

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή

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

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΕΙΣ ΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗΝ ΤΩΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΑΚΕΤΥΛΙΩΣΕΩΝ

Υπό Δρος ΚΙΜΩΝΟΣ Α. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΥ  
[Έκ τών Βιολογικών Έργαστηρίων Άθηνών]

Κατά τήν εισαγωγήν έντος του ζώντος οργανισμού ούσιων ξένων πρὸς τήν βιολογικήν του υπόστασιν, κινητοποιούνται έντόνως ποικίλλοι μηχανισμοί, σκοπὸν ἔχοντες τήν έξουδετέρωσιν τῆς δράσεως τῶν ούσιων τούτων.

Άνάλογοι μηχανισμοί κινητοποιούνται, εἰς μικροτέραν ὁμῶς κλίμακα, καί κατά τὰς διαφόρους ἐκδηλώσεις τῆς ζωῆς. Οἱ μηχανισμοί οὗτοι ἀποσκοποῦν εἰς τήν έξουδετέρωσιν τοξικῶν ούσιων, σχηματιζομένων ἐκτάκτως έντος του οργανισμού. Μεταξὺ τῶν γνωστῶν τοιούτων μηχανισμῶν εἶναι ἡ έξουδετέρωσις του σχηματιζομένου εἰς τὸ έντερον ἰνδολίου ἢ ἡ ἀποβολῆ τῶν θειϊκῶν καί γλυκουρονικῶν παραγῶγων.

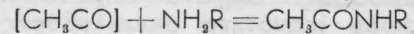
Μεθυλώσεις, ὀξειδώσεις καί ἀναγωγαί, ἔστεροποιήσεις, ἀκυλιώσεις διάφοροι, σχηματισμὸς ἀντισωμάτων καί πλεῖστοι ἄλλοι μηχανισμοί εἶναι τὰ μέσα, διὰ τῶν ὁποίων ἀντιδρᾷ ὁ οργανισμὸς εἰς τὰ ἐρεθίσματα, τὰ ὁποῖα προκαλοῦνται εἴτε διὰ ξένων πρὸς τήν υπόστασίν του ἐνώσεων, εἴτε διὰ τοξικῶν τοιούτων σχηματισμένων κατά τὰς διαφόρους μορφὰς τῆς ἀνταλλαγῆς τῆς ὕλης.

Οἱ μηχανισμοί οὗτοι καλοῦνται γενικῶς ἀντιδράσεις ἀποτοξικώσεως. Ὅταν ὁμῶς λέγωμεν ἀποτοξικώσιν, δὲν έννοοῦμεν τήν έξουδετέρωσιν τῆς τοξικῆς δράσεως μιᾶς ἐνώσεως, ἀλλὰ τήν ἀδρανοποίησιν τῆς ἀνοσοχημικῶς δραστικῆς ὁμάδος, ἢ ὁποῖα περιέχεται εἰς τήν ἐνωσιν. Ὡς παράδειγμα ἀναφέρομεν τὰ σουλφοναμίδια. Ταῦτα, εἰσαγόμενα εἰς τὸν οργανισμόν, ἀποβάλλονται ἐκ τούτου κατά μέγα ποσοστὸν ὑπὸ μορφήν  $N_2$ -ἀκετυλιωμένων ἐνώσεων. Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι τοξικώτερα, ὑπὸ τήν στενήν έννοιαν τῆς λέξεως, ἀπὸ τὰ σουλφοναμίδια. Δὲν περιέχουν ὁμῶς τήν  $NH_2$  ὁμάδα, ἢ ὁποῖα εἶναι ἡ βιολογικῶς δραστικῆ.

Έκαστος τῶν μηχανισμῶν ἀποτοξικώσεως κινητοποιεῖται ἐκλεκτικῶς, ἐξαρτώμενος ἀπὸ τήν μοριακὴν κατασκευὴν τῆς εἰσαγομένης ἢ σχηματιζομένης ἐνώσεως ἢ ἀπὸ τήν περιεχομένην εἰς αὐτὴν δραστικὴν ὁμάδα. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἢ ὕπαρξις ὕδροξυλιακῆς ὁμάδος κατά προτίμησιν, κινητοποιεῖ τήν διὰ γλυκουρονικοῦ

ὀξέος ἢ θειϊκοῦ ὀξέος ἔστεροποίησιν, ἐνῶ ἡ ὕπαρξις ἀρωματικῆς ἀμινοομάδος κινητοποιεῖ μόνον τήν βιολογικὴν ἀκετυλίωσιν.

Κατὰ ταύτην εἰσάγεται ἡ ὁμάς  $CH_3CO$  εἰς τήν ἀμινοομάδα διὰ ταυτόχρονου σχηματισμοῦ πεπτιδικοῦ δεσμοῦ κατά τήν ἀντίδρασιν :



Ένῶ λοιπὸν ἡ  $NH_2$  ὁμάς καί ἡ  $HO$ -ὁμάς in vitro ἀντιδροῦν με ὄλας τὰς ἀναφερθείσας ρίζας, ἐν τούτοις in vivo συμπεριφέρονται ἐντελῶς διαφορετικὰ. Με ἄλλους λόγους ἡ  $HO$  ὁμάς οὐδόλως ἀκετυλιεῖται, ἐνῶ ἡ  $NH_2$  οὐδόλως ἐνοῦται με γλυκουρονικὸν ἢ θειϊκὸν ὀξύ.

Άκετυλίωσιν δὲν ὕφίσταται ἀποκλειστικῶς καί μόνον ἡ ἀρωματικὴ ἀμινοομάς, ὅπως π.χ. τῆς ἀνιλίνης<sup>(1)</sup> ἢ του π. ἀμινοβενζοϊκοῦ ὀξέος<sup>(2)</sup>, ἀλλὰ τοιαύτην ἀκετυλίωσιν ὕφίστανται καί ὠρισμένοι ἀλειφατικοὶ ἀμινοενώσεις<sup>(3)</sup> καί ἀμινοξέα, ὅπως ἡ κυστίνη<sup>(4)</sup>. Εἰς τὰς τελευταίας ὁμῶς περιπτώσεις φαίνεται, ὅτι προηγείται εἰδικὴ προκατεργασία τῶν ἐνώσεων τούτων ὑπὸ του οργανισμού, ὥστε νὰ ὑποστοῦν περαιτέρω ἀκετυλίωσιν<sup>(5)</sup>. Ἡ ἀκετυλίωσις αὕτη ἀκολουθεῖ ἄλλον τρόπον ἀπὸ ἐκεῖνον ποῦ ἀκολουθεῖ ἡ ἀκετυλίωσις τῆς ἀρωματικῆς  $RNH_2$  καί τῆς χολίνης.

Ὅπως λοιπὸν ἀνεφέρθη ἀνωτέρω, ἡ κινητοποίησης ἐκάστου τῶν μηχανισμῶν ἀποτοξικώσεως γίνεται πάντοτε ἐκλεκτικῶς. Πότε ὁμῶς καί διὰ ποίους λόγους κινητοποιεῖται ἄλλοτε ὁ εἰς καί ἄλλοτε ὁ ἄλλος μηχανισμὸς παραμένει ἄγνωστον.

Ὡς πρὸς τὸν τόπον ὅπου ἐπισυμβαίνουν αἱ ἀκετυλίωσεις παλαιότερον ἐπίστευον, ὅτι αὗται γίνονται εἰς τὸ ἥπαρ<sup>(6)</sup>, ἐπρότειναν μάλιστα τήν ἀκετυλίωσιν ὡς μέσον ἐλέγχου τῆς ἥπατικῆς λειτουργίας. Έν τούτοις ὁμῶς βαρεῖται ἥπατικάι παθήσεις ἢ ἀκόμη καί ἀφαίρεσις πλέον τῶν 3/4 του ἥπατος οὐδένα ἀντίκτυπον εἶχεν ἐπὶ τῆς ἀκετυλίωσεως<sup>(7)</sup>. Ἄλλοι πάλιν ἐδέχθησαν τὸν νεφρὸν ὡς τήν ἔδραν του μηχανισμοῦ τούτου. Έν τούτοις πλήρως νεφρεκτομηθέντα ζῶα παρουσιάζουν τήν αὐτὴν περίπου ἀκετυλίωσιν, ὅπως καί τὰ ἄθικτα τοιαῦτα. Ἄλλοτε

πάλιν ύπεστηρίχθη ότι ή άκετυλίωσις άπαιτεί άθικτον κύτταρον. Από έπισταμένας όμως μελέτας πολλάκις έπαληθευθείσας, άπεδείχθη ότι ή άκετυλίωσις γίνεται με την αύτην ταχύτητα τόσοσιν in vivo, όσον και in vitro με όπον ίστού έλεύθερον κυττάρων.

Φαίνεται τελικώς, ότι κάθε ίστός έχει την ικανότητα της άκετυλίωσεως, έκαστος όμως με διάφορον ένταση (1). Κατά τὰ τελευταία μάλιστα έτη άπεδείχθη, ότι ή ικανότης άκετυλίωσεως ένός όργάνου είς κανονικώς τρεφόμενα ζώα έξαρτάται από την περιεκτικότητα τούτου είς τὸ καλούμενον συνένζυμον Α (9). Διά τὸν λόγον τούτον και διά πλείστους άλλους ή Βιολογική άκετυλίωσις είναι διάμεσος σταθμός της άνταλλαγής της ύλης (9).

Αί πλείσται όμως βιολογικαί άντιδράσεις είναι συνήθως άντιστρεπταί και είς την προκειμένην περίπτωσην παραλλήλως πρὸς την άκετυλίωσιν ὁ όργανισμός διαθέτει και μηχανισμόν άπακετυλίωσεως. Όργανα μάλιστα, τὰ όποια έχουν μικράν ικανότητα άκετυλίωσεως, κατέχουν άρκετά μεγάλην ικανότητα άπακετυλίωσεως. Ούτως ὁ νεφρός έχει μικράν ικανότητα άκετυλίωσεως, έχει όμως μεγάλην ικανότητα άπακετυλίωσεως (10). Τήν μεγαλυτέραν ικανότητα άκετυλίωσεως παρουσιάζει τὸ ήπαρ περιστερας (11), έχον την ικανότητα της άκετυλίωσεως σακχάρου, γλυκοζαμίνης, ίσταμίνης (12). Τὸ όργανον όμως τούτο της περιστερας έχει επίσης άρκετά άνεπτυγμένην και την ικανότητα άπακετυλίωσεως.

Οί δύο ούτοι μηχανισμοί της άκετυλίωσεως και άποακετυλίωσεως φαίνεται, ότι είναι διάφοροι, κινητοποιούμενοι και ένεργοποιούμενοι από τελείως διαφόρους καταλύτας, ούδεμίαν σχέσηιν έχοντας μεταξύ των.

#### Πρόελευσις της $\text{CH}_3\text{CO}$ ομάδος.

Η ρίζα  $\text{CH}_3\text{CO}$  μετέχει ένεργώς είς πλείστας μεταβολικὰς άντιδράσεις.

Έκ της ρίζης ταύτης σχηματίζει ὁ όργανισμός τὰ λίπη, την χοληστερίνην, τὰ κετονοσώματα και έμέσως την γλυκόζην. Η ρίζα αύτη σχηματίζεται άντιστοίχως τόσοσιν εκ των λιπών, όσον εκ των λευκωμάτων και των ύδατανθράκων. Διά τὸ όξικόν όμως όξύ έλάχιστα σχεδόν γνωρίζομεν και, ένῶ ὁ όργανισμός έχει την ικανότητα νά καίη τούτο, δέν γνωρίζομεν αν έχει και την ικανότητα νά τὸ συνθέσῃ, ή διαθέτει απλώς ένώσεις, αί όποιαί έν δεδομένη στιγμήν δύνανται νά προσφέρουν την ρίζαν  $\text{CH}_3\text{CO}$ . Η ταχύτης ίσως με την όποιαν χρησιμοποιείται ή ρίζα αύτη και ή μη ύπαρξις μεθόδου άμέσου προσδιορισμοῦ τού άντιστοίχου όξέος καθιστά τὸ πρόβλημα δυσεπίλυτον.

Γεγονός πάντως είναι ότι, παράγωγα τού όξικου όξέος σχηματίζονται και διατίθενται άμέσως υπό τού όργανισμοῦ. Τὸ βασικώτερον εκ τούτων είναι τὸ άκετυλοφωσφορικόν όξύ, τὸ

όποιον διαθέτει ὁ όργανισμός διά την άκετυλίωσιν. Τὸ σῶμα τούτο δύναται νά σχηματισθῇ από άκεταμίδιον, πυροσταφυλικόν όξύ, β—όξυβουτυρικόν όξύ, άκετοξικόν όξύ και από τὰ πλείστα των κατά την διάμεσον άνταλλαγῆν σχηματιζομένων δικαρβονικῶν όξέων. Επί τού σημείου τούτου θά επανέλθωμεν.

Η άκετυλίωσις λοιπόν συνδέεται με την γενικήν άνταλλαγῆν της ύλης. Συνδέεται επίσης και με την άνταλλαγῆν των πρωτεϊνῶν. Ούτως έλλειψις ή ηύξημένη καταστροφή των πρωτεϊνῶν είς τὸν οίονδήποτε ζωϊκόν όργανισμόν, εκτός ίσως τού σκύλου όπου παρατηροῦνται βασικαί διαφοραί, έπιφέρει έλάττωσιν της ικανότητος άκετυλίωσεως. Λίαν ένδιαφέροντα είναι τὰ άποτελέσματα πειραμάτων γενομένων επί κατοχής είς ύποσιτιζόμενα άτομα Ταῦτα όμως θά εκτεθοῦν άλλαχού.

Εϊδικώς ὡς πρὸς την παρουσίαν άμινοξέων παρατηρήθη ότι ή κυστίνη, μεθιονίνη και ίστιδίνη (13) αύξάνουν την άκετυλίωσιν ένῶ ή τυροσίνη ούδόλως έπιδρά (14).

Η άκετυλίωσις έμελετήθη είς διαφόρους παθολογικὰς καταστάσεις και εύρέθη ότι κατά τὸν άλλοξανικόν διαβήτην αύτη είναι ήλαττωμένη (15). Δέν έπηρεάζεται δέ είς την ρευματοειδή αρθρίτιδα, Sprue, λευχαιμίαν και ύποθυρεοειδισμόν (16). Είναι όμως ήλαττωμένη επί ύποβιταμίνωσεων τού συμπλέγματος Β.

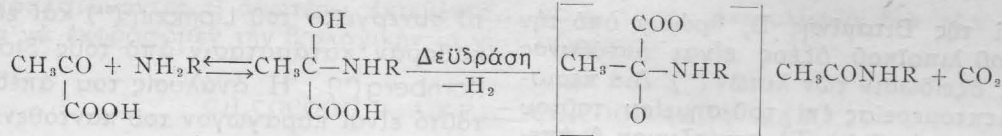
Από φυσικοχημικής πλευρας ή βιολογική άκετυλίωσις είναι όξειδοαναγωγικόν φαινόμενον συνδεόμενον κατά τὸν Baer έμέσως με την άναπνοήν. Απαιτεί λοιπόν και την παρουσίαν όξυγόνου, ένῶ επί άπουσίας τούτου, άναεροβίως δηλ. ούδεμίαν άκετυλίωσις παρατηρεῖται (17).

Η άντίδρασις αύτη της άκετυλίωσεως είναι άλυσσος άντιδράσεων, διά των όποιων μεταφέρεται ένεργεια εκ όξειδώσεως πρὸς δέκτην τινά ὁ όποίος είναι τὸ σύστημα άκετυλίωσεως. Η άπομόνωσις τού άκετυλοφωσφορικού όξέος έδειξε πρὸς στιγμήν ότι ή μεταφορά της ένεργείας έπισυμβαίνει διά της μεσολαβήσεως της ένώσεως ταύτης, ή όποία ὡς γνωστὸν κέκτηται δεσμὸν πλούσιον είς ένεργειαν. Απεδείχθη όμως ότι τὸ άκετυλοφωσφορικόν όξύ μόνο του είναι άδρανές. Αντιθέτως δέ ή παρουσία τού Α.Τ.Ρ. είναι αναγκαία, πράγμα έμφαίνον ότι άπαιτεῖται προηγούμενη ένεργοποίησις της  $\text{CH}_3\text{CO}$  διά φωσφορυλίωσεως.

