

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

ΕΤΟΣ 21ov

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 1956

ΤΟΜΟΣ 21 ΑΡ. 11

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΠΙΚΑΙΡΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΕΩ ΕΡΑΙ ΕΡΕΥΝΑΙ ΕΠΙ ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ. 'Υπό Σωκρ. Καλογερέα. Σελ. 263—268.

ΕΠΙ ΤΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΠΡΟΣΙΡΟΦΗΣΕΩΣ. 'Υπό 'Ιφ. Φωτάκη. Σελ. 269—272.
ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΙΣ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ ΥΨΗΛΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΚΤΑΝΙΟΥ. 'Υπό 'Ερν. Τούλ. Σελ. 273—278.

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ. Σελ. 278—279.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΝΕΑ. Σελ. 279—280.

ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑΝ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΑΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΑΝ ΔΕΛΤΙΟΝ. Σελ. 67—86.

ΤΡΙΑΚΟΣΤΟΝ ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ.

Τιμητική, 'Οργανωτική, 'Επιστημονική καὶ Τεχνική 'Επιτροπή—
Προσωρινόν πρόγραμμα—Γενικός Κανονισμός—Τμήματα Συνεδρίου—Δικαιώματα συμμετοχῆς.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΤΗΣ ΕΚΤΕΛΕΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ Β' ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ.

ΕΠΕΚΤΑΣΙΣ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ 3518.

ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΓΕΝΙΚΗΣ ΣΥΝΕΛΕΥΣΕΩΣ Ε.Ε.Χ. ΤΗΣ 18-7-56.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ Δ.Σ. - ΔΙΑΓΝΩΣΙΜΟΣ ΕΙΣ Γ.Χ.Κ.

ΚΙΝΗΣΙΣ ΤΟΠΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΛΑΔΙΚΩΝ ΣΥΛΛΟΓΩΝ.

ΕΙΔΟΠΟΙΗΣΙΣ ΤΑΜΕΙΟΥ ΕΠΙΚΟΥΡΙΚΗΣ ΑΣΦΑΛΙΣΕΩΣ ΧΗΜΙΚΩΝ.

ΣΚΕΨΕΙΣ ΚΑΙ ΓΝΩΜΑΙ.

ΕΠΕΚΤΑΣΙΣ ΤΗΣ ΣΥΛΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΜΒΑΣΕΩΣ.

ΡΕΠΟΡΤΑΖ ΕΚ ΤΗΣ PRESSE CONFÉRENCE ΤΟΥ ΣΥΛ. ΧΗΜΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ.

ΤΙΜΗ ΤΕΥΧΟΥΣ ΔΡΑΧ. 10

ΑΘΗΝΑΙ—ΓΡΑΦΕΙΑ: ΟΔΟΣ ΚΑΝΙΓΓΟΣ ΑΡ. 10. ΤΗΛ. 31.552.

CHIMIKA · CHRONIKA

(ANNALES CHIMIQUES)

ORGANE OFFICIEL DE L' UNION DES CHIMISTES HELLÈNES

10 RUE KANINGOS, A THÈNES (GRÈCE)

21ÈME ANNÉE

NOVEMBRE 1956

TOME 21 No 11

ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής: Θ. Γιαννακόπουλος, Γραμματέυς: Κ. Μπέζας

Μέλη:

Γ. Δρῖκος, Εἰρ. Δηλάρη, Μ. Βαρνάβας

Ἐκ τοῦ Δ.Σ. τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν

Χρ. Μαρκόπουλος καὶ Α. Κοντορράβδης

Ἵποδείξεις πρὸς τοὺς συνεργάτας τοῦ Περιοδικοῦ.

Ἡ Δ.Ε. τῶν Χημικῶν Χρονικῶν πρὸς διευκλύνειν τῶν ἀναγνωστῶν τοῦ περιοδικοῦ, τὴν ὁμοιομορφίαν αὐτοῦ καὶ τὴν μείωσιν τῆς διαδικασίας ἐκτύπώσεως τούτου, παραθέτει κατωτέρω γενικὰς ὁδηγίας διὰ τοὺς συνεργάτας, μὲ τὴν παράκλησιν, ὅπως αὐταὶ τηροῦνται κατὰ τὸ δυνατόν.

— Εἰς τὸ ἀ' τμήμα τοῦ περιοδικοῦ δημοσιεύονται, κατὰ τὸ καταστατικόν, πρωτότυποι ἐργασίαι, ἐπιστημονικὰ καὶ τεχνικὰ ἄρθρα, ἐφ' ὅσον ταῦτα δὲν ἔχουν δημοσιευθῆ προηγουμένως, καὶ περιλήψεις ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου.

Πάν εἶδος εἰσερχομένης εἰς τὸ περιοδικὸν ὕλης δὲν ἐπιστρέφεται ἀνεξαρτήτως τῆς δημοσιεύσεώς της ἢ μή.

— Πάν εἶδος πρὸς δημοσίευσιν ὕλης, δακτυλογραφημένον εἰς διπλοῦν διάστημα, καὶ ἐπὶ τῆς πρώτης σελίδος τοῦ φύλλου μόνον, ἀποστέλλεται εἰς τρία ἀντίτυπα, ἐξ ὧν τὸ ἓν ἐνυπόγραφον, πρὸς τὸν Διευθυντὴν Συντάξεως τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, ὁδὸς Κάνιγγος ἀριθ. 10. Μαθηματικαὶ ἐκφράσεις καὶ χημικοὶ τύποι δέον νὰ ἀναγράφωνται διὰ μελάνης κατὰ τρόπον ἀπολύτως σαφῆ καὶ εὐανάγνωστον. Πλὴν τοῦ ὀνόματος, τὸ ἐργαστήριο εἰς ὃ διεξήχθη ἡ μελέτη, ἢ διεύθυναις καὶ ὃ ἀριθ. τηλ. τοῦ συγγραφέως εἶναι ἀπαραίτητα.

— Πάσης φύσεως διαγράμματα ἢ πειραματικὰ διατάξεις δέον νὰ σχεδιάζωνται διὰ σινκῆς μελάνης ἐπὶ διαφανοῦς χάρτου. Ἐφ' ὅσον εἶναι δυνατόν, τὸ εὖρος τοῦ σχεδίου νὰ μὴ ὑπερβαίῃ τὸ εὖρος μιᾶς στήλης τοῦ περιοδικοῦ (8cm). Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ ἀποστελλόμενον σχέδιον δὴ ὑποστῇ κατ' ἀνάγκην σμίκρυνσιν, δέον νὰ λαμβάνηται τοῦτο ὑπ' ὄψιν ὡς πρὸς τὸ πάχος τῶν γραμμῶν καὶ τὸ μέγεθος τῶν διαφόρων ἐπεξηγηματικῶν στοιχείων, ὥστε νὰ καθίσταται τοῦτο σαφές εἰς τὸ τελικόν του μέγεθος. Εἶναι πρὸς τούτοις ἀπαραίτητον σύντομον δακτυλογραφημένον ἐπεξηγηματικὸν σημεῖωμα τοῦ σχεδίου οὕτως ὥστε νὰ καθιστᾷ τοῦτο καταληπτὸν χωρὶς ἀναδρομῆν εἰς τὸ κείμενον.

— Τυχόν πίνακες δέον νὰ εἶναι δακτυλογραφημένοι εἰς φύλλα, εἰ δυνατόν ἐκτὸς κειμένου, μὲ ἐπεξηγηματικὴν ἐπικεφαλίδαν.

— Βιβλιογραφικὰ παραπομπὰ δέον νὰ σημειοῦνται διὰ ἀριθμῶν ἐντὸς παρενθέσεων, εἰς τὰς καταλλήλους ἐν τῷ κειμένῳ θέσεις. Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα βιβλιογραφία νὰ ἀναγράφεται εἰς τὸ τέλος τοῦ ἁρθρου.

— Προκειμένου περὶ πρωτοτύπων ἐργασιῶν, πρέπει νὰ προτάσεται τοῦ κειμένου περιλήψις (εἰς τὴν ἑλληνικὴν) εἰς ἑκτασιν καθιστώσαν σαφές τὸ περιεχόμενον τῆς ἐργασίας, ἐν πάσῃ δὲ περιπτώσει μὴ ὑπερβαίῃ τὰς 200 λέξεις. Ἡ Δ.Ε. δύναται νὰ ζητήσῃ τὴν μείωσιν τῆς περιλήψεως, ἐὰν κρίνῃ τοῦτο σκόπιμον. Διὰ τὰ ἐπιστημονικοτεχνικὰ ἄρθρα ἢ ὡς ἄνω περιλήψις δὲν εἶναι ἀπαραίτητος.

— Τόσον αἱ πρωτότυποι ἐργασίαι ὅσον καὶ τὰ ἐπιστημονικὰ ἄρθρα δέον νὰ κλείουν μὲ ξενόγλωσσον περιλήψιν μὴ ὑπερβαίνουσαν εἰς ἑκτασιν τὸ 1/10 τῆς προσφερομένης ἐργασίας, οὐχὶ δὲ μικροτέραν τῆς προτασσομένης τοιαύτης εἰς τὴν ἑλληνικὴν. Αὕτη πρέπει νὰ εἶναι δακτυλογραφημένη καὶ συντεταγμένη εἰς τὴν ἀγγλικήν, γερμανικὴν, γαλλικὴν ἢ ἰταλικὴν γλῶσσαν.

— Ἀναδρομῆ, ἐν τούτῳ εἶναι σκόπιμον, εἰς οὐχίματα, ἐξιιώσεις κλπ. ἐντὸς τοῦ ἑλληνικοῦ κειμένου δέον νὰ γίνωνται διὰ τῶν ἐνδεικτικῶν ἀριθμῶν τούτων.

— Ἄν καὶ ἡ Δ.Ε. δὲν ἐπιθυμῇ νὰ ὑπεισέλθῃ εἰς λεπτομερείας ὡς πρὸς τὴν διάταξιν τῆς ὕλης τῶν πρωτοτύπων ἐργασιῶν, ἐν τούτοις θεωρεῖ σκόπιμον νὰ ὑπομνήσῃ τὸ γενικῶς ἐπικρατοῦν διάγραμμα παρὰ τῆ πλειονότητι τῶν διεθνῶς ἐγκύρων ἐπιστημονικῶν καὶ τεχνικῶν περιοδικῶν, δηλ. τὴν σύντομον εἰσαγωγὴν, τὸ πειραματικὸν μέρος, τὴν διερεύνησιν τῶν ἀποτελεσμάτων καὶ τέλος τὰ συμπεράσματα.

Αἱ ἀποστελλόμεναι πρὸς δημοσίευσιν περιλήψεις ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου δέον νὰ ἐκλέγωνται εἰς τρόπον ὥστε νὰ ἀνταποκρίνωνται πρὸς τὸ ἐνδιαφέρον ὅσον τὸ δυνατόν μεγαλύτερου ἀριθμοῦ ἀναγνωστῶν, νὰ εἶναι ἀρκούντως κατατοπιστικαὶ καὶ νὰ ἀποφεύγεται ἡ ἀναγραφή μαθηματικῶν ἐκφράσεων ἐκτὸς ἐὰν αὐταὶ ἀποτελοῦν τὸ κύριον χαρακτηριστικὸν τῆς ἐργασίας.

— Οἱ ἀποστέλλοντες πρὸς δημοσίευσιν ὕλην παρακαλοῦνται ὅπως, ἐρχόμενοι εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸν Διευθυντὴ τῆς Δ.Ε. ἐπιλαμβάνωνται αὐτοπροσώπως μιᾶς τοῦλάχιστον διορθώσεως δοκιμίων.

— Πρὸς ὁμοιομορφον, κατὰ τὸ δυνατόν, ἐμφάνισιν τοῦ περιοδικοῦ καὶ πρὸς διευκλύνειν τῶν ἀναγνωστῶν ἡ Δ.Ε. δὴ προσπαθῆσιν νὰ ἀποκαταστήσῃ ὁμοιομορφίαν εἰς τὴν ἀναγραφὴν τῶν βιβλιογραφικῶν παραπομπῶν, τὸν συμβολισμόν τῶν διαφόρων μεγεθῶν καὶ τὴν ὁρολογίαν.

— Ὡς πρὸς τὴν βιβλιογραφικὴν ἀπόδοσιν συνιστᾶται τὸ Style Manuel τῶν American Institute of Physics καὶ Chemical Abstracts (Chem. Abstracts 45, I-CCLV - 1951). Πρὸς τοῦτο δημοσιεύεται εἰς τὸ τεῦχος 7-8-1956 ἀπόσπασμα ἐκ τῶν Chemical Abstracts, τῶν συχνότερον ἀπαντωμένων ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ περιοδικῶν.

— Ὡς πρὸς τὸ θέμα τοῦ συμβολισμοῦ, ἐν καὶ τοῦτο παρουσιάσῃ γενικῶς σοβαρὰς δυσχερείας, συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τοῦ εἰς τὸ τεῦχος 7-8-1956 τῶν Χημ. Χρονικῶν δημοσιευομένου πίνακος ἐκ τῶν μᾶλλον ἐν χρήσει ὄρων.

— Ὡς πρὸς τὸ λίαν δυσχερὲς θέμα τῆς ὁρολογίας συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τῶν παρὰ ταῖς Ἄνωτάταις Σχολαῖς ἐν χρήσει ὄρων. Προκειμένου δὲ περὶ μὴ ἀποδοθέντων εἰσέτι ὄρων μία προσουεννόησις μετὰ τῆς Δ.Ε. δὴ ἴτω ἐξυηρητική. Εἶναι πάντως ἐντὸς τῶν ἐπιδιώξεων τῆς Δ.Ε. ἡ ἀντιμετώπισις τοῦ θέματος τούτου.

— Διὰ τὴν χορήγησιν ἀνατύπων παρακαλοῦνται οἱ κ.κ. συγγραφεῖς, ὅπως εἰδοποιῶσιν τὸν Δ/ντὴν Συντάξεως ἐγκαίρως. Ἡ δαπάνη τούτων βαρύνει ἀποκλειστικῶς τὸν συγγραφέα.

— Τέλος, ἡ Δ.Ε. ἐν καὶ διατηρῇ τὸ δικαίωμα τῆς κρίσεως τῶν ὑπὸ δημοσίευσιν ἐργασιῶν, συμφώνως πρὸς τὸ καταστατικόν, ἐν τούτοις οὐδεμίαν εὐδύνην φέρει οὔτε συμμερίζεται ἀπαραίτητως τὰς ἀπόψεις καὶ τὰς γνώμας τοῦ συγγραφέως.

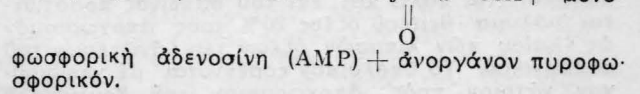
Ἐπίκαιρα προβλήματα καὶ νεώτεραι ἔρευναι ἐπὶ τῶν λιπῶν.

ὑπὸ Σωκρ. Α. Καλογερέα

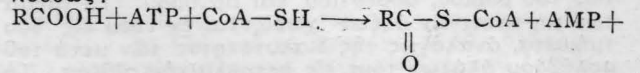
Μεγάλη εἶναι ἡ σημασία τῶν λιπῶν εἰς τὴν διατροφήν τῶν ἀνθρώπων καὶ τῶν ζώων. 1) Συμμετέχουν κατὰ 30—35% ἐπὶ τοῦ συνόλου τῶν θερμίδων τῆς τροφῆς μας. 2) Εἶναι ἀπαραίτητα εἰς τὴν διατροφήν λόγῳ τῶν εἰδικῆς σημασίας λιπαρῶν ὀξέων, λινελαϊκοῦ καὶ ἀραχιδονικοῦ, ποὺ παίζουν ρόλον βιταμινῶν εἰς τὴν διατροφήν καὶ δὲν δύνανται νὰ παραχθοῦν ἐν ὄλῳ ἢ ἐν μέρει ἀπὸ τὸν ὄργανισμόν, ἀλλὰ χρειάζεται νὰ εἰσαχθοῦν εἰς αὐτόν, διὰ τῆς διατροφῆς. 3) Εἶναι φορεῖς τῶν λιποδιαλυτῶν βιταμινῶν τῶν τροφῶν μας, ἡ δὲ παρουσία καὶ κατάστασις τῶν, εἰς μίαν τροφήν ἀσκεῖ ἐπίδρασιν ἀκόμη καὶ ἐπὶ τῶν βιταμινῶν τῆς ὑπολοίπου τροφῆς ποὺ καταναλίσκει ὁ ὄργανισμός. Ἐκ τῶν 100 γραμ. λιπῶν ποὺ συνιστᾶται ἡμερησίως τὸ ἥμισυ ἢ τὸ ἕν τρίτον αὐτοῦ παρέχεται κανονικῶς ὑπὸ μορφήν ὄρατου λίπους δηλ. λίπους ποὺ δὲν περιέχεται εἰς τὰς τροφὰς ἀλλὰ καταναλίσκεται αὐτούσιον. Ἐκ τῶν τριῶν κυρίων συστατικῶν τῆς τροφῆς (λίπους, ὑδατανθράκων καὶ πρωτεϊνῶν), τὸ λίπος ἔχει τὴν μικροτέραν εἰδικὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν (specific dynamic effect) καὶ συνεπῶς συμβάλλει εἰς τὴν οικονομικωτέραν χρησιμοποίησιν τοῦ συνδυασμοῦ τῶν τροφῶν μας. Ἡ λεγομένη ὑπεροχὴ τῶν ζωϊκῶν λιπῶν ἐναντι τῶν φυτικῶν δὲν ἔχει τελείως ἀποδειχθῆ, ἡ δὲ ὑποστηρίχθεισα παρουσία τοῦ βακιλλικοῦ ὀξέος ὡς παράγοντος αὐξήσεως εἰς τὸ βούτυρον ἀπεδείχθη ἐσφαλμένη. Εἶναι ὅμως γεγονός ὅτι τὰ φυτικὰ ἔλαια γενικῶς καὶ τὰ ὑδρογονωμένα λίπη δὲν περιέχουν τὸ ἀπαραίτητον διὰ τὸν ὄργανισμόν ἀραχιδονικὸν ὀξύ, ἂν καὶ τὸ ὀξύ τοῦτο θὰ ἠδύνατο νὰ παραχθῆ ἐν μέρει ἀπὸ τὸν ὄργανισμόν ἐκ τοῦ λινελαϊκοῦ παρουσίας πυριδοξίνης. Ἐχει παρατηρηθῆ ὅτι ἐκζεματικά κατὰστάσεις εἰς τὰ παιδιά βελτιώνονται διὰ τῆς χορηγήσεως λίπους γεγονός ποὺ ἀποδίδεται εἰς τὴν συμβολὴν τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων. Ὑπερβολικὴ πρόσληψις λίπους ἐξ ἄλλου φαίνεται νὰ συμβάλλῃ εἰς τὴν ἀρτηριοσκλήρωσιν. Εἰς χώρας μὲ μικρὸν ποσὸν καταναλισκομένου λίπους παρουσιάζονται ὀλιγώτερον συχνὰ τὰ συμπτώματα καρδιακῶν νόσων καὶ ἡ χοληστερίνη τοῦ αἵματος τοῦ ὄργανισμοῦ εὐρίσκειται εἰς χαμηλότερον ἐπίπεδον. Εἶναι ὅμως γεγονός ὅτι ἡ χοληστερίνη δύναται νὰ παραχθῆ εἰς τὸν ὄργανισμόν ἀπὸ προϊόντα μεταβολισμοῦ τοῦ ἀμινοξέος λευκίνη. Ἡ ἀρτηριοσκλήρωσις ἐπομένως θὰ πρέπει νὰ θεωρηθῆ ὅτι ὀφείλεται μᾶλλον εἰς ἀνωμαλίαν τοῦ μεταβολισμοῦ, τὰ αἴτια τῆς ὁποίας δὲν ἔχουν ἀκόμη διαλευκανθῆ. Εἶναι μᾶλλον πιθανὸν ὅτι τὸ σύνολον τῶν θερμίδων τῆς τροφῆς, παρὰ τὸ ποσοστὸν αὐτῆς εἰς λίπος, παίζει τὸν σπουδαιότερον ρόλον εἰς τὴν ἀσθένειαν.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν μεταβολισμόν τῶν λιπῶν οὗτος διελευκάνθη μόλις τὰ τελευταῖα ἔτη χάρις εἰς τὰς ἐργασίας τῶν Lippmann, Lynen καὶ ἄλλων ἐπὶ τοῦ συνενζύμου A (CoA). Αἱ ἐργασίαι αὗται ἔχουν τεραστίαν σημασίαν διὰ τὴν βιοχημίαν ἀφοῦ δι' αὐτῶν ἐπετεύχθη ἡ ὀλοκλήρωσις καὶ σύνδεσις τοῦ μεταβολισμοῦ λιπῶν καὶ ὑδατανθράκων.

Ἡ νέα θεωρία παραδέχεται (1) ὡς κεντρικὴν ἔνωσιν, τὸ σύμπλοκον τοῦ ὀξικοῦ μὲ τὸ συνένζυμον A (Acetyl CoA), τὸ ὁποῖον συνένζυμον εἶναι παράγωγον τῆς βιταμίνης B (παντοθενικὸν ὀξύ) καὶ περιέχει εἰς τὸ μόριον τοῦ τὴν ὁμάδα —SH μὲ τὴν ὁποίαν τὸ ὀξικὸν ὀξύ σχηματίζει ἐστέρα τῆς συνδρομῆς τῆς τριφωσφορικῆς ἀδενοσίνης (ATP) κατὰ τὸ ἐξῆς σχῆμα :



Ἡ ἴδια ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν καὶ μὲ τὰ λιπαρὰ ὀξέα, τὰ ὁποῖα ἐνεργοποιούνται ὡς ἀκολούθως :



ἀνόργανον πυροφωσφορικόν.

Περαιτέρω δι' ὀξειδώσεως, προσλήψεως ὕδατος, νέας ὀξειδώσεως καὶ ἐνζυματικῆς θειολύσεως μὲ ἓνα μόριον συνενζύμου A (CoA-SH) σχηματίζεται μόριον λιπαροῦ ὀξέος μὲ δύο ἄτομα ἀνθρακός ὀλιγώτερα ἀπὸ τὸ προηγούμενον, σὺν τῇ παραγωγῇ ἑνὸς μορίου ἐνεργοποιημένου ὀξικοῦ (CH₃C-S-CoA).

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον προχωρεῖ ἡ διάσπασις τῶν λιπῶν, τὰ προϊόντα διασπάσεως τῶν ὁποίων εἰσέρχονται εἰς τὸν κύκλον Krebs ποὺ εἶναι ὁ μηχανισμός μὲ τὸν ὁποῖον οἱ ὑδατανθρακικοὶ ὀξειδοῦνται πρὸς τὰ τελικὰ τῶν προϊόντα, ἀνθρακικὸν ὀξύ καὶ ὕδωρ. Ἡ ἀντίθετος πορεία τῶν ἀνωτέρω ἀντιδράσεων δύναται νὰ ἐξηγηθῆ ὁμοίως τὸν σχηματισμὸν τοῦ λίπους εἰς τοὺς ἰστούς (1).

Ἡ ἀξία ἑνὸς λίπους ὡς τροφῆς ἐξαρτᾶται τὸ μὲν ἀπὸ τὴν χημικὴν του σύστασιν εἰς λιπαρὰ ὀξέα, τὸ δὲ ἀπὸ τὴν κατάστασιν εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκονται τὰ συστατικά τοῦ λίπους, ἐξ αἰτίας τῶν μεταβολῶν ποὺ ὑφίστανται, ταῦτα, κατὰ τὴν παρασκευὴν καὶ διατήρησιν αὐτοῦ.

