

## Νέα μέθοδος σταθμικού προσδιορισμού τῆς κινίνης ἐντὸς τῶν ἀλάτων τῆς καὶ τῶν σκευασμάτων τῆς.

ὑπὸ Χρήστου Γ. Ἀναλογίδου

Δι' ἐπιδράσεως περισσείας νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἐπὶ βασικῶν ἀλάτων κινίνης σχηματίζεται ἴζημα κρυσταλλικόν ἐκ βασικῆς νιτροπρωσσικῆς κινίνης, πρακτικῶς ἀδιάλυτον ἐν ψυχρῷ καὶ σταθερόν εἰς 105°.

Προτείνεται ἀπλή καὶ ἀκριβῆς μέθοδος σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ στηριζομένη ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω δεδομένων καὶ δυναμένη νὰ εφαρμοσθῇ τόσον ἐπὶ τῶν ἀλάτων, ὅσον καὶ ἐπὶ τῶν σκευασμάτων τῆς κινίνης.

Εἰς προγενεστέραν ἐργασίαν μας (1), ἐχρησιμοποίησαμεν τὸ νιτροπρωσσικόν νάτριον ὡς ἀντιδραστήριον πρὸς ἀνίχνευσιν παραγῶγων τινῶν τῆς φαινοθειαζίνης, χρησιμοποιουμένων εἰς τὴν θεραπευτικὴν. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη μᾶς ἐχρησίμευσε περαιτέρω ὡς βάσις διὰ τὴν ἐπεξεργασίαν μιᾶς ἀπλής καὶ ἀκριβεστάτης μεθόδου σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς χλωροπρομαζίνης (Largactil) (2).

Τὰ καλὰ ἀποτελέσματα τὰ ληφθέντα διὰ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου, μᾶς παρεκίνησαν νὰ μελετήσωμεν τὴν συμπεριφορὰν τοῦ ἀντιδραστήριου τούτου, ἐναντι καὶ ἄλλων ὀργανικῶν βάσεων, ἰδιαιτέρως δὲ τῶν ἀλκαλοειδῶν. Ἡ γενικωτέρα αὕτη μελέτη, ἣτις θὰ ἀποτελέσῃ ἀντικείμενον μεταγενεστέρου δημοσιεύματος, μᾶς ἐπέτρεψεν ἤδη νὰ ἐξακριβώσωμεν, ὅτι ἡ κινίνη σχηματίζει μετὰ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ ὀξέος δύο ἄλατα, ἐν οὐδέτερον, τοῦ τύπου  $C_{20}H_{24}N_2O_9$ ,  $H_2[Fe(CN)_5NO]$  καὶ ἐν βασικόν, τοῦ τύπου  $(C_{20}H_{24}N_2O_9)_2 \cdot H_2[Fe(CN)_5NO]$ . Ἐκ τῶν ἀλάτων τούτων, τὸ οὐδέτερον λαμβάνεται δι' ἐπιδράσεως νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἐπὶ πυκνῶν διαλυμάτων οὐδετέρας θεϊκῆς ἢ οὐδετέρας ὕδροχλωρικῆς κινίνης, ὑπὸ μορφήν γαλακτώδους ἰζήματος, τὸ ὁποῖον συσσωματοῦται εἰς ἀνοικτῶς καστανεύθρους ἰζώδεις σταγόνας ἐπικαθημένας ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου. Αἱ σταγόνες αὗται διὰ μακρὰς ἀφέσεως εἰς τὸ ψυγεῖον, μεταπίπτουν εἰς σφαιρικά συσσωματώματα κρυστάλλων ἀκτινοειδῶς διατεταγμένων. Ἡ οὐδετέρα νιτροπρωσσικὴ κινίνη παρουσιάζεται ὡς κεραμόχρους κρυσταλλικὴ κόνις. Τήκεται μετὰξὺ 215°—217° ἐπιρριπτομένη ἐπὶ τοῦ blos Maquenne (ὑπὸ ἀποσύνθεσιν).

Τὸ βασικόν ἄλας λαμβάνεται δι' ἐπιδράσεως ὁμοίως νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἐπὶ διαλυμάτων βασικῶν ἀλάτων κινίνης, ὅπως λ. χ. τοῦ βασικοῦ ὕδροχλωρικοῦ. Σχηματίζεται καὶ ἐνταῦθα γαλακτώδες ἴζημα, συσσωματούμενον εἰς ἀνοικτῶς καστανεύθρα ἐλαιώδη σταγονίδια, τὰ ὁποῖα δι' ἐλαφρῶς προστριβῆς τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου μὲ ὑαλίνην ράβδον λαμβάνουν ἀμέσως κρυσταλλικὴν ὕφην. Εἰς κατάλληλον ἀραιώσιν, τὸ ἴζημα καταπίπτει ταχύτατα εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου, ὑπὸ μορφήν ἀνοικτῶς σαροχορόου λεπτῆς κρυσταλλικῆς κόνεως, μὴ ἐχοῦσης τὴν τάσιν νὰ προσκολλᾶται εἰς τὰ τοιχώματα, δυναμένης δὲ νὰ διηθηθῇ καὶ νὰ ἐκπλυθῇ εὐκολώτατα. Εἰς τὸ μικροσκόπιον ἡ κόνις αὕτη ἐμφανίζεται ὑπὸ μορφήν πρισματικῶν κρυστάλλων ἑλευθέρων καὶ ἀκτινοειδῶς διατεταγμένων.

Ἡ βασικὴ νιτροπρωσσικὴ κινίνη παρουσιάζεται

ἐν ξηρῷ καταστάσει ὡς ἐλαφρά, ἀνοικτῶς σαρκόχρους κόνις. Ἔχει Σ.Τ. σάφες 157°—157,5 ἐπὶ τοῦ blos Maquenne.

Ἀμφότερα τὰ ἄλατα εἶναι ἀρκετὰ διαλυτὰ εἰς τὴν ἀλκοόλην. Ἐντὸς ὕδατος ἀπεσταγμένου θερμοκρασίας 5°, ἡ μὲν οὐδετέρα νιτροπρωσσικὴ κινίνη διαλύεται εἰς σχέσιν 1:360 περίπου, ἡ δὲ βασικὴ τοιαύτη εἰς σχέσιν 1:3600 περίπου. Ἡ διαλυτότης τῆς βασικῆς νιτροπρωσσικῆς κινίνης ἐλαττοῦται σημαντικώτατα παρουσίᾳ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου, εἰς τρόπον ὥστε νὰ δύναται νὰ λεχθῇ, ὅτι τὸ ἴζημα τὸ λαμβανόμενον δι' ἐπιδράσεως ἐπαρκούς περισσείας τοῦ ἀντιδραστήριου τούτου ἐπὶ διαλυτῶν ἀλάτων κινίνης ἐν οὐδετέρῳ ὕδατικῷ περιβάλλοντι καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ψυγείου, εἶναι πρακτικῶς ἀδιάλυτον. Ἐπὶ πλέον, τὸ ἴζημα τούτου, ξηραίνόμενον εἰς τοὺς 105°, οὐδεμίαν ὑφίσταται ἀλλοίωσιν.

Τὰ ἀνωτέρω δεδομένα μᾶς ἐπέτρεψαν νὰ ἐπεξεργασθῶμεν μέθοδον σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς κινίνης ἐντὸς τῶν ἀλάτων καὶ τῶν σκευασμάτων τῆς, ἀπλήν καὶ εὐχερῆ εἰς τὴν ἐκτέλεσιν, ἣτις μᾶς ἀπέδωσεν ἱκανοποιητικώτατα ἀποτελέσματα.

### Τεχνικὴ τῆς μεθόδου.

Α'. Ἄλατα τῆς κινίνης. Ἐὰν τὸ ἄλας τῆς κινίνης εἶναι βασικόν καὶ ἐπαρκῶς διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ, ὅπως λ. χ. τὸ βασικόν ὕδροχλωρικόν, ζυγίζονται ἐξ αὐτοῦ ἐπακριβῶς 0,45—0,50 γρ. τὰ ὁποῖα διαλύονται εἰς 50 κ. ἑ. ὕδατος ἐντὸς μικροῦ ποτηρίου ζέσεως. Προστίθενται μικρὸν κατὰ μικρὸν καὶ ὑπὸ διαρκῆ ἀνάδευσιν δι' ὑαλίνης ράβδου 50 κ. ἑ. προσφάτου διαλύματος νιτροπρωσσικοῦ νατρίου 1%, μεθ' ὃ προστρίβονται ἐλαφρῶς τὰ τοιχώματα τοῦ ποτηρίου διὰ τῆς ράβδου ἐπὶ 1'—2'. Τὸ ἴζημα, τὸ ὁποῖον ἐν ἀρχῇ εἶναι γαλακτώδες ἄμορφον, συσσωματοῦται ἀμέσως εἰς ἐλαιώδη σταγονίδια μεταπίπτοντα ταχύτατα εἰς λεπτὴν κρυσταλλικὴν κόνιν, ἣτις ἀποτίθεται εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου.

Ἀφίνεται τὸ ποτήριον ἐντὸς τοῦ ψυγείου ἐπὶ δίωρον περίπου, μεθ' ὃ διηθεῖται ἀμέσως τὸ περιεχόμενον διὰ μικροῦ προζυγισθέντος ἠθμοῦ ἐκ πορώδους ὑάλου Νο 4. Ἡ διήθησις γίνεται εὐκολώτατα. Τὰ τελευταῖα ἴχνη τοῦ ἰζήματος ἀποσπῶνται ἐκ τῶν τοιχωμάτων τοῦ ποτηρίου δι' ὑαλίνης ράβδου φερούσης εἰς τὸ ἄκρον τεμάχιον σωλῆνος ἐξ ἐλαστικοῦ καὶ μεταφέρονται ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ τῆ βοηθείᾳ αὐτοῦ τούτου τοῦ διηθήματος, προψυχομένου ἐὰν ἡ θερμοκρασία τοῦ περιβάλλοντος εἶναι σχετικῶς ἠδξημένη.

Τὸ ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ ἴζημα ἐκπλύνεται ἐξάκις διὰ

2 κ. έ. εκάστοτε παγοψύχρου κεκορεσμένου διαλύματος προσφάτως καθιζήθεισης και έκπλυθεις βασιικής νιτροπρωσσικής κινίνης, εκμυζόμενον καλώς μεθ' εκάστην έκπλυσιν, τελικώς δέ δι' όλίγων σταγόνων παγοψύχρου ύδατος.

Ηδη φέρεται τό ζήμα εις τόν αεροθερμαντήρα και ζηραίνεται εις 105° μέχρι σταθερού βάρους, τοϋθ' όπερ άπαιτεί δύο ώρας περίπου.

Η επί τοις % ποσότης άνύδρου κινίνης βάσεως, ή περιεχομένη έντός του έξετασθέντος άλατος, εύρίσκεται διά του τύπου:

$$X = \frac{100 \times p' \times 648,86}{p \times 866,829}$$

ένθα  $p'$  = τό βάρος του ζήματος, 648,86 = τό διπλάσιον του μοριακού βάρους της άνύδρου κινίνης,  $p$  = τό βάρος της ληφθείσης ούσιας και 866,829 = τό μοριακόν βάρος της βασιικής νιτροπρωσσικής κινίνης.

Έάν τό βασικόν άλας είναι δυσδιάλυτον έν ψυχρῷ, άλλ' έπαρκώς διαλυτόν έν θερμῷ εις τήν χρησιμοποιουμένην άραιώσιν, όπως λ. χ. ή βασιική θειική κινίνη, ή ζυγισθείσα ούσια διαλύεται έντός ύδατος εις 60° περίπου, τό δέ άντιδραστήριον προστίθεται έν ῶ τό ποτήριον εύρίσκεται επί του άτμολούτρου, ούτως ώστε νά προκύψη πρός στιγμήν διαυγές ύγρόν. Ακολουθως καταβιβάζεται τό ποτήριον εκ του άτμολούτρου και άνανθεύεται τό περιεχόμενον διά της ράβδου, ότε εύθως άμέσως αρχίζει νά αποβάλλεται τό ζήμα. Όταν ή θερμοκρασία κατέλθη αρκετά, φέρεται τό ποτήριον έντός του ψυγείου και κατά τά λοιπά ή έργασία γίνεται ως άνωτέρω περιεγραφή.

Προκειμένου περί οζίνων άλάτων, ή ζυγισθείσα ούσια διαλύεται έντός 40 κ. έ. ύδατος, προστίθενται δύο σταγόνες διαλύματος έρυθρού του μεθυλίου και εκ της προχοίδος στάγδην διάλυμα  $N/_{10}$  καυστικού νάτρου μέχρις έξουδετερώσεως.

Πρέπει νά άποφεύγεται έπιμελώς ή περίσσεια άλκάλεως, ως εκ του κινδύνου αποβολής βάσεως κινίνης. Περαιτέρω, ή έργασία γίνεται ως και εις τήν περίπτωσην τών δυσδιάλυτων βασιικών άλάτων.

Τέλος, εάν τυχόν πρόκειται περί βασιικού άλατος δυσδιάλυτου και έν θερμῷ, ή περί βάσεως κινίνης, ή ούσια διαλύεται τη βοήθειά  $N/_{10}$  διαλύματος  $H_2SO_4$  και ή έργασία γίνεται έφ' έξής ως επί ουδετέρων άλάτων.

Εις πάσας τās περιπτώσεις ταύτας, ή τελική άραιώσις πρέπει νά κανονίζεται, ώστε νά μη απέχη αισθητώς της σχέσεως 0,37—0,40 γρ. άνύδρου βάσεως : 50 κ. έ. ύδατος, σχέσεως ήτις ύφίσταται εις τό έν αρχή περιγραφήν παράδειγμα της βασιικής ύδροχλωρικής κινίνης.

#### Β'. Δισκία ή σακχαρόπηκτα.

Παράδειγμα : 25 σακχαρόπηκτα ή δισκία βασιικής ύδροχλωρικής κινίνης τών 0,20 γρ. φέρονται έντός όγκομετρικής φιάλης τών 500 κ. έ. με έσφυρισμένον πώμα και κατεργάζονται υπό συχνήν άνατάραξιν μετά 250—300 κ. έ. ύδατος επί τόσον χρόνον, όσος άπαιτείται διά τήν πλήρη διάσπασιν και τήν μετατροπήν του άδιαλύτου τμήματος εις τελείως όμοιογενή πολτόν. Ακολουθως όραιοϋται τό περιεχόμενον δι' ύδατος μέχρι της χαραγής τών 500 κ. έ. άναταράσσεται έπιμελώς και άφίνεται ήρεμον μέχρις ότου καθιζήση καλώς τό άδιάλυτον. Διηθείται μέρος του ύγρου διά ξηρού πορώδους ήθμου έξ ύάλου No 4 έντός ξηρās κωνικής φιάλης κενου και εκ του διηθήματος λαμβάνονται πρός άνάλυσιν 50 κ. έ.

