδιοτήτων του γάλακτος, λόγω όμως τών σημαντικῶν αυτού διακυμάνσεων εις το κανονικόν γάλα μεμονωμένων άγελάδων, ως και σειράς όλης άλλων άρνητικῶν έμφανίσεων, δέν δύναται να χρησιμοποιηθῆ ως στοιχείον διά την γνωμάτευσιν περι της ποιότητος του γάλακτος.

Διά περαιτέρω έρευνῶν θά ήδύναντο να προκύψουν έκ του παρατηρουμένου ρη στοιχεία διά την γνωμάτευσιν επί της ποιότητος του γάλακτος.

Σ. ΓΑΛΑΝΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ

Μέθοδος ύδρογονώσεως έλαιών κ.λ.—Τό Ὑπουργεῖον Ἐθν. Οικονομίας άπένειμεν από 2ας Ιουλίου έ. έ. τό ύπ' άριθ. 5907 δίπλωμα εύρεσιτεχνίας εις τόν καθηγητήν της Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν κ. Γ. Καραγκούνην διά την έφεύρεσιν: «Φωτοχημική μέθοδος ύδρογονώσεως έλαϊκού όξέος, έλαιολάδων και έν γένει έλαίων οιασδήποτε δεύτητος».

Η μέθοδος βασίζεται επί της ικανότητος τών υπεριωδών άκτινών να διασπῶσι τά μόρια του ύδρογόνου, παρουσία ένός καταλύτου, εις άτομα, άτινα προστίθενται στιγμιαίως εις τούς διπλοῦς δεσμούς τών έλαίων και στερεοποιούσιν αυτά.

Τά πλεονεκτήματα της μεθόδου άπέναντι τών ήδη γνωστῶν είναι τά εξής κατά τόν έφευρέτην: 1) Ἡ ύδρογονώσις γίνεται μετά μεγάλης ταχύτητος. 2) Τά προς ύδρογόνωσιν έλαία δέν έχουν ανάγκην καθαρισμού. 3) Ὁ καταλύτης δέν δηλητηριάζεται. 4) Ὁ καταλύτης άπομακρύνεται άφ' έαυτοῦ μετά την ύδρογόνωσιν. 4) Ἡ ύδρογονώσις γίνεται εις συνεχῆ κύκλον έργασίας.

Μέθοδος παρασκευῆς θειικοῦ άργιλίου κ.λ. Ἐπίσης άπενεμήθη τό ύπ' άριθ. 5818 της 30ης Μαΐου 1935 δίπλωμα εύρεσιτεχνίας, ως και συμπληρωματικόν από 30ης Ιουλίου τοιούτου, εις τόν καθηγητήν της αναλυτικής χημείας του Πολυτεχνείου κ. Στ. Χόρς διά την έφεύρεσιν: «Μέθοδος παρασκευῆς θειικοῦ άργιλίου και διπλῶν έν γένει άλάτων αυτού (στυπτηριῶν) με πρώτην ύλην τά άργιλλοπηρικτά όρυκτά και ίδια τόν τραχειτικόν τόφφον».

Είς τάς περιγραφάς της μεθόδου αναφέρεται ότι τό λειοτριβηθέν πέτρωμα πυρούται επί 1 ώραν εις 650°, μεθ' ο παρα-

λαμβάνεται διά θειικοῦ όξέος εις ποσόν έπαρκές διά να συμπληρωθῶσι 3 μόρ. θειικοῦ όξέος επί έκάστον μορίον όξειδίου του άργιλίου, λαμβανόμενης ύπ' όψιν και της περιεκτικότητος του όρυκτοῦ εις τριοξειδίου του θείου, και θερμαίνεται εις 100°. Μετά ταύτα έκχυλίζεται διά θερμοῦ ύδατος τό σχηματισθέν θειικόν άργιλιον, τό όποιον λαμβάνεται έστερηνόμενον έλευθερου όξέος, χρησιμοποιουμένου έξ' ολοκλήρου και τοῦ έν τῷ όρυκτῷ υπάρχοντος τριοξειδίου του θείου.