Κατὰ μίαν θεωρίαν τοῦ Ivanow (2) βασισθεῖσα ἐπὶ συγκριτικῆς ἐξετάσεως σπορελαίων παραγομένων εἰς τροπικὰς καὶ ψυχρὰς περιοχάς, τὰ λίπη τῶν τροπικῶν εὐρέθη ὅτι περιέχουν μεγαλύτεραν ποσότητα κεκορεσμένων ὀξέων ἀπὸ ἐκεῖνα τῶν βορείων χωρῶν. Ἐξ ἄλλου πρῶτος συλλογὴ τῶν ἐλαίων παρέχει ἔλαια μὲ μεγαλύτερον ποσὸν κεκορεσμένων ὀξέων ἀπὸ τὰ ἔλαια ὀψίμου συλλογῆς ὅπως εἶναι παρ' ἡμῖν τὰ ἔλαια τῆς Κερκύρας, ὅπου ὁ καρπός, λόγῳ τοῦ μεγάλου ὕψους τῶν δένδρων, ἀφίεται νὰ ὑπερωριμάσῃ καὶ πέσῃ εἰς τὸ ἔδαφος διὰ νὰ συλλεχθῆ (3). Ὁ φίλος, γεωπόνος, Διευθυντὴς τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας κ. Ν. Λύχνος εἰς τὸ βιβλίον του περὶ ἐλαίας, κατὰ παράβασιν τῶν κανόνων τῆς κριτικῆς ἐπιστημονικῶν πειραματικῶν ἐργασιῶν, ποὺ δέον νὰ βασίζεται ἐπὶ τοῦ πειράματος καὶ ὄχι ἀπλῶς λόγων,

πειράται να αντικρούση τα συμπεράσματα της ανωτέρω έργασίας μας επικαλούμενος την θεωρίαν του Ivanow. 'Αλλά η θεωρία του Ivanow αφ' ενός ούδέν αποδεικνύει εν προκειμένω αντίθετον με τα αποτελέσματα του ίδιου μας πειράματος και αφ' ετέρου δεν ισχύει όταν εξετάζονται έλαια της αὐτῆς περιοχῆς και διαφόρου χρόνου συλλογῆς. 'Η παρουσία εἰς ἕνα λίπος μεγάλου ποσοῦ κεκορεσμένων ὀξέων και ἰδίως στεατικού, μειώνει τὴν πεπτικότητα τοῦ λίπους, ὅταν τὸ σημεῖον τήξεως αὐτοῦ ὑπερβαίνει τοὺς 50°C. Τοῦτο συμβαίνει συχνά με τὰ ὑδρογονωμένα έλαια ὑψηλοῦ βαθμοῦ ὑδρογονώσεως. 'Εφόσον λοιπὸν σύνθεσις και κατάσταση διατηρήσεως τῶν λιπῶν εἶναι τὰ στοιχεῖα πὺ καθορίζουν τὴν ἀξίαν αὐτῶν, μῖα σύντομος ἀνασκόπησις και κριτικὴ τῶν ἐπικρατουσῶν μεθόδων διὰ τὴν ἐξέτασιν ἀμφοτέρων θεωρεῖται χρήσιμος ἐνταῦθα. Διὰ τὴν ἐξέτασιν τῆς συνθέσεως τῶν λιπῶν ἡ γενικὴ μέθοδος ἔχει ὡς ἐξῆς: Τὸ λίπος σαπωνοποιεῖται και τὸ μὴ σαπωνοποιηθὲν τμήμα ἐκχυλίζεται ἀπὸ τὸν σάπωνα δι' αἰθέρος. 'Ο σάπων πὺ περιέχει τὸ καθαρὸν λίπος διασπᾶται δι' ὀξέος και τὸ ἐλευθερούμενα λιπαρὰ ὀξέα ἀποστάζονται πρὸς ἀποχωρισμὸν τῶν πτητικῶν ἀπὸ τὰ μὴ πτητικὰ τοιαῦτα. Τὸ τμήμα τῶν πτητικῶν ὀξέων σαπωνοποιεῖται πάλιν και ἐπὶ τοῦ σάπωνος προστίθεται διάλυμα θεικοῦ ὀξέος 20% πρὸς ἀποχωρισμὸν ὡς ἐλαίου τῶν λιπαρῶν ὀξέων τῶν ἀνωτέρων τοῦ καπρυνικοῦ. Τὸ ὄπλοισον κορέννεται με γλωριούχον νάτριον πρὸς ἀποχωρισμὸν τοῦ βουτυρικοῦ ὀξέος. 'Ο ποσοτικὸς προσδιορισμὸς εἰς τὸ τμήμα αὐτὸ βασίζεται ἐπὶ τοῦ ἀποχωρισμοῦ τῶν ὀξέων ὡς ἀλάτων τοῦ βαρίου, ἀσβεστίου και ἀργύρου. Τὸ τμήμα τῶν μὴ πτητικῶν ὀξέων χωρίζεται ἐκ νέου εἰς δύο τμήματα, ἀναλόγως τῆς διαλυτότητος τῶν μετὰ τοῦ μολύβδου ἀλάτων τους, εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Τὸ διαλυτὸν τμήμα περιέχει σχεδὸν ὅλα τὰ ἀκόρεστα λιπαρὰ ὀξέα, τὸ δὲ ἀδιάλυτον σχεδὸν ὅλα τὰ κεκορεσμένα τοιαῦτα. Προσδιορίζοντες τῶρα τὸν δείκτην ἰωδίου και βαθμὸν σαπωνοποιήσεως ἑκάστου τμήματος, ὁμοῦ με τὸ βάρος αὐτῶν και γνωρίζοντες τὸν δείκτην ἰωδίου και βαθμὸν σαπωνοποιήσεως τοῦ ἀρχικοῦ ἐλαίου καθὼς και τῶν καθ' ἕκαστα λιπαρῶν ὀξέων, ἔχομεν ὅλα τὰ στοιχεῖα πὺ χρειάζονται διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν περιεκτικότητα ἑνὸς συνήθους ἐλαίου (ἔπου ὁ ἀριθμὸς τῶν ὀξέων εἶναι περιορισμένους) εἰς τὰ καθ' ἕκαστον λιπαρὰ ὀξέα.

'Εὰν εἰς τὸ διαλυτὸν τμήμα τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων ὑπάρχουν ἐκτὸς τοῦ ἐλαϊκοῦ και λινελαϊκοῦ και ἄλλα ἀκόρεστα λιπαρὰ εἰς ἀξίαν λόγου ποσότητα, τότε προχωροῦμεν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βαθμοῦ θειοκυανίου (ροδανίου). Τὸ θειοκυανίου ἀντιδρᾶ μετὰ τοῦ μόνου διπλοῦ δεσμοῦ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος, τοῦ ἑνὸς ἐκ τῶν δύο διπλῶν δεσμῶν τοῦ λινελαϊκοῦ, και μετὰ τῶν δύο ἐκ τῶν τριῶν δεσμῶν τοῦ λινολενικοῦ, ἐνῶ τὸ ἰώδιον ἀντιδρᾶ με ὅλους τοὺς διπλοὺς δεσμούς. Εἰς πολυπλοκωτέρας περιπτώσεις παρουσίας λίαν ἀκορέστων ὀξέων, ὑδροξυλίων κτλ. παρισταται ἀνάγκη ὅπως προχωρήσωμεν περαιτέρω διὰ βρωμιώσεως, ἀκετυλιώσεως και προσδιορισμοῦ τοῦ μηλεϊνικοῦ ἀνυδρίτου (maleic anhydride number).

Μῖα ἄλλη μέθοδος ἀποχωρισμοῦ βασίζεται ἐπὶ τοῦ σχηματισμοῦ μεθυλικῶν και αἰθυλικῶν ἐστέρων τῶν λιπαρῶν ὀξέων. Τὸ λίπος ἐν διαλύσει εἰς πεντάνιον ὑφίσταται κατεργασίαν με τὰ ἀλκαλικά διαλύματα τῶν ἀνωτέρων ἀλκοολῶν και οἱ σχηματιζόμενοι ἐστέρες ἀποχωρίζονται διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως.

Περὶ τῶν νεωτέρων μεθόδων ἀποχωρισμοῦ λιπαρῶν ὀξέων θὰ ὁμιλήσωμεν περαιτέρω. 'Εκτὸς τῶν φυσικῶν λιπῶν και ἐλαίων ὑπάρχει πιθανότης εἰς τὸ μέλλον, ὁ χημικὸς νὰ χρειασθῆ νὰ ἀσχοληθῆ και με τὸν ἔλεγχον συνθετικῶν τοιοῦτων ὅπως συνέβη τοῦτο κατὰ τὴν περίοδον τοῦ πολέμου. 'Ο ζωϊκὸς ὀργανισμὸς ἔχει τὴν ἱκανότητα νὰ ἀφομοιώνῃ τελείως λιπαρὰ ὀ-

ξέα με ἄριστον ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακος (φυσικὰ λίπη). Λιπαρὰ ὀξέα με περιττὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακος ἀφομοιώνονται μόνον κατὰ 50%. Τοιαῦτα λιπαρὰ ὀξέα, ἰσοοξέα, δικαρβοξυλικά και ὑδροξυλιωμένα ὀξέα ἐμφανίζονται εἰς συνθετικὰ λίπη και ἐπὶ αὐτῶν θὰ πρέπει νὰ βασισθῆ ἡ ἀνίχνευσις συνθετικῶν λιπῶν εἰς τὰ μίγματα τῶν με φυσικὰ λίπη.

Νοθεῖα τοῦ βουτύρου και ἐλαιολάδου με λίπη και ἔλαια κατωτέρας ἐμπορικῆς ἀξίας δὲν εἶναι σπάνιον φαινόμενον και μέθοδοι πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν τοιοῦτου εἶδους νοθειῶν, ἔχουν πρὸ πολλοῦ μελετηθῆ. Σήμερον αἱ παλαιαὶ μέθοδοι ἐλέγχου τῆς νοθείας τίθενται νὰ ἐγκαταλειφθοῦν και ἀντικαθίστανται με νεωτέρας τοιαύτας, πὺ κρίνονται περισσότερον ἀσφαλεῖς.

Τὸ ἐλαιόλαδον συνήθως νοθεύεται με σπορέλαια και πυρηνέλαια τὸ δὲ βούτυρον με λίπος κοκὸ και ὑδρογονωμένον βαμβακέλαιον, τῶν ὁποίων αἱ σταθεραὶ πλησιάζουν ἐκείνας τοῦ βουτύρου. Εἰς ὠρισμένας χώρας ἀκόμη και ἀνάμιξις βουτύρου ἀγελάδος με ἐκεῖνο ἄλλων ζῶων θεωρεῖται νοθεῖα, ὅπως εἰς τὴν Ἑλλάδα ἡ ἀνάμιξις γάλακτος ἀγελάδος με τοιοῦτον αἰγὸς ἢ προβάτου θεωρεῖται ὡσαύτως νοθεῖα. 'Απὸ ἀπόψεως θρεπτικῆς ἀξίας αἱ τελευταῖαι ἀνάμιξις δὲν ἔχουν οὐσιαστικὴν ἀξίαν, ἔχουν ὁμως σημασίαν ἐμπορικὴν, λόγω τῆς διαφορᾶς τιμῆς. Κατὰ τὴν γνώμην μας μεγαλύτερα σημασία θὰ πρέπει νὰ δίδεται εἰς τὴν διάκρισιν ἑνὸς καλοῦ βουτύρου ἀπὸ τὸ ἀλλοιωμένον τοιοῦτον και ὄχι τόσο εἰς τὴν προέλευσιν. 'Αλλοιωμένον βούτυρον ἔχει ὄχι μόνον μειωμένην θρεπτικὴν ἀξίαν, ἀλλὰ δύναται ἀκόμη νὰ ἀποβῆ και βλαπτικὸν εἰς τὸν ὄργανισμὸν.

Τὸ αὐτὸ ισχύει και διὰ τὰ έλαια. 'Ο μέχρι τοῦδε ἔλεγχος καταλληλότητος πρὸς βρῶσιν ἢ μὴ, δένον νὰ ἐπεκταθῆ και εἰς τὴν διάκρισιν τῶν βερμῶν καταλληλότητος, ἐὰν πρόκειται ὁ ἔλεγχος νὰ προσφέρῃ οὐσιαστικὴν ἐξηγηρέτησιν εἰς τοὺς καταναλωτάς. 'Η ἐργασία τοῦ ἐλέγχου βασίζεται συνήθως εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν φυσικῶν και χημικῶν σταθερῶν τοῦ προϊόντος. Μεταξὺ αὐτῶν ἰδιαιτέρων σημασίαν, ἐκτὸς τῶν ἀριθμῶν Reichert—Meissl και Polenske ἔχει ὁ ἀριθμὸς Kirchner (πὺ ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ ποσὸν τοῦ βουτυρικοῦ και βαλεριανικοῦ ὀξέος) και ὁ ἀριθμὸς Ave—Lallement (πὺ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν διαλυτότητα τῶν μετὰ βαρίου ἀλάτων τῶν λιπαρῶν ὀξέων και ὁ ὁποῖος εἶναι ἀρνητικὸς διὰ τὸ γνήσιον βούτυρον). Μεγάλας ὑπηρεσίας εἰς τὴν σπουδὴν τῶν λιπῶν και τὴν ἀνίχνευσιν τῆς νοθείας αὐτῶν προσφέρει σήμερον και ἡ μέθοδος χρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου. Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν ὡς διαλύτης χρησιμοποιεῖται συνήθως ἰσο—βουτυλικὴ ἀλκοὸλη με ἀμμωνίαν, ὡς χρωστικὴ δὲ τὸ πράσινον τῆς βρωμοκρεζόλης. Μεταξὺ τῶν πολλῶν ἐργασιῶν μνημονεύομεν τὴν μέθοδον τῶν Fabris, A. και M. Vitagliano (4) διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῆς νοθείας τοῦ βουτύρου. Με χρωματογραφικὴν μέθοδον ἐπετύχαμεν και ἡμεῖς ἐσχάτως τὴν ἀνακάλυψιν ἑνὸς ἀνασταλτικοῦ (inhibitor) τῆς κρυσταλλώσεως τοῦ σακχάρου τῶν χαρουπιῶν και τὴν διαπίστωσιν τῆς ταυτότητός του, ὡς ἰσο—βουτυρικοῦ ὀξέος (5).

Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν σπορελαίων και ἐλαίων γενικῶς ἰσχύουν ἀκόμη αἱ παλαιαὶ μέθοδοι τῶν Bellier, Willarechia, Fabris, Soltsien, Halphen, Baudoin, Bechi—Millau, Blares και ἄλλων τῶν ὁποίων ὅμως τὰ ἀποτελέσματα εἶναι εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἀμβίβολα, ἐπηρεαζόμενα ἀπὸ τὸν τρόπον ἐξαγωγῆς και διατηρήσεως τῶν ἐλαίων. Τὸ αὐτὸ ισχύει και με τὰς ἀνίχνευσεις πυρηνελαίων με τὰς γνωστάς ἀντιδράσεις Fachini, Saccardi, Romeo κ.τ.λ. πὺ βασίζονται ἐπὶ τῆς παρουσίας ρητινῶν και ἰχνῶν τῶν ὑγρῶν ἐκχυλίσεως. Πολὺ ἀσφαλέστεραι εἰς τὸ κεφάλαιον αὐτὸ εἶναι αἱ μέθοδοι πὺ βασίζονται ἐπὶ τῆς παρουσίας στερινῶν αἰτίνες εὐρίσκονται εἰς τὸ μὴ σαπωνοποιήσιμον τμήμα τοῦ ἐλαίου. Αἱ στερίναι εἶναι παράγωγα τοῦ κυκλοπεντανοφαινανθρενίου και διαφέρουν μετα-

ξύ των αναλόγως του βαθμού άκορεστότητας του δακτυλίου, της θέσεως των διπλών δεσμών και από την μορφή των πλευρικών αλύσεων. Τα περισσότερα σπορέλαια έχουν φυτοστερίνη, ειδικώς την γ-φυτοστερίνη. Είς τα λίπη του κοκό, της σόγιας και του άραβοσίτου συναντάται η σιγματοστερίνη. Το λίπος της άγελάδος έχει χοληστερίνη ενώ τα ιχθυέλαια και το λίπος του προβάτου περιέχουν έργοστερίνη.

Όπως γίνεται φανερόν εκ των άνωτέρω το παλαιόν διά την Έλλάδα πρόβλημα της νοθείας γάλακτος άγελάδος με γάλα προβάτου θά ήδύνατο να λυθῆ και με την τελευταίαν μέθοδον εάν αϊ μέχρι τουδε προταθείσαι μέθοδοι άνιχνεύσεως (6) δέν κρίνονται έπαρκεί. Μεταξύ των γνωστών αντιδράσεων των στερινών είναι η του Rosenheim, βασιζομένη εις την παρουσίαν έργοστερίνης, του Fortelli - Jaffe βασιζομένη επί του διπλού δεσμού (C:8) και η όποια δύναται να χρησιμοποιηθῆ διά την διάκρισιν λίπους γάλακτος άγελάδος από εκείνου του προβάτου, η του Salkowski, που θεωρείται ειδική διά την χοληστερίνη και άλλαι (7). Ο προσδιορισμός των τοκοφερολών έχει επίσης προταθεί διά την άνιχνεύσιν φυτικών λιπών εις ζωϊκά τοιαύτα. Τα τελευταία έχουν α-τοκοφερόλη ενώ τα πρώτα β και γ τοκοφερόλας. Ο προσδιορισμός των γίνεται χρωματομετρικώς, μετά την άφαίρεσιν των ούσιών που παρεμβάλλουν εμπόδια εις τόν προσδιορισμόν.

Ο δεύτερος παράγων που καθορίζει την αξίαν ενός λίπους, μετά την χημικήν του σύνθεσιν, είναι η κατάστασις, εις την όποιαν εύρίσκονται τα συστατικά του δηλ. η καλή ή κακή μέθοδος της παρασκευής και διατηρήσεως του. Ο παράγων ούτος έχει μεγαλύτεραν σημασίαν δι' ημάς διότι επιδέχεται περισσότερον την επέμβασιν της ανθρώπινης χειρός.

Ετονίσθη προηγουμένως ότι τα λίπη όχι μόνον είναι φορείς των λιποδιαλυτών βιταμινών αλλά ότι άσκούν ακόμη επίδρασιν διά της παρουσίας των, επί βιταμινών των άλλων τροφών ιδίως της βιταμίνης Α και θειαμίνης (B₁). Η επίδρασις του λίπους επί του μεταβολισμού της βιταμίνης Α φαίνεται να όφείλεται εις την παρουσίαν του λινελαϊκού, που δρᾷ άνταγωνιστικώς. Η έξοικονόμησις έξ άλλου της Β₁ διά τόν οργανισμόν λόγω χορηγήσεως λίπους όφείλεται εις την έξοικονόμησιν του συνενζύμου της καρβοξυλάσης, που περιέχει εις τó μόριόν του την βιταμίνη Β₁ η όποια είναι άπαραίτητος, τόσον διά τόν μεταβολισμόν του λίπους, όσον και εκείνου των υδατανθράκων. Αντιθέτως προς την βιταμίνη Β₁ αϊ άνάγκαι του οργανισμού εις ριβοφλαβίνη φαίνεται να αύξάνονται, με την παρουσίαν μεγάλης ποσότητος λίπους εις την δίαιταν. Τα άπαραίτητα διά τόν οργανισμόν λιπαρά άξια λινελαϊκόν και άραχιδοκόν άσκούν άλλας επιδράσεις επί μελῶν του συμπλέγματος της βιταμίνης Β. Συμπτώματα δερματίτιδος όμοια με εκείνα που παράγονται από την έλλειψιν πυριδοξίνης θεραπεύονται διά της χορηγήσεως των άπαραιτήτων διά τόν οργανισμόν λιπαρών όξέων. Αλλά η μεγαλύτερα επίδρασις των λιπών επί των βιταμινών εκδηλοῦται διά του ταγγίσματος. Ταγγισμένον λίπος έχει όχι μόνον στερηθεί των βιταμινών του Α, Ε και εις μικρότερον βαθμόν της D αλλά διά της παρουσίας των προϊόντων της όξειδώσεώς του συμβάλλει εις την όξειδωσιν των άλλων βιταμινών της τροφῆς. Η βιταμίνη Κ λ.χ. καταστρέφεται ταχέως παρουσία του διυδροευστατικού τó όποιον είναι ένα εκ των πιθανών προϊόντων του ταγγίσματος. Τó αυτό συμβαίνει και διά τας λοιπάς επιδεκτικές όξειδώσεως βιταμίνας.

Αναφορικώς με τις άσθένειες του ήπατος, που όφείλονται εις παράγοντας διατροφῆς (νέκρωσις, κίρρωσις και λιπαρόν ήπαρ) και της σχέσεως αυτών προς τó λίπος, δυνάμεθα να είπωμεν ότι η νέκρωσις του ήπατος δέν είναι άποτέλεσμα ενός άλλα περισσότερων παραγόντων. Αύτη δύναται να προληφθῆ ή

θεραπευθῆ με χορήγησιν βιταμίνης Ε (τοκοφερόλης) καθώς και των άμινοξέων που περιέχουν ιδίως της κυστίνης. Αναφορικώς με την κίρρωσιν του ήπατος η επίδρασις του ζωϊκού ιδίως λίπους είναι άνεγνωρισμένη. Η χορήγησις λιποτροπικών παραγόντων (χολίνης και των προδρόμων της) έχει θεραπευτικήν επίδρασιν. Η ώφέλεια της βιταμίνης Β₁₂ εις την περίπτωσην αυτήν όφείλεται εις την έξοικονομιστικήν δράσιν της επί της χολίνης. Τó αυτό δύναται να λεχθῆ και διά τα αντιβιοτικά φάρμακα χρυσομυκίνη και τεραμυκίνη, που σταματοῦν την διάσπασιν της χολίνης, υπό των μικροοργανισμών του έντερικου σωλήνος. Εφόσον τó πρόβλημα του ταγγίσματος ενός λίπους συνδέεται στενώτατα με την μέθοδον της παρασκευῆς του, καλόν είναι να σημειωθῆ ένταύθα ότι τα Έλληνικά έλαιόλαδα, που είναι σχεδόν η μοναδική λιπαρά τροφή του Έλληνος ύφιστανται άτυπολόγιστον φθοράν κατά την παρασκευήν των, λόγω του έλαττωματικού τρόπου διατηρήσεως των ελαίων, μέχρι της στιγμῆς της κατεργασίας των. Όλα τα φυτικά άντιοξειδωτικά σώματα του καρπού που είναι οί φύλακες του έλαιου κατά του ταγγίσματος καταστρέφονται (8) η μεγαλύτερη συνεπώς βελτίωσις, θά έπήρχετο εις την ποιότητα των ελαϊολάδων της χώρας, εάν έπειθοντο οί παραγωγοί των συνεταιρικῶν έλαιουργείων, όπως έθλιβουν τας έλαιάς των από κοινού, πιστούμενοι άναλόγως της ποιότητος του προϊόντος έκάστου. Τό τοιοῦτον είναι εύκολον να γίνῃ σήμερον χάρις εις την νέαν ταχείαν μέθοδον προσδιορισμοῦ του έλαιου των ελαίων που έμελετήθη έσχάτως εις τó έργαστήριόν μας άκριβώς διά τόν σκοπόν αυτόν (9).

Άλλη βελτίωσις εις κόστος και ποιότητα των ελαϊολάδων θά ήδύνατο να άναμένεται, εάν δλόκληρον τó σημερινόν σύστημα κατεργασίας του ελαϊοκάρπου που ύφιστάται μάλλον από λόγους ιστορικούς παρά άνάγκης, ήθελεν άντικατασταθῆ διά συστήματος πλέον συγχρονισμένου (10). Αϊ άλλιώσεις των λιπών κατά την διατήρησιν των όφείλονται σε όξειδώσεις υπό του άέρος, του φωτός, την επίδρασιν διαφόρων μικροοργανισμών και του ένζύμου της λιπάσης, που προκαλεί διάσπασιν των έστέρων εις λιπαρά όξέα και γλυκερίνην. Αϊ άλλιώσεις αὔται είναι γνωσταί κοινώς με τó όνομα τάγγισμα, άν και ό όρος θά πρέπη να περιορισθῆ κυρίως εις την υπό του άέρος όξειδωσιν, άλλως αὔτοξειδωσιν των λιπών. Κατά μίαν τελευταίαν μελέτην του Loncin η διάσπασιν του λίπους του κοκό, εις λιπαρά όξέα και γλυκερίνην που έθεωρείτο άποκλειστικώς έργον της λιπάσης, είναι και αὔτο φαινόμενον αὔτοκαταλύσεως που λαμβάνει χώραν με καταλύτας την ύγρασίαν και την παρουσίαν μικράς ποσότητος όξέος. Η ευεργετική επίδρασις της θερμότητος εις την περίπτωσην αὔτην είναι έμμεσος, διά της έλαττώσεως της ύγρασίας και ούχι της καταστροφῆς του ένζύμου ως έπιστεύετο άλλοτε. Ούσαι όπως η γλυκερίνη και ό σορβίτης (sorbitol, glucidol) διά της έστεροποιήσεώς των με τα έλεύθερα λιπαρά όξέα έπιδροῦν σταθεροποιητικώς επί του λίπους (11). Τό σημεῖον τούτο παρουσιάζει ιδιαιτέραν σημασίαν διά την διατήρησιν των ελαϊοπυρήνων της Χώρας και θά πρέπη να μελετηθῆ πειραματικώς.

Πολλοί μικροοργανισμοί (μοῦχλες, ζύμες και βακτηρία) παρουσία ύδατος και θρεπτικού ύλικου προσβάλλουν τα λίπη. Εφόσον τó λίπος εις την θερμοκρασίαν του δωματίου διαλύει όλιγότερον του 0.2% ύδωρ (ύγρασία πέραν του όρίου αὔτου εις τó λίπος θά έμφανισθῆ υπό την μορφήν μικρών σταγονιδίων, εις τα όποια άζωτοϋχον ύλικόν τείνει να συγκεντρωθῆ και να προσφέρῃ οὔτω εύνοϊκόν περιβάλλον διά την ανάπτυξιν μικροοργανισμών). Τοιοῦτοι μικροοργανισμοί ήμπορουν να προσβάλλουν τó λίπος διά των ένζύμων της όξειδάσης και λιπάσης που παράγουν. Μία τοιαύτη ειδική περίπτωσης είναι

ή παραγωγή μεθυλ.—κετονών υπό της μούχλας *penicillium* και *Aspergillus*, επί λιπών που περιέχουν λιπαρά δεξά μικρού μοριακού βάρους. Ατμοσφαιρική οξειδωσις συμβαίνει πάντοτε, όταν το προϊόν που περιέχει άκόρεστον λίπος είναι έκτεθειμένον εις τὸν ἀέρα. Τὰ πρῶτα συμπτώματα ἀρχίζουν μετὰ τὴν ἀπώλειαν τοῦ ἀρώματος καὶ τῆς φυσικῆς γεύσεως, βραδύτερον ἢ γεύσις καὶ ὄσμη γίνονται περισσότερον δυσάρεστοι αἱ καρπονοειδεῖς χρωστικαὶ ἀποχρωματίζονται καὶ αἱ βιταμῖναι E, A καὶ D καθῶς ἢ K καὶ ἡ βιοτίνη καταστρέφονται. Ἐπίσης τὰ ἀπαραίτητα λιπαρά δεξά λινελαϊκῶν καὶ ἀραχιδονικῶν ὑφίστανται μείωσιν κατὰ τὸ τάγγισμα. Ἡ ἐπιδεικτικότης τῶν λιπαρῶν οξέων καὶ ἐστέρων εἰς τὸ ὑπὸ τοῦ ἀέρος τάγγισμα ἀυξάνει μεγάλως μετὰ τὸν ἀριθμὸν τῶν διπλῶν δεσμῶν καὶ τῶν ἐναλασσομένων τοιοῦτων. Εἰσαγωγή ὑδροξυλίου ἐξ ἄλλου εἰς τὴν ἄλυσσον τοῦ οξέος ἐπιβραδύνει τὴν οξειδωσιν.