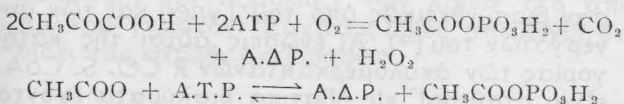
Παλαιότερον έδέχοντο ότι ή άκετυλίωσις ακολουθεῖ την κάτωθι μη άνατρεπτικήν έξίσωσιν (18).

Αφ' ότου όμως εύρέθη ότι κατά την άκετυλίωσιν παρατηρεῖται και μετακίνησις φωσφορικού ίόντος, εκρίθη έπιβεβλημένη ή τροποποίησις των έν λόγω άντιδράσεων. Διά την μετακίνησιν ταύτην άπαιτεῖται ή παρουσία τού άδενοσινوترιφωσφορικού όξέος (Α.Τ.Ρ.). Κατά τὰς άντιδράσεις ταύτας ή φωσφορική ομάς μεταφέ-





ρεται από το άδενοσιντριφωσφορικό οξύ προς ρίζαν τινά με αποτέλεσμα τον σχηματισμόν άκετυλοφωσφορικού οξέος. Το τελευταίον τουτο άπεμονώθη εις καθοράν κατάστασιν υπό την μορφήν του μετά άργύρου άλατος<sup>(19)</sup>. Ο σχηματισμός του τελευταίου τούτου παραγώγου άπαιτεί την παρουσίαν ίσομοριακών ποσοτήτων O<sub>2</sub> ένφ ταυτοχρόνως σχηματίζεται και ύπεροξειδίου του ύδρογόνου. Τοϋτο δύναιται να έκφρασθῆ διὰ τῶν κάτωθι έξισώσεων :



Αί αντίδράσεις αύται άπεδείχθη ότι γίνονται τόσοσιν εις τόν ζωϊκόν οργανισμόν ὅσον και τὰ μικρόβια<sup>(20)</sup>.

Ἡ λήψις τῆς ρίζης του άκετυλίου ὡς άνεφέρθη δύναται να γίνῃ τόσοσιν έκ του πυροσταφυλικου οξέος ὅσον και του άκεταμιδίου του β—όξυβουτυρικού οξέος, του διακετυλίου, τῆς άκετοίνης, του άκετοξικού οξέος, του ηλεκτρικού οξέος<sup>(21)</sup> και από τὰ πλείστα τῶν κατά τήν διάμεσον άνταλλαγῆν σχηματιζομένων δικαρβονικών οξέων, πλην ἴσως του κιτρικού οξέος. Διά τήν διάσπασιν ὅμως τῶν παραγῶγων τούτων άπαιτεῖται ἡ παρουσία τῆς βιταμίνης B<sub>1</sub> δρώσης υπό μορφήν τῆς διφωσφοθειαμίνης ὡς συνενζύμου τῆς καρβοξυλάσης. Ο σχηματισμός του άκετυλοφωσφορικού οξέος εις τούς μικροοργανισμούς εἶναι σαφῆς και άπλους. Εἰς τόν ζωϊκόν ὅμως οργανισμόν παρουσιάζονται φαινομενικῶς τούλάχιστον μεγάλαι διαφοραί. Αὐται δέν ὀφείλονται εις άδράνεια ὡς προς τόν σχηματισμόν τῆς άκετυλοενώσεως, ὅσον εις τήν παρουσίαν δραστικωτάτου τινός ένζυμου τῆς κληθείσης άκετυλοφωσφατάσης<sup>(22)</sup> ἡ ὁποία καταστρέφει άμέσως τὸ άκετυλοφωσφορικό οξύ του Lippmann. Το ένζυμον τουτο άνευρίσκεται εις ὅλους τούς ζωϊκούς ἰστούς, δέν ἔχει σχέσιν με τὰς λοιπὰς φωσφατάσας, εἶναι θερμοάντοχον και άναστέλλεται από τὰ φωσφορικά, τὰ νουκλεϊνικά οξέα και τὸ ὑαλουρονικό οξύ.

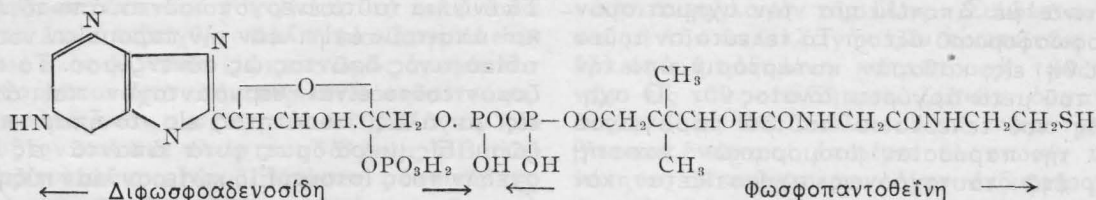
**Ἔνζυμα και συνένζυμα τῆς άκετυλίωσης**

Και αὐτὰ μὲν ὅσον άφορᾷ τήν προσφοράν CH<sub>3</sub>CO ὁμάδος. Ὅσον άφορᾷ ὅμως εις τήν άκετυλίωσιν πολλοί παράγοντες ξένοι προς τούς προηγούμενους λαμβάνουν θέσιν.

Κατ' άρχήν τήν άπελευθέρωσιν τῆς CH<sub>3</sub>CO ρίζης έπιφέρουν ένζυμα καλούμενα φωσφοtransακετυλάσαι μελετηθεῖσαι και άπομονωθεῖσαι από

τὸν Lippmann, του ὁποίου φέρουν και τὸ ὄνομα. Τὰ ένζυμα ταῦτα ένεργοποιουονται από τὸ A.T.P. και άπαιτοῦν επί πλέον τήν παρουσίαν νουκλεοτιδίου τινός δρώντος ὡς συνενζύμου. Το συνένζυμον τουτο εἶναι θερμοάντοχον και άπαντᾷ εις μεγάλας ποσότητας εις τὸ ἥπαρ παντός ζῶου. Εἰς μικρά ὅμως φυτὰ άπαντᾷ εις ὅλους σχεδόν τούς ἰστούς. Εἰδικώτερον λίαν ηῤξημένον άπαντᾷ εις τούς θωρακικούς μύς τῆς περιστερᾶς. Κατὰ τήν άνακάλυψιν του παράγοντος τούτου του κληθέντος συνενζύμου A(CoA) δέν έδόθη ἡ δέουσα σημασία. Ἐθεωρήθη τουτο ὡς συστατικό ένπυσιῶδους τινός άντιδράσεως, τῆς άποτοξικώσεως τῶν άρωματικών άμινοενώσεων. Ἐφ' ἧς ὅμως άπεδείχθη άφ' ένός μὲν ότι τουτο σχετίζεται άμέσως με τήν άνταλλαγῆν του παντοθενικού οξέος, ὁ παράγων οὔτος άπέκτησε μεγίστην σημασίαν, άπεδείχθη επί πλέον ότι προκαλεῖ διάσπασιν ὀργανικών δεσμῶν άποδιδόντων μέγα ποσόν ένεργείας. Ἐπί πλέον μετέχει διὰ τῆς ένεργοποιήσεως τῆς ρίζης CH<sub>3</sub>CO εις τόν σχηματισμόν του άκετοξικού οξέος και τήν σύνθεσιν του κιτρικού οξέος και τῆς άκετυλοχολίνης. Ο παράγων οὔτος δέν μεταφέρει μόνον τήν CH<sub>3</sub>CO ρίζαν, ὡς θά εἶδωμεν κατωτέρω, αλλά κάθε άκύλιον, μεταξύ τῶν ὁποίων και τήν ρίζαν του βενζοϊκού οξέος. Κατὰ συνέπειαν και ὁ σχηματισμός του ἱππουρικού οξέος δέν να ὑπαχθῆ εις τόν αὐτόν κύκλον άντιδράσεων. Ἐπί του σημείου τουτου έκτελοῦνται σχετικά πειράματα, έλπίζομεν δὲ να έκθέσωμεν τὰ πειράματά μας σύντομα. Ὡς προς τόν μηχανισμόν τῆς άκετυλίωσης, ειδικώτερον δὲ τῆς ένεργοποιήσεως τῆς CH<sub>3</sub>CO ρίζης κατ' άρχήν ὑπετέθη ότι ταύτην προκαλεῖ τὸ εις τὸ CoA ένυπάρχον κατὰ 40% περίπου παντοθενικό οξύ. Ἐπεμονώθη ὅμως μία ένωσις άκετυλο CoA υπό του Lypnen ἡ ὁποία ἔχει σύστασιν άκετυλοθειοεστερος του CoA, ὁπότε σαφῶς άπεδείχθη ότι ἡ δραστικότης του συνενζύμου ὀφείλεται άποκλειστικῶς και μόνον εις τήν ὑπαρξιν έν τῷ μορίῳ μιᾶς HS—ὁμάδος. Ἡ άνακάλυψις αὕτη του Lypnen εἰσήγαγε εις τήν χημείαν του διαμέσου μεταβολισμού μίαν νέαν μορφήν συνδέσεως, ἡ ὁποία διὰ του νέου τρόπου διασπάσεως άποδίδει μέγιστον ποσόν ένεργείας. Ὀλίγον κατ' ὀλίγον διασαφηνίζεται πλέον πῶς ἡ SH και S—S ὁμάς μετέχουν εις τήν ρῆξιν C—C δεσμῶν και τήν μεταφοράν τῶν άκυλικῶν ὁμάδων έκ τῆς άδρανοῦς εις τήν δραστικῆν μορφήν. Τέλος ὁ παράγων οὔτος μετὰ του άντιστοίχου ένζυμου τῆς κετοθειολόσης, ὠρισμένων χαλκοπρωτεϊνικών δεϋδρασικών έν-

ζύμων και της Βιταμίνης B<sub>1</sub> δράσης υπό την μορφήν του λιποϊκού όξέος είναι υπεύθυνος διά την Β. όξειδωσιν τών λιπών<sup>(23)</sup>. Διά περισσοτέρας λεπτομερείας επί του σημείου τούτου παραπέμπομεν εις<sup>(24, 25)</sup>. Το συνένζυμον Α άπεμώθη εις καθαράν σχετικώς κατάστασιν από



Είναι δηλ. έν άτυπον δινουκλεοτιδιον του όποιου έν μονονουκλεοτιδιον έχει άντικατασταθί από την φωσφοπαντοθεινην, ή όποία συνίσταται από παντοθενικόν όξύ, πεπτιδικώς ήνωμένον με β. μερκαπτοαιθυλαμίνην και με άδενυλοπυροφωσφορικόν όξύ.

Η φωσφατάση του προστάτου άδρανοποιεί το συνένζυμον τούτο δι' ύδρολύσεως της πρώτης φωσφορικής ρίζης ή όποία είναι έστεροποιημένη με την ριβόζην I Το παραμένον ύπόλοιπον έκλήθη δεφωσφο Co. A.

Η νουκλεοτιδάση της κριθής άπομονώθεισα από τους Karlan και Schuster άδρανοποιεί 20 φορές ταχύτερον το συνένζυμον Α από την όξινην φωσφατάσην του προστάτου δι' ύδρολύσεως της πυροφωσφορικής ρίζης. Τέλος μία νουκλεοτιδοφωσφατάση άπομονώθεισα από έκχύλισμα πατάτας ύδρολύει τούτο εις την θέσιν 2 δίδον διφωσφοαδενοσίνην και φωσφοπαντοθεινην. Αί άνωτέρω άντιδράσεις είναι άντιστρεπταί, διότι άνασυντίθεται πάλιν το συνένζυμον Α όταν εις το άνωτέρω μίγμα προστεθί έκχύλισμα ήπατος περιστερās<sup>(26)</sup>. Έαν όμως έπίδραση πεπτιδασικών τι σύστημα λαμβανόμενον από ήπαρ και νεφρόν χοίρου τότε έπέρχεται μόνιμος άδρανοποίησις δι' άποσπάσεως της β. μερκαπτοαιθυλαμίνης εις την θέσιν 4<sup>(24)</sup>.

Μετά την διευκρίνισιν της χημικής του συστάσεως δι' ένζυματικών άντιδράσεων, έπετεύχθη ή παρασκευή τούτου διά συνδεδευσμένης χημικής συνθέσεως και βιοσυνθέσεως<sup>(27)</sup>. Η δραστική όμάς του συνενζύμου τούτου είναι ή SH όμάς. Η όμάς αύτη σχηματίζει ένώσεις με άντίστοιχα όργανικά όξέα και καθιστά ταύτα ικανά

το συνεργείον του Lipmann<sup>(26)</sup> και εις χημικώς καθαράν κατάστασιν από τους Stadman και Kornberg<sup>(27)</sup>. Η άνάλυσις του απέδειξεν ότι τούτο είναι παράγωγον του παντοθενικού όξέος και έχει τόν κάτωθι τύπον κατά Novelli<sup>(28)</sup>.

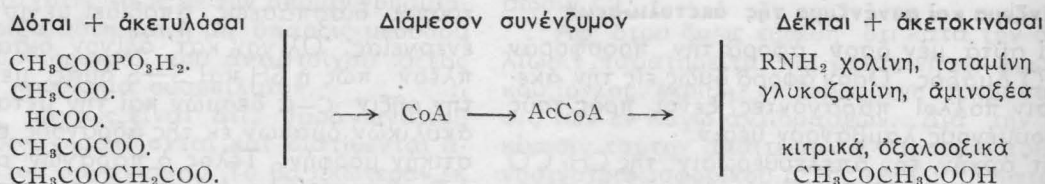
νά άκυλιώσουν άρωματικήν τινα NH<sub>2</sub> όμάδα. Πολλά τών παραγώγων τούτων παρεσκευάσθησαν βιοσυνθετικώς υπό του Lynen και τών συνεργατών του<sup>(29)</sup>. Αί ένώσεις αύται της κατηγορίας τών άκυλομερκαπτανών R CO. S. CoA. είναι σταθεραί εις ύδατικά διαλύματα έχοντα PH περί τó 7. Τούτο είναι μία ιδιότης πολύτιμος διότι έπιτρέπει την έρευναν τών ένώσεων τούτων εις την άνταλλαγήν της ύλης του κυτάρου.

Το συνένζυμον Α λοιπόν ένεργοποιεί και καθιστά δραστικήν<sup>(28)</sup> όχι μόνον την CH<sub>3</sub>CO όμάδα, αλλά και τά άντίστοιχα μεταφορικά ένζυμα τά όποια προκαλούν την άκετυλίωσιν της RNH<sub>2</sub>.

Ο προσδιορισμος του συνενζύμου Α στηρίζεται επί της άρχής ότι ή καταλυτική δράσις οίουδήποτε συνενζύμου βασιζεται επί της στοιχειομετρικής χημικής άντιδράσεως μεταξύ ύποστρώματος και δραστικής όμάδος του συνενζύμου. Προδιορίζοντες λοιπόν τó ποσόν του άντιδρώντος ύποστρώματος δυνάμεθα νά προσδιορίζομεν τó CoA. Ένταύθα ως ύπόστρωμα χρησιμοποιείται άφ' ένός οίσοδήποτε CH<sub>3</sub>CO δότη και άφ' έτέρου οίοιδήποτε ύποδοχείς RNH<sub>2</sub> όπως π.χ. τó σουλφανυλαμίδιον<sup>(31)</sup>,<sup>(32)</sup>.

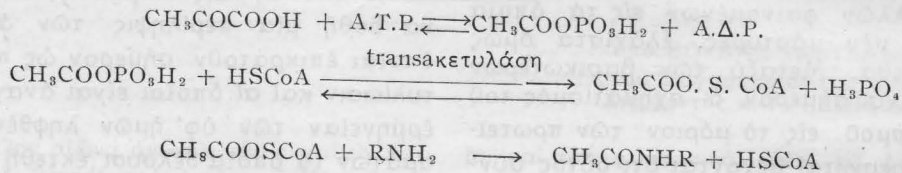
Τά ένζυμα τά ένεργοποιούμενα από τó συνένζυμον Α έκλήθησαν άκετοκινάσαι. Ταύτα δέχονται την ένεργοποιημένην CH<sub>3</sub>CO όμάδα εις τους άντιστοίχους ύποδοχείς, οί όποιοι δύνανται νά είναι άρωματικά άμίναι, ισταμίνη, γλυκοζαμίνη, άμινοξέα, ύδροξυλαμίνη, όξική ρίζα και όξαλοξικόν όξύ.