Η έργασία γίνεται περαιτέρω ως ήδη περιεγραφήν διά τήν περίπτωσην τών διαλυτών βασιικών άλάτων.

Έάν τās δισκία ή τās σακχαρόπηκτα περιέχουν δυσδιάλυτον βασικόν άλας, διαλυτοποιείται τοϋτο διά προσθήκης προϋπολογισθείσης ποσότητος  $N/_{10}$  διαλύματος  $H_2SO_4$ , έπαρκούς διά τήν μετατροπήν

του εις ουδέτερον ουδιάλυτον άλας. Εις τήν περίπτωσην ταύτην, όπως και εις τήν περίπτωσην δισκίων ή σακχαροπήκτων περιεχόντων ουδέτερον άλας, έπακολουθεί άπαραιτήτως έξουδετέρωσις κατά τά ήδη λεχθέντα.

Έάν πρόκειται περί άλατος πωχου σχετικώς εις κινίνην βάσιν, λαμβάνεται αριθμός δισκίων ή σακχαροπήκτων άντιστοίχως μεγαλύτερος, ούτως ώστε ή τελική άραιώσις νά μη απέχη πολύ της συνιστωμένης τοιαύτης τών 0,37—0,40 γρ. κινίνης βάσεως : 50 κ. έ. ύδατος.

Η επί τοις % ποσότης κινίνης βάσεως, ή αναλογούσα εις εκαστον δισκίον ή σακχαρόπηκτον, εύρίσκεται (έφ' όσον έλήφθησαν 25 τοιαύτα) διά του τύπου

$$X = \frac{10 \times 648,86}{866,829 \times 25}$$

άναγομένην κατόπιν διά στοιχειομετρικού ύπολογισμού εις τό περιεχόμενον άλας.

Ένταϋθα δέον νά σημειωθή, ότι ό άνωτέρω τύπος δέν λαμβάνει υπ' όψιν τό λάθος τό προκύπτον εκ του όγκου τόν όποιον κατέχουν τās έν τῷ ύδατι άδιάλυτα εκδοχα τών δισκίων ή τών σακχαροπήκτων. Τό λάθος τοϋτο άλλως τε δέν λαμβάνει υπ' όψιν οϋδέ ή Φαρμακοποιία τών Ηνωμ. Πολιτειών. Έν τοϋτούς, ό όγκος τών άδιαλύτων εκδόχων τών περιεχομένων συνήθως έντός 25 σακχαροπήκτων ύδροχλωρικής κινίνης τών 0,20 γρ. είναι περίπου έν κ. έ.

Όθεν θά έπρεπε πρός διόρθωσιν νά πολλαπλασιάζεται εκάστοτε τό εξαγόμενον επί  $\frac{499}{500}$  0,998. Τοϋτο και συνιστάται όταν επιδιώκεται ή μεγαλύτερα δυνατή ακρίβεια, όπως λ.χ. επί άμφισβητήσεων.

#### Γ. Φύσιγγες.

Παράδειγμα: φύσιγγες ύδροχλωρικής κινίνης. Μία φύσιγγη κενούται έπιμελώς έντός μικρού ποτηρίου, έκπλύνεται είτα καλώς και τās ύδατα της έκπλύσεως μίγνυνται μετά του περιεχομένου της, άραιοϋται δέ τό ύγρόν μέχρι 40, 50 ή 100 κ. έ. αναλόγως του άν ή φύσιγγη περιέχη 0,40—0,50 ή 1 γρ. του άλατος. Η καθιζήσις γίνεται δι' ίσου όγκου διαλύματος νιτροπρωσσικού νατρίου 1%. Η παρουσία ουρεθάνης ή ουρίας δέν παραβλάπτει τόν προσδιορισμόν, όστις γίνεται έν συνεχεία ως ήδη περιεγραφήν.

Εις τήν περίπτωσην φύσιγγων περιεχουσών ουδέτερον άλας, προηγείται ή έξουδετέρωσις κατά τά ήδη λεχθέντα.

#### Άποτελέσματα.

Παρατίθενται κατωτέρω τ' άποτελέσματα 5 προσδιορισμών επί βασιικής ύδροχλωρικής κινίνης (Πίναξ 1), 3 επί βασιικής θειικής (Πίναξ 2), 3 επί ουδετέρας θειικής (Πίναξ 3), 3 επί σακχαροπήκτων βασιικής ύδροχλωρικής κινίνης τών 0,20 γρ. (Πίναξ 4) και 3 επί φυσίγγων βασιικής ύδροχλωρικής κινίνης+ουρεθάνης (Πίναξ 5).

Η βασιική ύδροχλωρική κινίνη, καθώς και ή βασιική θειική ήσαν του βαθμού καθαρότητος της Φαρμακοποιίας τών Ηνωμένων Πολιτειών. Η ουδετέρα θειική παρεσκευάσθη εκ της βασιικής τοιαύτης. Η βασιική ύδροχλωρική κινίνη τών σακχαροπήκτων και τών φυσίγγων ήτο του βαθμού καθαρότητος της Έλληνικής Φαρμακοποιίας.

Διά τόν έλεγchon της ακρίβειας τών άποτελεσμάτων έγένετο εις πάσας τās περιπτώσεις παράλληλος προσδιορισμός της βάσεως, συμφώνως πρός τήν μέθοδον τήν όποιαν ή U.S.P. XV αναγράφει προκειμένου περί καφακίων ή δισκίων θειικής κινίνης. Η μέθοδος αϋτη χρησιμοποιεί άμμωνίαν διά τήν έλευθέρωσιν της βάσεως και χλωροφόρμιον διά τήν έξίκμασιν, ένῶ ή Έλληνική Φαρμακοποιία χρησιμοποιεί, ως γνωστόν, καυστικόν άλκαλι και αιθέρα.

Διά την εξασφάλισιν τής σταθερότητος τών αποτελεσμάτων οί συγκριτικοί προσδιορισμοί έγινοντο επί άλάτων έπιμελωδών όμοιογενοποιηθέντων διά κοινοποίησεως και διατηρηθέντων εις φιαλίδια άεροστεγών πωματισμένα. Σημειωτέον ότι ή χρησιμοποιηθείσα βασική ύδροχλωρική κινίνη, καθώς και ή ούδετέρα θειική, είχαν ήδη μερικώς εξανθήση. Προκειμένου περί σακχαροπήκτων, έχρησιμοποιεΐτο εκάστοτε τó αυτό κατέργασμα, επί δέ φυσίγγων, τó αυτό ύγρόν, λαμβανόμενον δι' αναμίξεως του περιεχομένου αριθμού τινος έξ αυτών.

Πίναξ 1.

Αύξ. 'Αριθ.	Ζυγισθείσα ούσια εις γραμ.	Βάρος ιζήματος εις γραμ.	Fe % επί του ξηρανθέντος ιζήματος	Κινίνη δάσις % κατά τήν μέθοδον	Κινίνη δάσις % κατά τήν μέθοδον τής U.S.P. XV	Διαφορά %
1	0,4283	0,4790	6,43	83,70	83,81	-0,13
2	0,4964	0,5547	6,44	83,64	»	-0,19
3	0,4896	0,5477	6,45	83,73	»	-0,09
4	0,5005	0,5598	6,45	83,72	»	-0,10
5	0,5100	0,5708	6,46	83,77	»	-0,04

Πίναξ 2.

Αύξ. 'Αριθ.	Ζυγισθείσα ούσια εις γραμ.	Βάρος ιζήματος εις γραμ.	Fe % επί του ξηρανθέντος ιζήματος	Κινίνη δάσις % κατά τήν μέθοδον	Κινίνη δάσις % κατά τήν μέθοδον τής U.S.P. XV	Διαφορά %
1	0,4900	0,5419	6,44	82,78	82,80	-0,025
2	0,5120	0,5665	6,42	82,82	»	+0,025
3	0,5234	0,5786	6,45	82,75	»	-0,06

Πίναξ 3.

Αύξ. 'Αριθ.	Ζυγισθείσα ούσια εις γραμ.	Βάρος ιζήματος εις γραμ.	Fe % επί του ξηρανθέντος ιζήματος	Κινίνη δάσις % κατά τήν μέθοδον	Κινίνη δάσις % κατά τήν μέθοδον τής U.S.P. XV	Διαφορά %
1	0,5200	0,4470	6,43	64,41	64,43	-0,03
2	0,5333	0,4581	6,43	64,29	»	-0,21
3	0,5470	0,4702	6,44	64,34	»	-0,14

Πίναξ 4.

Αύξ. 'Αριθ.	'Ιζημα άναλο-γών εις έκαστον σακχαρόηκτον εις γραμ.	Fe % επί του ξηρανθέντος ιζήματος	'Αντιστοιχία εις βασική ύδροχλ. κινίνη εις γραμ.	Βασική ύδροχλ. κινίνη εύθει-σα κατά τήν U.S.P. XV	Διαφορά %
1	0,2194	6,43	0,2009	0,2012	-0,14
2	0,2193	6,44	0,2008	»	-0,19
5	0,2195	6,43	0,2010	»	-0,10

Πίναξ 5.

Αύξ. 'Αριθ.	'Ιζημα άναλο-γών εις μίαν φύσιν εις γραμ.	Fe % επί του ξηρανθέντος ιζήματος	'Αντιστοιχία εις βασική ύδροχλ. κινίνη εις γραμ.	Βασική ύδροχλ. κινίνη εύθει-σα κατά τήν U.S.P. VX	Διαφορά %
1	0,5486	6,44	0,5024	0,5025	-0,02
2	0,5482	6,43	0,5020	»	-0,10
3	0,5487	6,43	0,5025	»	-

Τέλος, διά τόν έλεγχον τής καθαρότητος του ιζήματος και τής άνταποκρίσεως του προς τόν τύπον τής βασικής νιτροπρωσσικής κινίνης, έγινετο έπικουρικώς και προσδιορισμός του έν αυτώ ένεχομένου σιδήρου. Πρός τούτο, ζυγισθείσα ποσότης του μέχρι σταθερού βάρους ξηρανθέντος ιζήματος, άπετεφροΐτο έντός προζυγισθέντος χωνευτηρίου έκ πορσελάνης, άποφευγομένης τής ίσχυράς πυρώσεως. Τό υπόλειμμα διύγραινετο διά σταγόνων τινών πυκνού νιτρικού όξέος και έπυροΐτο έκ νέου μετά προσοχής, ή δέ έργασία αύτη επανελαμβάνετο δις εισέτι. Τό υπόλειμμα κατειογάζετο επί του άτμολούτρου μετά πυκνού ύδροχλωρικού όξέος μέχρι πλήρους διαλύσεως και επί του προκύπτοντος διαλύματος έγινετο όγκομετρικός προσδιορισμός του σιδήρου δι' ύπερμαγγανικό καλλίου κατά τά γνωστά.

'Η θεωρητική περιεκτικότης τής βασικής κινίνης εις σίδηρον είναι 6,44%.

**Συμπεράσματα.**

'Ως προκύπτει έκ τών άνωτέρω έξαγομένων, ή προτειομένη μέθοδος παρέχει άποτελέσματα συμπίπτοντα σχεδόν άπολύτως προς τά λαμβανόμενα διά τής μεθόδου τής συνιστωμένης υπό τής U.S.P. XV, ύπερτερεί όμως ταύτης εις τά ακόλουθα σημεία :

1) Εΐναι κατά πολύ συντομωτέρα και ευχερεστερα εις τήν εκτέλεσιν. Πράγματι, ένφ ή διά χλωροφορμιου επανειλημμένη εξέικμασις, ή εξέικμισις του διαλύτου και ή πλήρης ξήρανσις του υπολείμματος απαιτοΐν συνήθως μίαν δλόκληρον ήμέραν και άρκετά μακροχρόνιον άπασχόλησιν του εργαζομένου, ή προτειομένη μέθοδος δύναται να παράσχη έξαγομένα έντός 5 περίπου ώρών, τής προσωπικής άπασχόλησεως του εργαζομένου μη ύπερβαινούσης έν τφ συνόλφ τήν μίαν ώραν. Τά αυτά δύνανται να λεχθοΐν εν σχέσει προς τήν μέθοδον τής 'Ελληνικής Φαρμακοποιίας τήν χρησιμοποιούσαν καυστικήν άλκαλι και αιθέρα. 'Η σύγκρισις άποβαίνει έτι περισσότερον εις βάρος όλων έν γενει τών δι' εξέικμάσεως μεθόδων, προκειμένου περί δισκίων ή σακχαροπήκτων, ότε, ως γνωστόν, λόγω τής παρουσίας κομμιωδών προσμιγμάτων προσαγομένων υπό τών εκδόχων, σχηματίζονται συχνά έπιμονώτατα γαλακτώματα καθιστώντα δυσχερέστατον τόν χωρισμόν τών στοιβάδων.

2) Τ' άποτελέσματα είναι αξια μεγαλύτερας έμπιστοσύνης, ιδίως όταν πρόκειται περί σκευασμάτων. Εΐναι γνωστόν ότι οί όργανικοί διαλύται παραλαμβάνουν πάν τό έντός αυτών διαλυτόν, τό δέ μετά τήν έξάτμισίν των υπόλειμμα ένδέχεται να περιέχη και ξένας προς τήν βάση κινίνη ούσιαις. 'Αντιθέτως, ή διά νιτροπρωσσικού νατρίου καθίζησις περιορίζει ούσιωδώς τόν τοιοΐτον κίνδυνον. 'Εξ άλλου, ό προσδιορισμός του Σ. Τήξεως του ιζήματος, τό όποιον είναι σαφές και ή εις σίδηρον περιεκτικότης του άποτελοΐν ίσαρίθμους έγγυήσις περί τής ταυτότητος και τής καθαρότητος του.