Κατὰ τὴν κλασικὴν θεωρίαν τῶν Engler καὶ Bach ἡ αὐτοοξειδωσις τῶν ὀλεφινῶν συμπεριλαμβανομένων καὶ τῶν λιπῶν ὑπετίθετο ὅτι ἐγίνετο διὰ τῆς προσθήκης μορίου οξυγόνου εἰς τὸν διπλοῦν δεσμὸν καὶ τὸν σχηματισμὸν κυκλικῶν μολεξειδίου. Τὸ ὑπεροξειδίου αὐτὸ διὰ περαιτέρω πολυμερισμοῦ, ἰσομερισμοῦ, ὑδρολύσεως, οξειδώσεως καὶ διασπάσεως θὰ ἠδύνατο νὰ παραγάγῃ ὅλην τὴν ποικιλίαν ἐκείνην τῶν ἀλδεϋδῶν, οξέων καὶ κετονικῶν οὐσιῶν ποῦ ἔχουν παρατηρηθῆ εἰς τὰ οξειδωμένα λίπη. Παρατηρηθῆ ἔν τούτοις ὅτι εἰδικὰ ὑδροὑπεροξειδία, ποῦ ἀναγνωρίζονται εὐκόλως διὰ τῆς χαρακτηριστικῆς ζώνης ἀπορροφήσεως ποῦ ἔχουν εἰς τὴν ὑπεριώδη περιοχὴν τοῦ φάσματος (323 καὶ 263 mμ.) παράγονται κατὰ τὴν αὐτοοξειδωσιν τῶν ἀκόρεστον λιπαρῶν οξέων. Βάσει τῶν στοιχείων αὐτῶν ὁ Farmer⁽¹²⁾ προτείνει ὅτι ἡ αὐτοοξειδωσις τοῦ λίπους δὲν ἀρχίζει ἀπὸ τὴν εἰσαγωγὴν οξυγόνου εἰς τοὺς διπλοῦν δεσμούς ἀλλὰ εἰς μίαν τῶν γειτονικῶν μεθυλενικῶν ομάδων μετὰ σχηματισμὸν ὑδροὑπεροξειδίων. Ἡ αὐτοοξειδωσις τῶν λιπῶν φαίνεται νὰ ἀκολουθῆ τὰ ἑξῆς στάδια. 1) Περίοδος ἐπώσεως (induction period). 2) Σχηματισμὸς ὑπεροξειδίων. 3) Διάσπαισις ὑπεροξειδίων. 4) Πολυμερισμὸς καὶ 5) ἀποσύνθεσις. Κατόπιν μιᾶς ἀρχικῆς περιόδου ἐπώσεως, ὅλαι αἱ ἐπόμεναι φάσεις, προχωροῦν κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἤτον ταυτοχρόνως μετὰ κυριαρχίαν μιᾶς φάσεως, ἀναλόγως τοῦ χρόνου ποῦ παρήλθεν ἀπὸ τὴν ἀρχὴν τῆς οξειδώσεως. Κατὰ τὴν περίοδον ἐπώσεως τὸ τάγγισμα δὲν εἶναι ἀκόμη αἰσθητὸν ὀργανοληπτικῶς, λόγῳ τῆς παρουσίας ἀκόμη φυσικῶν ἀντιοξειδωτικῶν (καρπονοειδῶν κ.τ.λ.), τὰ ὅποια οξειδοῦνται βαθμιαίως καὶ καταστρέφονται ὁμοῦ μετὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ χρώματος. Δείγμα ἐλαίου εὑρισκομένου εἰς τὸ δευτέρον στάδιον θὰ περιέχῃ κυρίως ὑπεροξειδία, καθῶς καὶ μικρὰς ποσότητας προϊόντων πολυμερισμοῦ καὶ διασπάσεως (ἀλδεϋδας, κετόνας). Ἡ διάσπαισις γίνεται ἀκόμη καὶ ὑπὸ τὸ κενὸν καθῶς καὶ εἰς ἀτμόσφαιραν ἀζώτου, ἐπομένως ἡ συσκευασία τροφῶν ὑπὸ κενῶν ἢ ἀτμόσφαιραν ἀζώτου δύνανται νὰ προλάβῃ τὴν αὐτοοξειδωσιν τῶν μὴ κεκορεσμένων γλυκεριδίων, οὐχὶ ὅμως καὶ τὴν διάσπαισιν τῶν πολυμερισμένων ἐνώσεων εἰς καρβονυλικά προϊόντα. Ἡ ὑδρογόνωσις ἐξ ἄλλου ἀφαιρεῖ τὰ ὑπεροξειδία, οὐχὶ ὅμως καὶ τὰ προϊόντα πολυμερισμοῦ. Ἐξ ὅλων τῶν ἀνωτέρω γίνεται ἀντιληπτὸν, πόσον δύσκολος εἶναι ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ταγγίσματος καὶ ἀκόμη πόσον περίπλοκος εἶναι ἡ διατήρησις τοῦ λίπους, ὅταν τοῦτο ὑπερβῆ τὸ πρῶτον στάδιον ἐπώσεως. Δικαιολογημένη ὅθεν καὶ ἡ μεγάλη σημασία ποῦ ἀποδίδομεν εἰς τὸ ζήτημα τῆς ἀπὸ κοινῶν ἐκθλίψεως τῶν ἐλαίων εἰς τὰ ἐλαιοτριβεῖα, ἀφοῦ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον τὸ παραγόμενον ἔλαιον, διατηρεῖ τὰς φυσικὰς ἀντιοξειδωτικῆς οὐσίας, ποῦ θὰ τὸ προφυλάξουν ἀπὸ τὸ τάγγισμα.

Αἱ μέθοδοι ποῦ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὸν ἔλεγ-

χον τοῦ ταγγίσματος εἶναι χημικαί, φυσικοχημικαί καὶ ὀργανοληπτικαί. Αἱ τελευταῖαι βασίζονται ἐπὶ τῆς γεύσεως καὶ ὄσμης, ἢ ἔντασις τῶν ὀπῶν εἶναι ἀνάλογος τοῦ λογαρίθμου τῆς συγκεντρώσεως τῆς οὐσίας ποῦ προκαλεῖ τὸ ἐρέθισμα συμφῶνως πρὸς τὸν γνωστὸν ψυχοφυσικὸν νόμον τῶν Weber Fechner. Χωρὶς νὰ εἰσερχόμεθα εἰς λεπτομερεῖας ἀναλύσεως τοῦ νόμου αὐτοῦ καὶ τῆς ἐφαρμογῆς του εἰς τὸν ἔλεγχον τῶν τροφῶν σημειώνομεν μόνον ὅτι ὁ ἔλεγχος οὗτος βασίζεται εἰς τὴν κρίσιν ομάδος κριτῶν, τῶν ὀπῶν ἢ ἐπιλογὴ γίνεται δι' εἰδικῶν μεθόδων ἀντικειμενικῆς ἐξετάσεως τῆς ἱκανότητός των εἰς τὴν διάκρισιν καὶ βαθμολογίαν τῆς ὄσμης. Μεταξὺ τῶν μεθόδων διὰ τὴν ἐπιλογὴν τῶν κριτῶν συγκαταλέγονται ἡ λεγομένη τριγωνικὴ δοκιμὴ (triangular test) ἢ μέθοδος τῆς φαινυλθειοκαρβαμίδης, τοῦ βενζοϊκοῦ νατρίου κ.τ.λ.

Μία πρακτικὴ μέθοδος ποῦ ἐπροτάθη ἐσχάτως διὰ τὴν ἐκτίμησιν τῆς ὄσμης τῆς ξηρᾶς κόνεως αὐγῶν καὶ ἡ ὅποια θὰ ἠδύνατο εὐκόλως νὰ ἐφαρμοσθῆ καὶ εἰς τὰ λίπη, εἶναι νὰ ἀναμιγνύεται τὸ πρὸς ἔλεγχον δείγμα μετὰ κωπὸν προῖτον ἀρίστης ποιότητος εἰς τοιαύτην ἀναλογία, ὥστε μόλις νὰ παρουσιάσῃ ἀρχὴν ὄσμης. Ἐκ τοῦ βαθμοῦ ἀναμίξεως σύμφωνα μετὰ τὸν νόμον Weber—Fechner ὑπολογίζεται ὁ βαθμὸς ἐντάσεως τῆς ὄσμης εἰς πολλαπλάσια τῆς ἀρχικῆς τιμῆς (threshold value). Συναφεῖς μετὰ τὰς ὀργανοληπτικὰς μεθόδους εἶναι καὶ αἱ μέθοδοι ποῦ βασίζονται εἰς τὴν χρησιμοποίησιν εἰδικῶν ὀργάνων ὅπως τὸ ὄσμομετρον καὶ τὸ Stincometer.

Μεταξὺ τῶν χημικῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ τοῦ ταγγίσματος ἔχομεν τὴν ἰωδιμετρικὴν μέθοδον τῶν ὑπεροξειδίων (Lea) τὴν μέθοδον Kreis βασισθῆναι εἰς τὸ ὑπεροξειδίου τῆς ἀκρολεϊνης τὴν μέθοδον Vintileso καὶ Pupesco βασισθῆναι ἐπίσης ἐπὶ τῶν ὑπεροξειδίων, τὴν μέθοδον Fellemborg ποῦ εἶναι ἡ χαρακτηριστικὴ διὰ τὰς ἀλδεϋδας δοκιμὴ Caro καὶ τὴν μέθοδον Issoglio καὶ Kerr ἀναφερομένην εἰς τὸ ποσὸν τοῦ ὑδατοδιαλυτοῦ οξειδωσίμου ὕλικου τοῦ λίπους. Ὅλαι αἱ ἀνωτέρω μέθοδοι εἶναι γνωσταὶ ἀπὸ παλαιότερον καὶ ἔχουν δοκιμασθῆ ἀπὸ ἡμᾶς εἰς τὰ Ἑλληνικὰ ἐλαιόλαδα, ἴσταν εἶχαμεν τὴν διευθύνσιν τοῦ Ἐργαστηρίου Γεωργικῆς Τεχνολογίας μετὰ ἀμφίβουλα σχετικῶς ἀποτελέσματα⁽¹³⁾ ἐκτός ἴσως τῆς πρώτης μεθόδου⁽⁹⁾. Εἰς τὰς νεωτέρας μεθόδους ἀνήκουν ἡ μέθοδος τῶν δικαρβονυλίων ποῦ θεωρεῖται ἀρκετὰ ἐπιτυχῆς διὰ τὸ γάλα καὶ τὰ προϊόντα αὐτοῦ, ἡ μέθοδος τοῦ θειοβαρβιτουρικοῦ οξέος, ἡ μέθοδος τοῦ θειοκυανικοῦ καὶ ἡ μέθοδος Stamm. Εἰς τὰς φυσικοχημικὰς μεθόδους ὑπάγονται ἡ φασματικὴ ἀπορρόφαισις εἰς τὰς ὑπερύθρους καὶ ὑπεριώδεις ἀκτῖνας καὶ ἡ πολυρογραφικὴ μέθοδος⁽¹⁴⁾. Αἱ οξειδώσεις τῶν πολυακορεστον λιπαρῶν οξέων συνοδεύονται ἀπὸ αὐξάνσιν ἀπορροφήσεως τῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων. Ἡ μεταβολὴ, λοιπὸν, ποῦ παρατηρεῖται εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως ἐνὸς λίπους εἰς τὰς ὑπεριώδεις ἀκτῖνας εἶναι μέτρον τῆς οξειδώσεως ποῦ ἔλαβε χώραν. Μετὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν ἐξετάζεται ἡ νωπότης καὶ καθαρότης ἀκόρεστον λιπαρῶν οὐσιῶν. Ἡ ἀπορρόφαισις εἰς τὰς ὑπερύθρους ἀκτῖνας συνδέεται μετὰ τὴν συχνότητα δονήσεως τῶν ἀτόμων εἰς τὰ μόρια καὶ τὴν συχνότητα περιστροφῆς τῶν μορίων. Αἱ δονήσεις αὐταὶ λαμβάνουν χώραν μετὰ συχνότητα ποῦ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν μᾶζαν, καὶ τὴν ἰσχὴν τῶν διπλῶν δεσμῶν μεταξὺ τῶν ἀτόμων. Εἶναι φανερόν ὅτι τὸ πείδιον τοῦτο τῆς ἐρεύνης ὑπόσχεται πολλὰ διὰ τὸ μέλλον ὅταν αἱ σχέσεις μεταξὺ κατασκευῆς τοῦ μορίου καὶ τοῦ μήκους κύματος ἀπορροφήσεως μελετηθῶν ἐπαρκῶς. Ἡ ἔρευνα αὐτὴ ἔχει ἀρχίσει νὰ ἀποδίδῃ ἤδη εἰς τὴν μελέτην τῶν προϊόντων οξειδώσεως τῶν λιπῶν, ποῦ προσδιορισμοῦ τοῦ τέλους τοῦ σταδίου ἐπώσεως, τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν διακλαδισμένων οξέων ποῦ συναντῶνται εἰς τὰ συνθετικὰ λίπη κλπ. Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν πολυρογραφικὴν μέθοδον αὕτη πα-

ρουσιάζει μεγαλύτερας πιθανότητας επιτυχίας εις την άκριβη εξέταση των λιπών εις τα πρώτα στάδια της ταγγίσεως όπου η τιμή του κύματος και έκλειση των υπεροξειδίων εύρισκονται εις σταθεράν σχέσιν. Υπεροξειδία, υδρουπεροξειδία, άλδεύδια, κετόνια ήμπορούν να προσδιορισθούν πολαρογραφικώς.

Εις τας νεωτέρας μεθόδους άποχωρισμού των διαφόρων λιπαρών δξέων από τα μίγματα αυτών είναι κυρίως η κρυστάλλωσις εις χαμηλάς θερμοκρασίας και ο σχηματισμός ενώσεων έγκλεισεως με ούρια (urea inclusion compounds) όλαι αι ενώσεις έγκλεισεως με ούριαν κρυσταλλούνται εις έξαγωγικά πρίσματα, η ούρια μόνη της κρυσταλλούται εις τετραγωνικά. Αι ενώσεις αυται έγκλεισεως σχηματίζονται εύκόλως όταν το λιπαρόν σώμα και η ούρια έρθουν εις έπασήν δια προσθήκης και παραμονής του λιπαρού σώματος εις κεκορεσμένον διάλυμα ούριας εις μεθυλικήν άλκοολήν η άλλου διαλύτου. Οί παραγόμενοι κρυσταλλοί έχουν σαφώς διαχωρισμένα ούρια θερμοκρασίας διασπάσεως δια τα διάφορα δξέα τα όποια δύνανται να προσδιορισθούν υπό μικροσκόπιον, έφοδιασμένον με σύστημα θερμάνσεως των κρυστάλλων (15). Αι ενώσεις αυται παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι είναι τελείως σταθεραι, άκόμη και εις το τάγγισμα που τόσο ταχέως αναπτύσσεται εις τα άκρόεστα λιπαρά δξέα, όταν ταύτα άποχωρισθούν από την ένωσην.

Η κλιμακωτή κρυστάλλωσις των λιπαρών δξέων και έστέρον αυτών, εις χαμηλάς θερμοκρασίας, έλαβε μεγάλην ανάπτυξιν, χάρις εις τας εργασίας του Ίνστιτούτου Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής του Όχάιου. Η διαλυτότης οίουδήποτε δξέος συνδέεται στενώς προς το σημείον τήξεως και έξαρτάται επίσης εκ της φύσεως του διαλύτου. Γενικώς η διαλυτότης έλαττούται με την αύξησιν του μοριακού βάρους, αύξάνει δέ με τον αριθμόν των διπλών δεσμών. Οί μεθυλικοί έστέρες των δξέων χωρίζονται εύκόλυτερον κατά την κρυστάλλωσιν, διότι δέν σχηματίζουν άναμίκτους κρυστάλλους, άπαιτούν όμως γενικώς χαμηλώτερας θερμοκρασίας κρυστάλλωσεως η τα μίγματα των δξέων. Ένα άπλοον παράδειγμα είναι ο άποχωρισμός του ελαϊκού δξέος από το λινελαϊκόν που θά ητο αδύνατον άλλως να χωρισθούν δι' άποστάξεως των μεθυλικών έστέρον. Τα άνάμικτα δξέα διαλελυμένα εις άκετόνην, ψύχονται εις τους -20°C κατόπιν εις τους -30°C και τέλος εις τους -65°C όπου με επανειλημμένας κρυσταλλώσεις επιτυγχάνεται ο άποχωρισμός (16).

Προτού τελειώσομεν την γενικήν αυτήν άνασκόπησιν του ζητήματος των λιπών θά πρέπη να προσθέσωμεν όλίγα τινά και δια το θέμα των αντιοξειδωτικών ούσιων που έχει άμεσον πρακτικήν σημασίαν δια την Ελλάδα. Παράγοντες που έπηρεάζουν την εύπάθειαν ενός λίπους εις το τάγγισμα είναι ο βαθμός κορεσμού των λιπαρών δξέων και η σχετική θέσις των διπλών δεσμών άφ' ενός και άφ' έτέρου η παρουσία καταλυτών. Ρόλον καταλύτου παίζουν το φώς, ίδίως αι υπεριώδεις ακτίνες, μέταλλα όπως ο χαλκός και ο σίδηρος, όργανικαι ενώσεις (κυτόχρωμα, αίμοσφαιρίνη) και διάφοροι άλλαι ούσαι (λιποξειδάσαι, υπεροξειδία κτλ.).

Οί μεταλλικοί καταλύται δρούν προφανώς δια του σχηματισμού έλευθέρων ριζών από τα υπεροξειδία, των όποιων βοηθούν την διάσπασιν. Η αίμοσφαιρίνη και το κυτόχρωμα που εύρισκονται πάντοτε εις τους ζωϊκούς ιστούς, έξασκούν ίσχυράν καταλυτικήν επίδρασιν επί του ταγγίσματος, ητις μάλιστα δέν σταματά ούτε εις χαμηλάς θερμοκρασίας, γεγώς που καθιστά άπαραίτητον την χρήσιν αντιοξειδωτικών ούσιων εις τοιαύτας περιπτώσεις, δια την προστασίαν από του ταγγίσματος (17).

Αντιοξειδωτικά σώματα είναι ούσαι αι όποια δρούν δια της παροχής υδρογόνου εις το υδρουπεροξειδίων έν συναγωνισμῶ με την α—μεθυλενικήν όμά-

δα της όλεφίνης. Κατ' αυτόν το τρόπον η άλυσσωτή αντίδρασις διακόπτεται συνεχώς και το άκρόεστον λιπαρόν δξυ προστατεύεται. Τα μάλλον γνωστά αντιοξειδωτικά είναι η ναφθολη και πολυφαινόλαι περιέχουσαι δύο η περισσοτέρας ομάδας υδροξυλίου εις την όρδο και πάρα θέσιν (υδροκινόνη, πυροκατελίνη, πυρογαλλόλη, α—ναφθόλη, γαλλικόν δξυ κ.ά.). Ένώσεις περιέχουσαι θεϊον όπως ηθειουρία και διάφορα θειοξεία και αιθέρες είναι γνωσταί επίσης ως άνασταλτικοί παράγοντες της δξειδώσεως (αντιοξειδωτικά, oxidation inhibitors). Μία άλλη σειρά ενώσεων όπως το κιτρικόν και φωσφορικόν δξυ δέν κατέχουν αντιοξειδωτικήν δράσιν αυτά καθ' έαυτά αλλά όμως συμβάλλουν εις την αύξησιν της αντιοξειδωτικής δράσεως των φαινολικών αντιοξειδωτικών, όταν χρησιμοποιούνται έν συνδυασμῶ προς αυτάς. Αι ούσαι αυται είναι γνωσταί με το όνομα συνεργοί (synergists). Η δράσις των φαίνεται να όφείλεται εις την έξου δευτέροως της καταλυτικής δράσεως των αντιοξειδωτικών, εις την διάσπασιν των υπεροξειδίων. Ίδιαιτέρας σημασίας αντιοξειδωτικά, είναι αι διάφοροι τοκοφερόλαι (α, β, γ και δ), αι όποια συναντώνται εις τα λίπη και έχουν δράσιν βιταμίνης Ε. Εις τα φυτικά έλαια (σόγιας, άραχίδος, βαμβακοσπόρου) υπάρχουν εις ίκανήν ποσότητα. Εις τα ζωϊκά λίπη, η ποσότης αυτών είναι λιαν περιωρισμένη και δια τον λόγον αυτόν προσθήκη εις τα ζωϊκά λίπη 5—10% φυτικών λιπών συμβάλλει εις την σταθεροποίησιν των, ίδίως εάν η προσθήκη συνδυασθῆ και με μικράν δόσιν συνεργού ούσιας. Τα φωσφολιπίδια όπως αι λεκιθίνοι κατέχουν ιδιότηας συνεργού λόγω της παρουσίας της κεφαλίνης, η όποια έχει έλευθέραν ομάδα φωσφορικόν δξέος. Το γαλλικόν δξυ και οι έστέρες του κατέχουν ιδιότηας αντιοξειδωτικού και συνεργού συγχρόνως. Οί άνωτεροι έστέρες του γαλλικού δξέος είναι προτιμώτεροι ως μάλλον διαλυτοί εις το λίπος, είναι όμως άσταθείς εις περιβάλλον άλκαλικόν και έχουν τάσιν προς το μαύρισμα παρουσία σιδήρου. Η ταρνίνη η ρητίνη του γαϊακού και οι βλαστοί και τα φύλλα του θάμνου του κριεζότου (*Larrea divaricata*) περιέχουν ούσιας όμοιας φύσεως προς την υδροκινόνην και τας τοκοφερόλας. Την αντιοξειδωτικήν ένεργειαν του φυτού η μάλλον την προστατευτικήν κατά του ταγγίσματος ιδιότητα του, έγνωρίζουν οι άρχαιοι και την έξρησιμοποιοούν εις τα έλαια (18). Το σάκχαρον έχει μικράν αντιοξειδωτικήν ένεργειαν, το δε κάπνισμα των τροφών, χάρις εις τας σχηματιζόμενας φαινολικάς ούσιας άσκει θετικήν αντιοξειδωτικήν δράσιν. Η θερμάνσις μιās τροφής συχνά συμβάλλει εις την σταθεροποίησιν της ως προς το τάγγισμα διότι άφ' ενός καταστρέφει τα ένζυμα (λιπολυτικά και δξειδωτικά) και άφ' έτέρου ένιote έλευθερώνει ούσιας από τα συμπαρομαρτούντα με το λίπος άλλα στοιχεία της τροφής, που έχουν αντιοξειδωτικήν δράσιν. Εις την Αμερικανικήν άγοράν κυκλοφορεί σήμερα πληθος αντιοξειδωτικών ούσιων χρησιμοποιουμένων δια την σταθεροποίησιν τροφών των ανθρώπων και των ζώων.