Οί Chou και Lipmann<sup>(11)</sup> δίδουν τó κάτωθι γενικόν σχήμα της ένζυματικής άκετυλίωσεως :



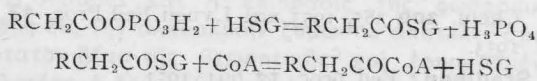


Συγκεφαλαιώνοντες τ' άνωτέρω έκτεθέντα, νο ή in vitro άκετυλίωσιν διά τών κάτωθι έξι-  
δυνάμεθα νά έκφράσωμεν τήν βιολογικήν in vi-  
σώσεων :



Άνάλογον συμπεριφοράν πρὸς τὸ CoA πα-  
ρουσιάζει καὶ ἡ γλουταθειὸνη (HSG) τῆς ὁποίας  
άκυλοπαράγωγα άνάλογα άπεμονώθησαν  
έσχάτως άπό τὸν σπλήνα καὶ τὸ ἥπαρ.

Τὸ ὅτι ἡ γλουταθειὸνη μετέχει εἰς τὴν άν-  
ταλλαγὴν καὶ ὀξειδῶσιν τῶν λιπῶν ἦτο άπό  
πολλοῦ γνωστὸν. Έσχάτως ὁμως άπεδείχθη ὅτι  
δίδει τὰς κάτωθι άντιδράσεις :



Βασικὸς λοιπὸν παράγων διά τὴν βιολογι-  
κὴν άκετυλίωσιν εἶναι τὰ ἔνζυμα Τransάκετυ-  
λάση καὶ άκετοκινάση, τὰ ὁποῖα ὑπάρχουν εἰς  
κάθε κύτταρον καὶ τὰ ὁποῖα δύνανται νά σχη-  
ματισθοῦν έκ πρώτων ὕλων διατιθεμένων ὑπὸ  
τοῦ κυττάρου.

Κατὰ συνέπειαν ἡ πυκνότης τούτων δὲν  
έπηρεάζεται άπό τὴν διατροφήν. Άλλως ὁμως  
έχει τὸ ζήτημα διά τὸ ἔπίσης άπαραίτητον  
στοιχείον τῆς άκετυλίωσεως τὸ συνένζυμον Α.

Τοῦτο εἶναι παράγωγον τοῦ παντοθενικοῦ  
ὀξεός, βιταμίνης δηλαδὴ άνηκούσης εἰς τὸ  
σύμπλεγμα Β καὶ μὴ σχηματιζομένης εἰς τὸν  
άνθρωπον τούλάχιστον ὄργανισμόν.

Ὁ σχηματισμὸς λοιπὸν τοῦ CoA θὰ εἶναι  
κατὰ κύριον λόγον συνάρτησις τῆς χορηγήσεως  
παντοθενικοῦ ὀξεός.

Καὶ πράγματι ζῶα στερηθέντα παντοθε-  
νικοῦ ὀξεός παρουσιάζουν μείωσιν τῆς έντάσεως  
τοῦ καρβοξυλικοῦ κύκλου καὶ ἐλάττωσιν τῆς  
ικανότητος άκετυλίωσεως<sup>(81 85)</sup> μέχρι τελείας  
άναστολῆς. Τὰ φαινόμενα ταῦτα ἐξαλείφονται  
άμέσως μετὰ τὴν έκ νέου χορήγησιν παντοθε-  
νικοῦ ὀξεός.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς άκετυλίωσεως θέσιν  
τινα κατέχει καὶ ἡ θειαμίνη. Ποῖος εἶναι ὁ ρό-  
λος ταύτης εἰς τὴν άκετυλίωσιν εἶναι ἐπὶ τοῦ  
παρόντος άγνωστον. Πιθανῶς αὕτη ὑπὸ τὴν  
μορφήν τοῦ πυροφωσφορικοῦ ὀξεός νά συμβάλλῃ  
εἰς τὴν χορήγησιν τῆς CH<sub>3</sub>CO δεδομένου ὅτι ἡ  
ένωσις αὕτη εἶναι γνωστὴ co . δεκαρβοξυλάση.

Ὁ ρόλος τῆς άσφαλῶς δὲν εἶναι σοβαρός,  
διότι ζῶα διατροφόμενα με στήρησιν βιταμίνης  
B<sub>1</sub> μικρὰν μείωσιν τῆς άκετυλίωσεως παρουσιάζ-

ζουν. Ἡ χορήγησις ὁμως ταύτης εἰς άμοιβαδι-  
κοῦς, άλκοολικοῦς καὶ πελλαγρικοῦς αὐξάνει  
τὴν άκετυλίωσιν πολλακίς εἰς τὸ διπλάσιον.

Έκ τῶν άνωτέρω λοιπὸν ἐμφαίνεται ὅτι ὁ  
ρόλος τῶν φωσφορικῶν ένώσεων εἶναι δευτε-  
ρευούσης σημασίας.

Άλλοτε ἐδέχοντο ὅτι άπό τὴν διάσπασιν  
τῆς φωσφορικῆς ένώσεως ἐλαμβάνετο ἡ διά  
μῖαν άντίδρασιν άπαιτουμένη ἐνέργεια.

Φαίνεται ὁμως ὅτι δὲν εἶναι μόνον αἱ εἰ-  
δικαὶ φωσφορικαὶ ένώσεις αἱ ὁποῖαι κατὰ τὴν  
ὑδρόλυσιν τῶν άποδίδουν τὴν διά μῖαν αντί-  
δρασιν άπαιτουμένην ἐνέργειαν. Εὐρέθη μάλι-  
στα ὅτι ἡ διά τοῦ τρόπου τούτου λαμβανομένη  
ἐνέργεια εἶναι σχετικῶς μικρά. Ὁ φωσφορικὸς  
δεσμὸς ἔχασε πλέον τὴν άποκλειστικότητα  
ὡς πρὸς τὴν μεταφορὰν καὶ άπόδοσιν ἐνεργείας,  
άν καὶ παριστᾶ άκόμη τὴν πλέον πρόχειρον  
πηγὴν άπό τὴν ὁποῖαν λαμβάνεται ἐνέργεια δι'  
ὄρισμένας βιολογικὰς άντιδράσεις.

Έπομένως διά ν' άποδοθῇ ἡ ἐνέργεια αὕτη  
πρέπει νά συνδεθῇ με ἄλλους τύπους άντιδρά-  
σεων.

Ὁ νέος τρόπος ἐνεργειακῆς διασπάσεως  
άπαιτεῖ μεγαλυτέραν γενίκευσιν. Ὁ αὐτὸς τρό-  
πος άντιδράσεως κατὰ τὸν ὁποῖον άποδίδεται  
ἐνέργεια συναντᾶται εἰς τὴν ὁμάδα τῶν άκυλο-  
παράγωγων. Ὡς τοιαῦτα εἶνε CH<sub>3</sub>CO<sub>o</sub>CH<sub>2</sub>  
COOH, τὸ CH<sub>3</sub>CO<sub>o</sub>COOH καὶ τὰ RCH<sub>2</sub>COS. παρά  
γωγα. Ταῦτα άντιστοιχοῦν πρὸς τὴν άπόδοσιν  
ἐνεργείας με τοὺς άντιστοιχοῦς ἐνεργειακοῦς  
φωσφορικοῦς δεσμούς, ἐν άντιθέσει πρὸς τοὺς  
άκυλο-Ο-έστερας καὶ άκυλο Ν-πεπτιδικοῦς δε-  
σμούς, οἱ ὁποῖοι εἶναι πτωχοὶ εἰς ἐνέργειαν  
ὅπως εἶναι καὶ οἱ κανονικοὶ φωσφορικοὶ έστε-  
ρες.

Αἱ λεπτομέρειαι ἀλλάσουν, ἡ γενικὴ ὁμως  
εἰκὼν με τὸν καιρὸν σταθεροποιεῖται. Ὅλαι  
αὐταὶ αἱ άντιδράσεις αἱ πλούσιαι εἰς ἐνέργειαν  
θὰ ὑπαχθοῦν εἰς ὄρισμένα πλαίσια ἐρμη-  
νεύοντα κάθε φαινόμενον κατὰ τὸ ὁποῖον χρη-  
μοποιεῖται ἐνέργεια.

Αὐτὸν τὸν καιρὸ παριστάμεθα εἰς τὴν άνα-  
κάλυψιν τοιούτων άντιδράσεων με ὕψηλὸν πε-  
δῖον ἐνεργείας. Τοιαῦτα εἶναι τὰ άκετυλοϊμιδα-  
λογικὰ παράγωγα τοῦ Stadman, ὁ δεσμὸς  
C<sub>o</sub>N<sub>2</sub> ὁ συναντῶμενος εἰς τὰ πυριδινονουκλεο-

τίδια του Kaplan και Colowick, ή θειαμίνη και το φυλλικόν όξύ. Αί τελευταία αυτά άντιδράσεις ύπόσχονται πολλά διά τό μέλλον ώς πρός τήν έρμηνείαν πολλών φαινομένων εις τά όποια παριστάμεθα μέν μάρτυρες, έλάχιστα όμως άντιλαμβανόμεθα. Μεταξύ των βασικώτερων φαινομένων είναι σήμερον ό σχηματισμός του πεπτιδικού δεσμού εις τό μόριον των πρωτεΐνων Πολλοί έρευνήται δέχονται ότι ούτος συν-

τίθεται διά των άνωτέρω άντιδράσεων άκυλιώσεως.

Ό σκοπός της παρούσης εισαγωγής είναι νά δοθής μία περίληψις των άντιλήψεων αι όποια επικρατούν σήμερον ώς πρός τήν άκετυλίωσιν και αι όποια είναι άναγκαία διά τήν έρμηνείαν των ύφ' ήμων ληφθέντων άποτελεσμάτων τά όποια θέλουσι έκτεθής ιδιαίτέρως

### BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

1. **Tabor, Mehler, Stadman** : J. Biol. Chem. **204**. 127, 1953.
2. **Smith, Williams** : Biochem. J. **44** 242, 1949.
3. **Boulanger** : Exp. Ann. Bioch. Med. **10** 193, 1949.
4. **Tecwyn** : Detoxication Mechanisms 1954.
5. **Schaefer, Hoffman** : Med. Monatschrift **4**. 359, 1950.
6. **Zolee, Concilio, Maggiore** : Chem. Abst. **45** 2027, 1952.
7. **Milikan** : Arch. Biochem. **42**. 399, 1953.
8. **Kaplan, Lipmann** : J. Biol. Chem. **174**. 37, 1948.
9. **Goldman** : J. Biol. Chem. **208** 348, 1954.
10. **Shaffee, Bieter** : J. Pharmacology **100**. 192, 1952.
11. **Chow, Lipmann** : J. Biol. Chem. **196**. 89, 1952.
- 12.
13. **Van Hung** : J. de Physiologie **45**. 154, 1953.
14. **Marnay** : C. R. soc. Biol. **146**. 525, 1955.
15. **Charalampous, Hengsted** : J. Biol. Chem. **180** 623, 1949.
16. **Gerschberg, Kuhl** : J. Clin. Invest. **29** 1625, 1950.
17. **Klein, Harris** : J. Biol. Chem. **124** 613, 1938.
18. **Robison, Growsley** : Arch. Biochem. **1** 413, 1945.
19. **Lipmann** : J. Biol. Chem. **155**. 55, 1944.
20. **Levintow, Novelli** : J. Biol. Chem. **207** 81, 761 767, 1954.
21. **Topper, Stetten** : J. Biol. Chem. **209** 63, 1954.
22. **Lipmann** : Advances in Enzymology **6** 251, 1946.
23. **Beinert, Greene, Strong** και άλλοι : J. Biol. Chem. **200** 385, 1953 και Lynen Fed Proc. **12** 689, 1953.
24. **Stadman** : Fed proc. **12** 692, 1953.
25. **De Vries, Gover, Evans, Novelli, Soodak Lipmann** : J. Am. Chem Soc. **72** 4838, 1950.
26. **Green, Mii, Mahler Wakil** : J. Biol. Chem. **206** 1, 13, 1954—207, 631, 1954.
27. **Stadman, Kornberg** : J. Biol. Chem. **203** 47, 1953.
28. **Novelli** : Fed Proc. **13** 675, 1953.
29. **Lynen, Reichert** : Zeit. Angew. Chemie **63** 47, 490, 1951.
30. **Stadman, Novelli, Lipmann** : J. Biol. Chem. **191** 365, 1952.
31. **Kaplan, Lipmann** : J. Biol. Chem. **174** 37, 1948.
32. **Stadman, Novelli** και άλλοι : J. Biol. Chem. **184** 764 & **191** 365, 1951.
33. **Novelli** και άλλοι : Fed. Proc. **10** 229, 1951.
34. **Brawn, Snell** : Arch. Biochem **27** 347, 1951.
35. **Wang Schuster, Kaplan** : J. Biol. Chem. **206** 501, 1954.



## ΜΕΘΟΔΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΕΙΣ ΤΟΥΣ ΟΙΝΟΥΣ

Υπό ΒΟΥΛΑΣ ΚΟΥΡΑΚΟΥ Χημικού  
Εκ του Έργαστηρίου του Ίνστιτούτου Οίνου  
Διευθυντής κ. Γ. ΓΕΩΡΓΑΚΟΠΟΥΛΟΣ

Όταν τον 17ον αιώνα άνεκαλύφθη τυχαίως, από τον άλχημιστή Brandt και έντός του ίδιου έτους από τους Kunckel και Boyle, τό περίεργον διά τήν έποχήν έκείνην στοιχείον, τό όποϊον από τό «φώς» και «φέρω» ώνομάσθη «φωσφόρος», ούδεις ήδύνατο νά ύποπτευθί τό ένδιαφέρον, τό όποϊον θά έπαρουσίαζε μελλοντικώς διά τήν έπιστήμην.

Σήμερον ειδικοί και έκτεταμένοι κλάδοι τής Βιολογίας και τής Χημείας (Λιπάσματα, Ζυμοτεχнія, Μεταλλουργία, Οίνολογία κλπ.) άντιμετωπίζουν συνεχώς προβλήματα ιδιοτήτων, προσδιορισμού, έπίδράσεως και έφαρμογών του φωσφόρου και τών ένώσεων του.

Η σημασία και ή έπίδρασις τής φωσφορικής ομάδος εις τήν άλκοολικήν ζύμωσιν, άποτελεί σπουδαιότατον θέμα τής θεωρητικής και έφηρμοσμένης οίνολογίας, ή άνάπτυξις του όποϊου θά έξέφευγε τών όρίων τής παρούσης εργασίας.

Ο φωσφόρος άποτελεί άπαραίτητον συστατικόν διά τόν πολλαπλασιασμόν τής ζύμης και τήν κανονικήν πορείαν τής άλκοολικής ζυμώσεως. Η περιεκτικότης του οίνου εις φωσφορικά άλατα λόγω τής χρησιμοποίησεως τούτων υπό τής ζύμης προς σχηματισμόν του κυττάρου και τών ένζύμων της, είναι μικρότερα τής περιεκτικότητος του άρχικου γλεύκου. Κατά τήν άλκοολικήν ζύμωσιν δημιουργείται όμως μικρά ποσότητα γλυκέρينو και διαίθυλο φωσφορικού όξέος, τά όποια άποτελούν τόν όργανικόν φωσφόρον του οίνου.

Παλαιότερον έπιστεύετο ότι ο όργανικός φωσφόρος άπαντά εις τούς οίνους όχι μόνον υπό μορφήν έστέρων του φωσφορικού όξέος, αλλά και ως συστατικόν πολυπλοκατέρων όργανικών μορίων, ως λεκηθίνης, πρωτεϊνών, βιταμινών και ένζύμων, τά όποια γενικώς ώνομάζοντο λεκηθίνας.

Ηδη από του 1906, οι Carles, Paturel, Furano και Pastelli<sup>1</sup> έξεσαν υπό άμφισβήτησιν τήν παρουσίαν τής λεκηθίνης εις τούς οίνους, παραδεχθέντες ως και ο Ventre<sup>2</sup> τήν ύπαρξιν του γλυκέρينو φωσφορικού όξέος.