3) 'Η μέθοδος, χωρίς να είναι άπολύτως ειδική, επιτρέπει τόν χωρισμόν τής κινίνης εις πλειετας πε-

ριπτώσεις μιγμάτων ταύτης μετ' άλλων αλκαλοειδών, ιδίως δε εξ εκείνων μετὰ τῶν ὁποίων συνθετικότερον συζεύγνυται ἐντὸς συνθέτων φαρμακοτεχνικῶν σκευασμάτων. Οὕτω λ.χ. ἡ ἐφεδρίνη, ἡ κωδεΐνη, ἡ μορφίνη, ἡ καφεΐνη, ἡ σπαρτεΐνη, ἡ ἀτροπίνη, δὲν καθιζάνουν μὲ τὸ νιτροπρωσσικὸν νάτριον ὑπὸ τὰς συνθήκας ἐκτελέσεως τῆς μεθόδου. Τοιοῦτος χωρισμὸς εἶναι ἀδύνατος μὲ τὰς δι' ἐξικμάσεως μεθόδους. Εἶναι ἀληθές, ὅτι τὰ δευτερεύοντα αλκαλοειδῆ τῆς κιγχόνης, ὅπως καὶ ὅλα ἄλλως τε τὰ περιέχοντα κινολινικὸν πυρῆνα, καθιζάνουν. Τὸ γεγονός τοῦτο θὰ ἠδύνατο, ἐκ πρώτης ὄψεως νὰ φανῆ ὅτι ἐπηρεάζει τὴν ἀκρίβειαν τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς μεθόδου, γνωστοῦ ὄντος ὅτι τὰ ἄλατα τῆς κίνινης τοῦ ἐμπορίου δὲν εἶναι ἀπολύτως καθαρὰ, ἀλλὰ περιέχουν καὶ δευτερεύοντα τινὰ αλκαλοειδῆ τῆς κιγχόνης, τῶν ὁποίων ἄλλως τε ἡ συνύπαρξις εἶναι ἀνεκτὴ μέχρις ὀρισμένου σημείου ὅφ' ὧν ἐν γένει τῶν ἐπισήμων Φαρμακοποιῶν. Τὸ κυριώτερον τῶν προσμιγμάτων τῆς κίνινης τοῦ ἐμπορίου εἶναι ἡ κιγχονιδίνη, ἥτις ἔχει μοριακὸν βᾶρος κατώτερον τοῦ τῆς κίνινης. Ἐντεῦθεν δύναται ὄντως νὰ προκύψῃ κατ' ἀρχὴν διαφορά τις εἰς τὴν ἀριθμητικὴν ἔκφρασιν τῶν ἀποτελεσμάτων, δεδομένου ὅτι τὸ βᾶρος τοῦ ἰζήματος πολλαπλασιάζεται ἐπὶ τὸν συντελεστὴν τὸν ἀντιστοιχοῦντα πρὸς τὸ μεγαλύτερον μοριακὸν βᾶρος τῆς κίνινης, ἀλλ' ἵνα ἡ διαφορά αὕτη εἶναι ἀξία λόγου, θὰ ἔπρεπε ἀφ' ἑνὸς μὲν τὰ μοριακὰ βάρη τῆς κίνινης καὶ τῆς κιγχονιδίνης νὰ ἀπέχουν πολὺ ἀπ' ἀλλήλων, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὸ τελευταῖον τοῦτο αλκαλοειδὲς νὰ περιέχεται εἰς σημαντικὸν ποσοστὸν. Ἄλλ' οὐδεμίαν τῶν προϋποθέσεων τούτων ὑφίσταται, συνεπῶς τὸ προκύπτον λάθος εἶναι ἀσήμαντον.

### R É S U M É

#### NOUVELLE MÉTHODE DE DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DE LA QUININE DANS SES SELS ET SES PRÉPARATIONS.

Par. **CHRISTOS G. ANALOGUIDIS.**

Le nitroprussiate de sodium précipite la quinine dans un milieu aqueux neutre, sous forme de nitroprussiate basique de quinine, dont la composition correspond à la formule  $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2[Fe(CN)_5NO]$ . Le précipité est pratiquement insoluble dans l'eau à 5° et en présence d'un excès notable de réactif. De plus, étant cristallin, il se laisse filtrer et laver très facilement. Enfin, il est stable à 105° et fond sans décomposition à 156°, 5—157° au bloc Maquenne.

Sur ces données est basée la méthode proposée, qui est applicable tant sur des sels, que sur des préparations (comprimés, dragées, solutés injectables) de quinine.

Dans le cas de sels difficilement solubles, on précipite à chaud.

Les solutions acides doivent être préalablement neutralisées par la soude  $\frac{1}{10}$  normale en présence de rouge de méthyle comme indicateur.

Exemple : Comprimés (ou dragées) de chlorhydrate basique de quinine à 0,20 gr.

25 comprimés sont complètement désagrégés dans 250—300 cm<sup>3</sup> d'eau dans une fiole jaugée de 500 cm<sup>3</sup> en agitant fréquemment. On dilue avec de l'eau jusqu'à 500 cm<sup>3</sup> on agite de nouveau et on laisse déposer. On filtre à travers un creuset filtrant en verre fritté de porosité No 4 et on prélève 50 cm<sup>3</sup> du filtrat. On y ajoute peu à peu et en agitant avec une baguette de verre, un volume égal d'une solution fraîche de nitroprussiate de sodium à 1%. Il se forme un précipité laiteux, qui se condense en gouttelettes huileuses. Par léger frottement des parois du vase avec la baguette, le précipité prend aussitôt la structure cristalline et se dépose au fond du vase sans adhérer aux parois.

On laisse le vase dans la glacière pendant deux heures et on filtre vite à travers un petit creuset filtrant en verre fritté de porosité No 4. Les dernières traces du précipité sont transportées sur le filtre à l'aide du filtrat même. On lave à six reprises avec 2 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée glacée de nitroprussiate basique de quinine fraîchement précipité et lavé et finalement avec quelques gouttes d'eau distillée glacée. Le précipité est séché à 105° jusqu'à poids constant. On a le poids du chlorhydrate basique de quinine contenu dans la prise d'essai, en multipliant le poids du précipité par  $\frac{2 \times 396,92}{866,829}$ . On le ramène

ensuite à un comprimé.

Les résultats concordent presque absolument avec ceux qu'on obtient par la méthode de la Pharmacopée des États-Unis (U.S.P. XV). (Tableaux dans le texte grec).

La méthode proposée a l'avantage d'être beaucoup plus rapide et facile à exécuter que les méthodes officielles pas extraction de la quinine base des diverses pharmacopées, tout en donnant des résultats excellents. De plus, sans être spécifique, elle permet la séparation de la quinine de bien des alcaloïdes qui pourraient être combinés avec elle dans des préparations composées et qui ne précipitent pas avec le nitroprussiate de sodium (p.e. l'éphédrine la sparétine, la codeïne, la morphine, etc.).

### B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

- 1) **Christos Analoguidis**: Contribution à l'étude de quelques dérivés de la phénothiazine. Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν, Τόμος 1955—56.
- 2) **Christos Analoguidis**: Méthode de dosage gravimétrique de la chlorpromazine (Largactil) Πρακτ. Ἀκατ. Ἀθηνῶν, Τόμος 1955—56.

# Μελέται επί του μηχανισμού τών χημικῶν ἀντιδράσεων.

## Ἐνιόντροπία - ἐνιόντροπικά συστήματα.

### Ἐνιόντροπικά μεταθέσεις.

Ἐπό Γ. Βαλκανᾶ (\*)

Ἡ χημική ἔρευνα παρουσίασε μίαν ἐξέλιξιν ὄντως καταπληκτικὴν. Μὲ στάδια τὴν μελέτην τῶν χημικῶν στοιχείων κατ' ἀρχάς, τῶν ἐνώσεων κατόπιν καὶ τὴν τρομακτικὴν εἰς ἀπόδοσιν συνθετικὴν προσπάθειαν τῆς τελευταίας πενηκονταετίας, ἔφερε τὴν χημείαν ἀπὸ τὴν ἀλχημείαν, εἰς πρωτοπόρον ἐπιστήμην. Ἡ ἐπίλυσις σειρᾶς βιοχημικῶν προβλημάτων, ἡ σύνθεσις τῆς ποικιλίας τῶν πλαστικῶν ὑλῶν, ἡ βελτίωσις τῶν φυσικῶν ὑλῶν κ.τ.λ., εἶναι ἴσως ἀπὸ τὰ συναρπαστικώτερα δῶρα εἰς τὸν σημερινὸν ἄνθρωπον. Μὲ τὰ μέσα ποὺ διαθέτει σήμερον ἡ χημική ἔρευνα, ἡ ἐπίλυσις ἐνὸς ἀκόμη προβλήματος, ὁ μηχανισμὸς τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, δὲν εἶναι πλέον μακρὰ. Πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην ἔχει στραφῆ σήμερον ἡ χημική ἔρευνα εἰς πολλὰ ἐπιστημονικά κέντρα.

Εἰς τὴν Ἄοργανον Χημείαν ἔχει δοθῆ ἱκανοποιητικὴ ἀπάντησις εἰς τὸ πρόβλημα τοῦ μηχανισμοῦ. Ὁ Ἴοντισμὸς τῶν περισσοτέρων ἀοργανῶν ἐνώσεων ἐπιτρέπει τὴν ἐμφάνισιν μιᾶς ἀπλῆς μορφῆς ἀντιδράσεων, συνεισάγει δὲ δραστικὰ ἰόντων. Εἰς τὴν Ὀργανικὴν ὅμως χημείαν, ὅπου αἱ ἀντιδράσεις εἶναι ἀποτέλεσμα κρούσεως μορίων δὲν συναντῶνται παρὰ ἐλάχισται ἀντιδράσεις συμπεριφερόμεναι κατὰ τὰ φυσικοχημικά ἀπλά πρότυπα. Πρὸς τοῦτοις ἡ καταλυτικὴ δράσις τῶν διαφόρων οὐσιῶν, σχεδὸν γενικὴ εἰς τὰς ὀργανικὰς ἀντιδράσεις, περιπλέκει ἀκόμη περισσότερο τὸ πρόβλημα, τοῦ ὁποῦ ἡ λύσις θὰ ἐπιτρέψῃ ἐκλογὴν καταλλήλων συνθηκῶν δι' ἐκάστην ἀντίδρασιν καὶ θὰ ὀδηγήσῃ ἀσφαλῶς εἰς νέαν ἐποχὴν.

Πρῶτα συστήματα μελέτης πρὸς τὴν κατεύθυνσιν αὐτὴν ἀπετέλεσαν, ἡ ἀρωματικὴ ὑποκατάστασις καὶ μία σειρά ἀπλῶν ἀντικαταστάσεων (Ingold, Mechanism of some reactions, London 1953) μὲ πλουσιωτάτην ἀπόδοσιν. Ἐνα τρίτον σύστημα, ἡ ἐνιόντροπία, παρουσιάζει μίαν πλέον προηγμένην προσπάθειαν καὶ προκαλεῖ σοβαρὰν τὴν προσοχὴν τῶν ἐπιστημῶν τὴν τελευταίαν δεκαετησίαν.

Ἐπό τὸν ὄρον «ἐνιόντροπία», εἰς τὴν μέχρι τοῦδε βιβλιογραφίαν ἀναφέρονται μοριακαὶ μεταθέσεις συνοδευόμεναι ἀπὸ μίαν μετάθεσιν ἐνὸς πολλῶν δεσμοῦ καὶ ὁμάδων ἢ ἀτόμων ὕφισταμένων, ὡς σταθερῶν ἐνιόντων (π. χ. OH<sup>-</sup>, OR<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> κ. τ. λ.), ἐνῶ μεταθέσεις ὅπου αἱ μετατιθέμεναι ὁμάδες εἶναι σταθερὰ κατιόντα (π.χ. H<sup>+</sup>), χαρακτηρίζονται ὡς «κατιόντροπία». Μερικώτερον, μεταθέσεις ὑδροξυλίου ἢ ὑδρογόνου ὀνομάζονται «ὄξοτροπία» καὶ «πρωτοτροπία» ἀντιστοίχως.

Ἐν τοῦτοις ἐντατικὴ τὴν τελευταίαν δεκαετίαν ἔρευνα ἀπέδειξεν ὅτι, κατὰ μίαν μετάθεσιν δὲν εἶναι ἀπαραίτητος ἡ ἀνάπτυξις ἰόντων. Εὐρέθη ἐπίσης ὅτι ἐπὶ τῶν ἰδίων ἀρχῶν βασίζονται καὶ μεταθέσεις μὲ μετάθεσιν δύο ὁμάδων, ἢ ὁμάδων αἱ ὁποῖαι δὲν ὑφίστανται ὡς σταθερὰ ἐνιόντα (π.χ. ἀλκύλια). Δι' ὅλα ταῦτα ὁ ἀνωτέρω ὀρισμὸς παρουσιάζεται ἐλλειπὴς καὶ περισσότερο ἱκανοποιητικὸς θεωρεῖται ὁ κατὰ E.A. Brande (1) κατὰ τὸν ὁποῖον ἡ ἐνιόντροπία πε-

ριλαμβάνει ὅλας τὰς μεταθέσεις ὅπου ἡ μετατιθεμένη ὁμάδα ἢ ὁμάδες διατηροῦν τὸ ζεῦγος ἠλεκτρονίων διὰ τοῦ ὁποῦ ἦσαν ἀρχικῶς ἐξερτημέναι ἀπὸ τὸ μόριον.

Μοριακαὶ μεταθέσεις εἶχαν παρατηρηθῆ ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν καὶ ἡ σπουδὴ τῶν εἶχεν προκαλέσῃ ἰσὺ ἐνδιαφέροντος ὁσοῦν ἐρευνητῶν ἀλλὰ εἰς τὰ ὄρια ἀκαδημαϊκοῦ ἐνδιαφέροντος. Κατὰ τὴν τελευταίαν ὅμως δεκαετησίαν, ἕνας μεγάλος ἀριθμὸς ἐνιόντροπικῶν μεταθέσεων ἀνεκαλύφθη μὲ εὐρὺ πεδῖον συνθετικῶν ἐφαρμογῶν. Μεγαλυτέρα ἀκόμη πρόοδος ἔχει σημειωθῆ εἰς τὴν μελέτην τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἐνιόντροπίας καὶ τὰ ἐνιόντροπικά συστήματα, εὐρέθη δὲ νὰ παρέχουν χρήσιμον βᾶσιν διὰ τὴν σπουδὴν καὶ λύσιν ἄλλων θεωρητικῶν προβλημάτων Ὀργανικῆς Χημείας.

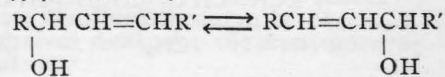
Τὸ πλέον γνωστὸν σήμερον ἐνιόντροπικὸν σύστημα, εἶναι τὸ ὀνομαζόμενον τριῶν ἀτόμων ἄνθρακος, ὅπου τὰ περισσώτερα τῶν παραδειγμάτων εἶναι μεταθέσεις ἀσυμμέτρως ὑποκατεστημένων ἀλλυλαλκοολῶν, τῶν ἐστέρων τῶν, καὶ τελευταίως ἀλλυλαλογονιδίων.

#### Μεταθέσεις ἀλλυλ-ἀλκοολῶν

Ἐκ τῶν ἀλλυλαλκοολῶν, μοριακὴν μετάθεσιν παρουσιάζουν αἱ ἀσυμμέτρως ὑποκατεστημέναι τοῦ τύπου RCH(OH)CH=CHR' ὅπου R, R' = ἀλκύλια.

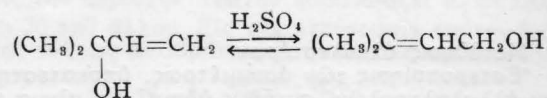
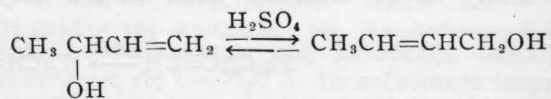


Ἡ ἰσορροπία τῆς μεταθέσεως,



εἶναι τόσοσιν πρὸς τὰ δεξιὰ ὅσον περισσώτερον πρωτονιόφιλος εἶναι ἡ φύσις τοῦ ἀλκυλίου R ἔναντι τοῦ R'.