Ός γνωστόν η προσθήκη λίπους εις τα σιτηρέσια των ζώων άπεδείχθη θρεπτικώς και οικονομικώς συμφέρουσα δια την Αμερικην και ως εκ τούτου η σταθεροποίησις του σιτηρεσιού των όρνίθων που περιέχει προσθέτους βιταμίνας, κατέστη άπαραίτητος. Έκ των μάλλον γνωστών αντιοξειδωτικών του έμπορίου είναι εκείνα που περιέχουν βουτυλιωμένην υδροξυανισόλην (BHA) και β—γ—διμεθυλ α—δ—δισ ι3, 4 δι—υδροξυφαινυλ) βουτάνιον (NDGA). Εις τα πρώτα υπάγονται τα Tenox (Tenox II, Tenox III, Tenox B, Tenox R, Tenox BHT). Εις τα δεύτερα το NDGA και το Premix NDGA. Δια την μελέτην της σταθερότητος μιās τροφής εις το τάγγισμα την υποβάλλουν εις συνεχή άερισμόν υπό σταθεράν θερμοκρασίαν (συνήθως 100°C) μέχρις ότου άρχίση να εκδηλοῦται το τάγγισμα όργανοληπτικώς

ή δια προσδιορισμού των υπεροξειδίων. Ο χρόνος που απαιτείται προς τούτο είναι το μέτρον της άνοχης κατά την άνωτέρω μέθοδον που λέγεται μέθοδος ενεργού οξυγόνου (active oxygen method) Έθεωρήσαμε καθήκον μας να μνημονεύσωμεν όλα τα άνωτέρω αντιοξειδωτικά και έμπορικά παρασκευάσματα χωρίς και να συνηγορούμεν δια την άπεριόριστον χρήσιν αούτων δεδομένου μάλιστα ότι μερικά έξ αούτων, όπως εκείνα που περιέχουν υδροκινόνην και πυροκατεχίνην είναι άσφαλώς έπιβλαβή εις την υγείαν. Η προτίμησίς μας στρέφεται πάντοτε προς τας μεθόδους διατηρήσεως και παρασκευής που έξασφαλίζουν την μη καταστροφήν των φυσικών αντιοξειδωτικών ουσιών που υπάρχουν εις τας τροφάς (τοκοφερόλαι κτλ.), που όμως τούτο είναι αδύνατον λόγω ειδικών συνθηκών, τότε ή άνάμιξις του όλιγώτερον σταθερού προϊόντος με όμοιον του, μεγαλύτερας σταθερότητος (όπως ή άνωτέρω μνημονευθείσα άνάμιξις ζωϊκού με φυτικόν λίπος) είναι προτιμωτέρα από την χρήσιν ουσιών, τελείως ξένων προς τó προϊόν. Εις τας περιπτώσεις που είναι άναγκασία ή παρασκευή σιτηρεσίου ζώων, ιδίως πουλερικών με προσθήκην βιταμινών κτλ. τότε ή χρησιμοποίησις ένός αντιοξειδωτικού όπως λ.χ. τó Tenox R είναι μάλλον άπαραίτητος όχι μόνον δια την προφύλαξιν του λίπους της τροφής από τó τάγγισμα, αλλά άκόμη και δια την προφύλαξιν των βιταμινών, από τά προϊόντα ταγγίσεως του λίπους, που άλλως θά παρήγοντο.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) **Lehninger A.L.:** «Enzymic Oxidation of fatty acids». Biochemical symposia No 9 Lipid Metabolism. Cambridge University Press, England 1952 p. 66-79.
- 2) **Dean H.K.:** «Utilization of fats». A. Harvey Publishers London 1938 p 1-5.
- 3) **Καλογεράς Σ.Α.:** «Recherche sur la composition des huiles d'olives Grecques». Olii Minerali e Saponi No 10 1940. Milano Italy.
- 4) **Fabris A. και Vitagliano M.:** «Chimica e Industria». Milano T. 36 άρ. 1 p. 61-64 1954.
- 5) **Καλογεράς Σ.Α.:** «The effect of rate of freezing, of ultrasonic treatment and of a new inhibitor of crystallization of honey». Άνακοίνωσις εις τó 10ον Διεθνές Συνέδριον Έντομολογίας εις Montreal Canada 16-25 August 1956.
- 6) **Καλογεράς Σ.Α.:** «Réactions colorantes utiles à discerner les melanges des laits des brebis et des vaches. 5ον Διεθνές συνέδριον Χημείας και Γεωργ. Βιομηχανιών Sheveningue Holand 1939. Έπίσης εις Χημικά Χρονικά άρ. 5. 1940.
- 7) **Holman R.T., Lundberg W.O. and Malkin T.:** «Progress in the Chemistry of fats and other lipids». «Sterols» by Werner Bergmann p. 18-69 v. I. Academic Press Inc. 1952 N.Y.
- 8) **Καλογεράς Σ.Α.:** «A study of rancidity of olive oils». Journal of the American Oil Chemist's Society No 2 1947.
- 9) **Καλογεράς Σ.Α. and Cruess W.V.:** Improvement in the rapid refractometric method of determining the oil content of olives». Jour. Am. Oil Chemist's Society No 8 1953.
- 10) **Καλογεράς Σ.Α.:** «Studies on Olive oil Standardization». Jour. of Am. Oil chemist's Society No I. 1948.
- 11) **Loncin Marcel:** «L'hydrolyse spontanée des huiles glyceriques». Edition Couillet Bruxelles 1953.
- 12) **Holman R.T.:** «Autoxidation of fats and related substances». Progress in Chemistry of fats and lipids V. 2. 1954. Academic Press. Inc. N.Y.
- 13) **Καλογεράς Σ. και Κοτσώνη Σ.:** «Παρατηρήσεις επί των αντιδράσεων ταγγίσεως εις τά ελληνικά έλαιόλαδα. Άκαδημία Άθηνών No 3. 1933.
- 14) **Wheeler D.H.:** «Infrared Absorption Spectroscopy in fats and oils». Progress in chemistry of fats V. 2 1954.
- 15) **Schlenk Herman.:** «Urea Inclusion compounds of fatty acids». Progress in Chemistry of fats V. 2. 1954.
- 16) **Brown J.B. and Doris K. Kolb:** «Application of low temperature crystallization in the separation of fatty acids and their compounds». Progress in Chemistry of fats V. 3. 1955.
- 17) **Tappel A.L.:** Oxidation rancidity in Food Products». Food Research. V. 18 No 6 p. 560-73. 1953.
- 18) **Καλογεράς Σ.Α.:** «Η διαλεκτική της διατηρήσεως των τροφών». Άκαδημία Άθηνών τόμ. 28, 1953.

Έπι τής χρωματογραφίας προσροφήσεως

ΕΚ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ BASEL ΕΛΒΕΤΙΑΣ

Υπό Ίφ. Φωτάκη (*)

I. Γενικόν μέρος

Είσαγωγή. Ίστορικόν.

«Χρωματογραφία είναι, χωρίς να λαμβάνονται υπ' όψιν τὰ κατ' αὐτὴν συμβαίνοντα φυσικοχημικά φαινόμενα, ἡ ὁμοιόμορφος ροὴ ἐνὸς ὑγροῦ διαλύματος διὰ μέσου μιᾶς στήλης παρασκευασμένης ἐξ ὕλικου λεπτιῶς διαμοιρασμένου, τὸ ὁποῖον ἐκλεκτικῶς ἐπιβραδύνει ὠρισμένα συστατικά τοῦ διαλύματος». (Martin).

Τρεῖς εἶναι οἱ κύριοι τύποι χρωματογραφίας: Προσροφήσεως (adsorption), ἀνταλλαγῆς Ἴόντων (ion exchange) καὶ χρωματογραφία κατανομῆς (partition chromatography). Ἐκ τούτων τὴν μεγαλύτεραν ἐφαρμογὴν εὖρεν ἡ ἀρχαιότερα ὄλων χρωματογραφία διὰ προσροφήσεως καὶ ἐξ ὄλων τῶν προσροφητικῶν μέσων, τὸ δξειδίου τοῦ ἀργιλίου. Κατωτέρω θὰ προσπαθῶν νὰ δώσω σαφεῖς ἐπεξηγήσεις διὰ τὴν διεξαγωγὴν ἐνὸς χρωματογραφήματος ἐπὶ δξειδίου ἀργιλίου. Ὄταν ὁ χημικὸς ἐξοικειωθῆ μὲ τὴν ἀπλὴν πρακτικὴν τῆς χρωματογραφίας προσροφήσεως εἶναι εἰς θέσιν νὰ διεξαγάγῃ οἰονδήποτε εἶδος χρωματογραφίας, ἀφοῦ προηγουμένως συμβουλευθῆ τὴν σχετικὴν πρὸς τὸ πρόβλημά του, βιβλιογραφίαν.

Ὁ Tswett (1906) ἐφήρμοσε πρῶτος τὴν χρωματογραφίαν προσροφήσεως ὡς ἀναλυτικὴν μέθοδον, κατορθώσας νὰ διαχωρίσῃ τὴν χλωροφύλλην εἰς α καὶ β διὰ προσροφήσεως ἐπὶ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου. Ὁ αὐτὸς ἐρευνητὴς ἐδοκίμασε ἄνω τῶν 100 προσροφητικῶν οὐσιῶν καὶ ἐμελέτησε τὰς συνθήκας καὶ τοὺς παράγοντας, οἵτινες ἐπιδρῶν κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τῆς χρωματογραφίας. Ἦδη εἰς τὰς πρῶτας του δημοσιεύσεις (1,2) δίδει ὅλας τὰς λεπτομερείας τῆς πρακτικῆς, αἱ ὁποῖαι δὲν ἤλλαξαν μέχρι σήμερον. Τὸ φαινόμενον τῆς προσροφήσεως ἐξηγήσας διὰ τῶν μοριακῶν δυνάμεων, αἵτινες συγκρατοῦν τὰ μόρια τῶν χρωματογραφουμένων οὐσιῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν τεμαχιδίων τοῦ προσροφητοῦ. Κατενόησε τὰς μεγάλας δυνατότητας ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου εἰς τὸν διαχωρισμὸν ἐγχρόων (ἐξ οὗ καὶ χρωματογραφία, ἐμφάνισις τοῦ χρωματογραφήματος κ.λπ.) ἀλλὰ καὶ ἀχρόων οὐσιῶν ἐν τούτοις μεγάλοι χημικοί, ὅπως ὁ Willstätter, διετύπωσαν ἀμφιβολίας ὅτι δὲν ἀποκλείεται αἱ δύο χλωροφύλλαι νὰ εἶναι προϊόντα ἀποσυνθέσεως τῆς ἀρχικῆς. Ἐπειδὴ ἐξ ἄλλου τὰ ἀπομονωθέντα ποσὰ οὐσιῶν ἦσαν πολὺ μικρά, μὴ ἐπαρκοῦντα διὰ τὴν τότε ὀργανικὴν ἀνάλυσιν, ἡ μέθοδος ἐπὶ 26 ἔτη παρέμεινεν σχεδὸν ἄνευ ἐφαρμογῆς.

Ἡ εὐρεία χρησιμοποίησις τῆς χρωματογραφίας προσροφήσεως ἀρχίζει μὲ τὸν διαχωρισμὸν τῶν καρωτινίων εἰς α καὶ β ὑπὸ τῶν R. Kühn καὶ E. Ledeger κατὰ τὸ 1931. Οἱ ἐρευνηταὶ οὗτοι (3) ἐχρωματογράφησαν μικρὰς ποσότητας καρωτινίου διὰ στήλης ἐξ ἰνώδους ἀργίλου. Τὴν ἐγχρωμὸν ζώνην τοῦ χρωματογραφήματος ἐχώρισαν εἰς στοιβάδας, ἐκ τῶν ὁποίων αἱ ἀνώτεραι ἔδωσαν δι' ἐκλούσεως οὐσίαν χαρακτηρησθεῖσαν ὡς β. καρωτινίου (μέγ. προσροφ. 513, 480 μμ. ὀπτικῶς ἀνενεργόν), αἱ δὲ κατώτεραι τὸ α. καρωτινίου (μεγ. προσρ. 520, 485 μμ. [α]_D¹⁸ = +325°). Διὰ δευτέρας χρωματογραφίας 10 mgr., οὕτω λευθέντος α. καρωτινίου ἔλαβον 8 mgr. καθαροῦ α. καρωτινίου. Ἐξ αὐτῶν 2 περίπου mgr. ἐχρησίμευσαν διὰ τὴν ὀργανικὴν στοιχειακὴν μικροἀνάλυσιν.

Ἐκτοτε ἡ χρωματογραφία προσροφήσεως χρησιμοποιεῖται συνεχῶς εἰς τὴν συνθετικὴν καὶ τὴν

ἀναλυτικὴν χημείαν. Οὕτω λαμβάνομεν διὰ χρωματογραφήσεως εἰς καθαρὰν κατάστασιν οὐσίαις, αἵτινας δὲν δυνάμεθα ν' ἀποχωρίσωμεν ἐκ μιγμάτων διὰ τῶν συνήθων μεθόδων κλασματικῆς κρυσταλλώσεως καὶ ἀποστάξεως. Ἐξ ἄλλου δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν ποσοτικῶς μίαν οὐσίαν, ἀφ' οὐδὲ τῆς χρωματογραφίας τὴν ἀπομονώσωμεν ἐκ τινος μίγματος.

Φάσεις τῆς χρωματογραφίας.

Ὄταν τὸ διάλυμα μιᾶς οὐσίας διέρχεται διὰ τινος στήλης ἐκ προσροφητικοῦ μέσου, ἡ οὐσία κατανέμεται μεταξὺ τοῦ ὑγροῦ καὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ προσροφητοῦ. Τοιοῦτοτρόπως κατὰ τὴν ροὴν τοῦ διαλύματος μέσῳ τῆς στήλης, τοῦτο καθίσταται συνεχῶς πτωχότερον εἰς οὐσίαν. Ἡ προσρόφησις συνεχίζεται μέχρις ὅτου ὅλη ἡ οὐσία προσροφηθῆ. Ἐν τῷ μεταξὺ εἰς τὸ ἄνω τμήμα τῆς στήλης ἐξακολουθεῖ νὰ φθάνῃ διάλυμα τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως καὶ ἡ στήλη συνεχῶς προσροφᾷ οὐσίαν μέχρις ὅτου ἐπέλθῃ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν συγκεντρώσεων τῆς οὐσίας ἐν προσροφῇ καὶ εἰς τὸ ἀρχικὸν διάλυμα. Ἡ σχέση τῶν συγκεντρώσεων τῆς οὐσίας ἐπὶ τοῦ προσροφητοῦ καὶ εἰς τὸ διάλυμα μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας, ὡς ἀνωτέρω, δίδεται ὑπὸ τῆς ἰσοθερίας προσροφήσεως. Ἡ ἰδανικὴ ἰσοθερία εἶναι ἐθεθεῖα δηλ. διὰ διπλασίαν ἀρχικὴν συγκεντρώσιν τῆς οὐσίας, ἐπὶ τῆς αὐτῆς ποσότητος προσροφητοῦ, προσροφᾷται διπλασία ποσότης οὐσίας. Ἐπὶ τῶν πραγματικῶν ὁμως ἰσοθερίων τοῦτο ἰσχύει μόνον διὰ μικρὰς συγκεντρώσεις.

Ἴσορροπία πρῶτον θὰ ἐπέλθῃ εἰς τὸ ἀνώτερον τμήμα τῆς στήλης, κατόπιν θὰ κορεσθῆ εἰς προσροφουμένην οὐσίαν τὸ ἀμέσως κατώτερον τμήμα αὐτῆς κ.ο.κ. Ἐὲν ἡ οὐσία προσροφᾷται ἀρκετὰ ὑπὸ τοῦ προσροφητοῦ, ἡ ὅλη προσρόφησις θὰ συμβῆ εἰς τμήμα μόνον τῆς στήλης, εἰς μίαν «ζώνην» αὐτῆς. Ἐὰν τὸ διάλυμα περιεῖχε περισσοτέρας τῆς μιᾶς οὐσίας, αὗται θὰ ἔχουν προσροφηθῆ εἰς διαφορετικὰς ζώνας κατὰ σειρὰν ἢ ἰσχυρότερον πρὸ τῆς ἀμέσως ἀσθενέστερον προσροφουμένης κ.ο.κ.

Πιθανὸν ὁμως εἶναι αἱ οὐσίαι νὰ μὴ ἔχουν ἀποχωρισθῆ εἰς σαφεῖς ζώνας κατὰ τὸ στάδιον τῆς προσροφήσεως. Διὰ τοῦτο ἀκολουθεῖ ἡ ἐμφάνισις τοῦ χρωματογραφήματος. Τὸ πλάτος τῶν ζωνῶν προσροφήσεως πρέπει ν' ἀποτελῆ τὸ 1/10 μέχρι 1/4 τῆς ὅλης στήλης ὥστε ν' ἀπομένῃ ἀρκετὸν μέρος αὐτῆς διὰ τὴν ἐμφάνισιν. Κατ' αὐτὴν, καθαρὸν διαλυτικὸν ὑγρὸν διέρχεται διὰ τῆς στήλης· ἡ οὐσία ἀντιστρόφως τῶρα κατανέμεται μετὰ τῆς ἐπιφανείας τοῦ προσροφητοῦ καὶ τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ. Ἐνὼ διέρχεται τὸ διαλυτικὸν μέσον συνεχῶς ἀποσπᾷ καὶ διαλύει οὐσίαν μέχρις μιᾶς μεγίστης δυνατῆς συγκεντρώσεως. Ὄταν ὁμως περάσῃ τὴν ζώνην τῆς προσροφήσεως συναντᾷ προσροφητὴν ἄνευ οὐσίας καὶ τότε νέα προσρόφησις συμβαίνει ἐκ τοῦ διαλύματος πρὸς τὴν στήλην. Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι ἡ ἀρχικὴ ζώνη νὰ μετατεθῆ εἰς κατωτέραν θέσιν ἐντὸς τῆς στήλης. Ἡ ταχύτης μεταθέσεως τῆς ζώνης ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ταχύτητα ροῆς τοῦ ὑγροῦ καὶ ἀπὸ τὴν δύναμιν προσροφητικότητος τῆς χρωματογραφουμένης οὐσίας. Οὐσίαι ἰσχυρότερον προσροφούμεναι, ἀποσπῶνται δυσκολώτερον ὑπὸ τοῦ ἐμφανιστοῦ ὑγροῦ καὶ ἐπομένως κινοῦνται βραδύτερον διὰ τῆς στήλης. Οὕτω τελικῶς, λόγω τῆς διαφορετικῆς ταχύτητος μετακινήσεως ἐντὸς τῆς στήλης, αἱ διάφοροι οὐσίαι τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος σχηματίζουν κεχωρισμένας ζώνας.

Τὸ τελευταῖον στάδιον εἶναι ἡ παραλαβὴ τῶν

(*) Ὑπότροφος τοῦ I.K.V.

διαχωρισθεισών ουσιών εκ των ζωνών του χρωματογραφήματος και ονομάζεται έκλουσις.

Παράγοντες επιδρώντες επί της προσροφήσεως.

Ἡ προσρόφησις μιᾶς, ἢ μίγματος οὐσιῶν καὶ ἢ σχετικῆς θέσεως τῶν ζωνῶν ἐπὶ τοῦ χρωματογραφήματος, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν σύνταξιν τῶν οὐσιῶν, τὴν φύσιν τοῦ προσροφητικοῦ μέσου, τὰ χρησιμοποιηθέντα διαλυτικά ὑγρά, ἐπίσης ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν, τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὸ ΡΗ.

Ὡς πρὸς τὴν σύνταξιν τῶν οὐσιῶν, μία χονδροειδῆς κατάταξις εἶναι ἡ ἐξῆς: ὀξέα καὶ βάσεις > (προσροφῶνται ἰσχυρώτερον) ἄλκοόλαι, μερκαπτάναι, > ἀλδεϋδαί, κετόναι, > ἀλογονίδια, ἐστέρες > ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες, > κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες.

Προκειμένου περὶ οὐσιῶν τῆς αὐτῆς κατηγορίας, οἱ ὑποκαταστάται παίζουσι ρόλον. Cis—trans ἰσομερῆ ἢ ὁπτικῶς ἰσομερῆ δύνανται ἐπίσης νὰ χωρισθοῦν χρωματογραφικῶς. Οὕτω οἱ Καραγκούνης καὶ Κούμουλος (*) ἐχώρισαν τὸ σύμπλοκον τοῦ χρωμίου μετὰ αἰθυλενοδιαμίνην ($\text{Cren}_3\text{Cl}_3, 3,5 \text{H}_2\text{O}$ εἰς τοὺς δύο ἀντίποδας διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ στηλῶν ἐκ δὲ ἢ 1 χαλαζίου.

Προσροφηταί.

Πολλοὶ καὶ διάφοροι ἐνώσεις ἔχουν χρησιμοποιηθῆ ὡς προσροφητικαὶ οὐσίαι ὀξειδία, ὅπως τοῦ ἀργιλίου καὶ μαγνησίου, ὑδροξείδια π.χ. τοῦ ἀσβεστίου, ἄλατα ὡς ἀνθρακικὸν κάλι ἢ ἀσβέστιον, θειϊκὸν ἀσβέστιον καὶ διάφορα πυριτικά, ἐπίσης ἄμυλον, καλαμοσάκχαρον, ζωϊκὸς ἀνθραξ κ.ἄ.

Ἡ προσροφητικὴ ἰκανότης μιᾶς οὐσίας ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ τρόπου παρασκευῆς τῆς, τοῦ μεγέθους τῶν κόκκων καὶ τοῦ χρησιμοποιουμένου διαλυτικοῦ μέσου κατὰ τὴν προσρόφησιν. Διὰ τοῦτο εἶναι ἀπαραίτητον νὰ παρασκευάζωμεν τὸν προσροφητὴν ἀκριβῶς ὑπὸ τὰς αὐτὰς πάντοτε συνθήκας. Εἰς τὸ πειραματικὸν μέρος περιγράφεται ὁ τρόπος προετοιμασίας τοῦ ὀξειδίου ἀργιλίου. Ὑπὸ διαφόρων οἰκῶν κυκλοφοροῦν ἐπίσης «τυποποιημένοι» προσροφηταί ἔτοιμοι διὰ χρωματογραφίαν.

Ὁ ἰδεώδης προσροφητὴς πρέπει νὰ συγκρατῆ σχετικῶς μεγάλας ποσότητας οὐσιῶν, νὰ ἐπιτρέπη ὅμως τὴν ἐμφάνισιν καὶ ἐκλουσιν τῶν οὐσιῶν ποσοτικῶς ἀνευ ἀποσυνθέσεως αὐτῶν ἢ τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, νὰ μὴ διαλύεται εἰς τὰ χρησιμοποιούμενα διαλυτικά μέσα καὶ νὰ ἐξασφαλίζῃ ὁμοίμορφον καὶ εὐχερῆ ροὴν τῶν διαλυτικῶν μέσων. Πρὸς τοῦτο πρέπει τὰ σωματίδια νὰ μὴ εἶναι πορώδη.

Γενικὸς κανὼν περὶ τῆς ἐκλογῆς τοῦ προσροφητοῦ δὲν ὑπάρχει. Τὸ ὀξείδιον τοῦ ἀργιλίου εἶναι κατάλληλον διὰ οὐδετέρας καὶ βασικᾶς οὐσίας ὡς καὶ διὰ ἄπλᾶς φαινόλας, ἐνῶ ὀξέα καὶ πολυφαινόλαι ἀντιδρῶν χημικῶς μετ' αὐτοῦ καὶ συγκρατοῦνται πολὺ ἰσχυρῶς. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἐνδείκνυται ἄλλοι προσροφηταί, ὅπως SiO_2 , ἐνεργὸς ἀνθραξ, ἐνίοτε καὶ Al_2O_3 ἐκπλυθὲν δι' ὀξέος κ.λπ. Προκειμένου νὰ προβῶμεν εἰς τὸν διαχωρισμὸν ἐνὸς μίγματος ἐξ οὐδετέρων ἢ βασικῶν οὐσιῶν διὰ χρωματογραφίας, συνιστᾶται πάντοτε μίαν προκαταρκτικὴν δοκιμὴν μετὰ ὀξειδίου ἀργιλίου. Ἐάν αὕτη ἀποτύχη, ἀνατρέχουμεν εἰς τὴν γενικὴν περὶ χρωματογραφίας βιβλιογραφίαν, ὅπου εὐρίσκουμεν συγκεντρωμένην τὴν πείραν πολλῶν ἐρευνητῶν ἐπὶ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς εἰς ὄλας τὰς ομάδας τῶν χημικῶν ἐνώσεων, ὡς καὶ τὰ περιοδικὰ μετὰ τοὺς τίτλους κ.λπ. τῶν πρωτοτύπων ἐργασιῶν. Ἐάν διαθέτουμεν μερικὰ ἀπὸ τὰ ἐν χρήσει προσροφητικά μέσα, ἐτοιμάζουμεν μίαν σειρὰν μικρῶν στηλῶν καὶ χρωματογραφοῦμεν τὸ μίγμα μας. Μετὰ τὴν ἐμφάνισιν καὶ ἐκλουσιν ἐκλέγουμεν τὸν προσροφητὴν ἐκεῖνον, ὁ ὁποῖος μᾶς ἔδωκε τὴν καλυτέραν ἀπόδοσιν εἰς καθαρὰς οὐσίας.

II. Χρωματογραφία προσροφήσεως ἐπὶ ὀξειδίου τοῦ Ἀργιλίου.

Διαλύται.

Εἰς τὴν χρωματογραφίαν πρέπει ἀπαραιτήτως νὰ χρησιμοποιούμεν μόνον καθαρὰ καὶ ἀνυδρα διαλυτικά μέσα. Ξεῖναι προσμίξεις ἐπιδρῶν καὶ ἀλλοιωμένων τὸ χρωματογράφημα. Ἡ προσρόφησις ἐπιτυγχάνεται καλύτερον ἐκ διαλυμάτων οὐσιῶν εἰς μὴ πολικὰ μέσα, ἢ ἐκλουσις ἀντιθέτως εἰς πολικὰ. Ἐχει πιστοποιηθῆ ὅτι ἡ ἰκανότης ἐκλούσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν διηλεκτρικὴν σταθερὰν τῶν διαλυτῶν. Ὑπὸ τῶν Jacques καὶ Mathieu (*) δίδεται ἡ κάτωθι σειρά τῶν διαλυτικῶν ὑγρῶν κατ' αὐξουσαν διηλεκτρικὴν σταθερὰν καὶ ἰκανότητα ἐκλούσεως: Ἐξάνιον, βενζόλιον, αἰθέρ, χλωροφόρμιον, ὀξεικὸς αἰθυλεστήρ, διχλωροαιθάνιον, δευτεροταγῆς βουτανόλη, ἀκετόνη, αἰθυλικὴ ἄλκοόλη, μεθυλικὴ ἄλκοόλη. Ὑπὸ τοῦ Reichstein (*) καὶ τῆς σχολῆς του, οἱ διαλύται χρησιμοποιοῦνται κατὰ τὴν ἀκόλουθον σειράν: πεντάνιον, πετρ. αἰθέρ, βενζόλιον, αἰθέρ, χλωροφόρμιον ἢ ἀκετόνη (ἐνδεχομένως ὀξ. αἰθυλεστήρ) μεθυλικὴ ἄλκοόλη ἢ αἰθυλικὴ (σπανίως, εἰς μίγμα μετ' ὀξεικοῦ ὀξέος, ὕδατος καὶ ὀξ. αἰθυλεστέρος). Καθαρὰ μεθάνολη καὶ ὕδωρ χρησιμοποιοῦνται ἀλλ' ὄχι συχνὰ διότι διαλύουν ὀλίγον τὸ Al_2O_3 .

Εἶναι προφανές ὅτι ἴχνη ἄλκοολῶν καὶ ὀξέων πρέπει ἐπιμελῶς ν' ἀπομακρύνονται ἐκ τῶν μὴ πολικῶν ὑγρῶν. Συνήθως ἀρκεῖ πλύσιμον τῶν διαλυτικῶν μετ' ὕδωρ, κατάλληλον στέγνωμα, διήθησις καὶ ἀπόσταξις. Πρέπει νὰ χρησιμοποιούμεν μόνον προσφάτως καθαρισθέντα διαλυτικά μέσα.

Ἐτοιμασία τῆς στήλης.

Ἡ στήλη εἶναι ἕνας ὕαλινος σωλήν, ὁ ὁποῖος κατὰ τὸ κάτω ἄκρον καταλήγει εἰς στρόφιγγα τὸσον καλῶς ἐσφυρισμένην, ὥστε νὰ μὴ ἀπαιτῆται χρησιμοποίησις λίπους. Τὸ μήκος, ἢ διάμετρος καὶ ἡ διάμετρος τῆς ὀπῆς τῆς στρόφιγγος τῆς στήλης κανονίζονται ἀναλόγως τοῦ ποσοῦ τοῦ προσροφητικοῦ μέσου. Ὑπὸ διαφόρων οἰκῶν (*), φέρονται εἰς τὸ ἐμπόριον τυποποιημέναι στήλαι π.χ. 1,4,8,15... 125,250 καὶ 500 γραμμαρίων. Ἡ στήλη 8 γρ. εἶναι κατασκευασμένη ὥστε 8 γρ. Al_2O_3 νὰ φθάνουν εἰς ὕψος ὀλίγον μικρότερον τοῦ ἡμίσεως αὐτῆς, ἔχει μήκος 205 mm., διάμετρον 16,5 mm. καὶ διάμετρον ὀπῆς στρόφιγγος 4 mm.