Έκ νεωτέρων εργασιών έχει επίσης διαπιστωθί ότι εις τούς οίνους άπαντούν κυρίως πεπτόνας, άλβουμίνας και πολυπεπίδια, πρωτεΐνας αι όποια ως γνωστόν δέν περιέχουν φωσφόρον<sup>3</sup>.

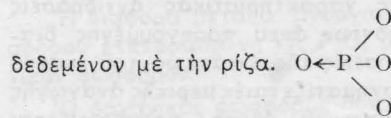
Επίσης δέν περιέχουν φωσφόρον αι εις ύπολογισμόν ποσότητα άνευρεθεισά έντός τών οίνων, βιταμίναι Α, C, Β<sub>1</sub>, Β<sub>2</sub>, Ε.

Τά ένζυμα τά όποια άποτελούν τήν ζυμάσιν δέν διαπιδύουν εις τό περιβάλλον διότι συνδέονται μετά του πρωτοπλάσματος του κυττάρου τών ζυμών, και τό ζωντανόν κύτταρον τά συγκρατεί ένεργειακώς<sup>4</sup>, ως έκ τούτου ή co—καρβοξυλάση και τά άδενozίνο

δι—και τρι—φωσφορικά όξέα, τά όποια περιέχουν φωσφορικήν ομάδα δέν άνευρέθησαν εις τά γλεύκη και τούς οίνους.

Τά αιθυλο και γλυκέρينو φωσφορικά όξέα, ως αναφέρεται εις τήν σύγχρονον οίνολογικήν βιβλιογραφίαν, άποτελούν κατά βάση τόν όργανικόν φωσφόρον του οίνου<sup>5</sup>.

Λόγω του ότι αι σταθεραί διαστάσεως τών τριών ύδροξυλιών του φωσφορικού όξέος είναι pK<sub>1</sub>=1.96 pK<sub>2</sub>=6.7, pK<sub>3</sub>=12.4, εν έκ τών ύδροξυλιών εύρίσκεται εν πλήρη διαστάσει εις όλα σχεδόν τά pH, εν δεύτερον αρχίζει νά διίσταται εις pH 4,5 εύρισκόμενον εν πλήρη διαστάσει εις pH 8, ενφ τό τρίτον ύδρογόνον, εις όλα τά pH κάτω του 10, παραμένει συν-



Εξ αυτών γίνεται φανερόν ότι εις τά γλεύκη και τούς οίνους, λόγω τής δεξυτήτος των, ύπάρχει μίγμα μονοξίνων και δυσοξίνων φωσφορικών άλάτων τά όποια άποτελούν ρυθμιστικόν σύστημα.

Η φωσφορυλίωσις τών όργανικών ένώσεων πραγματοποιείται διά του τρίτου ύδροξυλίου του μη διίσταμένου εις τό pH του οίνου (2,8—4). Γενικώς ή φωσφορυλίωσις ένός ουδετέρου όργανικου μορίου (έξόζη, γλυκερίνη, άλκοόλη) δέν έλαττώνει τήν δεξυτήτα του περιβάλλοντος τήν όφειλομένην εις τό εν διαλύσει όξινον φωσφορικόν άλας, άντιθέτως ακολουθείται από πτώσιν του pH, διότι τό φωσφορυλιωθέν όργανικόν μόριον είναι πλέον όξινον από τό άρχικόν μονόξινον φωσφορικόν άλας. Τό δεύτερον ύδροξύλιον διίσταται περισσότερο, διά λόγους πολικότητος, άφ' ής στιγμής τό τρίτον ύδρογόνον άντικατασταθί δι' ένός όργανικου μορίου.

Ο Cherbulliez<sup>6</sup> άπέδειξεν ότι ή έστεροποίησις μιās άλκοόλης διά φωσφορικού όξέος, δύναται νά έξηγηθί διά του ένδιαμέσου σχηματισμού πυροφωσφορικού όξέος, τό όποϊον διά μιās άλκοολύσεως δημιουργεί φωσφορικόν έστέρα, ενφ συγχρόνως αναγεννάται εν μόριον φωσφορικού όξέος. Ούτω έξηγείται και ή δράσις του άδενozινοτριφωσφορικού όξέος, τό όποϊον είναι εν έξαιρετικόν μέσον φωσφορυλίσεως ως περιέχον τήν ομάδα του πυροφωσφορικού όξέος, ή όποια κατά τούς διαφόρους μεταβολισμούς φωσφορυλιώνει δι' άλκοολύσεως.

Κατ' αυτόν τόν τρόπον θά ήδύνατο νά έξηγηθί και ο σχηματισμός του αιθυλοφωσφορικού όξέος ενφ τό γλυκέρينو—φωσφορικόν δεξυ έχει άποδειχθί ότι είναι υπόλειμμα τής άλκοολικής ζυμώσεως.

Ἡ ποσότης τοῦ ὀργανικοῦ φωσφόρου εἶναι ἀναγερτήως κατὰ πολὺ μικροτέρα τῆς τοῦ ἀνοργάνου, αἱ γνώμαι ὅμως τῶν διαφόρων ἐρευνητῶν ὄσον ἀφορᾷ τὴν μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν μορφῶν ἵπάρχουσιν ἀναλογίαν, διίστανται. Κατὰ τὸν Brémont<sup>7</sup> ἡ σχέσις φωσφόρος ὀργανικὸς / φωσφόρος ἀνόργανος, κυμαίνεται μεταξύ 1:2—1:6 καὶ κατὰ μέσον ὄρον 1:4. Ὁ Garfmo—Canina<sup>8</sup> καὶ ἄλλοι<sup>9</sup> δέχονται ὅτι ἡ ἀναλογία ποικίλει ἀπὸ 1:10 ἕως 1:18. Ἡ διαφορὰ αὕτη ἀνεξαρτήτως ἄλλων παραγόντων, οἱ ὅποιοι δύνανται νὰ ἐπηρεάσουν τὴν ἀναλογίαν (ζύμωσις μετὰ στεμφύλων, διαφορετικὴ ἀπόδοσις εἰς γλεῦκος, προσθήκη φωσφορικῶν ἀλάτων κατὰ τὴν ζύμωσιν), εἴμεθα τῆς γνώμης ὅτι ὀφείλεται καὶ εἰς ἔλλειψιν ἀκριβοῦς μεθόδου προσδιορισμοῦ τῶν δύο μορφῶν τοῦ φωσφόρου.

Αἱ μέθοδοι χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου, αἱ ἀναφερόμεναι εἰς τὴν σύγχρονον οἰνολογικὴν βιβλιογραφίαν, βασιζονται εἰς τὴν ἀπ' εὐθείας προσθήκην διαλύματος μολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου εἰς τὸν οἶνον, ὅτε ἀντιδρᾷ μόνον ὁ ἀνόργανος φωσφόρος μετὰ σύγχρονον σχηματισμὸν φωσφορομολυβδαινικοῦ ὀξέος, διότι ὁ ὀργανικὸς φωσφόρος δὲν δίδει τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις τῶν φωσφορικῶν ἀνιόντων ἄνευ προηγουμένης διασπάσεως. Διὰ μετρήσεως τῆς ἐντάσεως τοῦ κυανοῦ χρώματος τὸ ὁποῖον σχηματίζεται ἐκ μερικῆς ἀναγωγῆς τοῦ φωσφορομολυβδαινικοῦ ὀξέος, προσδιορίζεται ὁ ἀνόργανος φωσφόρος. Ἡ διαφορὰ τῶν μεθόδων συνίσταται κυρίως εἰς τὴν ἀνάγκασαν τὸ φωσφορομολυβδαινικὸν ὀξὺ οὐσίαν. Οὕτω ἡ μέθοδος Denigés<sup>10</sup> χρησιμοποιεῖ  $Cu$ , ἡ μέθοδος Ferrari<sup>11</sup> χρησιμοποιεῖ ἄσκορβικὸν ὀξὺ κλπ.

Κατὰ τὸν προσδιορισμὸν ὅμως τῶν φωσφορικῶν, τὸ πρὸς ἐξέτασιν διάλυμα πρέπει νὰ εἶναι ἀπηλλαγμένον ὄλων τῶν ἄλλων ἀναγωγικῶν οὐσιῶν ὧστε ἡ ἀναγωγή τοῦ φωσφορομολυβδαινικοῦ ὀξέος νὰ λάβῃ χώραν ὑπὸ συνθήκας ἀναγωγῆς καὶ ὀξύτητος καθοριζόμενας μόνον ὑπὸ τῶν προστιθεμένων ἀντιδραστηρίων.

Οὕτω ὁ Charlot<sup>12</sup> ἀναφέρει ὅτι κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν φωσφορικῶν παρεμποδίζοντα ἴοντα ἐκτὸς τῶν ἀρσενικικῶν καὶ τῶν πυροφωσφορικῶν εἶναι καὶ τὰ **ἀναγωγικὰ** ἴοντα, τὰ ὁποῖα πρέπει νὰ ἀπομακρυνθοῦν ἐκ τοῦ διαλύματος.

Ἐπίσης ὁ Allport<sup>13</sup> ἀναφέρει ὅτι ὄλαι αἱ **ἀναγωγικαὶ** οὐσίαι (σάκχαρα, ὄξυ—ὀξέα, χρωστικὰ κλπ.), ὀφείλουν νὰ ἀπομακρυνθοῦν διότι ἐντείνουσι τὸ σχηματιζόμενον κυανὸν χρῶμα.

Χαρακτηριστικὴ μάλιστα εἶναι ἡ ὑπὸ τοῦ Lange<sup>14</sup> ἀναφερομένη περίπτωσις χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν **ἀναγωγικῶν** οὐσιῶν διὰ μετρήσεως τοῦ κυανοῦ χρώματος, τοῦ ἐμφανιζομένου κατόπιν τῆς ὑπ' αὐτῶν προκαλουμένης μερικῆς ἀναγωγῆς διαλύματος φωσφορομολυβδαινικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὡς **ἀντιδραστήριον**.

Ἐξ ὄλων αὐτῶν γίνεται φανερόν ὅτι ἡ ἀπ' εὐθείας προσθήκη ἀντιδραστηρίων εἰς τὸν πρὸς ἐξέτασιν οἶνον ἢ γλεῦκος, δίδει κατὰ προσέγγισιν ἀποτε-

λέσματα λόγω τοῦ ὅτι ὁ οἶνος καὶ κυρίως τὸ γλεῦκος περιέχει πλῆθος ἀναγωγικῶν οὐσιῶν. Εἰς πολλὰς δοκιμὰς γενομένης δι' ἀπ' εὐθείας προσθήκης ἀντιδραστηρίων, εἴχομεν ἀποτελέσματα τελείως κατὰ προσέγγισιν, εἰς μερικὰ δὲ γλεῦκη ἢ ποσότης τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου εὐρέθη μεγαλύτερα τῆς τοῦ ὀλικου.

Λόγω τῆς σπουδαιότητος τὴν ὁποῖαν παρουσιάζει ἐκάστη τῶν δύο αὐτῶν μορφῶν τοῦ φωσφόρου διὰ τὴν οἰνοποιίαν καὶ τὴν οἰνολογίαν ἐν γένει, ἡσχολήθημεν μετὰ τὴν ἐπεξεργασίαν πλέον ἀκριβοῦς μεθόδου προσδιορισμοῦ τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου εἰς τοὺς οἶνους. Ἡ προτεινομένη μέθοδος βασιζέται:

1) Εἰς τὴν διάφορον διαλυτότητα τῶν μετὰ βαρίου ἀλάτων τοῦ ἀνοργάνου καὶ ὀργανικῶς ἠνωμένου φωσφορικοῦ ὀξέος<sup>15</sup>.

2) Εἰς τὸ ὅτι τὸ ὀργανικῶς ἠνωμένον φωσφορικὸν ὀξὺ δὲν ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ μολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου ἄνευ προηγουμένης ὀξειδώσεως.

3) Εἰς τὴν ἐνάπτυξιν καὶ χρωματομέτρησιν τοῦ κυανοῦ χρώματος τοῦ φωσφορομολυβδαινικοῦ ὀξέος. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται τὰ ἀντιδραστήρια καὶ αἱ καμπύλαι τῆς μεθόδου προσδιορισμοῦ «ὀλικου φωσφόρου» τοῦ Γ. Γεωργακοπούλου<sup>16</sup> ἀπ' ἐνὸς μὲν διὰ τὰ ἔχωμεν συγκρίσιμα ἀποτελέσματα ἀπ' ἑτέρου δὲ διότι ἡ μέθοδος αὕτη ἐλεγχθεῖσα καὶ εἰς τὰ ἐργαστήρια τοῦ Montpellier (Καθηγητῆς Jaulmes) ἐκρίθη ἀκριβῆς καὶ ταχεῖα.

#### Ἐκτέλεσις τῆς μεθόδου

##### I. Διαχωρισμὸς τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου.

Ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως τῶν 300 κ. ε. φέρομεν διὰ σιφωνίου ἀκριβείας 25 κ. ε. οἴνου καὶ προσθέτομεν, παρουσίᾳ φαινολοφθαλεΐνης, κεκορεσμένον διάλυμα ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου  $Ba(OH)_2$  μέχρις ἐντόμως ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως. Καλύπτομεν τὸ ποτήριον δι' ὕαλου ὄρολογίου καὶ ἀφήνομεν τοῦτο 2-2½ ὥρας ἐπὶ ζέοντος ἀτμολούτρου προσθέτοντες ἀνά 20' μερικὰς σταγόνας κεκορεσμένου διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου πρὸς ἐπαναφορὰν τῆς ἐρυθρᾶς χροιάς. Μετὰ τὴν πάροδον τῶν 2½ ὥρων προσθέτομεν ἐκ νέου μερικὰς σταγόνας ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου καὶ φέρομεν εἰς τὸ ψυγεῖον ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν πρὸς ἐλάττωσιν τῆς διαλυτότητος τοῦ  $BaHPO_4$ . Διηθοῦμεν δι' ἡθμοῦ θεϊκοῦ βαρίου, πλένοντες τρίς δι' ἀραιὸν διάλυμα ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου (ἐν κυβικὸν κεκορεσμένου διαλύματος  $Ba(OH)_2$  εἰς 100, κ.ε. ὕδατος). Ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ παραμένουσι τὰ  $BaHPO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $BaSO_3$ , μέρος τῶν χρωστικῶν καὶ μικρὸν μέρος τῶν ἀλάτων τῶν ὀργανικῶν ὀξέων, ἐνῶ ὁ ὀργανικῶς ἠνωμένος φωσφόρος, ὡς διαλυτός, διέρχεται εἰς τὸ διήθημα.

##### II. Προετοιμασία τοῦ διαλύματος

Παραλαμβάνομεν τὸ ἴζημα τὸ περιέχον τὸ ὀξινον φωσφορικὸν βάριον, εἰς τὸ ὄρχικόν ποτήριον ζέσεως διὰ 30—40 κ.ε. ζέοντος ὕδατος, θερμαίνομεν καὶ προσθέτομεν στάγδην, ἐν βρασμῷ καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν 2,5 κ.ε.  $N H_2SO_4$  πρὸς ἐλευθέρωσιν τῶν μετὰ βαρίου ἀλάτων. Ἀφήνομεν ἡμίσειαν ὥραν



ἐπὶ ἀτμολούτρου καὶ φέρομεν ἐπὶ 1/4 τῆς ὥρας εἰς ψυγεῖον. Μετὰ ταῦτα διηθοῦμεν δι' ἠθμοῦ θειικοῦ βαρίου ἐντὸς ὀγκομετρικῆς φιάλης τῶν 100 κ.ε. Πλύνομεν ἐπανειλημμένως τὸ Ἴζημα δι' ὕδατος καὶ συμπληροῦμεν ἕως τῆς χαραγῆς.