Η πύρωσις τελείται έν περιτροφική καμίνω θερμαινομένη διά καυσαερίων πετρελαίου υπό σύγχρονον διοχετεύσιν της καταλλήλου ποσότητος υπερθερμοῦ άτμοῦ ώστε να έπιτευχθῆ ή άπαιτούμενη θερμοκρασία. Τό μήκος του σωλήνος της καμίνου, ή ταχύτης περιστροφῆς και ή έν γένει διάταξις αυτών ρυθμίζονται καταλλήλως ώστε τό όρυκτόν να παραμείνη έν τῷ καμίνω τόν άπαιτούμενον χρόνον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ—ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

Τό έλληνικόν ροδέλαιον. Ὑπό Χρ. Γ. Ἀναλογοίδου, Ἐπιμελητοῦ Ἐργαστ. Φαρμακευτικῆς Χημείας Πανεπιστημίου. Πραγματεία Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, τόμ. Ε' άρ. 2. Ἀθήναι 1936 Σχῆμα 4ον. Σελ. 53. Δραχ. 80.

Η έν λόγω μελέτη άποτελεῖ τό πόρισμα έπιτοπίου έρεύνης του συγγραφεῦς έν Δυτ. Μακεδονία, ένθα έσημειώθησαν τελευταίως αί άπαρχαί συστηματικῆς καλλιέργειας της ροδῆς και παραγωγῆς ροδελαιου. Μετά την ιστορικῆν έπισκοπήσιν του ζητήματος, εξετάζονται αί άρχαί και ή εξέλιξις της σημερινῆς ροδοκαλλιέργειας και ροδελαιοπαραγωγῆς έν ταις περιφερείαις Ἐδέσσης, Καστορίας και Δενδροχωρίου, έκτίθενται τά τών συνηθικῶν και του τρόπου της έν αυταίς καλλιέργειας και αναφέρονται τά πορίσματα τών γενομένων υπό του συγγραφεῦς πειραματικῶν άποστάσεων. Είς τό έπόμενον κεφάλαιον γίνεται λόγος περί πυρήνων τινῶν ροδοκαλλιέργειας μικροτέρας σημασίας, εις άλλο δέ τοιοῦτον έκτίθενται τά έξαγομένα της εξέτάσεως τών άποσταθέντων δειγμάτων ροδελαιου άτινα έρευνῶνται κριτικῶς έν παραβολῇ πρός τά υπάρχοντα μέχρι τοῦδε δεδομένα ξένα και ήμέτερα. Είς ίδιον κεφάλαιον ύπολογίζονται λεπτομερῶς επί τη βάσει τών προσωπικῶν παρατηρήσεων του συγγραφεῦς τά έκ της ροδοκαλλιέργειας και ροδελαιοπαραγωγῆς έσοδα και έξοδα, εις τό τελευταίον δέ κεφάλαιον εξάίρεται ή σημασία τῶν ροδελαιοπαραγωγῆς διά την Ἑλλάδα και ύποδεικνύονται τά προς άνάπτυξιν αυτῆς άπαραίτητα μέτρα.

Η μελέτη αύτη, ήτις μαρτυρεῖ λίαν εύσυνειδητόν και έπιμελημένην έργασίαν, άποτελεῖ άναμφίβολως σπουδαίαν συμβολήν εις την παραγωγήν της έλληνικῆς ροδελαιοπαραγωγῆς και δέον να τύχη της άρμοζούσης προσοχῆς έκ μέρους πάντων τών ενδιαφερομένων διά την τύχην αυτῆς.

1. Ἀντίγραφα διπλωμάτων εύρεσιτεχνίας κ.λ. μετά έπιστολῆς πρός τόν καθηγητήν κ. Στ. Χόρς.—2. Ἐπιστολή τοῦ κ. Στ. Χόρς καί άπάντησις εις αυτήν. Ὑπό Δημ. Κ. Δάλα κ. Ἀθῆναι 1936.