Μετὰ τὴν βοήθειαν ράβδου τοποθετοῦμεν εἰς τὸ κάτω μέρος τῆς στήλης τεμάχιον βάμβακος ἢ ὀλο-βάμβακος, ἀνωθεν αὐτοῦ πλάκα διηθήσεως ἐκ πορσελάνης καὶ δίσκον ἐκ διηθητικοῦ χάρτου ἔχοντα ἀκριβῶς τὴν ἐσωτερικὴν διάμετρον τῆς στήλης. Κλείομεν τὴν στρόφιγγα καὶ προσθέτομεν τὸ διαλυτικὸν ὑγρὸν (βλέπε κατωτέρω εἰς τὴν προσρόφησιν) καὶ ἀφοῦ ἀπομακρυνθοῦν ὄλαι αἰ φουσαλίδες ἀέρος, προσθέτομεν ἄμμον (καθαρὰν διὰ χρωματογραφίαν) πάχους 0,5—1 ἐκ. καὶ δίσκον ἐκ διηθητικοῦ χάρτου. Ἀπλοῦστερον ἐτοιμάζουμεν τὴν στήλην τοποθετοῦντες κατὰ σειρὰν βάμβακα καὶ ἄμμον ἢ καὶ μόνον βάμβακα. Ἐν συνεχείᾳ προσθέτομεν τὴν ζυγισθεῖσαν ποσότητα ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου εἰς συνεχῆς λεπτὸν ρεῦμα εἰς τὸ μέσον τῆς στήλης, κτυπῶντες τὰ τοιχώματα ἐλαφρῶς ὥστε νὰ σχηματισθῆ ὁμοίμορφον στρώμα. Ἀνοίγομεν τὴν στρόφιγγα καὶ ἀφίνομεν τὸ ὑγρὸν νὰ ἐκρεύσῃ προσθέτοντες συνεχῶς νέον, μέχρις ὅτου ἡ στήλη τοῦ Al_2O_3 παύσῃ νὰ σμικρύνεται. Εἰς μικρὰς στήλας ἀρκεῖ νὰ περιμένωμεν 5 λεπτά μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ ὀξειδ. τοῦ ἀργιλίου. Συμπληροῦμεν τὴν στήλην διὰ τοποθετήσεως δίσκου ἐκ διηθητικοῦ χάρτου, ἄμμου καὶ βάμβακος, ἢ χάρτου καὶ βάμβακος, ἢ καὶ μόνον βάμβακος.

Καθ' ὄλην τὴν διάρκειαν τῆς χρωματογραφίας

(*) π.χ. Ἐργοστάσιον E. Keller Basel.

πρέπει να προσέχουμε ώστε να μην εισέλθω άηρ εις τόν προσροφητήν (ή στάθμη του ύγρου να μη κατέλθω κάτω του βύμβακος εις τὸ ἄνω μέρος τῆς στήλης). Ἐάν ἐξ ἀμελείας συμβῆ τοιοῦτον τι, ἡ στήλη εἶναι ἄχρηστος καὶ ἡ χρωματογραφία πρέπει νὰ ἐπαναληφθῆ.

Ἡ ταχύτης ροῆς διὰ τῆς στρόφιγγος τῆς στήλης κανονίζεται ὥστε νὰ προφθάνωμεν τὴν μέτρησιν τῶν σταγόνων. Πρὸς τοῦτο εἰς τὰ πολικώτερα τοῦ χλωροφορμίου διαλυτικά ὑγρά πολλάκις πρέπει νὰ κλείωμεν ὀλίγον τὴν στρόφιγγα. Ἀντιθέτως τὰ μὴ πολικὰ ὑγρά ὅπως πετρελαϊκὸς αἰθέρ, βενζόλιον, αἰθέρ, διέρχονται ἐνίοτε τόσον βραδέως ὥστε νὰ ἀπαιτῆται ἐφαρμογὴ πιέσεως. Προτιμᾶται ἡ ἐφαρμογὴ πιέσεως ἐπὶ τῆς στήλης ἀπὸ τὴν δημιουργίαν κενοῦ εἰς τὸ κάτω μέρος αὐτῆς, διότι τὸ κενὸν συχνὰ δημιουργεῖ ρήγματα καὶ καταστρέφει τὴν ὁμοιομορφίαν τοῦ χρωματογραφήματος.

Ἡ πίεσις ἐπὶ τῆς στήλης ἐφαρμόζεται μὲ εἰδικὰς μικρὰς μηχανὰς ἢ καὶ ὀπλοῦστερον: α) δύο φιάλαι μὲ πλευρικὸν στόμιον εἰς τὸ κάτω μέρος, τοποθετοῦνται εἰς διαφορετικὸν ὕψος καὶ τὰ πλευρικά στόμια αὐτῶν συνδέονται διὰ σωλήνος ὑαλίνης. Ὅταν ἡ ἄνω φιάλη εἶναι πλήρης ὕδατος, τοῦτο διὰ τοῦ σωλήνος μεταφέρεται εἰς τὴν κάτω φιάλην καὶ ἐκτοπίζον τὸν ἀέρα, δημιουργεῖ πίεσιν, τὴν ὁποίαν δυνάμεθα διὰ συνδέσεως μετὰ πωμάτων καὶ σωλήνος νὰ ἐφαρμόσωμεν ἐπὶ τῆς στήλης. β) Μία φιάλη μὲ πλευρικὸν στόμιον εἰς τὸ κάτω μέρος συνδέεται μὲ τὸν κάθετον σωλήνα ὕδραντλιας, (διὰ τῆς μῆδος ὅπῃς δισδιατρήτου πώματος ἐξ ἐλαστικοῦ ἐφαρμοζομένου εἰς τὸ ἄνω στόμιον τῆς φιάλης). Ρυθμίζοντες τὴν παροχὴν τοῦ ὕδατος διὰ τῆς ὕδραντλιας, δημιουργοῦμεν πίεσιν τοῦ ἀέρος ἐντὸς τῆς φιάλης, τὴν ὁποίαν διὰ τῆς ἐτέρας ὅπῃς τοῦ πώματος δυνάμεθα νὰ μεταφέρωμεν καὶ νὰ ἐφαρμόσωμεν ἐπὶ τῆς στήλης.

Προσρόφησης.

Πρὶν ἀρχίσωμεν τὴν χρωματογραφίαν, δοκιμάζομεν τὴν διαλυτότητα τῆς οὐσίας μας εἰς τὰ διαλυτικά μέσα. Ἐάν αὕτη διαλύεται εἰς τὸν πετρελαϊκὸν αἰθέρ, ἐτοιμάζομεν καὶ τὴν στήλην εἰς πετρ. αἰθέρ. Ἐάν εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸν πετρ. αἰθέρ, ἀλλὰ διαλύεται εἰς τὸ βενζόλιον, δοκιμάζοντες εὐρίσκωμεν τὴν ἀναλογίαν βενζολίου—πετρελ. αἰθέρως εἰς τὴν ὁποίαν ἡ οὐσία διαλυθεῖσα κατ' ἀρχὰς εἰς βενζόλιον παραμένει ἐν διαλύσει τῆ προσθήκῃ πετρ. αἰθέρως. Τότε ἐτοιμάζομεν τὴν στήλην ἢ εἰς καθαρ. πετρελ. αἰθέρῳ ἢ εἰς τὸ ὡς ἄνω μίγμα πετρελ.—βενζολίου. Καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις προσθέτομεν τὴν οὐσίαν ἐπὶ τῆς στήλης εἰς διάλυμα πετρελ.—βενζολίου. Γενικῶς χρησιμοποιοῦμεν τὸν ὀλιγώτερον πολικὸν διαλύτην εἰς τὸν ὁποῖον διαλύεται ἡ πρὸς χρωματογράφειν οὐσία καὶ τὸν ἀμέσως πρὸ αὐτοῦ εἰς τὴν σειρὰν τῶν διαλυτικῶν ὑγρῶν (βλ. ἄνωτέρω: Διαλύται).

Ἐν γραμμάριον μίγματος χρωματογραφεῖται ἐπὶ στήλης ἐκ 30 γρ. ὄξ. τοῦ ἀργιλ. Τὸ μίγμα διαλύομεν εἰς 100 κ. ἐκ. διαλυτικοῦ. Ἀνοίγομεν τὴν στρόφιγγα τῆς στήλης καὶ συλλέγομεν τὸ πρῶτον κλάσμα.

Ἐμφάνισις.

Διαβιβάζομεν τὸ ἀρχικὸν διαλυτικὸν ὑγρὸν διὰ τῆς στήλης μέχρις ὅτου αἱ προσροφηθεῖσαι οὐσίαι σχηματίσων κεραιωμένους ζώνας. Ἐάν ὅλαι αἱ οὐσίαι προσροφῶνται ἰσχυρῶς, ἡ ἐμφάνισις ἐπιτυγχάνεται μὲ τὸ ἐπόμενον διαλυτικὸν μέσον. Ἐάν ἐξ ἄλλου οὐσίαι τινες προσροφῶνται ἀσθενέστερον, αὗται ἐκλούονται ἐκ τῆς στήλης καὶ παραλαμβάνονται ὡς κλάσματα, ἐνῶ αἱ ἰσχυρώτερον προσροφῶμεναι διαχωρίζονται εἰς ζώνας.

Ἐκλουσις.

Εἰς τὴν κλασσικὴν χρωματογραφίαν μετὰ τὴν προσρόφειν καὶ ἐμφάνισιν, ἡ μᾶζα τοῦ προσροφη-

τικοῦ μέσου ἀφαιρεῖται μετὰ προσοχῆς ἐκ τῆς στήλης. Ἐν συνεχείᾳ ἀποκόπτονται αἱ διάφοροι ζῶναι καὶ ἐκχυρίζονται μὲ διαλυτικά ὑγρά πολικώτερα τῶν χρησιμοποιηθέντων εἰς τὰς δύο πρώτας φάσεις. Προκειμένου περὶ ἀχρῶν οὐσίων πρέπει πρωτίστως νὰ καθορίσωμεν τὴν θέσιν τῶν ζωνῶν. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ διαφόρων μεθόδων π.χ. εἰς στενὴν λωρίδα κατὰ μῆκος τῆς στήλης, ἐφαρμόζομεν ἕνα κατάλληλον ἀντιδραστήριον, τὸ ὁποῖον δίδει χρωστικές ἀντιδράσεις μὲ τὰς οὐσίας τῶν ζωνῶν ἢ χρησιμοποιοῦμεν ἕνα δείκτην κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ προσροφητοῦ κ.ά. Ἐπίσης διάφοροι οὐσίαι ἐκτιθέμεναι εἰς τὸ ὑπεριῶδες φῶς φθορίζουν καὶ οὕτω καθορίζουν τὴν θέσιν τῶν ἐπὶ τῆς στήλης.

Ἡ κλασματικὴ ἐκλουσις ἢ ὑγρὸν χρωματογράφημα (fractional elution, liquid chromatogram) ἀποτελεῖ τὴν πρακτικώτερον παραλλαγὴν τῆς χρωμ. προσροφήσεως ἀχρῶν οὐσιῶν ἐφαρμοσθεῖσα τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Reichstein (*). Κατ' αὐτὴν τὰ στάδια τῆς ἐμφανίσεως καὶ ἐκλούσεως δὲν διακρίνονται ἀλλήλων. Τὸ προσροφητικὸν μέσον παραμένει ἐντὸς τῆς ὑαλίνης στήλης μέχρι πέρατος τῆς χρωματογραφίας καὶ τὰ διαλυτικά ὑγρά μετὰ τῶν ἐκλωμένων οὐσιῶν συλλέγονται εἰς κλάσματα. Ἡ μέθοδος αὕτη χρησιμοποιεῖται ἐπιτυχῶς διὰ ποσότητος ἄνω τῶν 10 mgr.

Ὅταν τὸ πρῶτον κλάσμα (βλέπε ἄνωτέρω: Προσρόφησης) ἐξέλθῃ τῆς στήλης κλειόμεν τὴν στρόφιγγα, ἀλλάζομεν ὑποδοχέα καὶ προσθέτομεν τὴν αὐτὴν ποσότητα (δι' ἕν γρ. οὐσίας 100 κ.ἐκ.) ἐκ τοῦ αὐτοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, συλλέγοντες τὰ διαδοχικὰ κλάσματα μέχρις ὅτου πρακτικῶς τὸ ὑγρὸν ἐξέλθῃ καθαρὸν ἐκ τῆς στήλης. Ὁ ἔλεγχος γίνεται σταθμικῶς. Τὰ διάφορα κλάσματα ἀριθμημένα ἀποστάζονται εἰς τὴν ἀρχὴν εἰς μεγαλύτερα δοχεῖα καὶ τελικῶς φέρονται εἰς μικροῦς δοκιμαστικούς σωλήνας ζέσεως, γνωστοῦ βάρους. Προκειμένου περὶ κλασμάτων ἐκ μερικῶν mgr τὸ προζύγισμα τῶν κενῶν σωλήνων γίνεται ἀμέσως πρὸ τῆς χρωματογραφίας διότι τὸ βάρος τῶν μεταβάλλεται διὰ τῆς χρήσεως. Πολὺ πρακτικοὶ διὰ σειρὰν χρωματογραφίων εἶναι οἱ ζυγοὶ τύπου Mettler.

Μετὰ τὸ πρῶτον ὑγρὸν συνεχίζομεν μὲ τὸ ἀμέσως πολικώτερον. Ἐπειδὴ ἡ ἀπ' εὐθείας ἀλλαγὴ ἐκ τοῦ ἐνὸς εἰς τὸν ἄλλον διαλύτην, δύναται νὰ προκαλέσῃ ρήγματα εἰς τὴν στήλην, χρησιμοποιοῦμεν βαθμιαίως μίγματα τῶν διαλυτικῶν. Τοῦτο ἐξ ἄλλου ὀφλεῖ καὶ εἰς τὸν διαχωρισμὸν τῶν οὐσιῶν δηλ. εἰς τὴν κλασματικὴν ἐκλουσιν αὐτῶν. Προκειμένου νὰ χρησιμοποιήσωμεν βενζόλιον μετὰ τὸν πετρ. αἰθέρῳ χρησιμοποιοῦμεν πρῶτον μίγμα 10 : 90 (βενζ. : πετρ.) μετὰ 20 : 80, 50 : 50, 100 : 0 (καθαρὸν βενζόλιον). Ἐξ ἐκάστου μίγματος διαλυτικῶν συλλέγομεν τὰ κλάσματα καὶ παρακολουθοῦμεν τὴν ἐκλουσιν ὅπως καὶ μετὰ ἀμιγῆ διαλυτικά.

Κατὰ τὸν Reichstein μὲ μικρὰν πείραν εἶναι σχεδὸν πάντοτε δυνατόν νὰ χωρίσωμεν τὸ χρωματογραφηθὲν μίγμα εἰς 10 καὶ περισσότερα κλάσματα ἐκ τῶν ὁποῦν ἕκαστον δὲν πρέπει νὰ ζυγίξῃ περισσότερο τοῦ 10% τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος. Ἐάν ἐν τῶν κλασμάτων ὑπερβαίη τὸ ὄριον, ἐπαναλαμβάνομεν τὴν χρωματογραφίαν τούτου κεραιωμένως.

Ἡ τελευταία ἐργασία τῆς χρωματογραφίας εἶναι ἡ ἀναγνώρισις τῶν κλασμάτων διὰ τῶν γνωστῶν ἀναλυτικῶν μεθόδων ἢ τοῦ προσδιορισμοῦ σ. τήξεως, ἐξετάσεως κρυσταλλικῆς μορφῆς, χρωστικῶν ἀντιδράσεων, φασματομετρίας κλπ. Ἐν πρώτοις προσπαθοῦμεν νὰ ἐπιτύχωμεν κρυστάλλωσιν τῶν κλασμάτων καὶ ἐλέγχομεν τὸ σ.τ. ὡς καὶ τὸ σχῆμα τῶν κρυστάλλων. Διὰ τῆς συσκευῆς Kofler—Block ὀλιγοὶ κρύσταλλοι ἀρκοῦν εἰς τὸν προσδιορισμὸν. Τέλος ἐνώνομεν τὰ ὅμοια κλάσματα καὶ ἀνακρυσταλλοῦμεν.

Συνιστᾶται ὅπως ἡ ὅλη διεξαγωγὴ τῆς χρωματογραφίας πραγματοποιεῖται εἰς μίαν ἡμέραν.

III. Πειραματικόν μέρος

Παρασκευή οξειδίου του Άργιλιού διά χρωματογραφίαν (*).

α) Τεχνικῶς καθαρὸν $Al(OH)_3$ θερμαίνεται ἐπὶ 3 ὥρας ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐντὸς ἀνοικτοῦ σιδηροῦ δοχείου εἰς 380—400°. Τὸ οὕτω παρασκευασθὲν ὄξειδον τοῦ ἀργιλίου περιέχει ἀνθρακικὸν νάτριον τὸ ὁποῖον γενικῶς δὲν βλάπτει εἰς τὸν διαχωρισμόν.

β) Προκειμένου περὶ χρωματογραφίας εὐαίσθητων οὐσιῶν ὡς κετονῶν, λακτονῶν, ἐστέρων εὐκόλως ὑδρολυομένων κλπ. προτιμᾶται τὸ οὐδέτερον Al_2O_3 , τὸ ὁποῖον παρασκευάζεται ὡς ἑξῆς: Ὁξ. ἀργιλίου παρασκευασθὲν ὡς ἀνωτέρω ἢ ἐνεργοποιημένον καὶ μερικῶς τυποποιημένον ὄξ. Ἄργ. τοῦ ἐμπορίου ἐκχυλίζεται ἐπανειλημμένως διὰ ζέοντος ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρις οὐδετέρας ἀντιδράσεως, διηθείται, ἐκπλύνεται διὰ μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ἐπανεργοποιεῖται εἰς 180—190° (ἔσωτερικὴ θερμοκρασίᾳ) εἰς τὸ κενὸν τῆς ὑδραντλίας ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν. Πρὸς τοῦτο ἢ μᾶζα τοῦ Al_2O_3 φέρεται ἐντὸς μεγάλης σφαιρικῆς φιάλης μετὰ δισδιατρήτου πώματος. Διὰ τοῦ πώματος ἀφ' ἑνὸς μὲν διέρχεται ὑάλινος σωλὴν μέχρι τῆς μάζης τοῦ Al_2O_3 κλειστὸς κατὰ τὸ κάτω ἄκρον καὶ φέρων τὸ θερμόμετρον, ἀφ' ἑτέρου δὲ βραχύς κεκαμμένος σωλὴν συγκοινωνῶν μὲ τὸ κενόν. Ἡ φιάλη τοποθετεῖται κατ' ἀρχὰς ἐπὶ ἀτμολούτρου καὶ μετὰ τὴν ἀπόσταξιν τοῦ ὑπολοίπου τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης ἐντὸς χωνίου Bambu, ἀναδεύεται δὲ συνεχῶς διὰ τῆς χειρὸς.

Ἡ ἐργασία δὲν εἶναι ἐπικίνδυνος, ἐν τούτοις συνιστᾶται ἢ χρῆσις προστατευτικῶν ὀμματουαλίων. Διὰ οὐσίας ἰσχυρῶς προσροφουμένης θέρμανσις τοῦ Al_2O_3 μέχρι 160° εἶναι ἀρκετή.

*Επανάκτησις τοῦ Al_2O_3 .

Χρησιμοποιηθὲν Al_2O_3 ἐκχυλίζεται ἐπανειλημμένως διὰ ζεοῦσης μεθανόλης, μετὰ δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος (ἐνίοτε τῇ προσθήκῃ ὀλίγου καυστικοῦ νατρίου) καὶ ἐν συνεχείᾳ κατεργάζεται ὡς εἰς τὸ β). Ὁξείδιον τοῦ Ἄργιλιού ἔτοιμον διὰ χρωματογραφίαν πρέπει νὰ προφυλάσσεται ἐπιμελῶς ἀπὸ τῆς ὑγρασίας.

Προσδιορισμὸς τῶν ἐστρογόνων εἰς τὰ οὔρα (*).

α) Παραλαβὴ τῶν φαινολικῶν στερινῶν ἐκ τῶν οὔρων.

40 κ.έκ. οὔρων 24 ὥρων, ζέονται ἐπὶ 30' τῇ προσθήκῃ 4 κ.έκ. πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὄξεος. Τὸ μίγμα μετὰ προσθήκην 10 γρ. NaCl καὶ ψύξιν, ἐκχυλίζεται μὲ 200 κ.έκ. αἰθέρος (4×50 κ.έκ.). Ἡ αἰθερικὴ στιβάς ἐκπλύνεται διὰ κεκορ. διαλύματος $NaHCO_3$ (3×10 κ.έκ.), διὰ διαλύματος 10% Na_2CO_3 (1×10 κ.έκ.), δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος (2×10 κ.έκ.) καὶ ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ. Τὸ ὑπόλειμμα διαλύεται εἰς 4 κ.έκ. αἰθέρος καὶ 54 κ.έκ. τετραχλωράνθρακος καὶ ἐκχυλίζεται διὰ κανονικοῦ διαλύματος KOH (4×50 κ.έκ.). Ἡ ὕδατικὴ στιβάς ὀξυνίζεται μὲθεικὸν ὄξυ (ἀραιωθὲν 2:1) μέχρις ἀντιδράσεως εἰς δεικτὴν Κογκο καὶ ἐκχυλίζεται διὰ 200 κ.έκ. αἰθέρος (4×50 κ.έκ.), τὰ ὁποῖα πάλιν ἐκπλύνονται διὰ κεκορ. διαλύματος $NaHCO_3$ (1×10 κ.έκ.) καὶ δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος (2×10 κ.έκ.). Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ καὶ τὸ ὑπόλειμμα χρωματογραφεῖται.

β) Χρωματογραφία διὰ κλασματικῆς ἐκλούσεως. Ἡ στήλη ἐτοιμάζεται ἐκ 3 γρ. Al_2O_3 (τυποποιημένου διὰ χρωματογραφίαν, Riedel de Hæen) ἐντὸς βενζολίου. Ὡς βοηθητικὸν ἄνω καὶ κάτω τοῦ προσροφητοῦ εἰς τὴν στήλην χρησιμοποιεῖται μόνον βάμβαξ (καθαρὸς, ἄνευ λίπους). Τὸ ὑπόλειμμα τῶν οὔρων διαλύεται εἰς 10 κ.έκ. βενζολίου, τὰ ὁποῖα προστίθενται ἐπὶ τῆς στήλης καὶ διέρχονται δι' αὐτῆς. Τὸ αὐτὸ ἐπαναλαμβάνεται μὲ 25 κ.έκ. βενζολίου. Διὰ τοῦ βενζολίου πραγματοποιεῖται ἢ προσρόφησις καὶ ἐμφάνισις. Τὰ

βενζολικά κλάσματα περιέχοντα μόνον ξένας χρωμογόνους οὐσίας ἀπορρίπτονται. Ἐν συνεχείᾳ διαβιβάζονται διὰ τῆς στήλης 10 κ.έκ. χλωροφορμίου καὶ περαιτέρω ἕτερα 25 κ.έκ. ὅλα δὲ συλλέγονται εἰς μεγάλον σωλῆνα ζέσεως ὡς ἐν κλάσμα. Τὸ κλάσμα τοῦτο περιέχει τὴν ἐστρόνην καὶ ἐστραδιόλην.

Ἡ ἐκλούσις συνεχίζεται μὲ 10+25 κ.έκ. μεθυλικῆς ἀλκοόλης διὰ τῆς ὁποίας ἐκλούεται ἢ ἐστριόλη. (Αὕτη φέρουσα ἐν ἐπὶ πλεον -OH τῆς ἐστραδιόλης προσροφᾶται ἰσχυρότερον ἐπὶ τοῦ Al_2O_3 καὶ διὰ τοῦτο ἐκλούεται μὲ πολικώτερον διαλυτικὸν ὕγρον).

Προσδιορισμὸς τῆς περιεκτικότητος εἰς ὄρμονας.

Ὁδοσ γίνεται βάσει τοῦ πρασίνου φθορισμοῦ τῶν ὁποῖων παράγουν τὰ κλάσματα φωτιζόμενα διὰ ὑπεριώδους φωτὸς μὲσῶν φίλτρου 440 mμ., μετὰ κατεργασίαν τῶν μὲθεικὸν ὄξυ.

Τὰ κλάσματα χλωροφορμίου καὶ μεθυλικῆς ἀλκοόλης, ἀποστάζονται κεχωρισμένως μέχρι ξηροῦ καὶ εἰς τὸ ὑπόλειμμα ἐκάστον προστίθενται 4 κ.έκ. ἀπολύτου αἰθυλ. ἀλκοόλης. Ἐν κ.έκ. τοῦ ἀλκοολικοῦ τούτου διαλύματος ἀναμιγνύεται μὲ 15 κ.έκ. H_2SO_4 90%. Ὡς τυφλὸν πείραμα χρησιμεύει διάλυμα 1 κ.έκ. αἰθυλικῆς ἀλκοόλης+15 κ.έκ. H_2SO_4 90% καὶ ὡς πρότυπον, 1 κ.έκ. διαλύματος καθαρᾶς ἐστραδιόλης εἰς ἀπόλ. ἀλκοόλην+15 κ.έκ. H_2SO_4 90%.