### III. Ὁξειδῶσις

Φέρομεν 20 κ.ε. τοῦ διηθήματος εἰς σφαιρικὴν φιάλην τῶν 250 κ.ε., προσθέτομεν ὀλίγον ἀπεσταγμένον ὕδωρ, 1 κ.ε. πυκνοῦ  $H_2SO_4$ , 1 κ.ε. κεκορεσμένου διαλύματος  $MnO_4K$  (36 γρ. εἰς τὸ λίτρον) καὶ θερμαίνομεν εἰς γυμνὴν φλόγα ἕως τοῦ ὄγκου τῶν 10 κ.ε. περίπου. Ἀραιοῦμεν δι' ὀλίγου ὕδατος καὶ θερμαίνομεν ἐκ νέου μέχρι τοῦ ὄγκου τῶν 10 κ.ε. Οὕτω ἔχουν ὀξειδωθῆ αἱ τυχόν παρασυρθεῖσαι ὀργανικαὶ ἐνώσεις καὶ τὸ διάλυμα εἶναι ἐλευθερον ἀναγωγικῶν οὐσιῶν. Τὴν περίσειαν τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἀνάγομεν δι' ὀλίγων σταγόνων ἀραιοῦ διαλύματος  $H_2O_2$  (3%) τοῦ ὁποίου τὴν περίσειαν ἀπομακρύνομεν διὰ βρασμοῦ ἐπὶ ἕν λεπτόν. Τὸ ὑγρὸν καὶ τὰ ἐκπλύματα τῆς φιάλης φέρομεν εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 50 κ.ε. καὶ συμπληροῦμεν ἕως τῆς χαραγῆς δι' ὕδατος.

### IV. Χρωματομέτρησης

Ἐντὸς ὀγκομετρικῆς φιάλης τῶν 100 κ.ε. φέρομεν διὰ σφωνίου ἀκριβείας 10 κ.ε. τοῦ διαλύματος, προσθέτομεν περίπου 40 κ.ε. ὕδατος, 5 κ.ε. ἐκ τοῦ ἀντιδραστηρίου Νο 1 καὶ βυθίζομεν εἰς ζέον ὑδρόλουτρον ἐπὶ 15', ἀκολούθως προσθέτομεν 5 κ.ε. ἐκ τοῦ ἀντιδραστηρίου Νο 2 καὶ βυθίζομεν ἐκ νέου τὴν φιάλην ἐπὶ 15' εἰς τὸ ζέον ὑδρόλουτρον ὅτε ἐμφανίζεται τὸ κυανεὶν χρῶμα τοῦ συμπλόκου ἄλατος τοῦ φωσφορομολυβδαινικοῦ ὀξέος. Μετὰ ταῦτα ψύχομεν τὴν

φιάλην καὶ συμπληροῦμεν δι' ὕδατος ἀπεσταγμένου.

Ἡ χρωματομέτρησης δύναται νὰ γίνη μὲ χρωματομέτρον Duboscq ἀλλὰ διὰ μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν ἐχρησιμοποίηθη ἠλεκτροφωτόμετρον Lunge, φίλτρα κίτρινα καὶ ὑποδοχεῖς τῶν 50 κ.ε.

Τὰ ἀποτελέσματα ἐκπεφρασμένα εἰς  $P_2O_5$  γραμ/λίτρον ὑπολογίζονται ἀπ' εὐθείας ἐκ τῆς καμπύλης χρωματομετρήσεως ὡς καὶ εἰς τὸν ὀλικὸν φωσφόρον.

### V. Ἀντιδραστήρια

Νο 1. Εἰς 100 κ.ε. ἀπεσταγμένου ὕδατος διαλύονται 10 γραμ. μολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου.

Εἰς τὸ ἀνωτέρω διάλυμα προστίθεται βραδέως ψυχθὲν μίγμα θειικοῦ ὀξέος  $H_2SO_4$  εἰδ. β. 1,84 150 κ.ε. καὶ ἀπεσταγμένου ὕδατος 100 κ.ε.

Νο 2. Μεταδιθειῶδες Νάτριον  $Na_2S_2O_5$  40 γρμ.

Θειῶδες Νάτριον  $Na_2SO_3$  1 »

Θειϊκὴ—μεθυλο-ἀμινοφαινόλη (Pictol-Methol) 0,2 γρμ.

Τὰ ἀνωτέρω διαλύονται εἰς ἀπεσταγμένον ὕδωρ μέχρι συμπληρώσεως τοῦ ὅλου εἰς 200 κ.ε.

### Ὁργανικὸς φωσφόρος

Ἡ διαφορὰ μεταξὺ ἀνοργάνου καὶ ὀλικοῦ φωσφόρου ἐκπεφρασμένη εἰς  $P_2O_5$  μᾶς δίδει τὸν ὀργανικὸν φωσφόρον.

Ὁ ὀργανικὸς φωσφόρος δύναται ἐπίσης νὰ προσδιορισθῆ καὶ ἀπ' εὐθείας εἰς τὸ διήθημα τοῦ οἴνου, τὸ προερχόμενον ἐκ τοῦ ἀρχικοῦ διαχωρισμοῦ τῶν δύο μορφῶν. Οὕτω θὰ ἔχωμεν ἕν ἀκόμη μέτρον ἐλέγχου τῆς μεθόδου διότι τὸ ἄθροισμα τοῦ ἀνοργάνου καὶ τοῦ ὀργανικοῦ πρέπει νὰ μᾶς δίδει τὸν προσδιορισθέντα ὀλικὸν φωσφόρον.

### Π Ι Ν Α Ξ

Ἀποτελεσμάτων χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ ἀνοργάνου, ὀργανικοῦ καὶ ὀλικοῦ φωσφόρου ἐκπεφρασμένων εἰς  $P_2O_5$  γρμ/λίτρο.

Ποικιλία Οἴνων	Ἀνόργανος	Ὁργανικὸς	Ὀλικὸς ἐξ ὑπολογισμοῦ	Ὀλικὸς ἐκ προσδιορισμοῦ	Σχέσις ὀργανικοῦ πρὸς ἀνόργ.
Ἀθηρι	0,165	0,018	0,183	0,185	9,2
Γιουρούκινο	0,300	0,034	0,334	0,335	8,8
Μαλαγουζιά	0,210	0,026	0,236	0,235	8,0
Μονεμβασία	0,310	0,030	0,340	0,340	10,0
Ριφόσκο (πρώτης πίεσεως)	0,115	0,012	0,127	0,125	9,6
Σαββατιανὸ	0,130	0,011	0,141	0,140	11,8
ΟΙΝΟΙ					
Ἀττικῆς	0,185	0,025	0,210	0,205	7,4
Κρήτης	0,210	0,027	0,237	0,235	7,7
Λευκάδος	0,235	0,020	0,255	0,255	11,7
Νεμέας	0,225	0,016	0,241	0,240	14,0

Ἡ τεχνική, ἡ ὁποία δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ εἶναι ἡ ἐξῆς.

Εἰς τὸ ἀρχικὸν διήθημα, τὸ περιέχον τὸν ὀργανικὸν φωσφόρον, προσθέτομεν ἓν βρασμῶ σιγάδην καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν 5 κ.ε.  $N H_2SO_4$ , ἀφήνομεν ἡμίσειαν ὥραν εἰς ἀτμόλουτρον, ψύχομεν καὶ διηθοῦμεν δι' ἠθμοῦ θεϊκοῦ βαρίου. Τὸ διήθημα καὶ τὰ ἐκπλύματα συλλέγομεν εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 κ.ε. καὶ συμπληροῦμεν μέχρι τῆς χαραγῆς.

Ἐντὸς κάψης ἐκ λευκοχρύσου μὲ σφαιρικὸν πυθμένα φέρομεν διὰ σιφωνίου ἀκριβείας 50 κ.ε. τοῦ ὕγρου (=12.5 κ.ε. οἴνου) καὶ ἀποτεφροῦμεν. Εἰς τὴν τέφραν προσθέτομεν 20 κ.ε. ὕδατος, 2 σταγόνας πυκνοῦ θεϊκοῦ ὀξέος καὶ θερμαίνομεν ἕως βρασμοῦ. Τὸ διάλυμα τῆς τέφρας φέρομεν εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 κ.ε. ἐκπλύνοντες τὴν κάψαν διὰ 20—30 κυβικῶν ὕδατος. Τὸ διάλυμα εἶναι ἕτοιμον διὰ τὴν περαιτέρω κατεργασίαν πρὸς ἀνάπτυξιν τοῦ χρώματος καὶ χρωματομέτρησιν. Τὰ ἀποτελέσματα διαιρούμενα διὰ 12,5 δίδουν τὴν εἰς 1 λίτρον οἴνου περιεκτικότητα ὀργανικοῦ φωσφόρου ἐκπεφρασμένην εἰς  $P_2O_5$  γραμ./λίτρον.

#### ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1) Ἡ ὥριμανσις τοῦ ἰζήματος τοῦ  $BaHPO_4$  ἀπαιτεῖ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν 24 ὥρας, ἡ ταχύτης ὅμως καθιζήσεως τῶν δισδυαλύτων ἰζημάτων ἀξέζει μετὰ τῆς θερμοκρασίας<sup>17</sup>. Διὰ σειρᾶς προσδιορισμῶν διεπιστώσαμεν ὅτι δίωρος παραμονὴ ἐπὶ ἀτμολούτρου δίδει τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα ὡς καὶ ἡ παραμονὴ ἐπὶ 24 ὥρας εἰς συνήθη θερμοκρασίαν.

2) Ἐπειδὴ τὸ ὄξιον φωσφορικὸν βάριον  $PO_4H_2Ba$  παρουσιάζει μικρὰν τινα διαλυτότητα εἰς τὸ ὕδωρ, ἐκπλύνομεν τὸ ἰζημα διὰ διαλύματος περιέχοντος ἰόντα βαρίου  $Ba(OH)_2$ . Δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ διάλυμα  $BaCl_2$  διότι τοῦτο ἔχει ἀσθενῶς ὄξιον ἀντιδρασίαν τὰ δὲ δισδυάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ ἄλατα τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος εἶναι κατὰ τὸ μᾶλλον καὶ ἥττον διαλυτὰ εἰς ὄξιον περιβάλλον.

3) Δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν ἂν ἔχει ἐπιτευχθῆ πλήρης διαχωρισμὸς τῶν δύο μορφῶν τοῦ φωσφόρου διὰ τῆς ἀνιχνεύσεως ἀνοργάνου εἰς τὸ διήθημα τὸ περιέχον τὸν ὀργανικὸν φωσφόρον. Οὕτω διὰ προσθήκης τῶν ἀντιδραστηρίων No 1 καὶ No 2 εἰς μέρος τοῦ διηθήματος, ἄνευ προηγουμένης ὀξειδώσεως, δὲν πρέπει νὰ ἐμφανισθῆ κυανὴ χροιά ἐμφαινίονσα τὴν παρουσία ἀνοργάνου φωσφόρου.

4) Αἱ γενικαὶ ἐπὶ τῆς χρωματομετρήσεως παρατηρήσεις ἀναγράφονται εἰς τὸ οἰκεῖον κεφάλαιον τῆς μεθόδου χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ «ὀλικοῦ φωσφόρου».

#### Dosage colorimétrique du phosphore minéral dans les vins. Par Voula Kourakou Ingénieur chimiste de l'Institut du Vin.

Le phosphore existe dans le vin surtout à l'état de sels monobasiques et bibasiques et, en proportion sensiblement plus petite, sous forme de combinaisons organiques, en tant qu'ions glucérophosphoriques et diéthylphosphoriques.

Les méthodes colorimétriques du dosage du phosphore minéral dans les vins, décrites dans la bibliographie œnologique récente, sont basées sur l'addition directe des réactifs dans le vin et sur la mesure de

l'intensité de la couleur bleue qui se forme après la réduction partielle du complexe formé avec l'acide orthophosphorique (phosphore minéral) et le molybdate d'ammonique parce que le phosphore organique ne donne point les réactions caractéristiques des ions phosphoriques.

Mais pour doser les ions phosphoriques il faut d'abord débarasser la solution de toute substance réductrice afin que la réduction du complexe phosphomolibdique ait lieu sous des conditions de réduction et du p<sup>h</sup> déterminées seulement par les réactifs additionnés. De tout ce qui précède, il devient clair que «l'addition directe» dans un vin des réactifs convenables pour le dosage du phosphore minéral, donne des résultats très approximatifs parce que les vins et les moûts constituent un milieu réducteur.

La méthode que je propose est basée sur la séparation du phosphore minéral d'avec le phosphore organique grâce aux solubilités différentes de leurs sels de baryum.

25 ml de vin sont neutralisés à l'aide d'une solution saturée d'hydroxyde de baryum. La vitesse de précipitation est petite à froid, et pour cela nous avons tedié pour avoir une précipitation complète et rapide.

Le précipité qui contient le  $PO_4H_2Ba$ ,  $SO_4Ba$ ,  $SO_3Ba$ , une partie de colorants et d'acides organiques, est entraîné par l'eau chaude dans le béccher où a été effectuée la précipitation. On libère l'acide phosphorique avec 2,5 ml d'acide sulfurique normal et on filtre.

La destruction des acides organiques et des colorants, qui sont entraînés, se fait par minéralisation sulfopermanganique.

La méthode colorimétrique est basée sur la mesure de l'intensité de la couleur bleue du complexe phosphomolybdique. Pour la réduction du complexe nous avons utilisé la p-méthylamino phenol-sulfate (Pictol), qui présente beaucoup d'avantages, parmi plusieurs autres substances qui sont utilisées comme réductives.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Prof. Giuseppe de Astis**: Gli acidi del mosto e del vino. σελ. 388 (1924).
2. **Ventre**: (Recherches sur les formes possibles du phosphore dans les raisins et dans le vin) Thèse Doct. 1910 Coulet édit, Montpellier.
3. **J. Ribereau — Gayon et E. Peynaud**: Analyse et Contrôle des vins σελ. 355 (1947).
4. **Jean Renaud**: Biologie du vin σελ. 63 (1950).
5. **P. Jaulmes**: Analyse des Vins σελ. 116 (1951).
6. **Polonovski**: Le phosphore et son rôle en biologie σελ. 59 (1949).
7. **Ernest Brémond**: Contribution à l'Etude Analytique et Physicochimique de l'Acidité des Vins σελ. 14 (1937).
8. **F. Carpentieri**: Enologia Teorico-Pratica I, σελ. 267 (1948).
9. **P. G. Garoglio**: Nuovo Trattato di Enologia II σελ. 681 (1953).
10. **Denigès**: Analyse des Vins par P. Jaulmes σελ. 118 (1951).
11. **C. Ferrari**: Nuovo trattato di enologia, P. G. Garoglio III, σελ. 1268 (1953).
12. **Charlot**: Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative σελ. 275 (1946).
13. **Noël Allport**: Colorimetric Analysis p. 155 (1947).
14. **Bruno Lange**: Analyse Colrimétrique σελ. 260 (1941).
15. **Seidell**: Solubilities of inorganic and metal organic compounds I, σελ. 681 (1940).
16. **Γ. Γεωργακόπουλος**: Χημικά Χρονικά τόμος 19, No 1—2 (1954).
17. **Charlot**: Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative σελ. 138 (1946).



# ΝΕΑ ΕΞΕΛΙΞΙΣ ΕΙΣ ΤΟΝ ΤΟΜΕΑ ΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΤΑ ΕΚΛΕΚΤΙΚΑ ΚΑΙ ΦΥΤΟΡΜΟΝΙΚΑ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ

Υπό ΜΙΛΤΙΑΔΟΥ Ν. ΒΑΡΝΑΒΑ Χημικού  
Εργαστήριον Ἐρεύνης Γεωργικῶν Φαρμάκων  
Ἰνστιτούτου «Νικόλαος Κανελλόπουλος».

Αἱ σύγχρονοι ἀνακαλύψεις διαφόρων ζιζανιοκτόνων, τὰ ὅποια δροῦν εἴτε ὡς φυτορμόνοι εἴτε πλασμολυτικῶς, προσέφερον τοιαύτας ὑπηρεσίας εἰς τὴν γεωργίαν, ὥστε δυνάμεθα νὰ ἰσχυρισθῶμεν, ὅτι ἡ γεωπονικὴ ἐπιστῆμη εἰσῆλθεν εἰς νέαν ἐποχὴν εὐθηνῆς καὶ ἀκόπου καταπολεμήσεως τῶν ζιζανίων τῶν σιταγρῶν.

Ἡ καταπολέμησις τῶν ζιζανίων ἀποτελεῖ μίαν ἐκ τῶν κυριωτέρων ἀπασχολήσεων τῶν γεωργῶν καὶ συνδέεται πάρα πολὺ μὲ τὴν αὐξησιν τῆς παραγωγῆς τῶν τροφίμων καθὼς καὶ μὲ τὴν μείωσιν τοῦ κόστους αὐτῶν.