Αἱ μεταθέσεις τῶν ὡς ἀνωτέρω ἀλλυλαλκοολῶν λαμβάνουν χώραν εἰς ὄξιν διαλύματα. Οὕτω ἡ 1-μέθυλο-ἀλλυλαλκοόλη, εἰς 1% θεικὸν ὄξύ, μετατρέπεται κατὰ 30% εἰς τὴν ἰσομερῆ τῆς 3-μέθυλο-ἀλλυλαλκοόλην, ἐνῶ τὸ ἀνώτερον τῆς ὁμόλογον 1,1-διμεθυλο-ἀλλυλαλκοόλη, κατὰ 50% εἰς 3,3-διμεθυλο-ἀλλυλαλκοόλην.



Εἰς τὴν περίπτωσιν ὑπάρξεως ἀλκοοξυομάδος ἢ ἀλογόνου εἰς θέσιν 3, λαμβάνει χώραν ἀπομάκρυνσις ὑδραλογόνου ἢ ROH καὶ ἡ ἰσορροπία διαταράσσεται

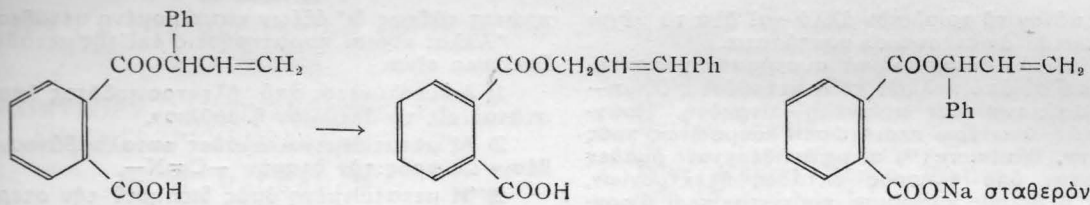
\* Ἐπότροφος τοῦ I.K.Y. εἰς τὸ IMPERIAL COLLEGE, LONDON.





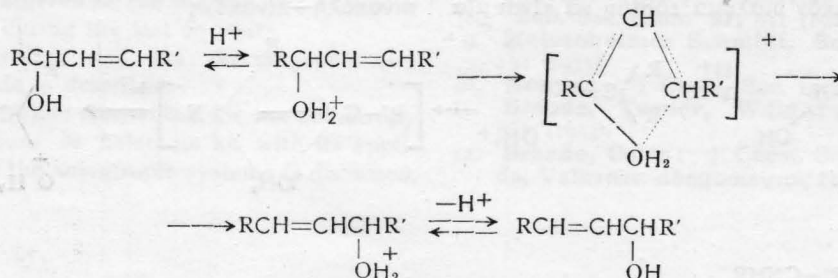






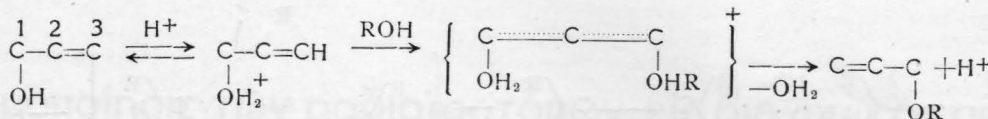
Είς την περίπτωσιν τῆς μεταθέσεως τῶν ἀλλυλαλοολῶν, εἰσηγεῖται ἐνδομοριακὸν μηχανισμόν. Κατὰ τοῦτον τὸ  $H^+$  προστίθεται εἰς τὸ ἀλκοολικόν

ὕδροξύλιον σχηματιζομένου ἰόντος τοῦ δξωνίου, τὸ ὁποῖον ἀκολούθως ὑφίσταται ἐνδομοριακὸν μετασχηματισμὸν καὶ ὁδηγεῖ εἰς τὸ προϊόν τῆς μεταθέσεως.



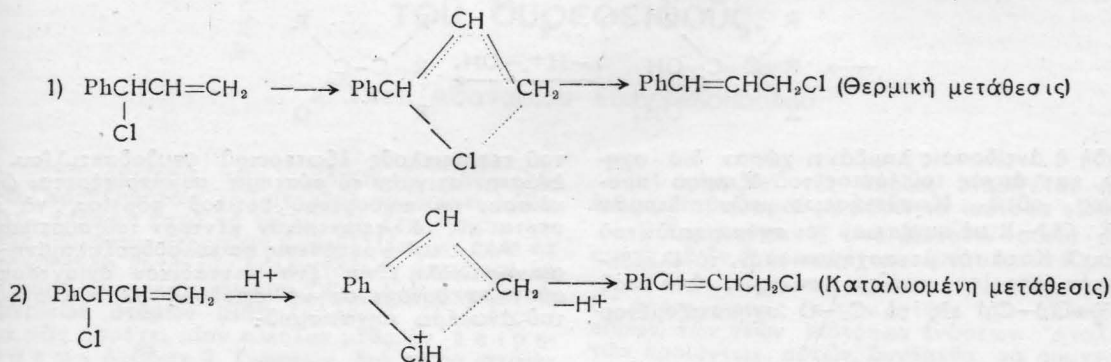
Δὲν ἀποκλείεται ὅμως νὰ λαμβάνη χώραν ἐν μικρῷ παραλλήλως καὶ διαμοριακὸς μηχανισμὸς, ὅπου

παρατηρεῖται προσθήκη ἐνὸς μορίου ὕδατος ἢ ἀλκοόλης εἰς θέσιν 3.



Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἐστέρων ἔχουν ὑποδειχθῆ ἀνάλογοι μηχανισμοί. Πλέον ὅμως σαφεῖς ἀποδείξεις διὰ τὴν ὑπαρξίν τοῦ ἀνωτέρω μηχανισμοῦ

παρέχουν αἱ ἐργασίαι ἐπὶ τῆς μεταθέσεως ἀλλυλαλογονιδίων. Ὁ ὑποδεικνυόμενος μηχανισμὸς διὰ τὴν μετάθεσιν τοῦ 1 φαίνουσαλλυλοχλωριδίου (\*)



ἐξηγεῖ:

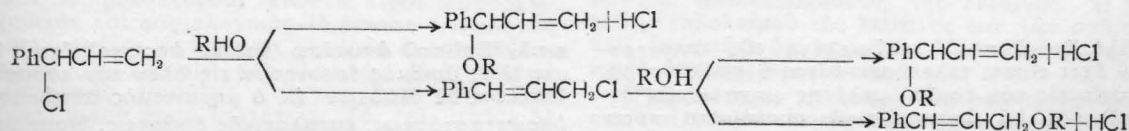
1) Τὴν εὐκίνησιν τοῦ συστήματος πρὸς μετάθεσιν θερμοδυναμικῶς ὁ ἀνωτέρω μηχανισμὸς λόγω τῆς μικροτέρας ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως ἐν σχέσει μὲ τὸν μηχανισμόν ἰονισμοῦ (Ingold) εἶναι ὁ περισσότερο πιθανός.

2) Τὴν συμπεριφορὰν κατὰ τὴν μετάθεσιν ὀπτικῶς

ἐνεργῶν ἐνώσεων (Kenyon).

3) Τὴν συμπεριφορὰν τῶν *cis-trans* ἰσομερῶν (12).

Διὰ τὴν ἐνδομοριακὴν φύσιν τῶν ἀνιοντροπικῶν μεταθέσεων λίαν ἀποδεικτικόν εἶναι ὅτι κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν ἢ ἀλκοόλυσιν τῶν ἀλλυλαλογονιδίων ἢ ὁποῖα λαμβάνει χώραν κατὰ τὸ σχῆμα:



κοινὸν ἰὸν ἐπιβραδύνει μόνον τὴν ἀντίδρασιν ὑποκαταστάσεως. Ἀντιθέτως ἡ μετάθεσις ὡς ἐνδομοριακὴ

ὑφίσταται ἀνάλογον ἐπιτάχυνσιν.

\*Ὁ ἀνωτέρω κατὰ τὸν Brande μηχανισμὸς ἱκανο-

ποιεί όχι μόνον τὸ τριαδικόν ἀλλὰ καὶ ὄλα τὰ μέχρι τοῦδε γνωστὰ ἀνιοντροπικὰ συστήματα.

Ὡς διαδικτικὰ ἀνιοντροπικὰ συστήματα χαρακτηρίζονται καὶ αἱ ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν μεταθέσεις ὀξείμης—ἀμίδιον (Beckman) καὶ πινακόλη—πινακόνη. Πράγματι εἰς τὰς ἀνωτέρω περιπτώσεις συμφώνως πρὸς τοὺς Lowry, Whitmore<sup>(18)</sup> αἱ μετατιθέμεναι ὁμάδες συνοδεύονται ὑπὸ πλήρους ὀκτάδος ἠλεκτρονίων, ὅποτε, ὡς ὁ Brande καθώρισε, πρόκειται περὶ ἀνιοντροπίας.

Ἡ μετάθεσις Beckman εἶναι ἡ περισσότερον ἴσως μελετηθεῖσα μετάθεσις. Παρηκολουθήθη εἰς διάφορα διαλυτικὰ μέσα καὶ ὑπὸ εὐρέως μεταβαλλομένης συνθήκας. Εἰς ὕδατικὸν διάλυμα εὐρέθη νὰ εἶναι μία

πρώτης τάξεως δι' ὀξέων καταλυομένη μετάθεσις.

Ἄλλαι κύρια παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς μεταθέσεως Beckman εἶναι :

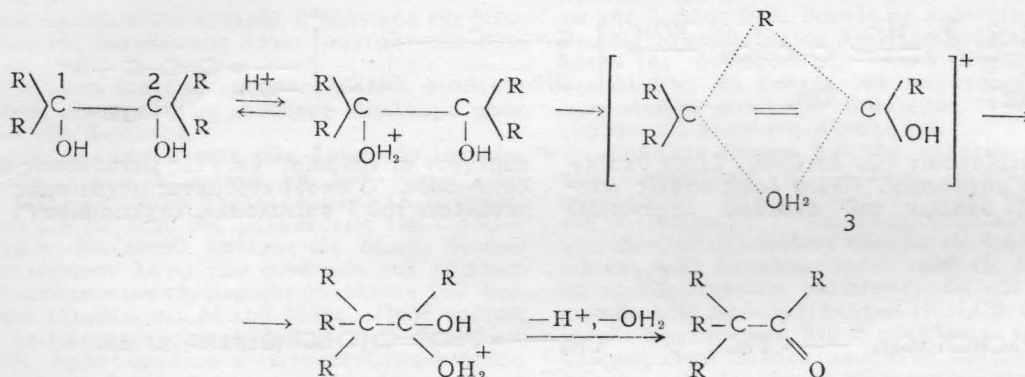
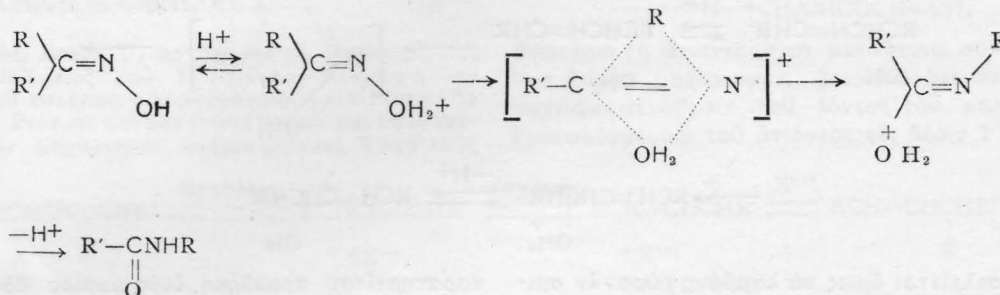
1) Διευκολύνεται ἀπὸ ἠλεκτρονιοδότας ὑποκαταστάτας εἰς τὸ ἀλκύλιον ἢ ἀρύλιον.

2) Αἱ μετατιθέμεναι ὁμάδες καταλαμβάνουν trans θέσιν ὡς πρὸς τὸν δεσμὸν  $C=N$ .

3) Ἡ μετατιθεμένη ὁμάς διατηρεῖ τὴν στερεοχημικὴν τῆς μορφήν.

Ἄλλα αὐτὰ ἐξηγοῦνται πλήρως διὰ τοῦ κατωτέρω μηχανισμοῦ:

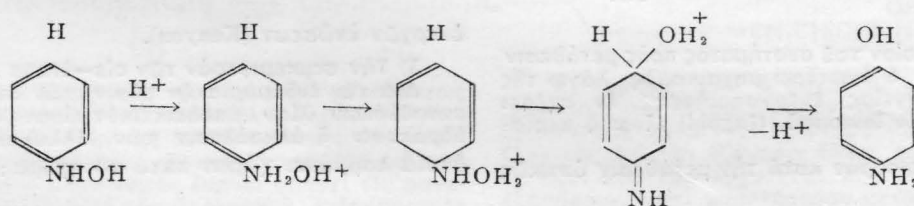
Ἄνάλογος εἶναι καὶ ὁ χαρακτήρ τῆς μεταθέσεως πινακόλη—πινακόνη



Δηλαδή ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν διὰ σχηματισμοῦ κατ' ἀρχὰς τοῦ ἰόντος τοῦ ὀξωνίου προκαλυμένης οὕτω ἐξασθενήσεως τῶν δεσμῶν C(1)—OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, C(2)—R μὲ συνέπειαν τὸν σχηματισμὸν τοῦ ἐνδιαμέσου 3. Κατὰ τὸν μετασχηματισμὸν, τὸ ἐλεύθερον θετικὸν φορτίον κινεῖται συνεχῶς ἀπὸ τοῦ C(1)—OH<sub>2</sub><sup>+</sup>→C(1)—C(2) εἰς τὸ C<sub>2</sub>—O σχηματιζομένου

τοῦ τετραμελοῦς ἐξωτερικοῦ ψευδοδακτυλίου. Εἰς ἐκάστην στιγμὴν τὸ σύστημα συμπεριφέρεται ὡς τὸ κέντρον τοῦ κινουμένου θετικοῦ φορτίου, νὰ εὐρίσκειται εἰς τὸ γεωμετρικὸν κέντρον τοῦ συστήματος.

Ἄλλὰ καὶ ἡ μετάθεσις φαινυλοῦδροξυλαμίνης—π—αμινοφαινόλης εἶναι ἓνα πενταδικὸν ἀνιοντροπικὸν σύστημα δυνάμενον νὰ ἀποδοθῇ δι' ἀναλόγου ὡς τοῦ ἀνωτέρω μηχανισμοῦ:



Ἡ ὄλη ὁμῶς σπουδὴ καὶ μελέτη τῆς ἀνιοντροπίας δὲν ἔχει εἰσέτι τελειώσει. Εἶναι ἡ πρώτη σοβαρὰ ἐπιτυχία εἰς τὸν τομέα μελέτης μηχανισμῶν ἀντιδράσεων καὶ τὰ ἀνιοντροπικὰ συστήματα προσφέρονται ἰδανικῶς διὰ τὴν μελέτην καὶ λύσιν βασικῶν προβλημάτων τῆς θεωρητικῆς Χημείας ὡς μηχανισμὸς ὑποκαταστάσεως, καταλυτικῆς δράσεως

κ.τ.λ. Ἐπὶ τοῦ ἀνωτέρω πεδίου ἀπασχολεῖται ἓνας μεγάλος ἀριθμὸς ἐρευνητῶν εἰς ὅλον τὸν κόσμον. Ἡ ἐπίλυσις δὲ θεμάτων ὡς ὁ μηχανισμὸς ἀντιδράσεων ὑποκαταστάσεως, καταλυτικῆς δράσεως, διασπάσεως κ.τ.λ. ἀσφαλῶς θὰ ὀδηγήσῃ τὴν Χημείαν εἰς νέας καταπληκτικὰς ἐπιτυχίας.