Τὰ ἀλκοολικά διαλύματα μετὰ τὴν προσθήκην τοῦθεικοῦ ὄξεος τοποθετοῦνται ἐπὶ 5 λεπτά ἐντὸς ζέοντος ὑδρολούτρου, ἐν συνεχείᾳ ψύχονται καλῶς ἐπὶ 3' καὶ φωτομετροῦνται ἀμέσως.

ZUSAMENFASSUNG

UEBER ADSORPTIONSCHROMATOGRAPHIE.

Von IPHIGENIA PHOTAKI:

Die vorliegende Arbeit gibt einen kurzen Ueberblick über die historische Entwicklung und die Prinzipien der Adsorptionschromatographie.

Es werden die Methoden der Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxyd, insbesondere die Durchlaufmethode (fractional Elution) nach Reichstein behandelt und als Beispiel die Bestimmung von Phenolsteroiden im Harn beschrieben.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

- 1) **M. Tswctt**: Ber. deutsch. botan. Ges. **24**, 316 (1906).
- 2) " " " " " " **24**, 384 (1906).
- 3) **R. Kuhn, E. Lederer** Ber. **64**, 1349 (1931).
- 4) **Γ. Καραγκούνης, Γ. Κούμouλος**: Nature, **142**, 162 (1938).
- 5) **J. Jacques, J. P. Mathieu**: Bull. soc. chim. 94 (1946).
- 6) **T. Reichstein, C.W. Schoppee**: Disc. Faraday soc. **7**, 305 (1949).
- 7) **M. Keller**: Gynaecologia **136**, 361 (1953).

GENIKH BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

Chromatographic Adsorption Analysis: H. Strain New York 1945.

Adsorption and Chromatography: A. Weissberger New York 1951.

Chromatography: E. Lederer, M. Lederer New York 1953.

Ἀνασκόπησις τῶν μεθόδων παραγωγῆς βενζίνης αὐτοκινήτων ὑψηλοῦ ἀριθμοῦ ὀκτανίου

Ἰπποκρίτου Ἐρν. Τούλ(*)

Εἶναι γνωστόν, ὅτι ἡ ἐξέλιξις τοῦ κινητήρος τοῦ αὐτοκινήτου τείνει διαρκῶς πρὸς ἀνωτέρας ἀποδόσεις καὶ πρὸς μικροτέραν εἰδικὴν κατανάλωσιν καυσίμων καὶ ὅτι εἰς τὰς βελτιώσεις κατασκευῆς τοῦ κινητήρος, αἵτινες ἐπιτυχάνουσι τοῦτο, σημαντικὸν ρόλον παίζει ἡ αὔξησις τοῦ βαθμοῦ συμπίεσεως. (Βαθμὸς συμπίεσεως εἶναι ἡ σχέσις μεταξὺ τοῦ χώρου ὑπεράνω τοῦ ἐμβόλου ὅταν εὑρίσκειται εἰς τὸ Κάτω Νεκρὸν Σημεῖον καὶ τοῦ χώρου ὑπεράνω τοῦ ἐμβόλου ὅταν τοῦτο εὑρίσκειται εἰς τὸ Ἄνω Νεκρὸν Σημεῖον). Ἡ ἀπὸ ἡμίσεως αἰῶνος ἐκδηλουμένη τάσις αὐτῆ δὲν ἐσταμάτησε ἀλλὰ τελευταίως ἔλαβε ταχύτερον ρυθμὸν, ὡς καταφαίνεται ἐκ τῶν κάτωθι ἀριθμῶν κατὰ Β. J. French (1).

Βαθμὸς συμπίεσεως εἰς τὰ Ἀμερικανικὰ αὐτοκίνητα (1949—1955).

(Μέσος ὄρος)

Βαθμὸς Συμπίεσεως	Ἔτος
6,3—7,8	1949
6,5—8,0	1950
6,5—8,0	1951
6,6—8,0	1952
6,7—8,5	1953
6,8—8,7	1954
7,2—9,0	1955

Κινητήρες μὲ ἠδξημένον τὸν βαθμὸν συμπίεσεως εἶναι πρακτικῶς μόνον τότε ἐφικτοί, ὅταν ὑπάρχουν ἀντιστοιχῶς καύσιμα ποῦ δὲν προκολοῦν κτύπημα εἰς ἐπαρκεῖς ποσότητες καὶ εἰς ἀνεκτὰς τιμάς. Ἡ ἀνοδος τοῦ «ἀριθμοῦ ὀκτανίου» τῆς βενζίνης τῶν Ἀμερικανικῶν αὐτοκινήτων κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν τελευταίων ἐτῶν μὲ τὴν ἀντίστοιχον αὔξησιν τοῦ βαθμοῦ συμπίεσεως καταφαίνεται ἐκ τῶν κάτωθι στοιχείων:

Ἔτος	Ἀνάγκαι εἰς AOR(**) Ἀμερικανικῶν Αὐτοκινήτων
1940	80% τῶν Αὐτοκινήτων δὲν παρουσίαζαν κτύπημα μὲ βενζίνην τῶν κάτωθι ἀριθμῶν ὀκτανίου (AOR)
1946	81
1950	85
1954	86
	89

Ἀλλὰ ἀκόμη καὶ οἱ Ἀμερικανοὶ εἰδικοί συμφωνοῦν ἐπὶ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἡ ποιότης τῶν καυσίμων ὑπερέκρασε σημαντικῶς τὰς σημερινὰς τεχνικὰς ἀνάγκας. Κατὰ τὸν Rawlings (2) μόνον 5% τῶν ἐν Ἠνωμέναις Πολιτείαις κυκλοφορούντων αὐτοκινήτων δύνανται νὰ ἐκμεταλλευθοῦν πραγματικῶς τὴν ἀξιοσημεῖον ἀντοχὴν εἰς τὸ κτύπημα τῶν νέων καυσίμων.

(*) Διασκευὴ ὀμίλιας τοῦ Dr. Ruf. γενομένη ἐπ' ἐυκαιρίᾳ τοῦ XXIII Συνεδρίου τῆς Ἑλβετικῆς Ἐταιρίας Καυσίμων.

(**) AOR ἀριθμὸς ὀκτανίου—μέθοδος Research.

Ἐὰν παρ' ὅλα ταῦτα ἡ κατανάλωσις αὐτῶν τῶν καυσίμων ἀποτελεῖ τώρα τὸ 1/3 τῆς ὀλικῆς κατανάλωσεως, ἡ προτίμησις αὐτῆ ὀφείλεται ὀφθαλμοφανῶς καὶ εἰς αἷτια μὴ τεχνικά. Οὕτω σήμερον ἡ ἀντοχὴ εἰς τὸ κτύπημα ἐνὸς καυσίμου ἀποτελεῖ σημαντικὸν ὄπλον διαφημίσεως εἰς τὸν ἐνταθῆντα ἀγῶνα συναγωνισμοῦ μεταξὺ τῶν Ἐταιριῶν Πετρελαίων. Ὁρισμένον προβάδισμα τοῦ ἀριθ. ὀκτανίου τῶν καυσίμων εἶναι καθ' ὅλα δικαιολογημένον, διότι χρησιμεύει ὡς παρότρυνσις εἰς τὴν βιομηχανίαν αὐτοκινήτων πρὸς περαιτέρω βελτιώσεις τῶν κινητήρων. Διὰ τῶν πλέον ἀνθεκτικῶν εἰς τὸ κτύπημα καυσίμων καταπολεμοῦνται ὄχι μόνον τὰ φαινόμενα τοῦ κτυπήματος ἀλλὰ καὶ ἐκεῖνα τῆς προαναφλέξεως ἅτινα παρατηροῦνται εἰς αὔξουσιν κλίμακα εἰς τὰ νέα αὐτοκίνητα ὑψηλοῦ βαθμοῦ συμπίεσεως.

Ἡ παρασκευὴ καυσίμων αὐτοκινήτων.

Μὲ ποῖα μέσα ἐπέτυχεν ἡ βιομηχανία πετρελαίου αὐτὴν τὴν ἀξιοσημεῖον αὔξησιν τῆς ἀντοχῆς εἰς τὸ κτύπημα τῶν καυσίμων τῶν αὐτοκινήτων κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη; Τὸ γεγονός εἶναι ὅτι ἀπήτησε ἐπαναστατικὰς μεταβολὰς τῶν τεχνικῶν μεθόδων παρασκευῆς καὶ μεγάλας οικονομικὰς θυσίας. Αἱ σπουδαιότεραι βαθμίδες τῆς ἐξελιξέως αὐτῆς δεικνύονται εἰς τὸν Πίνακα V. (βλ. κατωτέρω) Πρὸ τοῦ τελευταίου παγκοσμίου πολέμου ἡ Ἀμερικανικὴ βενζίνη αὐτοκινήτων ἦτο κατανεμημένη περίπου ὡς ἀκολούθως:

	%	AOR
Βενζίνη ἀποστάξεως (Straightrun)	42	55
» φυσικῆ (Natural Gasoline)	9	65
» ἐκ διασπάσεως ἢ ἀναμορφώσεως	49	76

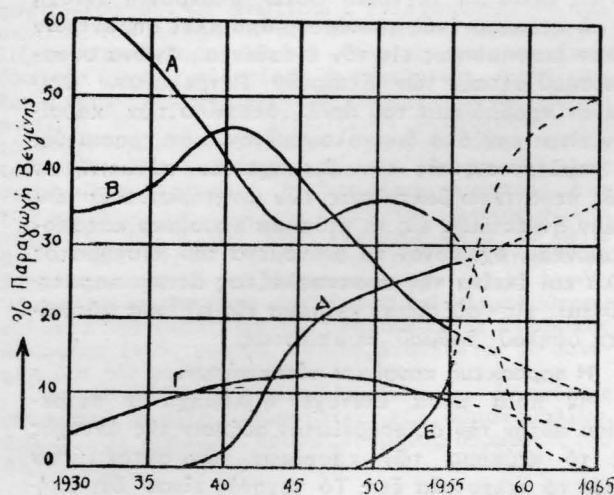
Μετὰ τὴν προσθήκην τῆς ἐμπορικῶς συνηθισμένης ἀναλογίας τετρααιθυλομολύβδου (TEL) προέκυπτον ἐξ αὐτῶν τῶν συστατικῶν βενζίναι Regular (AOM * 71, AOR 78) καὶ Premium (AOM 79, AOR 84).

(Εἰς τὰ περισσότερα κράτη τῆς Εὐρώπης καὶ τῆς Ἀμερικῆς τὰ πρατήρια διαθέτουν δύο ποιοτήτων ἀπὸ ἀπόψεως ἀριθμοῦ ὀκτανίου, βενζίνας: τὴν βενζίνην Regular διὰ αὐτοκίνητα μὲ σχετικῶς χαμηλὸν βαθμὸν συμπίεσεως καὶ τὴν βενζίνην Premium ἢ Super δι' αὐτοκίνητα μὲ ἠδξημένον τοιοῦτον).

Μόνον κατόπιν εἰσαγωγῆς τῶν μεθόδων τῆς καταλυτικῆς διασπάσεως (Cracking) καὶ ἀναμορφώσεως (Reforming) κατὰ τὴν ἐποχὴν τοῦ πολέμου καὶ μετὰ ταῦτα, ἐπετεύχθη περαιτέρω αὔξησις τοῦ ἀριθμοῦ ὀκτανίου, διότι δι' αὐτῶν λαμβάνονται μίγματα καυσίμων, τὰ ὁποῖα μὲ προσθήκην TEL, δίδουσι μέχρι AOR 97.

* AOM = Ἀριθμὸς ὀκτανίου—μέθοδος Motor.

Είς τὸ σχῆμα 1 δεικνύεται παραστατικῶς, πῶς διεδέχθησαν ἀλλήλας αἱ διάφοροι μέθοδοι διασπάσεως καὶ ἀναμορφώσεως κατὰ τὴν τελευταίαν 25ετίαν καὶ πῶς προβλέπεται περαιτέρω ἡ κατανομή. Αἱ καμπύλαι δίδουσι κατὰ Lyman⁽²⁾ κατὰ προσέγγισιν τὴν κατανομὴν τῆς Ἀμερικανικῆς βενζίνης αὐτοκινήτων συμφώνως πρὸς τὰς διαφόρους μεθόδους παραγωγῆς. Μέχρι τοῦ 1940 ἐκυριάρχουν, ἐκτὸς τῶν βενζινῶν, αἵτινες προέρχονται ἐξ ἀπ' εὐθείας ἀποστάξεως τοῦ ἀκαθ. πετρελαίου (Straightrun) καὶ αἱ βενζίναι τῶν μεθόδων τῆς θερμικῆς διασπάσεως καὶ ἀναμορφώσεως.



Σχ. 1 Παραγωγή βενζίνης ἐν Ἀμερικῇ (ἀπὸ τοῦ 1955 καὶ ἐκεῖθεν κατ' ἐκτίμησιν).

- A: Ἀπ' εὐθείας ἀπόσταξις.
B: Θερμικὴ Διάσπασις.
Γ: Θερμικὴ Ἀναμόρφωσις.
Δ: Καταλυτικὴ Διάσπασις.
Δ: Καταλυτικὴ Ἀναμόρφωσις.

Ἐν συνεχείᾳ ἀντικατεστάθη ἡ θερμικὴ διάσπασις ὑπὸ τῆς πλέον συμφερούσης καταλυτικῆς τοιαύτης, ἥτις σήμερον ὑπερέβασε τὴν θερμικὴν καὶ αὐξάνει συνεχῶς. Ἀπὸ τοῦ 1950 ἐμφανίζονται καὶ αἱ καταλυτικαὶ μέθοδοι ἀναμορφώσεως, αἵτινες χρησιμοποιοῦνται εἰς αὐξουσαν κλίμακα, ὅπως τοῦτο γίνεται φανερόν κατὰ τὴν ἐξέτασιν τῶν προγραμμάτων ἐπεκτάσεως τῶν ἀνὰ τὸν κόσμον διύλιστηρίων. Ὑπολογίζουσι, ὅπως τοῦτο καταφαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 1, ὅτι βαθμιαίως ὅλη ἡ ἀποσταζομένη βενζίνη θὰ ὑποβάλλεται εἰς καταλυτικὴν ἀναμόρφωσιν.

Ἡ θερμικὴ μέθοδος ἀναμορφώσεως, καίτοι ἐφαρμόζεται εἰσέτι, φαίνεται νὰ ὑπερέβη ἤδη τὸ μέγιστον τῆς ἀναπτύξεώς της.

Αἱ νέαι αὐταὶ μέθοδοι παραγωγῆς ἀποσταγμάτων μετὰ ὑψηλὸν ἀριθμὸν ὀκτανίου θὰ περιγραφοῦν κατωτέρω ἐν συντομίᾳ:

Καταλυτικαὶ μέθοδοι διασπάσεως.

Κατ' αὐτὰς κατεργάζονται ὡς γνωστὸν ἀριέλαιον, (πετρέλαιον μηχανῶν ἐσωτερικῆς καύσεως ἢ gasoil) ἢ προϊόντα τῆς ἀποστάξεως ἐν κενῷ εἰς θερμοκρασίαν περίπου 500°C παρουσία λεπτοκόκκου ἢ κονιορτοποιημένου καταλύτου ἐκ πυριτικῶν ἀλάτων

ἀργιλίου ἢ μαγνησίου καὶ ἐπιτυγχάνουν τὴν διάσπασιν αὐτοῦ τοῦ σχετικῶς μακρομοριακοῦ ὕλικου εἰς πλέον πητικὰ προϊόντα: προπάνιον, προπυλένιον, βουτάνιον, βουτυλένισ, μίαν καλῆς ποιότητος βενζίνην, ὡς ἐπίσης ἓνα ἀπόσταγμα ὁμοιάζον μετὰ ἀριέλαιον καὶ ὀλίγον στερεόν κώκ. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς καλαιότερας θερμικὰς μεθόδους διασπάσεως δὲν σχηματίζεται πυκνόρρευστος καὶ μικρᾶς ἀξίας πίσσα, καὶ τὸ δημιουργούμενον κώκ κατακαίεται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως μετὰ ἐκμετάλλωσιν τῆς ἀποδιομένης θερμότητος.

Αἱ ἀποδόσεις τῶν καταλυτικῶν μεθόδων διασπάσεως ἐξαρτῶνται ποιοτικῶς καὶ ποσοτικῶς κατὰ ὀρισμένον βαθμὸν ἀπὸ τὴν πρώτην ὕλην, τὸ εἶδος τοῦ χρησιμοποιηθέντος καταλύτου καὶ τὰς συνθήκας διασπάσεως. Τυπικὰ ἀποτελέσματα τοιαύτης φύσεως διασπάσεως ἐνὸς ἀριελαίου προελεύσεως Mid—Continent (προελεύσεως Mid—Continent σημαίνει ὅτι προέρχεται ἀπὸ πετρελαιοπηγὰς τῆς περιοχῆς τοῦ Κάνσας, Ὀκλαχόμας, Βορείου καὶ κεντρικοῦ Τέξας καὶ τῆς Βορείου Λουιζιάνας), μετὰ χρῆσιν καταλύτου Al_2O_3/SiO_2 κατὰ τὴν μέθοδον ρευστοποιημένου καταλύτου (fluid catalyst) δίδονται εἰς τὸν πίνακα I⁽⁴⁾.

Πίναξ I.

Μέθοδος ρευστοποιημένου καταλύτου (fluid catalyst).

Ἀποδόσεις κατεργασίας ἀριελαίου Mid—Continent μετὰ καταλύτην Al_2O_3/SiO_2 % κατ' ὄγκον.

	Ἀπαξ Ἀνακυκλοφορία Ἐπαφῆ (Recycling)
Βενζίνη ἐλευθέρη βουτανίου	45,2 53,5
Ἐλαφρὸν ἀριέλαιον	28,0 21,0
Βαρὺ ἀριέλαιον	12,0 4,0
Βουτυλένια	5,9 8,0
Βουτάνια	6,4 8,0
Προπυλένιον	5,0 6,4
Προπάνιον	2,9 3,7
Ἀέριον (C_2-) * κατὰ βάρος	2,2 2,8

*Αριθμὸς ὀκτανίου Research τῆς εἰς 10 lb/in² (τάσις ἀτμῶν κατὰ Reid—RVP) ἀχθείσης βενζίνης.

*Ανευ τετρααιθυλομολύβδου (TEL) 93,5

μετὰ 0,8 κ.ε. TEL κατὰ λίτρον 98,5

Αἱ πρῶται ἐγκαταστάσεις καταλυτικῆς διασπάσεως Houdry, αἵτινες ἐτέθησαν εἰς λειτουργίαν ὀλίγον πρὸ τῆς ἐνάρξεως τοῦ τελευταίου παγκοσμίου πολέμου, δὲν ἠργάζοντο συνεχῶς, ὁ δὲ καταλύτης ἀνεγεννᾶτο ἐπὶ τόπου διὰ καύσεως τοῦ ἐπ' αὐτοῦ ἀποθεθέντος κώκ. Ἐκτοτε ἐπενοήθησαν μέθοδοι συνεχοῦς κατεργασίας. Ὁ καταλύτης κυκλοφορεῖ εἴτε συσσωρευόμενος ὑπὸ τὸ βάρος του διὰ μέσου τῆς συσκευῆς διασπάσεως καὶ ἀναγεννήσεως, εἴτε κινούμενος διὰ ρεύματος ἀερίων καὶ καθιζάνων εἰς τὸν ἀντιδραστήρα καὶ ἀναγεννητὴν ὑπὸ μορφήν «δινουμένης κοίτης» λόγῳ τῆς σφοδρᾶς ἀναταραχῆς αὐτοῦ ὑπὸ τοῦ ἀνερχομένου ἀερίου. (μέθοδος ρευστοποιημένου καταλύτου).

Ὁ προτιμώμενος καταλύτης εἶναι συνθετικόν, ἐνυδρον πυριτικὸν ἀργίλιον μετὰ περίπου 13% Al_2O_3 . Ἐκτὸς τούτου χρησιμοποιοῦνται καταλύτες περιέ-

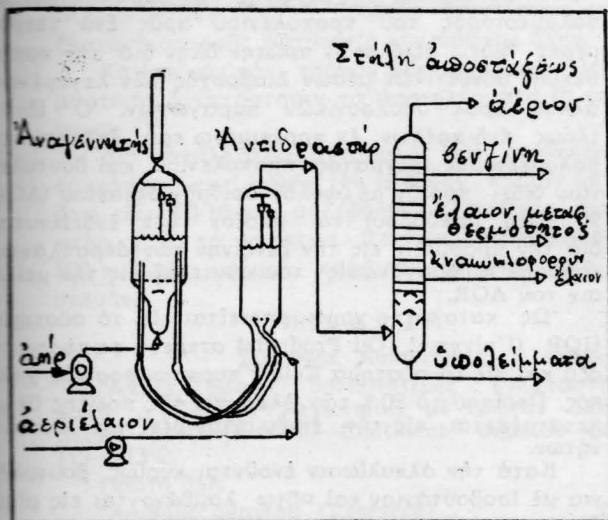
* Ἀέριον πλούσιον εἰς CH_4 καὶ ὕδρ/κας μετὰ 2 ἄτομα ἄνθρακος,

χοντες μέχρι 25% Al_2O_3 και άλλοι περιέχοντες μαγνήσιον.

Αί σημαντικώτεροι μέθοδοι καταλυτικής διασπάσεως είναι σήμερα:

Μέθοδος	% τών ύφισταμένων εγκαταστάσεων
Ρευστοποιημένου καταλύτου	72
Θερμοφόρος καταλυτική διάσπασις (thermoform)	20
Houdry με άκίνητον καταλύτην	4
Houdry με κυκλοφορούντα καταλύτην	4
	100

Το Σχήμα 2 δεικνύει το σχέδιον ροής μιᾶς εγκαταστάσεως τῆς Standard Oil Development με ἀντιδραστήρα και ἀναγεννητήν πλησίον ἀλλήλων.



Σχ. 2. Σχέδιον συνεχούς ροής μιᾶς εγκαταστάσεως καταλυτικής διασπάσεως S.O.D.

Κατά τὰ τελευταῖα ἔτη ἐπετεύχθησαν πρόοδοι και ὡς πρὸς τὴν κατεργασίαν ἀνωτέρων κλασμάτων ἀποστάξεως τοῦ ἀκαθ. πετρελαίου πέραν τοῦ ἀεριελαίου. Ὡς τοιαῦτα ἐνδιαφέρουν κυρίως κλάσματα τῆς ἀποστάξεως ὑπὸ κενὸν και κατὰ δεύτερον λόγον ὁπολείμματα ἀποστάξεως. Τὰ τελευταῖα πρέπει νὰ ὑποστοῦν καθαρισμόν διὰ προκατεργασίας (ἀπασφάλτωσις, και ἀπομάκρυνσις τοῦ ἀνθρακος ἀπὸ ἴχνην νικελίου, βαναδίου, σιδήρου κλπ. τὰ ὁποῖα δηλητηριάζουν τὸν καταλύτην). Τὸ νέον σύστημα κατεργασίας Houdresid εἶναι εἰς θέσιν νὰ χρησιμοποιήσῃ ἀκόμη και ὠρισμένα ὁπολείμματα ἀποστάξεως ὡς ἔχουν.

Καταλυτική ἀναμόρφωσις τῆς βενζίνης.

Πολὺ ἔντονον ἐξέλιξιν δεικνύουν σήμερον αἱ μέθοδοι καταλυτικῆς ἀναμορφώσεως τῆς βενζίνης, αἵτινες ἀποβλέπουσιν εἰς τὴν αὔξησιν τοῦ ἀριθμοῦ ὀκτανίου εἰς ὠρισμένα κλάσματα τῆς βενζίνης διὰ χημικῆς μεταβολῆς τῶν μορίων (ἀναμόρφωσις, reforming), ἰδίως πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τοῦ ἰσομερισμοῦ και τῆς δημιουργίας ἀρωματικῶν ἐνώσεων. Αἱ σπουδαιότεραι ἐπισυμβαίνουσαι ἀντιδράσεις εἶναι κατὰ τὸν Egloff (*) αἱ τοῦ Πίνακος II:

Πίναξ II.

Χημικαὶ ἀντιδράσεις κατὰ τὴν καταλυτικὴν ἀναμόρφωσιν τῆς βενζίνης βάσει τῆς μεθόδου πλατινοαναμορφώσεως (Platforming).

1. Ἴσομερισμὸς τῶν ναφθενίων, π. χ. διμεθυλκυκλοπεντάνιον εἰς μεθυλκυκλοεξάνιον.
2. Ἀφυδρογόνωσις τῶν ναφθενίων: π.χ. μεθυλκυκλοεξάνιον εἰς τολουόλιον+ $3H_2$.
3. Ἀφυδρογόνωσις μετὰ κλεισίματος δακτυλίου τῶν παραφινῶν: π.χ. π ἐπτάνιον εἰς τολουόλιον+ $4H_2$.
4. Διάσπασις μεθ' ὑδρογόνωσης τῶν παραφινῶν: π.χ. πδεκάνιον+ H_2 εἰς ηπεντάνιον+ἰσοπεντάνιον.
5. Ἴσομερισμὸς τῶν παραφινῶν: π.χ. ηπεντάνιον εἰς ἰσοπεντάνιον.
6. Ἀποθείωσις: π. χ. αἰθυλθειοφαίνιον+ $M+3H_2$, εἰς ἰσοεξάνιον+MS (M=μέταλλον, μετὸ ὁποῖον ἐνοῦται τὸ S). Κατὰ τὴν ἀναγέννησιν τοῦ καταλύτου ἀπομακρύνεται τὸ θεῖον διὰ καύσεως.

Εἶναι γνωστὴ σήμερον ὀλόκληρος σειρά τοιοῦτων συστημάτων, τὰ ὁποῖα ἐργάζονται μετὰ καταλύτας πλατίνης, χρωμίου, μολυβδαινίου ἢ κοβαλίου. Οὗτοι εὑρίσκονται εἴτε σταθεροὶ ἐντὸς τῶν θαλάμων, εἴτε κινουῦνται συνεχῶς διὰ μέσου αὐτῶν. Διακρίνονται ἐκτὸς τούτου συστήματα μετὰ ἀναγέννησιν τοῦ καταλύτου κατ' ὄραια διαστήματα και ἄλλα μετὰ ἀναγέννησιν τοῦ καταλύτου συχνωτέραν χωρίς ὄμως νὰ εἶναι αὕτη συνεχῆς.