Ἀποδοτικὴ καλλιέργεια δὲν νοεῖται σήμερον ἄνευ ἀποτελεσματικῆς καταπολεμήσεως τῶν ζιζανίων. Εἰς τὴν χώραν μας καὶ ἰδίως εἰς τὰς γονίμους πεδιάδας, τὰ ζιζάνια ἀποτελοῦν πραγματικὴν μάστιγα τῶν καλλιεργειῶν.

Τὸ ζήτημα τοῦτο ὑπῆρξε πρόβλημα ἐρεύνης τῶν νεωτέρων χρόνων πρὸς βελτίωσιν καὶ αὐξησιν τῆς γεωργικῆς παραγωγῆς.

Ἡδη, ἀπὸ τῶν ἀρχῶν περίπου τοῦ αἰῶνος μας, κατεβλήθησαν προσπάθειαι διὰ τὴν χρησιμοποίησιν χημικῶν οὐσιῶν ὡς ζιζανιοκτόνων.

Κατ' ἀρχὰς ἐχρησιμοποιήθησαν ἀνόργανοι ἐνώσεις διὰ τὴν καταστροφὴν τῶν ζιζανίων, ἐκαλοῦντο δὲ ζιζανιοκτόνα διάφοροι οὐσίαι αἱ ὅποια δύνανται νὰ προκαλέσουν ἀνάσχεσιν τῆς φυτικῆς βλαστῆσεως ἢ πλήρη καταστροφὴν ταύτης. Σήμερον ὅμως ὡς ζιζανιοκτόνα χαρακτηρίζομεν τὰ ἐκλεκτικὰ τοιαῦτα, τὰ ὅποια εἶναι Ὄργανικα ἐνώσεις (1). Αἱ ἐνώσεις αὗται χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν καταπολέμησιν τῶν ἀνεπιθυμητῶν φυτῶν, ἀγριοχόρτων, τὰ ὅποια παραφυόμενα ἐμποδίζουν τὴν ἀνάπτυξιν τῶν ὠφελίμων φυτῶν.

Γενικῶς τὰ ζιζανιοκτόνα κατατάσσονται εἰς τὰς ἐξῆς κατηγορίας: α) Γενικῆς ἐπαφῆς, β) Ἐκλεκτικὰ, γ) Φυτορμονικὰ.

Τὰ ζιζανιοκτόνα γενικῆς ἐπαφῆς δὲν χρησιμοποιοῦνται μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν τῶν Ὄργανικῶν Ζιζανιοκτόνων, τὰ ὅποια ἀποτελοῦν δύο μεγάλας κατηγορίας:

I. Τὰ Ἐκλεκτικὰ καὶ II. Τὰ Φυτορμονικὰ Ζιζανιοκτόνα.

## I. ΕΚΛΕΚΤΙΚΑ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ

Ἐκ τῶν ἐκλεκτικῶν ζιζανιοκτόνων συνήθως χρησιμοποιοῦνται τὰ διάφορα ἄλατα τῆς 2,4-δινιτροορθοκρεζόλης. Εἰς τὴν Χώραν μας ἐδοκιμάσθη ἡ δραστηριότης τοῦ ἀμμωνιακοῦ ἄλατος τῆς δινιτροορθοκρεζόλης, ὑπὸ τοῦ Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεω-

γίας «Νικ. Κανελλόπουλος», εἰς διαφόρους ἐπαρτίας.

Ἐκ τῶν δοκιμῶν αὐτῶν προέκυψεν ὅτι εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῇ τὸ ζιζανιοκτόνον τοῦτο ἰδίως ὅταν ὁ σίτος εὐρίσκεται ἀκόμη εἰς τὴν ἔναρξιν τῆς ἀναπτύξεώς του. Τὰ ζιζάνια τὰ ὅποια καταστρέφονται ταχύτερον εὐρέθη ὅτι εἶναι τὰ ἐξῆς: ἀγριόβικος, παπαρούνα, μαργαρίτα, τριφύλλι, ἀγκάθια, ἀγριόγκαθον, λαψάνες, βροῦβες κ.ἄ.

Τὸ ἄλλας τῆς δινιτροορθοκρεζόλης παρουσιάζει τὸ πλεονέκτημα ὅτι εἶναι ἀμέσου ἀποτελεσματικότητος καὶ ἡ χρῆσις του εἶναι δυνατὴ εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν. Ἐπομένως δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ πρῶτῳ μὲ μικρὰν θερμοκρασίαν ἀτμοσφαίρας, ὅταν τὰ ζιζάνια εἶναι ἀκόμη μικρά, καὶ οὕτω ἡ ἔγκαιρος ἀπαλλαγὴ τῶν σιταγρῶν ἐκ τῶν ζιζανίων ἀποβαίνει ἴλιαν ὠφέλιμος.

Τὸ ὑπὸ μορφήν κόνεως φερόμενον εἰς τὸ ἐμπόριον ἄλλας τῆς δινιτροορθοκρεζόλης εἶναι πολὺ ἐρεθιστικὸν εἰς τὸ ἀναπνευστικὸν σύστημα τοῦ ἀνθρώπου καὶ χρωματίζει διὰ σταθεροῦ κιτρίνου χρώματος τὴν ἐπίδερμίδα καὶ τὰ ἐνδύματα.

Ἡ χρησιμοποιουμένη δόσις τοῦ ἄλατος τῆς δινιτροορθοκρεζόλης εἶναι 0,5—1% εἰς ὕδωρ καὶ ἀπαιτεῖται τοιοῦτον διάλυμα 50—100 κιλά κατὰ στρέμμα.

Ἡ δρᾶσις τῶν ἀλάτων τῆς δινιτροορθοκρεζόλης ἐπὶ τῶν φυτῶν εἶναι πλασμολυτικὴ. Δηλαδή τὸ ζιζανιοκτόνον αὐτὸ καταστρέφει τὰ κύτταρα τοῦ φυτοῦ εἰς τὸ σημεῖον ὅπου θὰ ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μὲ αὐτό, ἐν ἀντιθέσει μὲ τὰ φυτορμονικὰ ζιζανιοκτόνα τὰ ὅποια, ὡς θὰ ἀναφέρωμεν κατωτέρω, εἰσέρχονται εἰς τὴν κυκλοφορίαν τοῦ φυτοῦ.

Παρομοίως δρᾶσεως εἶναι τὰ ἄλατα καὶ οἱ ἐστέρες τοῦ τριχλωροξικοῦ ὀξέος. Εὐρέως χρησιμοποιεῖται τὸ μετὰ νατρίου ἄλλας τοῦ ὀξέος αὐτοῦ καθὼς καὶ ὁ ἰσοπροπυλικὸς ἐσθῆρ του. Ὅλα τὰ παράγωγα τοῦ τριχλωροξικοῦ ὀξέος εἶναι γνωστὰ ὡς TCA(2).

## II. ΦΥΤΟΡΜΟΝΙΚΑ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ

Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ Β' Παγκοσμίου πολέμου ἀνεκαλύφθησαν τὰ φυτορμονικὰ ζιζανιοκτόνα, τὰ ὅποια ἐπέφερον πραγματικὴν ἐπανάστασιν εἰς τὴν καταπολέμησιν τῶν ζιζανίων. Ἡ ζιζανιοκτόνος ἰδιότης τῶν φυτορμονῶν εἶναι ἐκλεκτικὴ, ἦτοι τοιαῦται οὐσίαι ψεκαζόμεναι ἐπὶ ἀγροῦ σιτηρῶν καταστρέφουν τὰ περισσότερα ζιζάνια, χωρὶς νὰ βλάψουν τὰ σιτηρά. Τοῦτο συμβαίνει, διότι ἡ ἐνέργειά των ἐκδηλοῦται ὡς ἐνέργεια ὁρμονικῆ, ἐπιδρῶσα ἐπὶ τῶν φυσιολογικῶν λειτουργιῶν ἐκλεκτικῶς ὀρισμένων φυτῶν.

Τὰ ἀποτελέσματα τῆς χρησιμοποίησεως τῶν συνθετικῶν φυτορμονικῶν ἐκλεκτικῶν ζιζανιοκτόνων

υπήρξαν αξιοθαύμαστα και υπόσχονται πολλά εισέτι, καθ' ὅσον ὁ κλάδος οὗτος εὐρίσκεται ἤδη ἐν πλήρει ἐξελίξει. Οὕτως ἡ Γεωπονία, μετὰ τὴν βοήθειαν τῶν Χημικῶν, διαθέτει σήμερον ἕνα ἀποτελεσματικόν, εὐχρηστον ὄπλον, διὰ τὴν καταπολέμησιν τῶν ζιζανίων, τὰ φυτορμονικὰ ζιζανιοκτόνα.

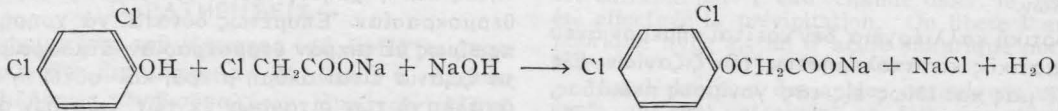
Μέχρι σήμερον ἔχουν μελετηθῆ δύο ὁμάδες Φυτορμονικῶν Ἐκλεκτικῶν Ζιζανιοκτόνων:

Α) Ἡ ὁμάς τῶν παραγῶγων τοῦ φαινοξυοξικοῦ ὀξέος καὶ

Β) Ἡ ὁμάς τῶν παραγῶγων τοῦ καρβαμιδικοῦ ὀξέος.

#### Α. Παράγωγα τοῦ φαινοξυοξικοῦ ὀξέος.

Τὰ πλέον ἐνδιαφέροντα φυτορμονικὰ ἐκλεκτικὰ ζιζανιοκτόνα εἶναι τὸ 2,4-Διχλωροφαινοξυοξικόν ὀξύ (γνωστὸν ὡς 2,4-D) καὶ τὸ 2,4,5-Τριχλωροφαινοξυοξικόν ὀξύ (γνωστὸν ὡς 2,4,5-T). Αἱ δύο αὗται ἐνώσεις εἶναι ἐξέχοντα παραδείγματα τῆς ἀναπτύξεως, ἀπὸ τῆς ἐποχῆς τοῦ Β' Παγκοσμίου πολέμου, τῶν νέων εἰδικῶν ζιζανιοκτόνων.



Περαιτέρω διὰ κατεργασίας μετὰ HCl ἐλευθεροῦται τὸ 2,4-Διχλωροφαινοξυοξικόν ὀξύ (τὸ 2,4-D). Τὸ οὕτω παρασκευασθὲν 2,4-D δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς εὐθείας ἢ ὑπὸ μορφὴν ἄλατος νατρίου ἢ ἀμίνης ἢ ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων.

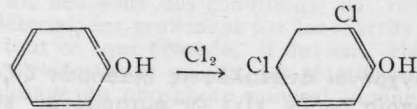
Τὸ ἄλας νατρίου δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς κόνις ἢ ὡς ὕδατικὸν διάλυμα. Αἱ συνθέστερον χρησιμοποιούμεναι ἀμίνας τοῦ 2,4-D εἶναι ἡ διαιθανο-λαμίνη, τριαιθανο-λαμίνη, 2-προπανο-λαμίνη, διμεθυ-λαμίνη, τριμεθυ-λαμίνη καὶ ἰσοπροπυ-λαμίνη, αἵτινες φέρονται ὑπὸ μορφὴν ἀλάτων.

Τελευταίως ὅμως χρησιμοποιοῦνται συνθέστερον ἐστέρες τοῦ 2,4-D. Οὗτοι δὲν εἶναι διαλυτοὶ εἰς τὸ ὕδωρ, διαλύονται ὅμως εὐχερῶς εἰς κλάσματα πετρελαίου καὶ δύναται ὡς ἐκ τούτου νὰ σχηματίσων γαλάκτωμα μετ' ὕδατος.

Οἱ χρησιμοποιούμενοι ἐστέρες εἶναι συνήθως μεθυλικοί, αἰθυλικοί, ἰσοπροπυλικοί, βουτυλικοί κ. ἄ. Ἡ μεγάλη δραστηριότης τοῦ 2,4-D ἐνεθάρρυνεν τὴν ἔρευναν ἑκατοντάδων παρομοίων χλωροπαραγῶγων, καταβάλλεται δὲ προσπάθεια πρὸς ἀνακάλυψιν νέων ἐστέρων, οἱ ὅποιοι δὲν θὰ εἶναι μόνον ὀλιγώτερον πτητικοί (\*), ἀλλὰ ἐπίσης ἰσχυροτέρας ζιζανιοκτόνου δράσεως. Ἡ ζιζανιοκτόνος δράσις ἔχει σχέσιν μετὰ τὴν φύσιν τῆς πλευρικῆς ἀλύσου τῆς χημικῆς ἐνώσεως τοῦ ζιζανιοκτόνου. Τὸ χρησιμοποιούμενον ζιζανιοκτόνον δὲν πρέπει νὰ εἶναι πολὺ πτητικόν, διότι δύναται νὰ προκαλέσῃ ζημίαν εἰς εὐαίσθητους καλλιερ-γείας.

Διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς ἐνώσεως τοῦ 2,4,5-Τριχλωροφαινοξυοξικοῦ ὀξέος (2,4,5-T) χρησιμοποιοῦμεν τὸ 1,2,4,5-Τετραχλωροβενζόλιον (τὸ ὅποιον λαμβάνεται διὰ χλωρίωσης βενζολίου) ἀπὸ τὸ ὅποιον δι' ὕδρολύσεως μετὰ NaOH λαμβάνεται ἀπ' εὐθείας ἡ 2,4,5-Τριχλωροφαινόλη. Ἡ ἔνωσις αὕτη δι'

διὰ τὴν παρασκευὴν (\*) τοῦ 2,4-D καὶ τοῦ 2,4,5-T χρησιμοποιοῦνται ὡς πρῶται ὑλαὶ βενζόλιον, χλωρίον καὶ ὀξικόν ὀξύ. Τὸ πρῶτον στάδιον τῆς παρασκευῆς τοῦ 2,4-D εἶναι ἡ χλωρίωσις φαινόλης πρὸς σχηματισμὸν 2,4-διχλωροφαινόλης κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἀποστάζεται πρὸς καθαρὰν διχλωροφαινόλην. Ἐπίσης χλωριοῦται ὀξικόν ὀξύ πρὸς σχηματισμὸν μονοχλωροξικοῦ ὀξέος τὸ ὅποιον μετατρέπεται εἰς τὸ μετὰ νατρίου ἄλας. Τὸ ἄλας αὐτὸ (ClCH<sub>2</sub>COONa) ἀντιδρᾷ μετὰ τὴν διχλωροφαινόλην καὶ ὕδατικὸν διάλυμα NaOH ὥστε νὰ προκύψῃ τὸ μετὰ νατρίου ἄλας τοῦ 2,4-διχλωροφαινοξυοξικοῦ ὀξέος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

ἀντιδράσεως μετὰ μονοχλωροξικόν ὀξύ δίδει τὴν ἔνωσιν τοῦ 2,4,5-Τριχλωροφαινοξυοξικοῦ ὀξέος, δηλαδὴ τὸ ζιζανιοκτόνον 2,4,5-T, τὸ ὅποιον φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ μορφὴν ἀμινῶν ἢ ἐστέρων. Τὸ μετὰ νατρίου ἄλας τῆς ἐνώσεως αὐτῆς δὲν χρησιμοποιεῖται. Μεταξὺ τῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι εἶναι παρεμφεροῦς πρὸς τὸ 2,4-D δράσεως, εἶναι τὸ 4-χλωροφαινοξυοξικόν ὀξύ καὶ τὸ 2-μεθυλο-4-χλωροφαινοξυοξικόν ὀξύ. Αὗται εἶναι ὀλιγώτερον τοξικαὶ εἰς πλείστα φυτὰ, καὶ ὡς ἐκ τούτου προορίζονται δι' ἐιδικὰς χρήσεις. Πάντα τὰ φυτὰ δὲν ἐπηρεάζονται κατὰ τὸν αὐτὸν βαθμὸν ὑπὸ τοῦ 2,4-D. Εἰς αὐτὸν δὲ τὸν λόγον ὀφείλεται ἡ ἐκλεκτικὴ ζιζανιοκτόνος ιδιότης αὐτοῦ. Ἡ ἐκλεκτικὴ αὕτη ιδιότης τοῦ 2,4-D ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς χρησιμοποιουμένης δόσεως κατὰ μονάδα ἐπιφανείας ἐκ τοῦ εἴδους τοῦ φυτοῦ, τῆς ἡλικίας του, τῆς θερμοκρασίας, τῆς βροχοπτώσεως κλπ.