S U M M A R Y

STUDIES ON THE MECHANISM OF ORGANIC REACTIONS

(ANIONTROPY — ANIONTROPIC SYSTEMS — ANIONTROPIC RERANGEMENTS)

by G. VALKANAS

Imperial College, London

- 1) This article is mainly concerned with the reactions of allylic alcohols, halides, esters etc.
- 2) A review is given of the mechanisms of anion-tropy introduced during the last 20 years.
- 3) The preparation and the rearrangement of 1 Ph · allyl · chloride is described.
- 4) The E.A. Brande mechanism for the anion-tropy through the oxonium or halonium ion with its applications to most of the anion-tropic systems is discussed.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. **Brande**: Quarterly Reviews of the J. Chem. Soc. Vol. IV, No 4 (1950).
2. **Brande, Jones, Stern**: J. Chem. Soc. 396 (1946) 1087 (1947) Brande and Stern 1096 (1947).
3. **Burton, Ingold**: J. Chem. Soc. 904 (1928). Burton 1650 (1928), 455 (1929), 248 (1930), 759 (1931).
4. **Isler Huber, Ronco, Kofler**: Helv. Chim. Acta 30, 1911 (1947).
5. **Kharash, Magolis, Mayo**: J. Org. Chem. 1, 393 (1936), 2, 489 (1937).
6. **Brande, Valkanas, Waight**: Chem. and Ind 16, 314 (1956) και άδημοσίευτος έργασία.
7. **Prévost**: Compt. rend. 185, 132 (1927).
8. Bull. Soc. Chim. 27, 611 (1920).
9. **Meisenheimer Schmidt, Schäfer**: Ann. 501, 131 (1933).
10. **Kenyon**: J. Chem. Soc. 1912 (1938).
11. **Brande, Turner, Waight**: Nature Vol 173, 863, (1954).
12. **Brande, Coles**: J. Chem. Soc. 2078 (1953). Brande, Valkanas: άδημοσίευτος έργασία.

Χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων εἰς βιοχημικὰς μελέτας.  
Ἐφαρμογὴ τοῦ  $I^{131}$  εἰς τὴν διάγνωσιν διαταραχῶν  
τοῦ θυρεοειδοῦς.

Ἐπὶ Ἀθανασίου Εὐαγγελοπούλου

Ἡ χρησιμοποίησις τῶν ἰσοτόπων εἰς τὴν μελέτην τῶν προβλημάτων τοῦ μεταβολισμοῦ ἔχει λάβει μεγάλην ἔκτασιν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη. Μικραὶ ποσότητες ἰσοτόπων στοιχείων μεταβολίζονται ἀπὸ τὰ ζῶντα κύτταρα κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ὅπως καὶ τὰ ἀντίστοιχα κανονικὰ στοιχεῖα. Οὕτω ἡ ἀντικατάστασις μερικῶν ἀτόμων μιᾶς ἐνώσεως, μὲ ἰσότοπα ἄτομα μᾶς παρέχει μίαν εὐκόλον μέθοδον ἐπισημᾶνσεως ὁμάδων ἢ ἐνώσεων διὰ πειραματικὰς μελέτας.

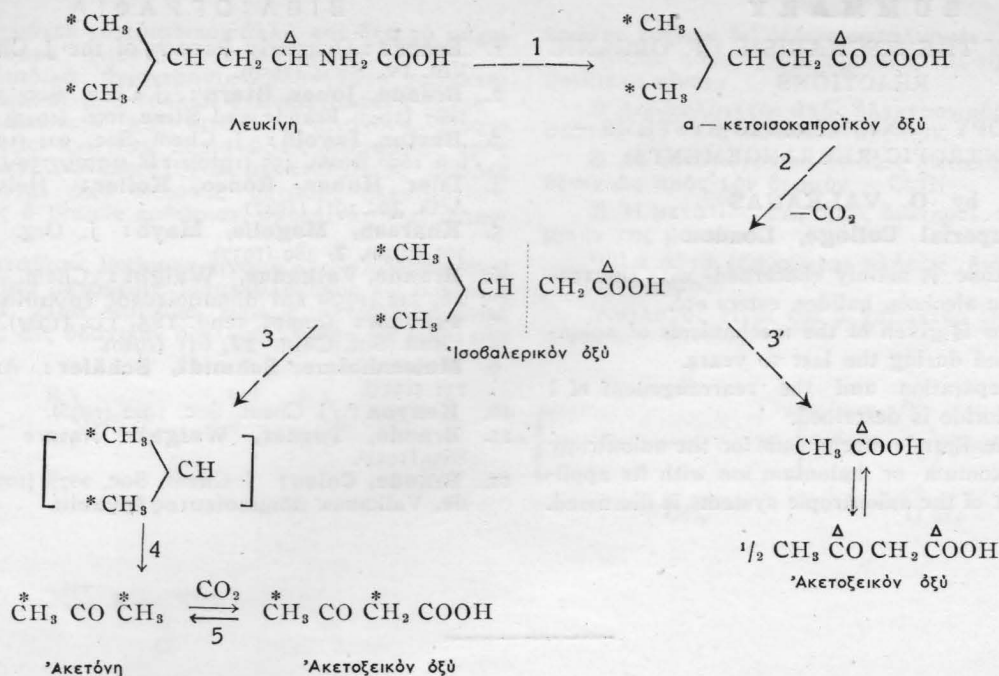
Πρὸ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν ἰσοτόπων, ἡ μοναδικὴ μέθοδος ἐπισημάνσεως μιᾶς ἐνώσεως συνίστατο εἰς τὴν ἀντικατάστασιν ἐνὸς ἀτόμου δι' ἐνὸς ἄλλου διαφορετικοῦ, π. χ. ἀντικατάστασις ἀτόμου ὑδρογόνου δι' ἀλογόνου, εἰς τὴν μελέτην τοῦ μεταβολισμοῦ τῶν λιπῶν. Ἐν τοιοῦτον ὅμως εἶδος ἐπισημάνσεως εἶχεν σειρὰν ὀλόκληρον μειονεκτημάτων ἐφ' ὅσον αἱ προκύπτουσαι ἐνώσεις εἶχον διαφορετικὰς χημικὰς καὶ φυσιολογικὰς ἰδιότητες. Ἀντιθέτως αἱ ἐπισημασμένα μὲ ἰσότοπα στοιχεῖα ἐνώσεις ἔχουν τὰς αὐτὰς χημικὰς καὶ φυσιολογικὰς ἰδιότητας μὲ τὰς κανονικὰς τοιαύτας ὑπὸ τὸν ὅρον ὅτι αὐταὶ περιέχουν μικρὰ ποσὰ ἰσοτόπου. Τὸ τελευταῖον δὲ δὲν ἀποτελεῖ μειονέκτημα, διότι εὐτυχῶς ἔχομεν εἰς τὴν διάθεσίν μας μεθόδους καὶ μέσα διὰ τὸν προσδιορισμὸν μικρῶν ποσοτήτων ραδιενεργείας.

Ἡ ἀρχὴ ἐπὶ τῆς ὁποίας στηρίζεται ἡ μελέτη ἐνὸς μεταβολισμοῦ μὲ βᾶσιν τὰ ἰσότοπα εἶναι ἡ ἑξῆς:

1) Χορηγεῖται ἡ ὑπὸ ἐξέτασιν οὐσία ἐπισημασμένη μὲ ἐν ἢ περισσότερα ἰσότοπα στοιχεῖα.

2) Μελετῶνται τὰ προϊόντα μεταβολισμοῦ αὐτῆς δι' ἀπομονώσεως ἐκ τῶν ἰσῶν, τοῦ αἵματος ἢ τῶν οὐρῶν, τῶν νέων ἰσοτόπων ἐνώσεων. Ἀναλόγως δὲ τῶν προϊόντων αὐτῶν, δυνάμεθα νὰ συμπεράνωμεν τὰς συντελεσθείσας χημικὰς μετατροπὰς. Ὡς παράδειγμα ἀναφέρομεν τὸν μεταβολισμὸν τῆς λευκίνης. Ἡ λευκίνη εἶναι ἀπὸ τὰ ἰσχυρότερον κετογεννητικὰ ἀμινοξέα, παράγει δὲ ἐπὶ πλέον κετονοσώματα εἰς διαβητικὸν ὄργανισμὸν. Σχηματισμὸς κετονοσωμάτων ἀπὸ ἰσοβαλερικὸν δξὺ παρατηρήθη τὸ πρῶτον τὸ 1906 ἀπὸ τὸν Eshden (1) καὶ ὑπετέθη ἀπὸ τότε ὅτι τὸ δξὺ τοῦτο εἶναι ἐνδιάμεσον προϊόν τῆς βιολογικῆς ἀποικοδομήσεως τῆς λευκίνης. Ἡ γνώσις τοῦ μεταβολισμοῦ τῆς λευκίνης διὰ τῶν ραδιοϊσοτόπων ἀπέδειξεν ὅτι πράγματι ὁ μεταβολισμὸς τῆς εἶναι ὁ ἀρχικῶς προταθεῖς.

Παραθέτομεν κατωτέρω τὴν σειρὰν τῶν ἀντιδράσεων αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν κατὰ τὴν ἀποικοδόμησιν τῆς λευκίνης εἰς τὸν ὄργανισμὸν ὡς ἐπιστῆθαι διὰ χρησιμοποίησεως ἐπισημασμένης λευκίνης εἰς τὰ ἄτομα ἀνθρακος 5,5, ( $C^{13}$ ) καὶ 2, ( $C^{14}$ ).



Ἡ πρακτικὴ ἐφαρμογὴ τῶν ἰσοτόπων παρουσιάζει σειρὰν δυσχερειῶν τὰς ὁποίας πρέπει νὰ ἔχωμεν ὑπ' ὄψιν μας. Μία τῶν δυσχερειῶν τούτων εἶναι ὁ τρόπος παρασκευῆς καὶ ὁ χρόνος ζωῆς ἑνὸς ἰσοτόπου. Αἱ μορφαὶ ὑπὸ τὰς ὁποίας δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν ταῦτα εἶναι περιορισμένα. Ἐπὶ πλέον μία ἐξ ἴσου κοπιώδους ἐργασία εἶναι ἡ σύνθεσις τῶν ἐπισημασμένων διὰ ἰσοτόπων ἐνώσεων.

Εἰδικὰ ὄργανα καὶ πείρα ἀπαιτοῦνται διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ραδιενεργείας τῶν ἰσοτόπων καὶ εἰδικὴ φροντίς εἶναι ἀναγκαία διὰ τὴν ἐπιλογὴν τῶν ἰσοτόπων καὶ τῶν ἰσοτόπων ἐνώσεων αἱ ὁποῖαι θὰ χρησιμοποιηθοῦν, καθ' ὅσον ὀλίγα ἐκ τῶν ἐπισημασμένων ἐνώσεων εἶναι σταθεραὶ. Τὸ ἰσότοπον ὕδρογόνον π.χ., τὸ δευτέριον, εἶναι σταθερὸν μόνον ὅταν εἶναι ἠνωμένον μετ' ἀνθρακὰ εἰς ὁμάδας ὅπως ἡ  $-\text{CH}_3$ , ἢ  $\text{>CH}_2$  καὶ ὄχι εἰς πολικὰς ὁμάδας ὅπως  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ , αἱ ὁποῖαι ταχύτατα ἀνταλλάσσουσι τοῦτο μετ' ὁ ὕδρογόνον τοῦ ὕδατος. Τὸ δευτέριον προφανῶς δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν ἐπίσημανσιν τῶν ὁμάδων αὐτῶν, ἀφοῦ ἡ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπισημασμένη οὐσία θὰ ἀχρηστευθῆ ἀμέσως ἐρχομένη εἰς ἐπαφὴν μετ' ὁ ὕδωρ τοῦ βιολογικοῦ ὕγρου. Τὸ δευτέριον εὐρίσκόμενον εἰς ἄτομον ἀνθρακὸς γειτονικὸν εἰς καρβονυλικὴν ὁμάδα εἶναι ἐπίσης ἀσταθὲς λόγω τῆς ἐνολοποιήσεως κατὰ τὴν μορφήν:  $-\text{CH}_2\text{CO}- \longrightarrow -\text{CH}=\text{COH}-$ .

Ἐν τούτοις διὰ τῶν πειραμάτων μετ' ἰσότοπα γενικῶς, κατορθώθη νὰ σταθεροποιηθοῦν αἱ ὑπάρχουσαι γνώσεις σχετικῶς μετ' οὓς διαφόρους μεταβολισμοὺς εἰς τὴν βιολογίαν. Δι' αὐτῶν κυρίως διεπιστώθη ὅτι τὰ μεγάλα μόρια καὶ τὰ μικρομόρια τὰ ὁποῖα λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν σύνθεσιν αὐτῶν ὅπως εἶναι τὰ ἀμινοξέα, τὰ λιπαρὰ ὀξέα κ.τ.λ., εἰς τὰς πρωτεΐνας καὶ τὰ λίπη, λαμβάνουν μέρος εἰς ταχύτατας ἐνζυμικὰς ἀντιδράσεις.

Σήμερον εἶναι πλέον γνωστὸν ὅτι εἰς τοὺς διαφόρους βιολογικοὺς μετασχηματισμοὺς, δεσμοὶ ὅπως πεπτιδικοί, ἑστερικοί καὶ ἄλλοι διασπῶνται καὶ ἐπαναδημιουργοῦνται καθ' ὅρισμένην ἀντίδρασιν καὶ μετ' ὀρισμένην ταχύτητα.

Ἀπὸ τοὺς πρώτους ὁ Hevesy (2) τὸ 1923 ἐχρησιμοποίησεν ραδιενεργὸν ἰσότοπον τοῦ μολύβδου διὰ

τὴν μελέτην τοῦ μεταβολισμοῦ τοῦ ἐν λόγω στοιχείου εἰς τὸν ὄργανισμὸν. Ἡ ἀνακάλυψις τοῦ δευτερίου τὸ 1932 ἀπὸ τὸν Urey (3) καὶ ἡ παραγωγὴ αὐτοῦ εἰς εὐρείαν κλίμακα μαζί μετ' ἰσότοπα τῶν ἄλλων στοιχείων τῶν ὄργανικῶν ἐνώσεων, ἀνθρακός, ἀζώτου, ὀξυγόνου καὶ θείου ἤνοιξεν τὸν δρόμον εἰς τὸν Schoenheimer (4) καὶ ἄλλους διὰ εὐρείαν ἐφαρμογὴν τῶν ἰσοτοπικῶν μεθόδων εἰς τὰ προβλήματα τοῦ μεταβολισμοῦ.