Τὰ σήμερον σημαντικώτερα συστήματα καταλυτικῆς ἀναμορφώσεως τῆς βενζίνης (*) εἶναι:

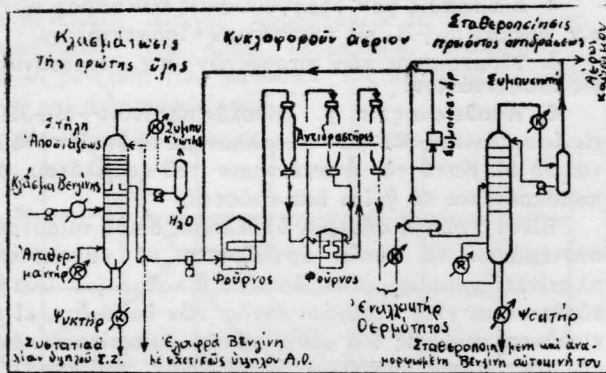
	% τῆς ὑπαρχούσης δυναμικότητος πρὸς ἀναμόρφωσιν τῆς βενζίνης
Πλατινοαναμόρφωσις (Platforming)	48,7
Ἵδρογονομόρφωσις Hydroforming (σταθερὸς καταλύτης)	11,8
Ἵδρογονομόρφωσις Hydroforming (κινούμενος καταλύτης)	10,8
Καταλυτικὴ ἀναμόρφωσις (Catforming)	7,5
Ἀναμόρφωσις Houdry (Houdryforming)	5,0
Τελεῖα ἀναμόρφωσις (Ultraforming)	4,4
Ἔτερα	11,8
	100

Ἐξ αὐτῶν τὰ συστήματα Πλατινοαναμορφώσεως, καταλυτικῆς ἀναμορφώσεως και τὸ ἐπὶ τοῦ πίνακος μὴ ἀναφερόμενον Sinclairforming λειτουργοῦν μετὰ σταθερὸν καταλύτην πλατίνης και μεγάλην πίεσιν ὑδρογόνου (35—40 ἀτμόσφαιραι) ἀλλὰ μετὰ ἀναγέννησιν τοῦ καταλύτου κατ' ὄραια διαστήματα. Τὸ σύστημα τελείας ἀναμορφώσεως (Ultraforming) χρησιμοποιεῖ ἐπίσης καταλύτην πλατίνης ἀλλὰ μετὰ συχνωτέραν ἀναγέννησιν αὐτοῦ και ὑπὸ μικροτέραν πίεσιν ὑδρογόνου (14—20 ἀτμόσφαιραι). Τὰ συστήματα Ἵδρογονομορφώσεως και Ἵπεραναμορφώσεως (Hyperforming) ἐργάζονται μετὰ καταλύτην μολυβδαινίου ἢ κοβαλίου, ἀλλὰ μετὰ συχνωτέραν (ἢ συνεχῆ) ἀναγέννησιν αὐτοῦ και ὑπὸ μικροτέραν πίεσιν ὑδρογόνου.

Ἐξ ὄλων αὐτῶν τῶν συστημάτων καταλυτικῆς ἀναμορφώσεως τῆς βενζίνης θὰ περιγραφῆ ἐδῶ κάπως λεπτομερέστερον μόνον ἢ πλατινοαναμόρφωσις ὡς τὸ σπουδαιότερον.

Τὸ σχῆμα 3 δεικνύει σχέδιον συνεχούς ροής μιᾶς τοιαύτης εγκαταστάσεως. Εἰς τὴν πρώτην βαθμίδα ἢ βενζίνη ὑποβάλλεται εἰς κλασμάτωσιν και ἀποχωρίζονται τὰ πολὺ εὐκόλως και πολὺ δυσκόλως ζέοντα συστατικά.

Το μεσαίον κλάσμα διαβιβάζεται μέσω άποχρωστικών γαιών προς άπομάκρυνσιν έπιβλαβών μεταλλικών προσμίξεων. Είς την δευτέραν βαθμίδα θερμαίνεται το ούτω προκατεργασθέν ύλικόν εις 500°C και διαβιβάζεται μέσω τριών θαλάμων με καταλύτην, κειμένων έν σειρά.



Σχ. 3. Σχέδιον συνεχούς ροής συστήματος Platforming.

Πρό της εισόδου εις έκαστον θάλαμον γίνεται αναθέρμανσις εις την θερμοκρασίαν αντίδρασεως. Προσμίγνυται άέριον άνακυκλοφορίας πλούσιον εις ύδρογόνον. Η πίεσις διατηρείται εις 35—40 άτμοσφαιρας. Είς την τρίτην βαθμίδα άποχωρίζονται τά άέρια προϊόντα τών αντίδρασεων και το άέριον άνακυκλοφορίας ώς έπίσης τά πολύ δυσκόλως ζέοντα συστατικά της άναμορφώσεως βενζίνης.

Το σύστημα πλατινοαναμορφώσεως (Platforming), δύναται νά χρησιμοποιηθί προς παραγωγήν βενζίνης με ύψηλόν αριθμόν όκτανίου ώς έπίσης διά την παραγωγήν καθαρών άρωματικών ένώσεων. Η έν προκειμένω ειδικώς ένδιαφέρουσα παρασκευή καυσίμων αυτοκινήτων άγει εις τά άποτελέσματα (*) του Πίνακος III.

Πίναξ III.

*Αναμόρφωσις βενζίνης κατά το σύστημα πλατινοαναμορφώσεως

Πρώτη ύλη.	A	B
Βαρεία βενζίνη (Περιοχή ζέσεως 130—190°C)	με χαμηλήν περιεκτικότητα εις παραφίνας	με ύψηλήν περιεκτικότητα εις παραφίνας
Σύνθεσις :		
Παραφίνας	% κατ' όγκον 39,4	66,3
Ναφθένια	» » » 3,5	19,8
Άρωματικά ένώσεις	% » 21,1	13,9
AOR (άνευ μολύβδου)	52,2	32,4

*Αποτελέσματα

*Απόδοσις εις άναμορφωθείσαν βενζίνην % κατ' όγκον	89,5	81,0
Περιοχή ζέσεως εις C°	70—215	55—215
Περιεκτικότης εις άρωματικάς ένώσεις % κατά βάρος	62,4	56,4
AOR (άνευ TEL)	90,4	91,2
AOR (με 0,8 κ.έκ. TEL κατά λίτρον)	97,4	99,0

Η μεγαλύτερα σήμερα έν χρήσει έγκατάστασις του συστήματος πλατινοαναμορφώσεως έχει δύναμικότητα τροφοδότησεως 4600 κυβικών μέτρων βενζίνης ανά 8ωρον. Ο διά την έγκατάστασιν αυτήν άπαραίτητος καταλύτης πλατίνης εκόστισε τρία εκατομμύρια Έλβετικά φράγκα (21.000.000 δρχ.).

Πολυμερισμός και άλκυλίωσις.

*Άλλαι χρήσιμοι μέθοδοι παρασκευής καυσίμων με ύψηλόν αριθμόν όκτανίου με ταυτόχρονον βελτίωσιν της άποδόσεως εις βενζίνην τών μεθόδων διασπάσεως και άναμορφώσεως είναι ο πολυμερισμός και η άλκυλίωσις μικρομοριακών όλεφινών, έφ' όσον αϋται δέν χρησιμοποιούνται ώς πρώται ύλαι εις την χημείαν του πετρελαίου.

Ο πολυμερισμός δύναται νά εκτελεσθί κατά διαφόρους τρόπους. Ο «έκλεκτικός» πολυμερισμός του ίσοβουτυλενίου ή του συνόλου τών βουτυλενίων δίδει ένα διμερές, το όποϊον ύδρογονοϋται προς «ίσο—όκτανιον» με AOR 100, το όποϊον είναι πολύ τιμον συστατικόν της βενζίνης τών αεροπλάνων. Ο πολυμερισμός του προπυλενίου προς ένα τετραμερές δίδει άξιόλογον πρώτην ύλην διά την παρασκευήν συνθετικών μέσων διαβροχής τών λεγομένων άλκυλ—άρϋλ—σουλφονικών παραγώγων. Ο Ιδιαίτέρως ένδιαφέρων έν προκειμένω «μη έκλεκτικός» πολυμερισμός μίγματος προπυλενίου και βουτυλενίου δίδει προϊόν με ύψηλόν αριθμόν όκτανίου (AOR 95 άνευ μολύβδου) το όποϊον δέν ένδεικνυται διά την πρόσμιξιν εις την βενζίνην τών αεροπλάνων καθόσον η ύδρογόνωσις του συντελεί εις την μείωσιν του AOR.

Ως καταλύτης χρησιμοποιείται εις το σύστημα UOP (Universal Oil Products) στερεόν φωσφορικόν όξύ και εις το σύστημα Kellog πυροφωσφορικός χαλκός. Περίπου το 90 % τών όλεφινών της πρώτης ύλης μετατρέπεται εις την έπιθυμητήν βενζίνην αυτοκινήτων.

Κατά την άλκυλίωσιν έννοϋνται κυρίως βουτυλένια με ίσοβουτάνιον και ούτω λαμβάνονται εις μίαν αντίδρασιν κεκορεσμένα και λιαν ύψηλου αριθμού όκτανίου ίσοοκτάνια τά όποια σήμερα αποτελοϋν την βάση της παρασκευής βενζίνης αεροπλάνων. Επειδή η ζήτησις βενζίνης αεροπλάνων. παρά την ανάπτυξιν του κινητήρος τών αεριοπρωθυμένων άκόμη αύξάνει είναι άμφίβολον έάν τά προϊόντα της άλκυλίωσεως (alkylates) είναι διαθέσιμα ώς πρόσμιξις διά την βενζίνην τών αυτοκινήτων.

Βενζίνη αυτοκινήτων με AOR 100 και άνω.

Η καταλυτική διάσπασις, η καταλυτική άναμόρφωσις και ο πολυμερισμός μικρομοριακών όλεφινών έπετέλεσαν σημαντινήν βελτίωσιν της ποιότητος τών καυσίμων τών αυτοκινήτων. Είς αϋτάς τας μεθόδους όφείλεται ότι η στατιστική του άρ. όκτανίου εις τας Ηνωμένας Πολιτείας αναφέρει ήδη AOR 95-96 διά Βενζίνη Premium και ότι ύπάρχουν έπίσης εις την Έλβετίαν βενζίναι με AOR 93. Ούτω η προπαγανδίζομένη βενζίνη με AOR 100 εύρισκεται εις τά πρόθυρα της πραγματοποιήσεώς της. Ποία μέσα διαθέτει η βιομηχανία πετρελαίου διά περαιτέρω αύξησιν του αριθμού όκτανίου της βενζίνης τών αυτοκινήτων;

Έν πρώτοις η λύσις έγκειται εις την άντικατάστασιν τών σήμερα πεπαλαιωμένων θερμικών έγκαταστάσεων διασπάσεως διά καταλυτικών τοιούτων, όπως τουτο φαίνεται εις το σχήμα 1. Υπολογίζουσι έπίσης εις ίσχυράν αύξησιν της δυναμικότητος τών μεθόδων της καταλυτικής άναμορφώσεως της βενζίνης, αΐτινες δύναται νά χρησιμοποιήσωσιν ώς πρώτην ύλην εκτός της βαρείας βενζίνης και άλλα κλά-

σματα με χαμηλόν αριθμόν οκτανίου. Είς τὸ σχῆμα ἐκδηλοῦται ἡ τάσις πρὸς πλήρη ἐξαφάνισιν τῆς βενζίνης ἀποστάξεως καὶ φυσικῆς βενζίνης.

Ἡ βιομηχανία πετρελαίου ἔχει ὅμως σήμερον εἰς τὴν διάθεσίν της καὶ νεωτέρας μεθόδους παρασκευῆς ἀνθεκτικῶν εἰς τὸ κτύπημα συστατικῶν τῆς βενζίνης τῶν αὐτοκινήτων, ἐκ τῶν ὁποίων τελευταίως ἐμνημονεύθησαν ἰδιαιτέρως τὰ συστήματα Rexforming καὶ Iso-Plus Houdryforming.

Τὸ σύστημα Rexforming.

Τὸ ὡς Rexforming γνωστὸν σύστημα τῆς Universal Oil Products εἶναι συνδυασμὸς τοῦ συστήματος πλατινοανομορφώσεως με ἀποχωρισμὸν τῶν ἀμεταβλήτων παραφινῶν, τῆ βοήθεια ἐκχυλίσεως καὶ τῆς ἐπαναεπιστροφῆς αὐτῶν εἰς τὴν πρώτην ὕλην.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπετεύχθησαν εἰς δοκιμαστικὴν ἐγκατάστασιν τὰ ἀποτελέσματα (*) τοῦ Πίνακος IV.

Διὰ καταλλήλου μεταβολῆς τῶν συνθηκῶν ἐπιτύγχανεται κατ' αὐτὴν τὴν μέθοδον προϊόν με AOR ἄνω τῶν 100 (ἄνευ μολύβδου). Ὁ πρῶτος ἀντιδραστήρ κατὰ τὸ σύστημα Rexforming δυναμικότητος 900 κυβικῶν μέτρων κατὰ ὥρον εἶναι ὑπὸ κατασκευῆν.

Πίναξ IV.

Σύστημα Rexforming

*Αποτελέσματα δοκιμαστικῆς ἐγκαταστάσεως κατὰ τὸ σύστημα Rexforming με πρώτην ὕλην βαρεϊαν βενζίνην Mid-Continent σημείου ζέσεως 115—213°C.

Πρώτη ὕλη.

*Αριθμὸς ὁκανίου (Research)	33,0
Περιεκτικότης εἰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις % κατ' ὄγκον	9,0

Προϊὸν τοῦ συστήματος Rexforming (ἐλεύθερον βουτανίων).

*Απόδοσις	% κατ' ὄγκον	80,5
AOR (ἄνευ μολύβδου)		97,2
Περιεκτικότης εἰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις % κατ' ὄγκον		53,5

Τὸ σύστημα Iso-Plus Houdryforming.

Συμφώνως πρὸς ἓνα τρόπον κατεργασίας μεταβάλλεται εἰς πρώτην βαθμίδα με Houdryforming τὸ σὺνηθες ποσοστὸν τῆς πρώτης ὕλης εἰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις καὶ ἀποχωρίζονται δι' ἐκλεκτικῆς προσροφήσεως αὐτὰ ἀπὸ τὰς μὴ μεταβληθείσας «μὴ ἀρωματικὰς ἐνώσεις», αἵτινες χρησιμοποιοῦνται εἰς δευτέραν βαθμίδαν καταλυτικῆς ἀναμορφώσεως.

*Ἄλλος τρόπος συνδυάζει τὴν καταλυτικὴν με τὴν θερμικὴν ἀναμόρφωσιν.

Συνοπτικῶς δίδονται ἐκ νέου εἰς τὸν Πίνακα V οἱ δείκται ὁκτανίων τῶν κατὰ τὰς διαφόρους μεθόδους παρασκευῆς σχηματιζομένων συστατικῶν τῶν καυσίμων τῶν αὐτοκινήτων. Οἱ ἀριθμοὶ ἐντὸς παρενθέσεων εἶναι μέσοι ὄροι κατ' ἐκτίμησιν.

Πίναξ V

Σύγκρισις τῆς ἀντοχῆς εἰς τὸ κτύπημα διαφόρων συστατικῶν βενζίνης αὐτοκινήτων

ἀριθμὸς ὁκτανίου	AOM	AOR
(ἄνευ μολύβδου)		

Μέθοδοι προπολεμικαί.

Βενζίνη φυσικὴ (μέθοδος ἀπορροφήσεως)	55—80(65)	(55)
Βενζίνη ἀποστάξεως (Straightrun)	20—75(55)	(55)
Βενζίνη θερμικῆς διασπάσεως	67—72(69)	(76)
Βενζίνη θερμικῆς ἀναμορφώσεως	68—75(71)	(80)
Βενζίνη πολυμερισμοῦ	80—85(82)	(95)

Μέθοδοι Μεταπολεμικαί.

Βενζίνη φυσικὴ (ἐγκαταστάσεις ἀνακυκλοφορίας)	20—75(60)	(60)
Βενζίνη καταλυτικῆς διασπάσεως	75—83(79)	(90)
Βενζίνη πολυμερισμοῦ ἀναμορφωμένη	74—80(76)	(87)
Βενζίνη καταλυτικῶς ἀναμορφωμένη (H ₂ ὑπὸ πίεσιν)	76—82(80)	(90)

Νεώτατοι μέθοδοι.

Τελεία ἀναμόρφωσις, Rexforming, Iso-Plus Houdryforming μέχρι 100.

Μειοεκτῆματα τοῦ ἀγῶνος ταχύτητος ὁκτανίων

Εἰς αὐτὴν τὴν λίαν ἐντυπωσιακὴν τεχνικὴν ἐξέλιξιν εἶναι ἀνάγκη νὰ μὴ παραβλεφθῆ, ὅτι ἡ βελτίωσις εἰς ὁκτάνια τῆς βενζίνης τῶν αὐτοκινήτων κατέστη δυνατὴ μόνον δι' ἐξαιρετικῶν τεχνικῶν καὶ οἰκονομικῶν προσπαθειῶν τῶν Ἑταιρειῶν Πετρελαίου καὶ ὅτι βελτιουμένης τῆς ποιότητος μειοῦται ἡ ἀπόδοσις εἰς βενζίνην ἐπὶ τοῦ ἀκαθ. πετρελαίου.

Τὸ κόστος διὰ τὴν αὔξησιν ἑνὸς βαθμοῦ τοῦ ἀριθμοῦ ὁκτανίου ἀνέρχεται ταχέως ὅσον ἀνεβαίνωμεν πρὸς τοὺς ὑψηλότερους ἀριθμοὺς. Τοῦτο γίνεται φανερὸν ἐκ τῶν κατωτέρω ἀριθμῶν (*):

Αριθμὸς ὁκτανίου	Κόστος τῆς αὔξεσεως τῆς AOR κατὰ ἓνα βαθμὸν εἰς Cents κατὰ Barrel ()
75	2,31
82,5	4,04
87,5	5,88
92,0	8,94
95,0	14,3

Μία τοιαύτη αὔξησις τῆς τιμῆς τῶν καυσίμων καὶ μείωσις τῆς ἀποδόσεως εἶναι μόνον τότε δικαιολογημένη, ὅταν τὰ ὑπάρχοντα αὐτοκίνητα ἔχουν πράγματι ἀνάγκην, ἀπὸ αὐτὰς τὰς ἀνθεκτικὰς εἰς τὸ κτύπημα βενζίνης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) **B.J. French:** «Trends in automotive engine design». Refiner, April 1955.
- 2) **D.S. Rawlings:** «Industry views motor fuel trends». Refiner April 1955.
- 3) **A.L. Lyman:** (Calif. Research corp.) «What we'll be making in 10 years». Refiner May 1955.
- 4) **Refiner**, Sept. 1954 Process Section.
- 5) **Oil & Gas Journal** 21.3.55.
- 6) **G. Egloff:** «The platforming process». IP Journal March 1955.
- 7) **H.W. Grote, V. Haensel & M.J. Sterba:** «Rexforming for octanes over 100». Refiner, April 1955.
- 8) **Oil & Gas Journal** 25.4.1953.
- 9) **W.M. Holaday:** «Advances in Petroleum Refining». Refiner Σεπτέμβριος 1950.
- 10) **E.J. Gohr.** (Standard Oil. Dev. Comp.) Advances in Fluid Catalytic Cracking». IV Erdöl-Weltkongress 1955 in Rom.

*) 1 US barrel = 42 Ἄμερ. γαλλόνια=35 Ἄγγλ. γαλλόνια.

Περίληψις έργασιών έκ του έπιστημονικού τύπου

Βιοχημικαί άρχαί εις την Φαρμακευτικήν Χημείαν.

*Υπό Κ. Bullog J. Pharm. and Pharmacol. 8, 689, 1956.

(Κατά την τελευταίαν σύγκλησιν του Βρετανικού Φαρμακευτικού Συνεδρίου, ο πρόεδρος αυτού Κ. Bullog έκήρυξεν την έναρξιν των έργασιών του, δ.ά του ως άνω άρθρου, εις το όποιον θίγει ένα από τα πλέον ένδιαφέροντα έπιστημονικά θέματα κατά την παρούσαν περίοδον, ήτοι τας προόδους της φαρμακευτικής έπιστήμης διά της χρησιμοποίησεως των άρχων της Βιοχημείας. Παραθέτομεν κατωτέρω τά κυριώτερα σημεία του άρθρου τούτου).

Η συμβολή της Βιοχημείας εις τον φαρμακευτικόν τομέα υπήρξεν διαρκώς αύξανόμενη σπουδαιότητος κατά τας παρελθούσας δεκαετηρίδας και προβλέπεται να αύξηθή με έτι ταχύτερον ρυθμόν εις τό μέλλον. Αί πρόσδοι της Φαρμακευτικής Χημείας όφειλονται κυρίως εις τας άνελλιπώς έμπλουτισμένας γνώσεις μας εις τούς τομείς της Ένζυμολογίας, Χημειοθεραπείας, Άπολυμάνσεως, Άρχιτεκτονικής του κυττάρου, ως και της Ικανότητας διαβίωσης των μικροοργανισμών εις διαφόρους ύγρομετρικάς καταστάσεις του περιβάλλοντος.

Ο ρόλος της Χημειοθεραπείας εις την Φαρμακευτικήν Χημείαν έφθασεν εις την άκμήν της με την σύνθεσιν και χρησιμοποίησιν των σουλφαμιδίων ώς βακτηριδιοστατικών παραγόντων. Η μέχρι τουδε άποδεκτή έξήγησις του μηχανισμού ένεργείας των σουλφαμιδίων διατείνεται ότι τά σουλφαμίδια, λόγω της συντακτικής αυτών όμοιότητος προς τό π-άμινοβενζοϊκόν δξύ, τό όποιον παίζει βασικόν ρόλον εις τας μεταβολικάς ένεργείας των μικροοργανισμών, αντικαθιστούν αυτό κατά τας αντιδράσεις της ένδιαμέσου άνταλλαγής της ύλης, αί όποίαι όμως, λόγω αυτής της αντικαταστάσεως, δέν βαιίνουν πλέον φυσιολογικώς και ούτω αίρονται τοιαύται ζωτικά ένεργεία του μικροοργανισμού, ως ή άναπαραγωγή και ή ανάπτυξις. Τελευταίως όμως διετυπώθη ή γνώμη ότι τά σουλφαμίδια παρεμποδίζουν την δράσιν ένζυμικών συστημάτων άπολύτως αναγκαίων διά την όμαλήν διεξαγωγήν του μεταβολισμού του οργανισμού, ως τό ένζυμικόν σύστημα του τρικαρβοξυλικού κύκλου. Αί γενικάί κατευθύνσεις της Χημειοθεραπείας σήμεραν τείνουν προς δύο σκοπούς: 1) Εις την δημιουργίαν και φαρμακολογικήν δοκιμασίαν ουσίων, αί όποία είναι χημικά άνάλογα βασικών μεταβολιτών (metabolites) όπως π.χ. ή άμινοπτερίνη, ή όποία άνταγωνίζεται τό φολικόν δξύ, και 2) εις την άνεύρεσιν ουσίων, αί όποία αναστέλλουν την δράσιν βασικών ένζυμικών συστημάτων των βακτηριδίων άνευ όμως παραλλήλου έπιβλαβούς δράσεως επί του φιλοξενούντος τά βακτηρίδια οργανισμού.

Εις τόν τομέα των άπολυμαντικών και βακτηριδιοστατικών, επικρατεί ή γνώμη ότι ή μέχρι τουδε ροπή των έπιστημόνων, προς άνεύρεσιν «μεθόδου αξιολογήσεως» των παραγόντων τούτων, πρέπει να αντικατασταθί υπό μιās έπισταμένης μελέτης του τρόπου κατά τόν όποιον τά διάφορα άπολυμαντικά μέσα έπιδρούν επί των βιοχημικών και βιοφυσικών λειτουργιών των διαφόρων μικροοργανισμών. Φαινολικά ούσια, επί παραδείγματι, έπιφέρουν σύμψηξιν των πρωτεϊνών γενικώς και ως έκ τούτου και των ένζύμων. Ωρισμένα βαρέα μέταλλα, όπως υδράργυρος, αναστέλλουν την ένεργείαν των ένζύμων εκείνων των όποιων ή δράσις είναι στενωδώς συνυφασμένη με την παρουσίαν υδροθειούχων ομάδων. Υπάρχουν ένδειξεις ότι αί τεταρτογενείς άμμωνιακά ένώσεις δρούν ως άπολυμαντικά διά της έπιβολής άλλοιώσεων επί της διαπερατότητος της κυτταρικής μεμ-

βράνης. Αί άκτίναί Χ και β καθώς και ή θερμότης όφείλουν τας βακτηριδιοστατικάς των ιδιότητας εις μορφολογικάς άλλοιώσεις τας όποίας έπιφέρουν επί των γόνων των κυττάρων, κλπ.

Η σπουδαιότης της Ένζυμολογίας και γενικώς ή σπουδαιότης βιομηχανικών προϋποθέσεων διά την επεξήγησιν της φαρμακολογικής ένεργείας διαφόρων ένώσεων, κατέστη έμφανής άμα τη άποδείξει ότι νευρικά διεγέρσεις, είτε έντός αυτού τούτου του νευρικού συστήματος είτε μεταξύ νευρικών άκρων άφ' ένός και μυών, αδένων και όργάνων γενικώς άφ' έτέρου, μεταδίδονται μέσω χημικών ουσίων. Και διά μέν τό περιφερικόν νευρικόν σύστημα, ή μεταγωγός ούσία θεωρείται ή άδρεναλίνη ή ή νοραδρεναλίνη, ένώ διά τά ύπόλοιπα συστήματα ή άκετυλοχολίνη. Αύτονόητον, βεβαίως καθίσταται τό γεγονός, ότι οιαδήποτε ούσία δρώ εις άμέσως είτε έμέσως επί των ένώσεων αυτών (μέσω της χολινεστεράσης, επί παραδείγματι) ή έπιδρά επί του οργανισμού κατά τρόπον παρόμοιον της άδρεναλίνης ή της άκετυλοχολίνης, άποκτā άμέσως σοβαράν σημασίαν από φαρμακολογικής άπόψεως.