Εἰς ὠρισμένης ποσότητος τοῦ 2,4-D τὰ ἀγροστάδια φυτὰ ἦτοι σίτος, κριθή, βρώμη, σίκαλις ἀραβόσιτος εἶναι ἀνθεκτικά, ἐνῶ τὰ πλατύφυλλα (π.χ. ἡ τομάτα) εἶναι λίαν εὐαίσθητα. Σήμερον τὸ 2,4-D καὶ τὰ παράγωγά του χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰς καλλιερ-γείας τῶν σιτηρῶν.

Ἡ ἀξιοσημείωτος αὐξήσις κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ 2,4-D καὶ τῶν σχετικῶν ἐνώσεων, ὡς φυτορμονικῶν ἐκλεκτικῶν ζιζανιοκτόνων βασίζεται εἰς τὰ ἀποτελέσματα εὐρέων πειραμάτων, τὰ ὁποῖα ἐγένοντο εἰς γεωργικὸς πειραματικὸς σταθμοὺς ὄλου τοῦ κόσμου.

Εἰς τὴν χώραν μας ἐγένοντο πειράματα ἐφαρμογῆς τοῦ ζιζανιοκτόνου 2,4-D εἰς καλλιεργείας σίτου-Πρωτοβουλία τοῦ Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεωργίας «Νικ. Κανελλόπουλος» ἐγένοντο πειράματα εἰς τὸ ἐν Ἐλευσίνι ἀγρόκτημα τῆς Α.Ε.Ε.Χ.Π. καὶ Λιπαρῶν σμμάτων. Τὸ πλῆθος τῶν ζιζανίων εἰς τὴν καλλιερ-



γειαν σίτου όπου έγινοντο τὰ πειράματα ἦτο εὐνοϊκός παράγων διὰ τὴν ἐξακρίβωσιν τῆς δράσεως τοῦ φυτορμονικοῦ ζιζανιοκτόνου 2,4-D. Τοῦτο ἐχρησιμοποίηθη ὑπὸ τρεῖς διαφόρους μορφάς α) Τὸ ἄλας νατρίου τοῦ μονοϋδρίτου 2,4-D, β) Τὸ ἄλας ἰσοπροπυλαμίνης τοῦ 2,4-D καὶ γ) Ὁ ἰσοπροπυλικός ἐσθῆρ αὐτοῦ.

Τὰ προκύψαντα ἀποτελέσματα τῆς χρησιμοποίησεως τῶν τριῶν μορφῶν τοῦ 2,4-D εἶναι τὰ ἑξῆς:

1) Μορφή ζιζανιοκτόνου.

Αἱ τρεῖς μορφαὶ αἱ ὁποῖαι ἐχρησιμοποίηθησαν ἐνήργησαν σχεδὸν ὁμοιομόρφως, αἱ σημειωθείσαι δὲ διαφοραὶ εἶναι ὅτι ἡ μορφή τοῦ ἰσοπροπυλικοῦ ἐστέρος ἐνήργησε ταχύτερον κατὰ τι τῆς ἰσοπροπυλαμίνης καὶ πολὺ ταχύτερον τοῦ ἁλατος νατρίου. Μετὰ 23 ἡμέρας αἱ δύο μορφαὶ, ἰσοπροπυλικός ἐσθῆρ καὶ ἰσοπροπυλαμίνη, παρουσιάζον τὴν αὐτὴν ἔντασιν ἐπιδράσεως, ἐνῶ ἡ μορφή τοῦ ἁλατος νατρίου παρουσίασεν ἐλαφροτέραν ἐπίδρασιν.

2) Ἐπίδρασις τῆς δόσεως τοῦ 2,4-D.

Ἡ ἐπίδρασις τοῦ ζιζανιοκτόνου ἦτο ἀνάλογος μετὰ τὴν ποσότητα τοῦ χρησιμοποιηθέντος ἁλατος, ἦτο δὲ λίαν ἱκανοποιητικὴ διὰ τὴν μεγαλυτέραν ποσότητα τῶν 85 γρ. εἰς ἐλεύθερον δξὺ κατὰ στρέμμα.

Ἐκ τῶν ἀναφερθέντων πειραμάτων προέκυψεν ὅτι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῆ τὸ ζιζανιοκτόνον 2,4-D ὑπὸ τὰς συνθήκας τῆς Ἑλληνικῆς ὑπαίθρου εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 16° C, κυρίως δὲ 22°-23°, διὰ τὴν καταστροφὴν τῶν ζιζανίων ἐντὸς τῶν σιταγρῶν.

Ἡ ἐπίδρασις τοῦ ζιζανιοκτόνου 2,4-D, ἐξεδηλώθη μετὰ τὰ ἑξῆς χαρακτηριστικὰ: Κατ' ἀρχὰς παρετηρήθησαν ἐλαφραὶ κάμψεις πρὸς τὰ κάτω τῶν βλαστῶν καὶ φύλλων καὶ μαρσμός τῶν ἀνθῶν. Ὅσον προχωρεῖ ἡ ἐπίδρασις παρουσιάζονται συστροφαὶ ἀκανόνιστοι τῶν βλαστῶν καὶ φύλλων ἐρυθροῖδεις ἢ κίτρινοι ἀποχρώσεις τῶν φύλλων, παραμορφώσεις τῶν στελεχῶν καὶ ξήρανσις τῶν φύλλων καὶ κατόπιν δλοκλήρου τοῦ φυτ. οὔ.

Ἐκ τοῦ συνόλου τῶν παρατηρήσεων τὴν μεγαλυτέρον εὐπάθειαν παρουσιάζουν κατὰ σειράν τὰ ἑξῆς ζιζάνια: *Sinapis arvensis*, *Eruca*, *Calentula arvensis*, *Vicia* κ. ἄ.

Συνιστᾶται ὅπως γίνεται λελογισμένη χρῆσις ζιζανιοκτόνων καὶ μὴ παραβλέπεται ὁ κίνδυνος τῆς ὑπολειμματικῆς δράσεως αὐτῶν<sup>(9)</sup> ἐπὶ τῶν μικροοργανισμῶν τοῦ ἔδάφους καὶ τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων αὐτοῦ.

Τὸ 2,4-D εἶναι σχετικῶς μὴ τοξικὸν εἰς πλείστους μικροοργανισμούς τοῦ ἔδάφους, εἰς τὰς συγκεντρώσεις αἱ ὁποῖαι συνήθως χρησιμοποιοῦνται, διὰ τὴν καταπολέμησιν τῶν ζιζανίων.

\*\*\*

Ἡ φυσιολογικὴ δρᾶσις τῶν συνθετικῶν φυτορμονικῶν ἐκλεκτικῶν ζιζανιοκτόνων δὲν εἶναι εἰσέτι πλήρως γνωστῆ. Ταῦτα πιθανόν νὰ ἀπαρροφῶνται διὰ τῆς ἐπιδερμίδος τοῦ φυτοῦ καὶ νὰ ἐπιδρῶν ἐπ' αὐτοῦ εἴτε ὡς ἔχουν εἴτε κατόπιν ἀποσυνθέσεως αὐτῶν εἴτε ἀκόμη καὶ δι' ἐνώσεως αὐτῶν μετὰ ὁρμονῶν καὶ ζωτικῶν οὐσιῶν τοῦ φυτικοῦ ὀργανισμοῦ.

Σχετικὰ πειράματα ἀπέδειξαν ὅτι τὸ 2,4-D προκαλεῖ ταχεῖαν ὑδρόλυσιν τοῦ εἰς τὸ φυτὸν ἑναποθη-

κευμένου ἀμύλου πρὸς σάκχαρα καὶ ταυτόχρονως αὐξάνει τὴν ἀναπνοήν. Ἡ ἐνέργεια αὕτη διαταράσσει τὴν φυσιολογικὴν ζωὴν τοῦ φυτοῦ. Τὰ φύλλα κίτρινίζουν καὶ ἄρχεται ἡ καταστροφὴ τοῦ φυτοῦ, εἰς διάφορον χρόνον, ἀνάλογως τοῦ εἶδους τῶν φυτῶν καὶ τῶν συνθηκῶν. Ὑπάρχουν ἐπίσης ζιζανιοκτόνα τινὰ τὰ ὁποῖα ἀπορροφῶνται καὶ διὰ τῶν ριζῶν τῶν φυτῶν.

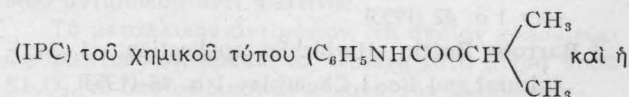
Προσεχῶς ἀναμένονται πρόοδοι ἐν σχέσει μετὰ τὴν ἀποκάλυψιν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ζιζανιοκτόνου δράσεως<sup>(9)</sup>. Ὁ τρόπος τῆς διεισδύσεως αὐτοῦ καὶ τῆς κυκλοφορίας ἐντὸς τοῦ φυτοῦ καθὼς καὶ ὁ μηχανισμός τῆς δράσεως τοῦ 2,4-D παραμένει εἰσέτι σχεδὸν ἄγνωστος. Γεγονὸς πάντως εἶναι ὅτι ἡ δρᾶσις τοῦ 2,4-D σχετίζεται πολὺ μετὰ τὴν δρᾶσιν ἐνδογενῶν ὁρμονῶν<sup>(7)</sup> αἱ ὁποῖαι ρυθμίζουν γενικῶς ὅλην τὴν ζωτικότητα καὶ τὴν λειτουργίαν τοῦ φυτοῦ.

Ἐκ διαφόρων παρατηρήσεων συμπεραίνεται ὅτι μερικαὶ ποικιλίαι φυτῶν δὲν περιέχουν συστήματα ἐνζύμων ἱκανῶν νὰ διασπᾶσιν τὴν ἀρχικὴν ἔνωσιν εἰς φαινοξοξικὸν δξὺ. Οὕτω ποικιλίαι φυτῶν αἱ ὁποῖαι δὲν περιέχουν τοιαῦτα συστήματα ἐνζύμων θὰ εἶναι ἀνθεκτικαί, ἐνῶ ἀντιθέτως ἄλλαι ποικιλίαι αἱ ὁποῖαι ἔχουν τοιαῦτα ἐνζύμα θὰ εἶναι εὐαίσθητοι<sup>(8)</sup>.

**Β. Παράγωγα τοῦ καρβαμιδικοῦ ὀξέος.**

Ἡ δευτέρα ὁμάς τῶν φυτορμονικῶν ζιζανιοκτόνων εἶναι τὰ σπράγγα τοῦ καρβαμιδικοῦ ὀξέος<sup>(9)</sup> [RNHCOOR], τὰ ὁποῖα ἐμελετήθησαν ἐν συνεχείᾳ, ἕνεκα τοῦ αὐξανομένου ἐνδιαφέροντος διὰ τὴν αὐξήσιν καὶ τελειοποίησιν τῶν ἐν χρῆσει ζιζανιοκτόνων.

Οὕτω ἀπεκαλύφθη ὅτι δύο ἐνώσεις τῆς τάξεως αὐτῆς ἢ ἰσοπρόπουλο-N-φαινυλοκαρβαμιδικῆ ἔνωσις



ἰσοπρόπουλο-N-(3-χλωροφαίνυλο) καρβαμιδικῆ ἔνωσις (CIPC) ὑπόσχονται πολλὰ ὡς ἐκλεκτικὰ ζιζανιοκτόνα διὰ πολλὰ φυτὰ. Τὸ 3-χλωροπαραγγων τοῦ IPC παρουσιάζει μεγάλην ἐκλεκτικότητα καὶ εἰς πλείστας ἐφαρμογὰς εἶναι ἰσχυρότερον ζιζανιοκτόνον παρὰ ἡ μητρικὴ ἔνωσις. Ἐχει παρατηρηθῆ ὅτι μικραὶ μεταβολαὶ εἰς τὴν ἀλκυλοομάδα τῶν καρβαμιδικῶν ἐνώσεων δύνανται νὰ ἐπηρεάσουν τὴν βιολογικὴν τῶν δρᾶσιν. Ἡ σύνταξις τῆς πλευρικῆς ἀλύσου τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εἶναι κύριος παράγων τῆς δραστικότητός τῶν.

Ἐκ τῶν διαφόρων ἐστέρων τοῦ N-(3-χλωροφαίνυλο)καρβαμιδικοῦ ὀξέος<sup>(9)</sup> εὐρέθη ὅτι ὁ βουτυλικός ἐσθῆρ δεικνύει μεγάλην δραστικότητα ἐναντίον τῶν στενοφύλλων φυτῶν (μονοκοτυληδόνων), γενικῶς δὲ τὰ παράγωγα τοῦ καρβαμιδικοῦ ὀξέος προσβάλλουν περισσότερο τὰ μονοκοτυλήδονα φυτὰ ἐν ἀντιθέσει μετὰ τὰ παράγωγα τοῦ φαινοξοξικοῦ ὀξέος τὰ ὁποῖα προσβάλλουν τὰ δικοτυλήδονα.

Εύρισκόμεθα σήμερα εις την χαραυγήν μιᾶς νέας περιόδου τῆς Γεωργίας, κατὰ τὴν ὁποίαν προσιωλίζονται παραγωγικαὶ δυνατότητες ἄνευ προηγουμένου.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἤρχισαν, εἰς μεγάλην κλίμακα, βασικαὶ ἐπιστημονικαὶ ἔρευναι, αἱ ὁποῖαι εἰς τὸ μέλλον θὰ ἀποδώσουν ἐν ἀφθονίᾳ τοὺς καρπούς των.

Οἱ Γενετισταί, οἱ Χημικοί, οἱ Γεωπόνοι, καὶ οἱ Ἐντομολόγοι ἀναγνωρίζουν ὅτι μόλις τώρα ἀρχίζουν νὰ διαφαίνωνται εἰς τὸν ὀρίζοντα νέαι σημαντικώταται προοπτικαὶ διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς Γεωργίας.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι ἡ Χημεία καὶ ἡ Βιολογία, με-

τὸς ἐρέυνας, προόδους καὶ ἀνακαλύψεις των τῆς τελευταίας περιόδου, συνετέλεσαν ἄρκετὰ εἰς τὴν ἐξέλιξιν τῆς Γεωπονικῆς Ἐπιστήμης καὶ εἰς τὴν πρόοδον τῆς Γεωργίας.

Ἡ ἀνακάλυψις τῶν Ζιζανιοκτόνων, Ἐντομοκτόνων, καὶ συνθετικῶν φυτικῶν ὁρμονῶν καὶ αἱ περαιτέρω ἔρευναι ἐπ' αὐτῶν, ἀποτελοῦν μίαν ἀληθῆ ἐπανάστασιν εἰς τὴν γεωργικὴν παραγωγὴν.

Ἐκ τῆς χρησιμοποιήσεως τῶν ζιζανιοκτόνων θὰ προκύψῃ ἐτησίως μεγάλον οἰκονομικὸν ὄφελος εἰς τὴν Ἑλληνικὴν γεωργικὴν παραγωγὴν, λόγῳ τῆς καταστροφῆς τῶν ζιζανίων, τὰ ὁποῖα μειώνουν αἰσθητῶς τὰς στρεμματικὰς ἀποδόσεις.