Ἀρχικῶς τὰ πρὸς ἔρευναν χρησιμοποιούμενα ἰσότοπα ἐλαμβάνοντο διὰ κλασματώσεως φυσικῶν μιγμάτων τῶν στοιχείων, κατόπιν διὰ τῆς προόδου τῆς πυρηνικῆς ἐπιστήμης καὶ τῆς δημιουργίας τῶν πυρηνικῶν ἀντιδραστήρων κατορθώθη ἡ εὐκόλος παραγωγὴ τῶν ἀπαιτούμενων ἰσοτόπων διὰ βομβαρδισμοῦ στοιχείων μετ' νετρόνια. Ἔτσι λαμβάνομεν σήμερον τὸν ραδιενεργὸν  $\text{P}^{32}$  διὰ βομβαρδισμοῦ τοῦ θείου καὶ τὸ ραδιενεργὸν  $\text{I}^{131}$  διὰ βομβαρδισμοῦ τοῦ Τελουρίου μετ' νετρόνια. Πιστεύομεν μετ' ἡσυχασμένην λειτουργίαν τῆς ἀτομικῆς στήλης εἰς τὴν χώραν μας νὰ δοθοῦν αἱ δυνατότητες εἰς τοὺς Ἕλληνας ἐπιστήμονας δι' εὐρυτέραν ἐπιχρησιμοποίησιν τῶν ραδιοϊσοτόπων τῶσον δι' ἐρευνητικοὺς σκοποὺς συνθέσεως καὶ μεταβολισμοῦ ὅσον καὶ διαγνωστικῶν καὶ θεραπευτικῶν.

### Ἀνταλλαγὴ τοῦ Ἰωδίου εἰς τὸν ὄργανισμὸν.

Πρὶν προχωρήσομεν εἰς τὴν μελέτην τοῦ μεταβολισμοῦ τοῦ Ἰωδίου θὰ ἀναφέρωμεν ὀρισμένας ἀπαραιτήτους γνώσεις σχετικὰς μετ' ἡ ἀνατομικὴν κατασκευὴν τοῦ θυροειδοῦς ἀδένους καὶ τὸν τρόπον λειτουργίας του. Ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ  $\text{I}^{131}$  εἰς τὴν διάγνωσιν τῶν διαταραχῶν τοῦ θυροειδοῦς ἀδένους εἶναι ἐν θέμα μετ' ὁποῖον θὰ ἀσχοληθῶμεν ἰδιαίτερως.

Ὁ θυροειδὴς ἐνδοκρινὴς ἀδὴν εὐρίσκεται ἀμέσως κάτωθεν τοῦ λάρυγγος καὶ ἔμπροσθεν τῆς ἀρχῆς τῆς τραχείας, ἐκρίνει δὲ ὁρμόνην καλουμένην θυροξίνην ἢ ὁποῖα ἐπηρεάζει τὴν λειτουργίαν τοῦ συμπαθητικοῦ συστήματος καὶ δρᾷ ὡς βιοκαταλύτης εἰς τὴν πορείαν ἀνταλλαγῆς τῆς ὕλης. Ὁ θυροειδὴς ἀδὴν ἀπαρτίζεται ἐκ δύο λοβῶν, ἀριστεροῦ καὶ δεξιοῦ, οἱ ὁποῖοι συνάπτονται κατὰ τὴν μέσην γραμμὴν διὰ στενωτέρου μέρους, τοῦ ἰσμοῦ. Ἐκαστος

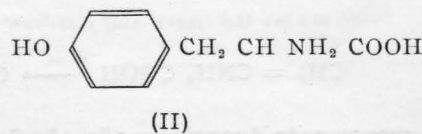
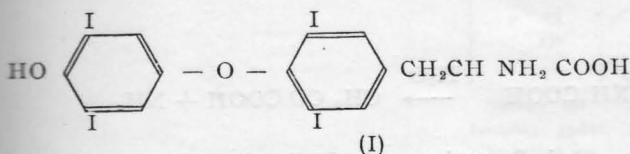
καθώς εμφανίζει σχήμα τριπλεύρου πυραμίδος της θηλαίας ή μὲν κορυφή συνάπτεται μετὰ τοῦ ἰσθμοῦ, ἢ δὲ βάσις, ὀπισθία ἐπιφάνεια, στρέφεται πρὸς τὰ ὀπίσσω ἐπικοινωνοῦσα μετὰ τῶν μεγάλων ἀγγείων καὶ κείρον τοῦ τραχήλου. Ἐκ τῶν δύο ἄλλων ἐπιφανειῶν ἡ μὲν ἔσω ἐπικοινωνεῖ μετὰ τοῦ λάρυγγος, τῆς τραχείας καὶ τοῦ ἰσοφάγου ἢ δὲ ἔξω καλύπτεται ἀπὸ μούων. Τὸ βάρος τοῦ ἔν λόγω ἀδένος ἀνέρχεται εἰς 24 γρ. Ὁ ἀδὴν οὗτος περιβάλλεται ἔξωθεν ἐξ ἰσθμοῦ περιβλήματος, ἐξ αὐτοῦ δὲ ἐκπορεύονται δοκίμας συνδετικοῦ ἰστού σχηματίζουσαι δίκτυον εἰς τὰ διακίνα τοῦ ὁποίου εὐρίσκονται τὰ θυροειδῆ κυστίδια, πλήρη κολλοειδοῦς οὐσίας.

Διαταραχαὶ τῆς ἔκκρισεως τῆς θυροξίνης ὀφείλονται εἰς ὑπὲρ ἢ ὑπολειουργίαν τοῦ ἀδένος, προκαλοῦν τὴν ἐμφάνισιν ἀναλόγων παθολογικῶν καταστάσεων. Ὑπερλειουργία τοῦ θυροειδοῦς ἀδένος, θηλασθὴ ὑπέρμετρος ἔκκρισις θυροξίνης, ὑπερθυροειδισμός, ἐπάγεται ἐξόφθαλμον βρογχοκλήλην ἢ νόσον τοῦ Basedow. Ὁ ἀντίπους τῆς ἐξοφθάλμου βρογχοκλήλης εἶναι τὸ μυελοῖδημα, τὸ ὁποῖον ὀφείλεται εἰς μείωσιν ἢ ἀναστολήν τῆς λειτουργίας τοῦ θυροειδοῦς, ὑποθυροειδισμός. Κατὰ τὸν ὑπερθυροειδι-

σμόν ἔχομεν αὐξήσιν τῆς ἀνταλλαγῆς τῆς ὕλης καὶ ἐπομένως αὐξήσιν τῆς τιμῆς τοῦ βασικοῦ μεταβολισμοῦ, κατὰ τὸν ὑποθυροειδισμόν μείωσιν τῆς ἀνταλλαγῆς τῆς ὕλης καὶ ἀντιστοιχῶς ἠλαττωμένην τιμὴν βασικοῦ μεταβολισμοῦ, καθὼς καὶ μίαν αἰσθητὴν αὐξήσιν τῆς χοληστερίνης τοῦ αἵματος.

Ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν εἶναι γνωστὴ ἡ σχέση τῶν Ἰωδίου μετὰ τοῦ θυροειδοῦς ἀδένος, καὶ τοῦτο διότι τὸ Ἰώδιον ἀποτελεῖ μέρος τοῦ μορίου τῆς θυροξίνης. Εἰς τοὺς ἀνθρώπους ὁ θυροειδῆς ἀδὴν περιέχει ἄνω τοῦ ἡμισέως τῆς ποσότητος τοῦ ὀλικοῦ Ἰωδίου ἢ ὅποια εἶναι περίπου 35—50 mg. Διάφοροι ὀργανικαὶ ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι περιέχουν Ἰώδιον, ὅπως ἡ ἰωδοσφαιρίνη, ἀπεμονώθησαν, ἀλλὰ μόνον ὁ Kendall<sup>(\*)</sup> τὸ 1916 ἐπέτυχεν τὴν ἀπομόνωσιν μιᾶς ἐνεργοῦ ἰωδιούχου οὐσίας εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Τὸ γεγονός δτι ἐχρησιμοποίησεν 3 τόννους προσφάτων ἀδένων βοδῶν, οἱ ὁποῖοι ἀντιστοιχοῦν εἰς 50.000 περίπου ζῶα, διὰ τὴν κατάστη ἢ δυνατὴ ἢ ἀπομόνωσις 33 γρ. θυροξίνης, δεικνύει τὴν δυσκολίαν τῆς ὄλης ἐργασίας.

Ἀπὸ τὸν συντακτικὸν τύπον τῆς θυροξίνης (I) καὶ τῆς τυροσίνης (II) εὐκόλως μπορεῖ νὰ ἀντιληφθῇ



κατεῖναι τὴν μεταξύ των σχέσιν.

Ἡ θυροξίνη εἶναι ἐπομένως ἔν τετραῖωδοπαράγωγον τῆς p-ὕδροξυφαινυλοαιθέροτυροσίνης.

Ὁ ἀνθρώπινος ὀργανισμὸς ἔχει καθημερινῶς ἀνάγκην 100 γ. Ἰωδίου περίπου. Ἀναφέρομεν ἔν συντομίᾳ τὰς φάσεις τοῦ κύκλου τοῦ Ἰωδίου, διότι ἡ γνώσις των εἶναι ἀπαραίτητος διὰ τὴν κατανόησιν τῆς δεσμεύσεως τοῦ ἰσοτόπου  $I^{131}$  ὑπὸ τοῦ θυροειδοῦς.

1) Πρόσληψις ἰωδίου ὑπὸ μορφήν ἰωδιούχων ἀλάτων (NaJ ἢ KJ).

2) Ὁξειδωσις τῶν ἰωδιούχων καὶ ἀπελευθέρωσις μεταλλικοῦ Ἰωδίου.

3) Ἐνώσις τοῦ Ἰωδίου μετὰ τῆς τυροσίνης καὶ σχηματισμὸς μονοῖωδοτυροσίνης, διῖωδοτυροσίνης, τριῖωδοθυρονίνης, τετραῖωδοθυρονίνης (θυροξίνης).

4) Συνένωσις τῶν ἀνωτέρω οὐσιῶν μετὰ σφαιρίνης, σχηματισμὸς τῆς θυροσφαιρίνης καὶ ἐναπόθεσις αὐτῆς ἐντὸς τοῦ κολλοειδοῦς τῶν κυστιδίων εἰς τὸν θυροειδῆ.

5) Ἀπόδοσις εἰς τὴν κυκλοφορίαν.

Ἀμέσως μετὰ τὴν χορήγησιν ἀπὸ τοῦ στόματος ἰωδιούχων ἀλάτων, ἀρχίζει ἡ ἐκ τοῦ γαστρεντερικοῦ σωλήνος ἀπορρόφισις, ἥδη μετὰ 2 λεπτὰ δυνάμεθα νὰ ἀνεύρωμεν ἴχνη ἰσοτόπου  $I^{131}$  εἰς τὸν θυροειδῆ. Τὰ ἰωδιούχα ἄλατα μετὰ τὴν εἰσοδὸν των εἰς τὸ αἷμα, μεταφέρονται, κατὰ τοὺς περισσοτέρους ἐρευνητάς, συνδεδεμένα μετὰ λευκωματίνης καὶ ἐξ αὐτῶν τὰ μὲν  $\frac{1}{2}$  ἀνευρίσκονται εἰς τὸ πλάσμα, τὰ δὲ  $\frac{1}{2}$  εἰς τὰ ἐρυθρὰ αἰμοσφαίρια. Σχετικῶς μικρὸν μέρος τοῦ ἀνοργάνου Ἰωδίου διαχέεται εἰς τὸ περικυττάριον ὕγρον, ἄλλον ἀπεκρίνεται διὰ τῶν σιελογόνων ἀδένων, τῶν ἀδένων τοῦ στομάχου, διὰ τοῦ ἥπατος πρὸς τὴν χολήν, κόπρανα κ.τ.λ., μέγα μέρος δὲ φθάνει εἰς τοὺς νεφροὺς, διηθητὰ ἐπερχομένης κατόπιν μερικῆς ἐπαναρροφήσεως εἰς τὰ οὐροφόρα σωληνάρια καὶ ἀπεκκρίνεται διὰ τῶν οὐρῶν. Ἀναφέρεται ὅτι φυσιολογικῶς ἀποβάλλονται 10—200 γ. Ἰωδίου διὰ τῶν οὐρῶν ἡμερησίως. Ἄλλον μέρος τῶν ἀνοργάνων ἀλάτων τοῦ Ἰωδίου δεσμεύεται δι' ἐνζύμου, ἰωδινάσης, κατὰ Salter<sup>(\*)</sup>, εἰς τὸν θυροειδῆ. Διὰ τῆς ὑπεριώδασης ἢ κυτοχρώμοξειδάσης ὀξειδοῦται εἰς

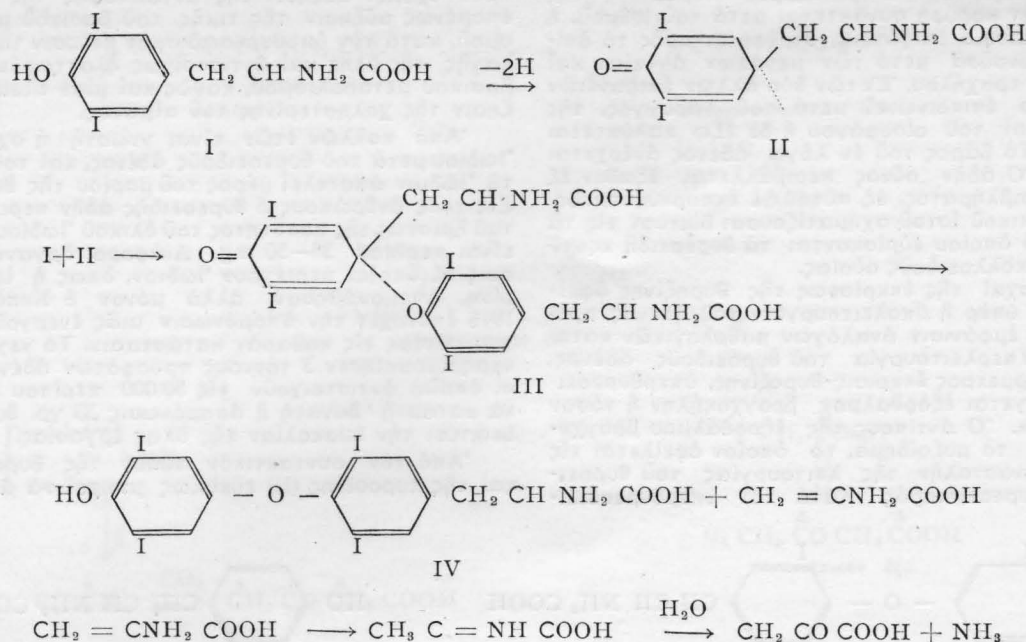
μεταλλικὸν Ἰώδιον τὸ ὁποῖον καὶ ἐνοῦται μετὰ τὴν τυροσίνη. Ἐν συνδυασμῷ μετὰ τὰς ἐργασίας των διὰ τὴν σύνταξιν καὶ σύνθεσιν τῆς θυροξίνης, οἱ Harington καὶ Barger<sup>(\*)</sup> ἀπέδειξαν ὅτι ἡ θυροξίνη συντίθεται βιολογικῶς εἰς τὸν θυροειδῆ ἀδένα δι' ἰωδιώσεως τῆς τυροσίνης, ἀκολουθουμένης ἀπὸ ὀξειδωτικῆν σύζευξιν τῆς διῖωδοτυροσίνης καὶ ἀφαιρέσεως τῆς πλευρικῆς ἀλύσου. Διὰ τῆς ἀπομονώσεως θυροξίνης ἀπὸ τεχνητῶν ἰωδιωμένης πρωτεΐνας ὑπὸ καταλλήλου συνθήκας, ὁ ὀξειδωτικὸς αὐτὸς μηχανισμὸς φαίνεται νὰ εἶναι ἡ πιθανότερα ἐξήγησις τοῦ σχηματισμοῦ τῆς ἐνώσεως. Μετὰ βᾶσιν τὰ ἀνωτέρω οἱ Johnson καὶ Tewkesbury<sup>(\*)</sup> ἐπρότειναν τὸν ἀκόλουθον μηχανισμόν: (ἴδε κατωτέρω τύπος).