Η σύγχρονος άντιμετώπισις των φαρμακολογικών προβλημάτων έκ μέρους των έρευνητών, έχει ως έξής: Έν πρώτοις μελετώνται αί φυσιολογικά πορεία των βιοχημικών αντιδράσεων και συγκρίνονται με τας μη φυσιολογικάς ή παθολογικάς τοιαύτας, ιδιαιτέρως επί του κυτταρικού ή ένζυμικού έπιπέδου. Κατόπιν εύρίσκονται ή συντίθενται έργαστηριακά ούσια (συνήθως άνάλογα φυσιολογικών μεταβολιτών, ένδιαμέσων ένώσεων, ή ένζυμικών ύποστρωμάτων), αί όποία αντικαθιστούν, αναστέλλουν, παρεκκλίνουν, ή άλλως πως καταβάλλουν τας παθολογικάς λειτουργίας, διά να έπέλθη τελικώς ή ίασις του άσθενούντος οργανισμού.

Κατά τά τελευταία έτη, ή ανάπτυξις ειδικών μεθόδων έρένης όπως ή ηλεκτρονική μικροσκοπία καθώς και ή υπερμικροχημεία διά της όποίας κατέστη δυνατή ή έντόπισις ένζύμων και άλλων χημικών ένώσεων, έρριψαν φώς τόσον επί της αρχιτεκτονικής του κυττάρου όσον και επί της όρθης τοποθέτησεως των διαφόρων βιολογικών σημαντικών ουσίων εις τόν κυτταρικόν χώρον. Είναί γνωστόν επί παραδείγματι, ότι ή κυττοχρωμοξειδάση και ή δευδρογονάση του ήλεκτρικού όξέος εύρίσκονται εις τά μιτοχόνδρια ώρισμένων κυττάρων, ένώ τά γλυκολυτικά ένζυμα άπαντώνται γενικώς εις τούς κυτταρικούς πυρήνας. Επί της ύπάρχουσιν ένδειξεις ότι μορφολογικά όμοιότητες μιτοχονδρίων διαφόρων ιστών, παραλληλίζονται υπό αντίστοιχον όμοιότητων εις τας βιοχημικάς ιδιότητας αυτών. Λόγω της άνωτέρω άντιστοιχίας μεταξύ της μορφολογικής αρχιτεκτονικής του κυττάρου και της εις τόν χώρον κατανομής των βιοχημικών ένεργειών των κυττάρων, σύγχρονοι έρευνηται τείνουν να πιστέψουν ότι τά μόρια των φαρμακευτικώς ένεργών ουσίων, αντιδρούν με στοιχειακάς μονάδας έχούσας ώρισμένην και λειτουργικήν τοποθέτησιν εις τόν περιβάλλοντα χώρον.

Η πρυτανεύουσα ιδέα του άρθρου είναι ότι αί μέλουσαι φαρμακολογικά έρευνηται πρέπει να έχουν ως βάσιν τόν συσχετισμόν της φαρμακολογικής ένεργείας ένός φαρμάκου μετά της δομής τούτου, καθώς και της δομής του μέρους εκείνου του κυττάρου τά λειτουργικά χαρακτηριστικά του όποιου άλλοιοϋνται υπό του ύπ' όψιν φαρμάκου.

I.Γ.

Ἐπίδρασις ὀργανικῶν βάσεων ἐπὶ τῆς κατανομῆς ὀξίνων δεικτῶν (καὶ ἀντιστρόφως) ἐν συστήματι ὕδατος — χλωροφορμίου — Ἀναλυτικαὶ ἐφαρμογαί.

ὑπὸ Γεωργ. Ν. Θώμη καὶ Ἀλεξ. Ζ. Κοτιώνη. *Απαλ. Chim. Acta, Vol. 14 457—465, 1956.*

Οἱ συγγραφεῖς συμπληροῦντες παλαιὰν μελέτην τῶν ἐπὶ τῶν ἰδιοτήτων ἐνώσεων τινῶν ὀξίνων δεικτῶν μετ' ὀργανικῶν βάσεων, διηρένησαν ποσοτικῶς τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων ἀλκαλοειδῶν ἐπὶ τοῦ συντελεστοῦ κατανομῆς τοῦ κυανοῦ βρωμοθυμόλης καὶ ἄλλων δεικτῶν ἐν συστήματι ὕδατος - χλωροφορμίου συναρτήσῃ τοῦ pH. Ἐκ τῆς ἐρεύνης κατεδείχθη ὅτι εἰς ὀρισμένην περιοχὴν pH, ὅταν ὁ λόγος τῶν μοριακῶν συγκεντρώσεων βάσεως πρὸς δείκτην εἶναι μικρότερος τῆς μονάδος, τὸ χλωροφόρμιον παραλαμβάνει κατὰ τὴν ἀνατάραξιν τῶν δύο διαλυτῶν ποσότητα δείκτου ἰσοδύναμον πρὸς τὴν ἐν τῷ συστήματι περιεχομένην βάσιν καὶ ὅτι συνεπῶς ὑπὸ τὰς ρηθείσας συνθήκας καθίσταται δυνατὸς ὁ ἔμμεσος προσδιορισμὸς τῆς τελευταίας δι' ἀπλῆς ἐκτιμήσεως τῆς πυκνότητος χρώματος ἐν τῇ χλωροφορμικῇ βάσει.

Τὸ γεγονός τοῦτο ἐπέτρεψεν εἰς τοὺς συγγραφεῖς νὰ χαράξουν περαιτέρω τὰς καμπύλας ἑκατοστιαίας κατανομῆς διαφόρων ἀλκαλοειδῶν μεταξὺ ὕδατος καὶ χλωροφορμίου, συναρτήσῃ τῆς συγκεντρώσεως ὕδρογονιόντων τῆς ὕδατικῆς φάσεως καὶ νὰ βασίσουν τέλος ἐπὶ τῶν προκυψάντων συμπερασμάτων ἐνδιαφερούσας ἀναλυτικὰς ἐφαρμογὰς.

M. B.

Τὸ ὑπεριώδες φάσμα τῶν ἑλληνικῶν ἐλαιολάδων.

ὑπὸ Λυσ. Ν. Νιννῆ καὶ Μαρ. Μπιρμπίλη—Νιννῆ *Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 1956 σελ. 97—108.*

Τὸ ὑπεριώδες φάσμα τῶν διαφόρων ἐλαίων καὶ λιπῶν παρέχει σαφῆ εἰκόνα τῆς περιεκτικότητος αὐτῶν εἰς ἐνώσεις μετὰ συζυγῶν διπλῶν δεσμῶν. Ὄστω τὰ συζυγῆ διένια παρουσιάζουν ἀπορρόφησιν λ_{max} εἰς 232 μμ, τὰ τριένια εἰς 268 μμ, τὰ τετραένια εἰς 315 μμ, τὰ πενταένια εἰς 346 μμ, καὶ τὰ ἑξαένια εἰς 374 μμ. Διὰ θερμάνσεως τῶν λιπαρῶν ὀξέων παρουσία ἀλκάλειος εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ἐπιτυγχάνεται τεχνητὴ ἰσομερείωσις τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων ὡς λ.χ. τοῦ λινελαϊκοῦ, λινολενικοῦ, ἀραχιδονικοῦ κ.λ.π. πρὸς τὰ ἀντίστοιχα συζυγῆ, χρησιμεύουσα εἰς τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῶν ὀξέων αὐτῶν εἰς τὰ διάφορα ἔλαια.

Τὰ διάφορα φυτικὰ ἔλαια κατὰ τὸν ἐξειγενισμὸν (ραφινάρισμα) παρουσιάζουν γενικὴν αὐξῆσιν, τῆς ἀπορροφήσεως εἰς τὴν ὑπεριώδη περιοχὴν καὶ τὴν ἐμφάνισιν ἰσχυρωτέρας ἀπορροφήσεως εἰς 270 μμ. Παρομοίᾳ αὐξήσεως παρατηρεῖται κατὰ τὴν φυσικὴν καὶ τεχνητὴν ὀξειδῶσιν τῶν ἐλαίων. Ἡ ἠὺξημένη αὐτῇ ἀπορρόφησις εἰς 270 μμ τῶν ὀξειδοθέντων ἐλαίων δὲν ἀπομακρύνεται κατὰ τὸν ἐξειγενισμὸν ἀλλὰ ἐπαυξάνεται. Ἐπομένως ἡ παρουσία φυτικῶν ἐξειγενισμένων ἐλαίων εἰς τὸ ἐλαιόλαδον εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνιχνευθῇ ἐφ' ὅσον ἔχομεν ὑπέρβασι τῶν ἀνωτέρων ὀρίων φυσικῆς διακυμάνσεως τῆς ἀπορροφήσεως εἰς 270 μμ τοῦ τελευταίου.

Εἰς τὴν ἐργασίαν ἐρευνᾶται ἡ διακύμανσις τῆς εἰδικῆς ἀπορροφήσεως ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) μεταξὺ 232 καὶ 300 μμ. Ὁ δείκτης διαθλάσεως εἰς 40°C. Ὁ ἀριθμὸς ὑπεροξειδίων καὶ ἡ ἀντίδρασις Bellier—Carroci—Buzi ἐπὶ 47 δειγμάτων αὐθεντικοῦ ἐλαιολάδου, προερχομένων ἐκ τοῦ παρακρατήματος τῶν συνεταιρικῶν ἐλαιουργεῖων τῆς Ἀγροτικῆς Τραπεζῆς κατὰ τὴν ἐλαιουργικὴν περίοδον 1953—1954. Ἐκ τῶν πειραμα-

τικῶν δεδομένων δι' ἐφαρμογῆς στατιστικῶν μεθόδων καθωρίσθησαν τὰ ἀκόλουθα ὄρια διακυμάνσεως.

1) Ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις εἰς 270 μμ τῶν ἑλληνικῶν ἐλαιολάδων μετὰ πάροδον ἔτους ἀπὸ τῆς ἐκθλίψεως κυμαίνεται μεταξὺ 0,096—0,524 εἰς ἀναλογίαν 95% τῶν περιπτώσεων. Ἡ στατιστικὴ πρόβλεψις δι' ἀναλογίαν 99,7% τῶν περιπτώσεων καθορίζει εὐρύτερα ὄρια 0,000—0,631. Τὰ ἐξειγενισμένα ἔλαια ἔχουν συνήθως ἀπορρόφησιν μεγαλύτεραν τοῦ 1,000.

2) Ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις εἰς 232 μμ κυμαίνεται μεταξὺ 2,0—5,0. Μεταξὺ τῆς ἀπορροφήσεως εἰς 232 καὶ 270 μμ δὲν ὑπάρχει ἀντιστοιχία. Δηλαδή ὑψηλὴ ἀπορρόφησις εἰς τὴν μίαν περιοχὴν δὲν συνεπάγεται πάντοτε ὑψηλὴν ἀπορρόφησιν καὶ εἰς τὴν ἄλλην.

3) Ὁ ἀριθμὸς ὑπεροξειδίων κυμαίνεται μεταξὺ 5,1—44,1. Μεταξὺ τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ καὶ τῆς ἀπορροφήσεως εἰς 270 μμ οὐδεμίαν ἀντιστοιχίαν ὑπάρχει.

4) Ὁ δείκτης διαθλάσεως κυμαίνεται μεταξὺ 1,4615—1,4630.

5) Ἀντίδρασις Bellier—Carroci—Buzi εἰς ὄλα τὰ δείγματα ἀρνητικῆ. Θ.Γ.

Ἐπιστημονικὰ Νέα

Βραβεῖα Nobel Χημείας καὶ Φυσικῆς.

Ἡ Ἐπιτροπὴ Βραβείων Nobel τῆς Σουηδικῆς Ἀκαδημίας τῶν Ἐπιστημῶν ἀπένειμε διὰ τὸ ἔτος 1956 τὰ βραβεῖα Nobel Χημείας καὶ Φυσικῆς ὡς ἀκόλουθως :

Βραβεῖον Nobel Χημείας. Ἀπενεμήθη ἀπὸ κοινοῦ εἰς τὸν Sir Cyril, Norman Hinshelwood, P.R.S., καθηγητὴν τῆς Χημείας εἰς τὸ Πανεπιστήμιον Ὁξφόρδης καὶ τὸν καθηγητὴν Nicolai Nicolaevich Semenov διευθυντὴν τοῦ Ἰνστιτούτου Χημικῆς Φυσικῆς τῆς Σοβιετικῆς Ἀκαδημίας Ἐπιστημῶν.

Ἀμφότεροι οἱ ἐρευνηταὶ ἔτυχον τῆς ἀνωτάτης ταύτης διακρίσεως διὰ τὴν ἐξαιρετικὴν τῶν συμβολῶν εἰς τὴν μελέτην καὶ κατανόησιν τῶν ἀλυσιδωτῶν ἐκρηκτικῶν ἀερίων χημικῶν ἀντιδράσεων.

Ὁ καθηγητὴς Hinshelwood εἶναι ἐκ τῶν μᾶλλον διακεκριμένων ἐρευνητῶν εἰς τὸ πεδῖον τῆς κινητικῆς τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ὡς καὶ συγγραφεὺς πλὴν ἄλλων, τοῦ κλασσικοῦ συγγράμματος *Kinetics of Chemical Changes* ὡς καὶ τοῦ *the Structure of Physical chemistry*.

Ὁ καθηγητὴς Semenov εἶναι πρὸς τούτοις συγγραφεὺς τῆς λίαν ἐνδιαφερούσης μονογραφίας *Kinetics and Chain Reactions*, ἡ δὲ συμβολὴ του εἰς τὸν τομέα τῶν μὴ—στασίμων ἀερίων ἀλυσιδωτῶν ἀντιδράσεων εἶναι ὄλως σημαντικῆ.

Εἶναι ἐνδιαφέρον νὰ σημειωθῇ, ὅτι οἱ τιμηθέντες, ἂν καὶ ἐργαζόμενοι εἰς ἐργαστήρια ἀπέχοντα πλέον τῶν 2000 χιλιομέτρων, συνεδέοντο διὰ στενωπῆς φιλικῆς καὶ εὐρίσκοντο εἰς διὰ ἀλληλογραφίας ἐπαφὴν ἀπὸ 25ετίας.

Βραβεῖον Nobel Φυσικῆς. Ἀπενεμήθη ἀπὸ κοινοῦ εἰς τοὺς Dr. Walter Brattain, Dr. William Shockley καὶ Dr. John Bardeen τῶν Ἐργαστηρίων τῆς Bell Telephone Co, Murray Hill, N.J. Η.Π.Α.

Ἡ τριάς τῶν μνημονευθέντων ἐρευνητῶν ἐτιμήθη διὰ τὸς ἐξαιρετικὰς ἐργασίας τῶν, αἵτινες ὀδήγησαν εἰς τὴν ἀνακάλυψιν τῶν Transistors (κρυσταλλικῶν ἐνισχυτῶν, κρυσταλλοτριόδων). Ἡ ἀνακάλυψις τῶν transistors εἶναι στενωπῶς συνυφασμένη μετὰ τὴν ἱστορίαν τῶν κρυσταλλικῶν φωρατῶν ὡς καὶ, ἐν τινὶ μέτρῳ, μετὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν ἀνορθωτῶν Cu₂O καὶ σεληνίου, γενικώτερον δὲ μετὰ τὴν θεωρίαν τῶν ἡμιαγωγῶν. Ἀποτελοῦν συνδυασμὸν p—ἡμιαγωγῶν (π.χ. γερμανίου—ἰνδίου) καὶ n—ἡμιαγωγῶν (π.χ. γερμανίου ἀρσενικοῦ).

Οἱ Transistors, παρὰ τὸ γεγονός τῆς ὀκταετοῦς

ζωής των, επέφεραν πραγματική επανάσταση εις την ηλεκτροτεχνίαν και γενικώς εις την ένίσχυσιν ηλεκτρικών σημάτων υποκαταστήσαντες έν πολλοίς τας συνήθεις ηλεκτρονικάς τριόδους.

Παρόμοιοι τύποι είναι οί Fieldistors, Unipolar Transistors και ιδιαιτέρως οί Photo-transistors, διακρινόμενοι διά την μεγάλην ευαισθησία των εις ακτινοβολίαν έναντι των pn-φωτοδιόδων. Θ.Γ.

110ον Συνέδριον 'Ηλεκτροχημικής 'Εταιρείας.

Μεταξύ 30 Σ/βρίου και 4 'Οκτωβρίου έλαβε χώραν εις Cleveland 'Ηνωμένων Πολιτειών τó έξαμηνιαίον Συνέδριον τής 'Ηλεκτροχημικής 'Εταιρείας. Εις τοúτο άνεκοινώθησαν ύπέρ τας 100 πρωτοτύπους έργασίας, κυρίως επί θεμάτων θεωρητικής ηλεκτροχημείας, ηλεκτροαποθέσεως, συσσωρευτών, διαβρώσεως, ηλεκτρονικών και ήμιαγωγών ώς και ηλεκτροθερμικών και μεταλλουργίας.

'Εκ τών άνακοινωθείσών έργασιών, σημειοϋμεν ιδιαιτέρως τας ακόλουθους: Η. Fischer. Δομή τών μεταλλικών ηλεκτροαποθεμάτων, J.O'M. Bockris. Κινητική τής ηλεκτροαποθέσεως τών μετάλλων, Η. J. Read και C. O. Mc Hugh. Ταχεία μέτρησις πολώσεως κατά τήν ηλεκτροαπόθεσιν τών μετάλλων, Α. Brenner και J. M. Sherfey. 'Ηλεκτρική θερμιδομετρία, C. W. Tobias. Φαινόμενα διαχύσεως και άναδέυσεως εις τήν ηλεκτροαπόθεσιν, R. A. Covert και Η.Η. Uhlig. Χημικά και ηλεκτροχημικά ιδιότητες του κράματος FeSn₃, E. Yeager. Πόλωσις ένεργοποιήσεως εις συστήματα συσσωρευτών, R. Skomorski και C. V. King. Διαλύσεις του σιδήρου εις διαλύματα ύδροχλωρικού όξεός—χλωριούχου χρωμίου, Μ. Eisenberg. Ρόλος τής Ιοντικής διαχύσεως και τής μεταφοράς ύλης επί τής κινητικής τών ηλεκτροχημικών αντίδράσεως εις συσσωρευτάς, Β.Ι. Bailey και L.H. Juel. 'Επισκόπησις τών λειτουργιών χρησιμοποιοϋσών τεχνητόν γραφίτην, G.M. Butler. Προτόντα άνθρακοϋριτίου. Παρόν και Μέλλον, Η. Banes. Παρατηρήσεις επί τής ηλεκτροαποθέσεως επί μονοκρυστάλλων, W.S. Vorseburgh. 'Επί μιός αύτεκφοριζούσης αντίδράσεως εις στοιχεία με MnO₂ και μεταλλικά ηλεκτρόδια.

Πλήρες πρόγραμμα του Συνεδρίου ώς και περιλήψεις τών άνακοινωθείσών έργασιών δημοσιεύονται εις τó τεϋχος Σεπτεμβρίου του Journal of the Electrochemical Society.

Τέλος άγγέλλεται τó 111ον Συνέδριον τής 'Ηλεκτροχημικής 'Εταιρείας εις Washington D.C. με ένάρξιν τήν 12ην Μαΐου 1957. Προβλέπονται τεχνικά συνεδριάσεις επί ηλεκτρικών μονωτών (συμπεριλαμβανομένων του φθορισμού, ήμιαγωγών κ.λπ.), ηλεκτροθερμικών και μεταλλουργίας, βιομηχανικών ηλεκτρολυτών και θεωρητικής ηλεκτροχημείας (συμπεριλαμβανομένου ειδικού συμποσίου επί τών ηλεκτρολυτών). Θ.Γ.

'Ο «Γκιλσονίτης» Νέα πηγή καυσίμων

Petroleum Processing Σεπτέμβριος 1956.

Είναι ήδη γνωστή ή έκμετάλλευσις στερεών ασφαλτούχων πετρωμάτων διά τήν παραγωγήν καυσίμων. Τó γνωστότερον μέταλλευμα του είδους αυτού είναι ό «άσφαλτούχος σχιστόλιθος» (shale oil). 'Υπάρχουν όμως και άλλα είδη όπως ό «γκιλσονίτης» (gilsonite, unintaite), ό όποιος είναι ένας στερεός ασφαλτίτης με ύψηλήν περιεκτικότητα εις ρητίνας αλλά πολύ μικράν τοιαύτην εις θείον. Τó μέταλλευμα αυτό πρόκειται να χρησιμοποιηθή ύπό τής 'Εταιρείας American Gilsonite Co εις έγκαταστάσεις άξιας 16 έκατομ. δολλαρίων διά τήν παραγωγήν

βενζίνης, πετρελαίου και καλής ποιότητος «ηλεκτρολυτικού άνθρακος» διά κμίνοους με ηλεκτρικόν τόξον.

Σωλήν μήκους 110 χλμ. θα συνδέη τó έν Utah τών Η.Π.Α. διυλιστήριον τó μεταλλείον, όπου ή έξόρυξις θα γίνεται διά πρωτότυπου «ύγρας μεθόδου», διά ν' άποφευχθούν οί κίνδυνοι έκρήξεως. Τó μέταλλευμα θα μεταφέρεται άναμειγμένον με ύδωρ (20—60%) άντλούμενον ίσχυρώς, μέσω σωλήνος 6 ίντσών. 'Αφού ξηρανθή θα τήκεται έντός δεξαμενής άναμειγμένον με δύο τρίτα του όγκου του έκ του έλαίου άνακυκλοφορίας. Τó μίγμα ύγρου άερλου θα άποστέλλεται πρός κλασματικήν άπόσταξιν και ή παραγομένη βενζίνη θα άναμορφούται εις μονάδα πλατινοαναμορφώσεως (Platforming).

Δέν άνεκοινώθη εισέτι πότε θα άρχισή ή λειτουργία του διυλιστηρίου, όμως ή σημασία τών ασφαλτούχων πειραμάτων όλονέν αύξάνει και συντόμως θα λάβη έξέχουσαν θέσιν εις τήν παραγωγήν καυσίμων. Χ.Γ.

'Επέκτασις τής κλίμακος διαβαθμίσεως τών βενζινών βάσει του άριθμού 'Οκτανίου

Petroleum Processing 'Ιούνιος, Αύγουστος 1956.

Βενζίνη με άριθμόν 'Οκτανίου (Α.Ο.) άνω του 100 ήρσιον ήδη να διατίθεται εις τας 'Ηνωμένας Πολιτείας και τήν 'Αγγλίαν.

Διά να έπιτευχθή ή μέτρησις του Α.Ο. εις καύσιμα με ΑΟ άνωτερον ταυ 100, ή έπιτροπή D - 2 τής ASTM (American Society for Testing Materials) έδέχθη τήν ύπό τής General Motors προταθείσαν μέθοδον. Αύτη έχει ως βάση τόν τύπον Wiese όστις άποτελεί και τήν βάση τής μεθόδου.

Εις τήν νέαν κλίμακα τó κατώτερον όριον είναι πάντοτε τó καν. έπτάνιον με ΑΟ ίσον με μηδέν, τó δε άνώτατον όριον είναι σήμερα μίγμα «ισο - όκτανίου» με 6 ml. τετρααιθυλομολύβδου κατά 'Αμερ. γαλλόνιον. Τó μίγμα τουτο έχει ΑΟ ίσον με 120,3. Τó «ισο - όκτάνιον» κατέχει βεβαίως ένδιάμεσον θέσιν, τήν θέσιν δηλ. του ΑΟ 100, τήν όποιαν είχε και τότε που άπετέλει τó άνώτατον όριον τής κλίμακος. Χ.Γ.

Θά ύπάρξουν εις τó μέλλον αύτοκίνητα κινούμενα με άτομικήν ένέργειαν;

Petroleum Processing, 'Ιούλιος 1956.

Κατά τήν θερινήν συνεδρίασιν τής S.A.E. ('Εταιρία Μηχανικών Αύτοκινήτων έν ΗΠΑ) συνεζητήθη και τó θέμα τής δυνατότητος εφαρμογής τής άτομικής ένεργείας διά τήν κίνησιν τών αύτοκινήτων. Τά έρωτήματα που έτέθησαν επί του προκειμένου ήσαν μεταξύ άλλων και τά εξής:

α) Πόσον μικρά εις μέγεθος θα είναι ή πηγή ένεργείας;

β) Πόσον παχύ τó προστατευτικόν στρώμα;

γ) Πόσον θα στοιχίξη τó «καύσιμον» και ύπάρχει τοιούτον;

δ) Ποία τά όφέλη από άπόψεως άποδόσεως;

'Αναφέρομεν ένδεικτικώς τήν άπάντησιν που έδόθη εις τó έρώτημα περι τής τιμής του «καυσίμου». Τοúτο πρέπει να στοιχίξη περι τά 13 δολ. κατά γραμμάριον, διά να δύναται να συναγωνισθή τήν τιμήν τών σημερινών βενζινών, αίτινες ύπολογίζεται ότι στοιχίζουν 0,47 δρχ. κατά διανύόμενον χλμ. εις ένα αύτοκίνητον που χρησιμοποιείται επί 250.000 χλμ.

Τά δυσκολώτερα προβλήματα φαίνεται ότι είναι α) ή χαλιναγωγήσις τής θερμότητος που θα έκλύεται και β) τó πρόβλημα τής ασφαλείας. Χ.Γ.