Ἐν τῷ πρώτῳ φυλλαδίῳ ο κ. Δάλας παραθέτει δύο πρόνοια εύρεσιτεχνίας, έν ίδικόν του¹⁾ ληφθέν πρό έτους και άφορῶν μέθοδον παρασκευῆς θειικοῦ όξέος και άλάτων αυτού από τραχειτικῶν τόφφους κ.λ. και έτερον του κ. Χόρς (δημοσιεύόμενον άνωτέρω) και τονίζει ότι ή μέθοδος του κ. Χόρς είναι επανάληψις της ίδικῆς του. Συγχρόνως έπιμένει εις σημεία τινά της περιγραφῆς της μεθόδου του κ. Χόρς μη σύμφωνα κατ' αυτόν πρός τά πράγματα.

Ἐν δέ τῷ δευτέρῳ δημοσιεύεται άπαντητική έπιστολή του κ. Χόρς, έν η̄ οστος ύποστηρίζει ότι πρόκειται περί της εύρέσεως τεχνικῶν λεπτομερειῶν καταλλήλων διά την βιομηχανικήν κατεργασίαν πρώτης ύλης γνωστῆς πρό πολλοῦ και υπό πολλῶν έν Ἑλλάδι κατεργαζομένης· αἱ λεπτομέρειαι δέ αἰτια απόβλέπουσιν εις την βελτίωσιν της βιομηχανικῆς απόδόσεως του προϊόντος. Είς ταύτα ο κ. Δάλας άπαντᾶ έπιμένων εις τάς άπόψεις του και σημειῶν ίδια ότι πρώτος αυτός πρό δεκαετίας έτόνισεν την σημασίαν τῶν τόφφων της Ἑλλάδος και τῶν χωμάτων τῶν περιεχόντων στυπτηριάτην λίθον, ως πολυτίμων υλικῶν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΚ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Χρ. Γ. Ἀναλογοίδου, Τό έλληνικόν καψικόν. Ἀρχεῖα Φαρμακευτικῆς 5, τ. 3-4, σ. 78-81, 99-110 (1935).

Αἰκ. Σίδερη, Ὁ δυόμομος. Ἀρχεῖα Φαρμακευτικῆς 5, τ. 4, σ. 110-117 (1935).

— Ἰσοστοπία στοιχείων. (Ἐκ της Διεθνούς Τεχν. Κινήσεως), Τεχνικά Χρονικά Ε'Χ τ. 109, σ. 615-618 (1935).

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Κατά την συνεδρίαν του Συμβουλίου της Ἀνωτ. Γεωπονικῆς Σχολῆς της 27ης Ιουλίου 1936 έξελέγη όφηγητής της Πειραματικῆς Φυσικῆς εις την ως άνω Σχολήν ο κ. Βασ. Δ. Κυριαζόπουλος.

1) Βλ. «Χημικά Χρονικά», τεύχ. 1, σελ. 24.

1) 10 κ.έ. γάλακτος άρσιούονται διά 20 κ.έ. ύδατος και έξουδετεροῦνται διά N/10 αλκάλειος παρουσία φαινολοφθαλείνης. Διά πολλαπλασιασμοῦ τῶν καταναλωθέντων κ.έ. N/10 αλκάλειος επί 10 λαμβάνεται ο βαθμός δεύτητος κατά Thöner.

2) Είς τόν βαθμόν δεύτητος κατά Thöner προστίθεται ο άριθμός τῶν κ.έ. N/10 θειικοῦ όξέος άτινα πρέπει να προστεθοῦν εις τό γάλα ίνα επέλθῃ ή συσφαιρώσις της καζεΐνης και τό άθροισμα τοῦτο άποτελεῖ τόν βαθμόν συσφαιρώσεως κατά Morres, όστις κατ' αυτόν δέν πρέπει επί κανονικοῦ γάλακτος να είναι μικρότερος του 62.