Τὸ πρῶτον βῆμα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν πρέπει νὰ εἶναι ἡ ὀξειδωτικὴ σύζευξις δύο μορίων διῖωδοτυροσίνης μετὰ σχηματισμὸν τῆς ἐνδιαμέσου ἐνώσεως III. Ἡ ἐνώσις III δύναται νὰ διασπασθῇ κατὰ 2 τρόπους:

α) Μοριακὴ διάσπασις δι' ἀπωλείας ἐνὸς μορίου ἀλάνου ἐκ τῆς πλευρικῆς ἀλύσου καὶ τελικὸς σχηματισμὸς θυροξίνης καὶ ἱμινοपुरοσταφυλικοῦ ὀξέος καὶ

β) Ὑδρόλυσις διὰ σχηματισμοῦ σερίνης.

Ἐχει ὁμως διαπιστωθῆ ὅτι παραπροϊόντα τῆς ἀνωτέρω ἀντιδράσεως εἶναι τὸ πυροσταφυλικὸν ὀξύ καὶ ἡ ἀμμωνία καὶ ὄχι ἡ σερίνη. Οὕτω ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως μᾶς πείθει ὅτι ὁ σχηματισμὸς τῆς θυροξίνης εἶναι μία ὀξειδωτικὴ μετατροπὴ. Ὁ Mann<sup>(\*)</sup> δι' εἰσαγωγῆς ραδιοῖσοτόπου Ἰωδίου εἰς σκύλους καὶ συγκρίσεως τῆς δραστηκότητος τῶν κλασμάτων τοῦ Ἰωδίου τοῦ θυροειδοῦς, παραδέχεται ὅτι πράγματι ἡ διῖωδοτυροσίνη εἶναι ἡ πρώτη φάσις σχηματισμοῦ τῆς θυροξίνης καὶ ἐπὶ πλέον ὅτι ἡ προσθήκη τοῦ Ἰωδίου εἰς τὴν τυροσίνη γίνεται ἔξω ἀπὸ τὸ κύτταρον τοῦ θυροειδοῦς. Ἄλλοι ἐρευνηταὶ παραδέχονται ὅτι ὁ σχηματισμὸς τῆς θυροξίνης εἶναι δυνατὸς διὰ ἰωδιώσεως τῆς θυροσφαιρίνης. Ἡ ἐπίδρασις ἀναεροβίων συνθηκῶν καὶ ἀνασταλτικῶν οὐσιῶν τῶν ἐνζύμων κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῆς θυροξίνης καὶ τῆς διῖωδοτυροσίνης ἐμελετήθη ἀπὸ τὸν Schachner<sup>(10)</sup> τῇ βοηθείᾳ ἰσοτόπου  $I^{131}$  καὶ διεπιστώθη



δτι ο σχηματισμός αμφοτέρων τῶν οὐσιῶν παρεμποδίζεται. Δι' αὐτοῦ τοῦ τρόπου διεπιστώθη δτι ὁ σχηματισμός τῶν θυροξίνης ὄσον καὶ τῆς διῶδο-τυροσίνης ὑπὸ τοῦ θυρεοειδοῦς συνδέεται μὲ ἀεριοβίους ὀξειδώσεις, εἰς τὰς ὁποίας λαμβάνει μέρος τὸ σύστημα κυτόχρωμα, κυτόχρωμα-ὀξειδάση. Οἱ Ray καὶ Deysach<sup>(11)</sup> διεπίστωσαν ἐκλεκτικὴν ἀπορρόφησιν ὑπὸ τοῦ θυρεοειδοῦς τοῦ Μαγγάνιου καὶ ἐπὶ πλεόν διὰ χορηγήσεως μικρῶν ποσοτήτων χλωριούχου Μαγγάνιου εἰς πειραματόζωα, παρετήρησαν αὐξήσιν καταναλώσεως ὀξυγόνου. Τὰ συμπεράσματα αὐτά, μαζὺ μὲ τὰ εὐρήματα, δτι τὸ Μαγγάνιον καταλύει τὸν σχηματισμὸν τῆς θυροξίνης ἀπὸ ἰωδιωμένης πρωτεΐνας καθὼς καὶ ἀπὸ διῶδοτυροσίνης, ὠδήγησαν τοὺς Reineke καὶ Turner<sup>(12)</sup> νὰ ὑποθέσουν δτι τὸ μαγγάνιον δρᾷ, ὅσον *in vitro* ὄσον καὶ *in vivo* καταλυτικῶς εἰς τὸν ὀξειδωτικὸν σχηματισμὸν τῆς θυροξίνης.

#### Βιολογία τῶν ἀντιθυρεοειδικῶν μέσων.

Μεταξὺ τῶν παραγόντων οἱ ὁποῖοι φαίνεται νὰ ἔχουν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ μεγέθους τοῦ θυρεοειδοῦς ἀδένος, τῆς μικροσκοπικῆς του κατασκευῆς καὶ τῆς φυσιολογίας του, ἀναφέρονται ἡ δίαιτα, ἡλικία, φύλον, κληρονομικότης, θερμοκρασία, ἀκτινοβολία, βιομετρικὴ πίεσις καὶ ἐνδοκρινικοὶ παράγοντες. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν τελευταίων ἐτῶν, σειρά ἐρευνῶν ἀπὸ διαφόρους κλάδους, ὅπως φυσιολογοί, βιοχημικοί, ὀργανικοὶ χημικοὶ καὶ ἰατροί, ἔχουν ἐπιτύχει τὴν ἀκίνδυνον χρησιμοποίησιν μερικῶν χημικῶν οὐσιῶν ἀντιθυρεοειδοῦς δράσεως. Ἡ χορήγησις τῶν οὐσιῶν τούτων εἰς ἐργαστηριακὰ πειραματόζωα καὶ ἀνθρώπους, ἔριψε νέον φῶς ὄχι μόνον εἰς τὴν πιθανὴν αἰτιολογίαν καὶ θεραπείαν τοῦ ὑπερθυρεοειδοῦς συνδρόμου, ἀλλὰ ἀκόμη μᾶς ἔχει πλουτίσει μὲ πολυτίμους πληροφορίας σχετικῶς μὲ τὸν μηχανισμὸν τῆς δράσεως τοῦ θυρεοειδοῦς ἀδένος καὶ τῆς σχέσεως αὐτοῦ πρὸς τοὺς ἄλλους ἀδένας ἔσω ἔκκρισεως καὶ ἰδιαιτέρας τῆς ὑποφύσεως. Διὰ χρησιμοποίησεως  $\text{I}^{131}$ , ὁ Chaicoff<sup>(13)</sup> καὶ οἱ συνεργάται του ἐπέτυχαν νὰ διαπιστώσουν τὴν ἀνασταλτικὴν δρᾶσιν τῆς θειουρίας καὶ τῆς ἀνιλίνης, εἰς τὸν σχηματισμὸν τῆς θυρεοειδικῆς ὀρμόνης. Ἀνάλογα ἀποτελέσματα παρετηρήθησαν μὲ οὐσίας ὅπως αἱ θειουρακίλη, ἄλ-

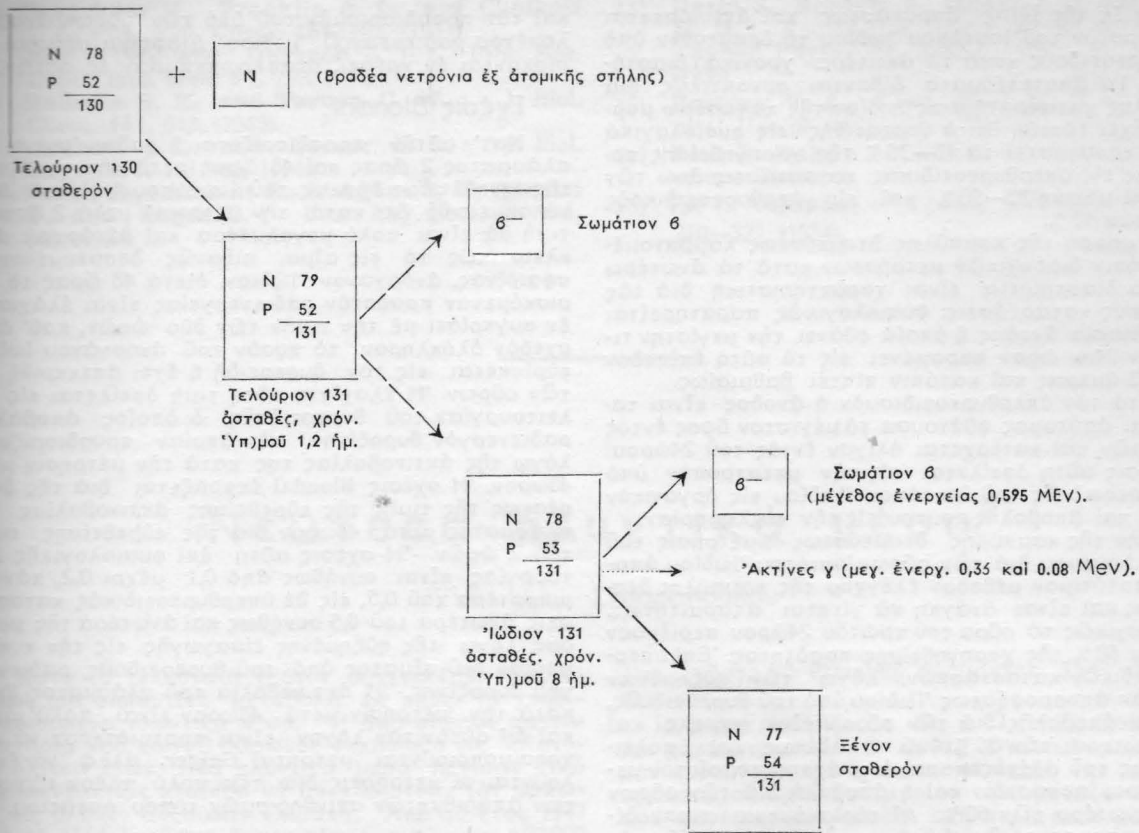
λυλοθειουρία, p-ἀμιβενζοϊκὸν ὀξύ, p-ἀμινοφαινυλοξικὸν ὀξύ, KSCN, NaCN, κ.τ.λ. Ἡ χημικὴ αὐτὴ παρεμπόδισις τοῦ σχηματισμοῦ τῆς θυροξίνης ὑπὸ τῶν ἀνωτέρω οὐσιῶν εἰς τὸν θυρεοειδῆ, δύναται νὰ ἐξηγηθῇ ἂν ἔχομεν ὑπ' ὄψιν μας ὅτι ὁ σχηματισμὸς τῆς θυροξίνης ἀπὸ ἰώδιον καὶ τυροσίνην εἶναι ὀξειδωτικὸς μετασχηματισμὸς, ὡς ἀνεφέραμεν ἀνωτέρω. Διάφοροι ἐρευνηταὶ ἀναφέρουν ὅτι αἱ οὐσίαι αὗται παρεμποδίζουν τὴν δρᾶσιν σειρᾶς ἐνζύμων, τὰ ὁποῖα λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν σύνθεσιν τῆς θυροξίνης, ὅπως εἶναι ἡ ὑπεροξειδάση καὶ τὸ σύστημα κυτόχρωμα, κυτόχρωμα-ὀξειδάση. Ἀναφέρεται διὰ τὴν ὑπεροξειδάσην π.χ. ὅτι ἐλευθερώνει τὸ ἰώδιον ἀπὸ τὰ ἀνόργανα ἄλατά του καὶ καταλύει τὸν σχηματισμὸν τῆς θυροξίνης δι' αἰθερικῆς συμπεκνώσεως τῆς διῶδοτυροσίνης.

#### Χρησιμοποίησις ἰσοτόπου ἰωδίου ( $\text{I}^{131}$ ) εἰς τὴν διάγνωσιν διαταραχῶν τοῦ θυρεοειδοῦς\*.

Τὸ κανονικὸν ἰώδιον ἔχει μαζικὸν ἀριθμὸν 127 περιέχει δὲ ὁ πυρὴν αὐτοῦ 53 πρωτόνια καὶ 74 νετρόνια. Μέχρι σήμερον εἶναι γνωστά 19 ἰσότοπα τοῦ ἰωδίου μὲ μαζικὸν ἀριθμὸν ἀπὸ 120—126 καὶ 128—139. Τὸ περισσότερο χρησιμοποιούμενον διὰ πειραματικούς σκοπούς εἶναι τὸ  $^{53}\text{I}^{131}$ . Τὸ πρῶτον ραδιενεργὸν ἰσότοπον τοῦ ἰωδίου παρεσκευάσθη ὑπὸ τοῦ Fermi<sup>(14)</sup> τὸ 1934, τὸν αὐτὸν χρόνον τῆς ἀνακαλύψεως τῆς τεχνητῆς ραδιενεργείας, διὰ βομβαρδισμοῦ τοῦ μεταλλικοῦ Τελλουρίου διὰ δευτερονίων. Τὰ κύρια ἰσότοπα τὰ ὁποῖα ἐλήφθησαν ἐκ τοῦ βομβαρδισμοῦ τούτου ἦσαν τὸ  $^{53}\text{I}^{130}$  μὲ χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ 12,6 ὥρων καὶ τὸ  $^{53}\text{I}^{131}$  μὲ χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ 8 ἡμερῶν. Παρατηρήθη δὲ ὅτι ἡ ἀναλογία τοῦ ἰσοτόπου ἰωδίου μὲ μεγαλύτερον χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ αὐξάνει διὰ παρατεταμένου βομβαρδισμοῦ. Σήμερον λαμβάνομεν τὸ ἀπαιτούμενον ραδιενεργὸν ἰώδιον διὰ βομβαρδισμοῦ τοῦ Τελλουρίου ὑπὸ βραδέων νετρονίων εἰς ἀτομικὰς στήλας.