## SUMMARY

### New development in the field of Agricultural Chemicals. The Selective and Phytohormonic herbicides.

By. **Miltiades N. Varnavas** chemist,  
Research Laboratory for Agricultural Chemicals,  
Institute «**Nicolaos Canellopoulos**»

An account is given of the development of herbi-

cides with preparations, modes of action and especially the results of use of the selective and phytohormonic herbicides by the Institute of Chemistry and Agriculture «**Nicolaos Canellopoulos**» in different parts of Greece. Finally the use of herbicides in Greece is highly recommended as it proves to be of great profit to agricultural economy.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) **Minarik C., Norman A.** Herbicides. Chemical weed control. *J. Agricultural and Food Chemistry* 1 σ. 42 (1953).
- 2) **Barrons Beith.** Herbicide application. *J. Agricultural and Food Chemistry* 1 σ. 46 (1953).
- 3) **Faith W., Keyes D., Clark R.** Industrial Chemicals σ. 278 (1950).
- 4) **Francis Hance** Pre-emergence herbicides. Preparation of lowvolative esters of 2, 4, 5-T. *J. Agricultural and Food Chemistry* 2 σ. 738 (1954).
- 5) **Aldrich Richard.** Herbicides. Residues in soil. *J. Agricultural and Food Chemistry* 1 σ. 257 (1953).
- 6) **Weintraub Robert.** 2, 4-D mechanisms of action. *J. Agricultural and Food Chemistry* 1 σ. 250 (1953).
- 7) **Ylitos A.** Herbicide development. *Agricultural Chemicals* 9 σ. 45 (1954).
- 8) **Wain R.** *Nature* 174 σ. 1178 (1954).
- 9) **George D., Brian W., Garman.** Carbamate herbicides. *J. Agricultural and Food Chemistry* 2 σ. 990 (1954).



## ΕΡΕΥΝΑΙ ΕΠΙ ΗΛΕΚΤΡΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΕΩΣ

Υπό ΑΝΤ. Α. ΔΕΛΗΓΙΑΝΝΗ  
Καθηγητοῦ τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου

Ὁ καθορισμὸς τοῦ πέρατος πολλῶν ὀγκομετρικῶν προσδιορισμῶν δι' ἠλεκτρομετρικῶν μεθόδων διηύρυνε τὸ πεδίον τῆς ἐφαρμογῆς τῶν ἀντιδράσεων τούτων καὶ εἰς περιπτώσεις, ὅπου ἡ ἔλλειψις καταλλήλου δείκτου καθίστα ἀδύνατον τὴν ἐφαρμογὴν τῶν. Οἱ ἠλεκτρομετρικοὶ προσδιορισμοὶ ἀποτελοῦν γενικῶς εὐκόλον, ταχὺν καὶ ἐξαιρετικῶς ἀκριβῆ τρόπον ἀναλυτικοῦ ἐλέγχου. Εἰς πολλὰς περιπτώσεις παρέχουν τὴν δυνατότητα ταυτοχρόνου προσδιορισμοῦ δύο ἢ περισσοτέρων στοιχείων ἢ ριζῶν, εἰς ἄλλας δὲ περιπτώσεις καθιστοῦν δυνατόν τὸν διαδοχικὸν προσδιορισμὸν τῶν. Ἐν τούτοις ὅμως οἱ προσδιορισμοὶ αὐτοὶ συνήθως δὲν γίνονται πάντοτε ἐκλεκτικῶς καὶ ἀνεξαρτήτως τῶν τυχόν συνυπαρχόντων

στοιχείων, ἀλλὰ προϋποθέτουν ὅτι τοιαῦτα εἶτε δὲν ὑφίστανται εἰς τὸ διάλυμα, εἶτε ἔχουν προηγουμένως ἀπομονωθῆ.

Εἰς τὴν σειρὰν τῶν ἐργασιῶν, τῶν ὁποίων ἡ δημοσίευσις ἀρχίζει ἤδη, ἐπιχειρεῖται ἡ μελέτη τῶν συνθηκῶν ὑπὸ τὰς ὁποίας τελοῦνται διάφοροι ἠλεκτρομετρικαὶ ἀντιδράσεις κατακρημνίσεως. Ἰδιαιτέρως ἐξετάζεται ἡ ἐπίδρασις ἐτέρων ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα, ἔστω καὶ ἂν ταῦτα δὲν παρέχουν ἴζημα μὲ τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν ἀνιόν. Ἐτέρα κατεύθυνσις τῆς ἐρεῦνης συνίσταται εἰς τὴν διαπίστωσιν τῶν συνθηκῶν τελέσεως τῶν ἀντιδράσεων μὲ ἄλλα βοηθητικὰ ἠλεκτρόδια, πλὴν τῶν ἀναφερομένων εἰς τὴν βιβλιογραφίαν.

## I. ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΙΣ ΜΕ ΧΡΩΜΙΚΟΝ ΙΟΝ

Υπό ΣΑΜ. ΜΕΓΗΡ  
Χημικοῦ-Μηχανικοῦ

Ὁ J. A. Athanasii<sup>1</sup> εἶχεν ἤδη διαπιστώσει ὅτι ὁ μόλυβδος, τὸ βάριον καὶ ὁ ὕδραργυρος δύναται νὰ προσδιορισθῶν διὰ κατακρημνίσεως μὲ  $K_2CrO_4$  ἐντὸς οἰνοπνευματικοῦ διαλύματος 30% καὶ εἰς θερμοκρασίαν 65 ἕως 70°C μὲ δείκτην ἠλεκτρόδιον πλατίνης.

Ἀνάλογος ἐργασία ἐδημοσιεύθη ὑπὸ τοῦ Sannojo Mukai<sup>2</sup>, εἰς τὴν ὁποίαν ἐρευνῶνται αἱ συνθήκαι προσδιορισμοῦ τοῦ βαρίου, μολύβδου καὶ δι' ἐμμέσου μεθόδου τῶν θεικῶν διὰ κατακρημνίσεως τῶν μὲ  $K_2CrO_4$  εἰς θερμοκρασίαν 30° καὶ μὲ σύρμα πλατίνης ὡς ἠλεκτρόδιον δείκτην. Τὰ ἀποτελέσματα ἐπηρεάζονται ἀπὸ τὴν παρουσίαν ὀξικοῦ ὀξέος εἶτε αὐτοῦσιου, εἶτε ὡς ἀνιόντος, π.χ. κατὰ τὴν κατακρημνίσιν τοῦ μολύβδου ἐκ διαλύματος  $Pb(CH_3COO)_2$ .

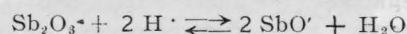
Οἱ J. A. Athanasii καὶ A. J. Velculescu<sup>3</sup>, κατ' ἐπέκτασιν τῆς ἀρχικῆς τῶν μελέτης, ἀναφέρουν ἐκ νέου ἀποτελέσματα ἐρευνῶν τῶν ἐπὶ τῆς κατακρημνίσεως τοῦ μολύβδου καὶ βαρίου διὰ  $K_2CrO_4$  εἰς ὕδατικά μίγματα μετὰ διαφόρων ὀργανικῶν διαλυτῶν. Οὕτω αἱ εὐνοϊκώτεραι συνθήκαι κατακρημνίσεως τοῦ μολύβδου εὐρέθησαν εἰς κεκορεσμένον ὕδατικὸν διάλυμα αἰθυλικοῦ αἰθέρος, τοῦ δὲ βαρίου εἰς μίγμα οἰνοπνεύματος καὶ ὕδατος.

Ἐν τούτοις ὅμως εἰς κριτικὴν ἐπὶ τῆς ἐργασίας τοῦ Athanasii γενομένην ἀπὸ τοὺς Kolthoff καὶ Furman<sup>4</sup> ἀναφέρεται ὅτι ἡ μέθοδος εἶναι περιωρισμένης ἐφαρμογῆς, διότι ἂφ' ἐνὸς μὲν ἰσχύει δι' ἕκαστον μέταλλον χωριστὰ καὶ οὔτε κἂν ὁ διαδοχικὸς προσδιορισμὸς τῶν εἶναι δυνατός, ἂφ' ἐτέρου δὲ ἐπηρεάζεται ἀπὸ ὑπάρχουσαν μεγάλην ὀξύτητα τοῦ διαλύματος καὶ ἀπὸ τὴν παρουσίαν ἐτέρων κατιόντων, ἐξαι-

ρέσει τῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν. Τὴν ἰδίαν ἐπίδρασιν ἐξασκεῖ καὶ ἡ τυχόν παρουσία ἀντιδραστηρίων διὰ τὴν ρύθμισιν τῆς περιεκτικότητος τῶν ὕδρογονοϊόντων (ρυθμιστικῶν διαλυμάτων).

Αἱ συνθήκαι, ὑπὸ τὰς ὁποίας γίνεται ἡ κατακρημνίσις ἀδιαλύτων χρωμικῶν ἀλάτων, διερευνηθήσαν καὶ παρ' ἡμῶν, ἀλλὰ μὲ τὴν βοήθειαν ἠλεκτροδίου ἀντιμονίου ἀντὶ πλατίνης.

Τὸ μεταλλικὸν ἀντιμόνιον, τὸ ὁποῖον χρησιμεύει ὡς ἠλεκτρόδιον, πρέπει νὰ περιέχη κατὰ μικρὰ ποσὰ  $Sb_2O_3$ , τὸ ὁποῖον διασπᾶται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



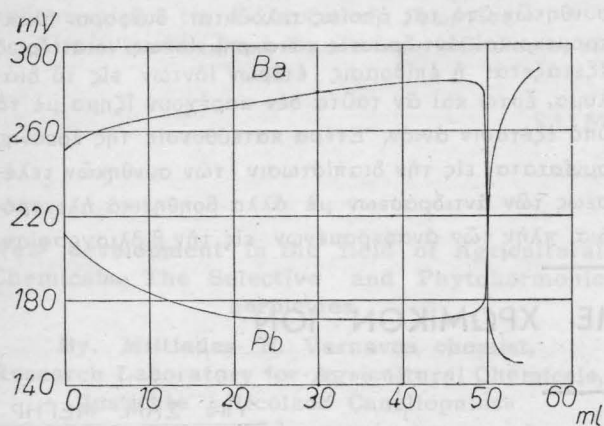
Ἐνῶ ἐπομένως τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου καθορίζεται ἀπὸ τὴν περιεκτικότητα τῶν  $SbO^+$ , παρέχει ἐμμέσως καὶ τὴν περιεκτικότητα τῶν ὕδρογονοϊόντων καὶ δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὡς πρότυπον ἠλεκτρόδιον ἠλεκτρομετρικῶν προσδιορισμῶν. Κατὰ τὰς μετρήσεις μας ἐχρησιμοποιήθη αὐτόματον ἠλεκτρονικὸν pH-μετρον κατασκευῆς Beckman, μὲ βοηθητικὸν ἠλεκτρόδιον κεκορεσμένου καλομέλανος.

Ἐμελετήθη κατὰ πρῶτον ἡ δυνατότης προσδιορισμοῦ μερικῶν ἐκ τῶν μετάλλων, τὰ ὁποία σχηματίζουν ἀδιαλύτους ἐνώσεις μετὰ τοῦ χρωμικοῦ ἀνιόντος, ἥτοι τοῦ μολύβδου, τοῦ βαρίου καὶ τοῦ ὕφραργύρου, μὲ δείκτην τὸ ἠλεκτρόδιον ἀντιμονίου. Ὅλα τὰ χρησιμοποιηθέντα διαλύματα ἦσαν δεκατοκονικά, ἵνα ὑφίστανται ὁμοιόμορφοι συνθήκαι τελέσεως τῶν ἀντιδράσεων.

Ἀπὸ τὰς γενομένας μετρήσεις διεπιστώθη ὅτι τὸ βάριον καὶ ὁ μόλυβδος δύναται νὰ προσδιορισθῶν καλῶς ὡς χρωμικὰ ἄλατα δι' ἠλεκτρομετρικῆς

όγκομετρήσεως με ήλεκτροδίου άντιμονίου. Το σχ. 1 παρέχει τας καμπύλας κατακρημνίσεως τῶν δύο τούτων μετάλλων. Ἐκ πρώτης ὄψεως ὁ προσδιορισμὸς τοῦ βαρίου ἐμφανίζεται ὡς ἀκριβέστερος, λόγω τοῦ ἐμφανιζομένου μεγαλύτερου πηδήματος.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ὑφωδραργύρου δὲν γίνεται μετὰ τῆς αὐτῆς βεβαιότητος, διότι ἡ ἠλεκτρομετρικὴ καμπύλη δὲν παρέχει τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως μετὰ τῆς ἀπαιτουμένης σαφηνείας. Πιθανὴ ἐξήγησις τούτου δύναται νὰ ὀφείλεται εἰς τὴν μεγάλην ὀξύ-



Σχήμα 1

τητα τοῦ διαλύματος τοῦ νιτρικοῦ ὑφωδραργύρου, πρὸς πρόληψιν τῆς ὑδρολύσεώς του.

Ἐκ τῆς γενομένης διερευνήσεως τῶν συνθηκῶν διαδοχικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ μολύβδου καὶ τοῦ βαρίου εἰς τὸ αὐτὸ διάλυμα ἢ τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν δύο μετάλλων ὡς ἀθροίσματος, προσέκυψεν ὅτι καὶ οἱ δύο ἀνωτέρω συνδεδεασμένοι προσδιορισμοὶ δὲν εἶναι ἐφικτοὶ ὑπὸ τὰς συνθήκας, αἱ ὁποῖαι ἠκολουθήθησαν. Ἡ παρουσία ἑτέρων κατιόντων εἰς τὸ διάλυμα ἐπηρεάζει τὴν μεταβολὴν τοῦ δυναμικοῦ καὶ παρεμποδίζει τὴν λήψιν σαφῶν ἀποτελεσμάτων.

Συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω ἐκτιθέμενα διεπιστώθη καὶ πάλιν ὅτι ὁ μεμονωμένος προσδιορισμὸς τοῦ βαρίου καὶ τοῦ μολύβδου εἶναι καλῶς δυνατὸς διὰ τῆς ἠλεκτρομετρικῆς ὀγκομετρήσεως. Εἰς ἐπιβεβαίωσιν τῶν παρατηρήσεων τῶν Kolthoff καὶ Furman ἢ παρουσία ἄλλων μετάλλων ἐξασκεῖ δυσμενῆ ἐπίδρασιν. Ὁ προσδιορισμὸς γίνεται καλῶς καὶ με ἠλεκτροδίου άντιμονίου, τὸ ὁποῖον παρέχει ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα εἰς ὕδατικά διαλύματα, ἀποφευγομένων οὕτω τῶν οἰνοπνευματικῶν διαλυμάτων ἢ τῶν ὀργανικῶν διαλυτῶν, τῶν χρησιμοποιηθέντων ὑπὸ τοῦ Athanasiu.

[Ἐργαστήριο Ἀνοργάνου Χημικῆς Τεχνολογίας τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου].

## SUMMARY

### Potentiometric Precipitation Reactions

By A. A. Delyannis, D. Sc., Professor at the Technical University, Athens, Greece.

In a series of publications, beginning with the one herewith presented, an attempt is made to determine conditions, under which various precipitation reactions in potentiometric titrations take place. Besides research of the most convenient electrode, the influence of the presence of other ions in the solution is studied, no matter whether they form precipitates with the ion under examination or not. The possibility to obtain either a successive or a cumulative determination of several ions contained in the solution was also examined.

### I. Precipitation with Chromate

By Samuel Meghir, Chemical Engineer

According to J. A. Athanasiu<sup>1</sup>, S. Mukai<sup>2</sup>, and J. A. Athanasiu and A. J. Velculescu<sup>3</sup>, Lead, Barium and Mercuric ions may be determined potentiometrically by precipitation with Chromate and Platinum as indicator electrode. Alcoholic solution is recommended for Barium and saturated ethyl-ether solution for Lead determination. Kolthoff and Furman<sup>4</sup>, criticised this process as being highly influenced by the presence of other ions.

Conditions for the precipitation with Chromate have been examined again, but with use of the Antimony electrode. Potentiometric curves for Barium and Lead are shown in Fig. I. The good break in the Ba-curve allows its accurate determination. Lead may also be determined although with less accuracy than Barium, but not Mercury.

Cummulative as well as successive determination of Lead and Barium seems to be impossible. Presence of other ions influences the titration, making thus impossible an accurate determination. By using the Antimony electrode determination can be performed in aqueous solutions at room temperature, without addition of organic solvents.

Laboratory of Inorganic Industrial Chemistry of the Technical University Athens.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. A. Athanasiu : Journal de Chim. Phys. **23**, 501, 1926.
2. S. Mukai : Bull. Tech. Coll. Kyushu Imp. Univ. **4**, 17, 1929.
3. J. A. Athanasiu and A. J. Velculescu : Bul. Sect. Sci. Acad. Roum, **19**, 37, 1936.
4. Kolthoff and Furman : Potentiometric Titrations, σελ. 199, New-York, 1949.