Ἡ ἀντίδρασις ἀκολουθεῖ τὴν κατωτέρω πορείαν :

(\*) Ἐν Ἑλλάδι χρησιμοποίησις τοῦ  $^{53}\text{I}^{131}$  διὰ διαγνωστικούς σκοπούς ἐγένετο διὰ πρῶτην φοράν εἰς τὴν Θεραπευτικὴν Κλινικὴν τοῦ Νοσοκομείου ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ.



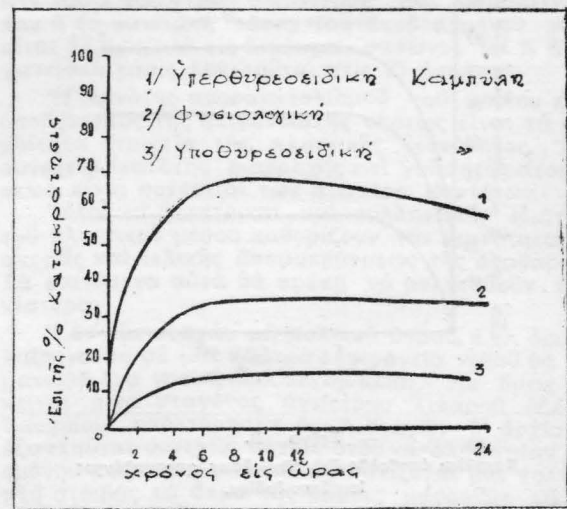
Εκ τής ανωτέρω αντιδράσεως βλέπομεν ὅτι τὸ  $^{131}\text{Te}$  ἐκπέμπει δύο ἀκτινοβολίας, τὴν ἀκτινοβολίαν  $\beta^-$  καὶ τὴν ἠλεκτρομαγνητικὴν ἀκτινοβολίαν  $\gamma$ . Ἐξ αὐτῶν αἱ ἀκτίνες  $\beta^-$  ἀποτελοῦν τὴν δραστικὴν ἀκτινοβολίαν τοῦ ἰσοτόπου καὶ χρησιμοποιοῦνται διὰ θεραπευτικοὺς σκοποὺς καθ' ὅσον ἀπορροφῶνται μετὰ διαδρομὴν ὀλίγων μόνον χιλιοστομέτρων ἐντὸς τῶν ἰσθμῶν. Ἐν ἀντιθέσει αἱ ἀκτίνες  $\gamma$ , μικροτέρας ἔνεργειας, ἐλάχιστα συμβάλλουν εἰς τὴν ἀκτινοβολίαν τῶν ἰσθμῶν εἶναι ὅμως χρησιμότερα διότι δι' αὐτῶν καθίσταται δυνατὴ ἡ παρακολούθησις τοῦ ραδιοϊσοτόπου ἐντὸς τοῦ ὄργανισμοῦ διὰ τῶν μετρητῶν Geiger ἢ τῶν ἀκόμη εὐαισθητῶν ἀπαριθμητῶν σπινθηρισμῶν ἀκτίνων  $\gamma$ , καθ' ὅσον αὐταὶ διαπεροῦν τοὺς ἰσθμῶς. Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ ραδιενεργοῦ Ἰωδίου πρὸς μελέτην τῆς φυσιολογίας τοῦ θυρεοειδοῦς ἀδένοιος ἤρχισεν πρὸ τοῦ δευτέρου παγκοσμίου πολέμου. Πρῶτοι οἱ Hertz καὶ Evans (18) τὸ 1938 καὶ οἱ Hamilton καὶ Soley τὸ 1941 παρουσίασαν τὰ πρῶτα ἀποτελέσματα.

Αἱ χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι στηρίζονται ὅλα πρῶτον εἰς τὴν ἀνταλλαγὴν τῆς ὕλης τοῦ Ἰωδίου εἰς τὸν ὄργανισμόν, καθ' ὅσον τὸ ραδιενεργὸν Ἰώδιον εἰς τὸν ὄργανισμόν συμπεριφέρεται χημικῶς καὶ βιολογικῶς ὡς κοινὸν Ἰώδιον καὶ δεύτερον εἰς τὸ γεγονός ὅτι εἰσαγόμενον ὡς ἰχνηθέτιδα δόσιν μικτροτάτην ποσότητα τοῦ ἰσοτόπου Ἰωδίου τὴν ὁποίαν παρακολουθοῦμεν διὰ ἀπαριθμητικῶν ἢ μετρητικῶν συσκευῶν λόγω τῆς ἐκπεπομένης ἀκτινοβολίας  $\gamma$ .

Προϋπόθεσις ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου εἶναι ἡ μὴ χρησιμοποίησις πρῶτον ὑπὸ τοῦ ἀσθενοῦς ἰωδιούχων φαρμάκων ἢ εἰς περίπτωσιν χρησιμοποίησεως ἐπιβάλλεται ἡ διακοπὴ τῆς χορηγήσεως τούτων 6-7 ἡβδομάδας πρὸ τῆς δοκιμασίας διὰ ραδιενεργοῦ Ἰωδίου.

Ἀναλυτικῶς ἡ τεχνικὴ τῆς χρησιμοποιουμένης μεθόδου ἔχει ὡς ἐξῆς: Τὴν πρῶταν χορηγοῦνται ἀπὸ

τοῦ στόματος 2-100  $\mu\text{C}$  (μικροCurie)  $^{131}\text{I}$ , διὰ τὰς συνήθεις δοκιμασίας 20  $\mu\text{C}$ , τελευταίως δὲ διὰ τὴν ταχύτεραν ἐκτέλεσιν τῆς ὅλης δοκιμασίας διάφοροι



Σχῆμα 1.  
Καμπύλαι δεσμεύσεως χορηγηθέντος ἰσοτόπου ἰωδίου.

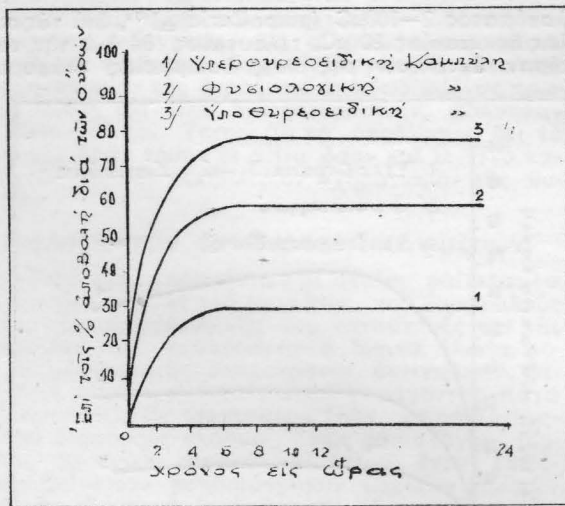
ἔρευνηται χορηγοῦν τὸ Ἰώδιον ἐνδοφλεβίως. Μετὰ 2, 4, 6, καὶ 24 ὥρας μετράται ἐκ τῆς αὐτῆς πάντοτε ἀποστάσεως καὶ θέσεως διὰ τοῦ μετρητοῦ Geiger ἢ τοῦ ἀπαριθμητοῦ σπινθηρισμῶν ἀκτίνων  $\gamma$ , ἢ ἀκτινοβολία τοῦ θυρεοειδοῦς. Ἡ ἀκτινοβολία αὕτη συγκρίνεται πρὸς τὴν ἀκτινοβολίαν τὴν ὁποίαν ἐκπέμπει ποσότης  $^{131}\text{I}$  ἴση πρὸς τὴν χορηγηθεῖσαν εἰς τὸν

άσθενή εκ της ίδιας απόστασεως και ανευρίσκεται το ποσοστόν του Ισοτόπου <sup>131</sup>Ιωδίου το δεσμευθέν υπό του θυρεοειδούς κατά τα ανωτέρω χρονικά διαστήματα. Τα αποτελέσματα δίδονται συνοπτικώς δια καμπύλης κατακρατήσεως <sup>131</sup>Ιωδίου της κατωτέρω μορφής. Έχει εύρεθῆ ὅτι ὁ θυρεοειδῆς εἰς φυσιολογικά ἄτομα κατακρατεῖ τὰ 15—35% τῆς χορηγηθείσης ποσότητος εἰς ὑπερθυρεοειδικὰς καταστάσεις ἄνω τῶν 40% καὶ μέχρις 85—90% καὶ εἰς ὑποθυρεοειδικούς κάτω τῶν 15%.

Ἡ μορφή τῆς καμπύλης δεσμεύσεως λαμβανομένη κατόπιν διαδοχικῶν μετρήσεων κατά τὰ ανωτέρω χρονικά διαστήματα εἶναι χαρακτηριστικῆ διὰ τὰς διαφόρους καταστάσεις. Φυσιολογικῶς παρατηρεῖται μία βαθμιαία ἄνοδος ἢ ὁποία φθάνει τὴν μεγίστην τιμὴν τὴν 24ην ὥραν παραμένει εἰς τὸ αὐτὸ ἐπίπεδον ἐπὶ 2—3 ἡμέρας καὶ κατόπιν πίπτει βαθμιαίως.

Κατὰ τὸν ὑπερθυρεοειδισμόν ἢ ἄνοδος εἶναι ταχεία καὶ ἀπότομος φθάνουσα τὸ μέγιστον ὕψος ἐντὸς 4—8 ὥρων καὶ κατέρχεται ὀλίγον ἐντὸς τοῦ 24ώρου. Ἡ πτώσις αὕτη ὀφείλεται εἰς τὴν μετατροπὴν ὑπὸ τοῦ θυρεοειδούς τοῦ Ισοτόπου <sup>131</sup>Ιωδίου εἰς ὄργανικόν <sup>131</sup>Ιώδιον καὶ ἀποβολῆς τούτου εἰς τὴν κυκλοφορίαν.

Πλὴν τῆς καμπύλης δεσμεύσεως ἢ μέτρησις τοῦ ἀποβαλλομένου διὰ τῶν οὐρῶν Ισοτόπου <sup>131</sup>Ιωδίου ἀποτελεῖ πολύτιμον μέθόδον ἐλέγχου τῆς καμπύλης δεσμεύσεως καὶ εἶναι ἀνάγκη νὰ γίνεταί ἀπαραιτήτως. Φυσιολογικῶς τὰ οὔρα τοῦ πρώτου 24ώρου περιέχουν περίπου 60% τῆς χορηγηθείσης ποσότητος. Ἐπὶ ὑπερθυρεοειδικῶν καταστάσεων, λόγω τῶν ἠϋξημένων ἀναγκῶν ἀπορροφήσεως <sup>131</sup>Ιωδίου ὑπὸ τοῦ θυρεοειδούς, αἱ τιμαὶ ἀποβολῆς διὰ τῶν οὐρῶν εἶναι χαμηλαὶ καὶ δὴ κατώτεροι τῶν 30% ἐνῶ ἀντιθέτως ἐπὶ ὑπολειτουργίας τοῦ ἀδένους παραμένει ἀχρησιμοποίητον μεγαλύτερον ποσοστόν καὶ ἢ ἀποβολῆ διὰ τῶν οὐρῶν εἶναι ἄνωτέρα τῶν 60%. Αἱ εὐρισκόμεναι τιμαὶ δίδονται παραστατικῶς εἰς τὴν κατωτέρω καμπύλην.



Σχῆμα II.  
Καμπύλαι ἀποβολῆς διὰ τῶν οὐρῶν, χορηγηθέντος Ισοτόπου <sup>131</sup>Ιωδίου.

Εἰς εἰδικὰς περιπτώσεις πρὸς καλυτέραν διευκρίνισιν, ἰδίως μεταξὺ ὑπερλειτουργίας τοῦ ἀδένους καὶ ἐνδημικῆς βρογχοκήλης, εἰς τὴν ὁποίαν ἔχομεν ἐπίσης μεγάλην κατακράτησιν <sup>131</sup>Ιωδίου, χρησιμοποιοῦνται διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμοῦ τοῦ ποσοστοῦ τοῦ Ισοτόπου <sup>131</sup>Ιωδίου εἰς τὸ αἷμα, δι' αὐτῶν δὲ ἐπιτυγχάνεται ἡ διάκρισις μεταξὺ τῶν ανωτέρω ἀναφερθέντων παθολογικῶν καταστάσεων, τὰς ὁποίας ἐνδεχομένως δὲν δυνάμεθα νὰ διαχωρίσωμεν μεταξὺ τῶν ἐὰν περιορισθῶμεν εἰς τὴν καμπύλην δεσμεύσεως

καὶ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὑπὸ τῶν οὐρῶν ἀποβαλλομένου ραδιενεργοῦ <sup>131</sup>Ιωδίου. Διάφοροι μέθοδοι εὐρίσκονται ἐν χρήσει, ἀναφέρωμεν μίαν ἐξ αὐτῶν.

### Σχέσις Blondal.

Κατ' αὐτὴν προσδιορίζεται ἡ ραδιενέργεια τοῦ πλάσματος 2 ὥρας καὶ 48 ὥρας μετὰ τὴν χορήγησιν τῆς ἰχνηθείδος δόσεως τοῦ Ισοτόπου <sup>131</sup>Ιωδίου. Δέον νὰ σημειωθῆ ὅτι κατὰ τὴν μέτρησιν μετὰ 2 ὥρας ἡ τιμὴ θὰ εἶναι πολὺ μεγαλύτερα καὶ θὰ ἀφορᾷ ἀποκλειστικῶς τὸ εἰς αἷμα, πιθανῶς δεσμευμένον μὲ σφαιρίνας, ἀνόργανον <sup>131</sup>Ιώδιον. Μετὰ 48 ὥρας τὸ εὐρισκόμενον ποσοστόν ραδιενεργείας εἶναι ἐλάχιστον ἐν συγκρίσει μὲ τὴν τιμὴν τῶν δύο ὥρων, καθ' ὅσον σχεδὸν ὀλόκληρον τὸ ποσοτὸν τοῦ ἀνοργάνου <sup>131</sup>Ιωδίου εὐρίσκεται εἰς τὸν θυρεοειδῆ ἢ ἔχει ἀπεκκριθῆ διὰ τῶν οὐρῶν. Ἡ ἐλάχιστη αὕτη τιμὴ ὀφείλεται εἰς τὴν λειτουργίαν τοῦ θυρεοειδούς, ὁ ὁποῖος ἀποβάλλει ραδιενεργὸν θυροξίνην, τὴν ὁποίαν προσδιορίζομεν λόγω τῆς ἀκτινοβολίας τῆς κατὰ τὴν μέτρησιν μετὰ 48 ὥρων. Ἡ σχέσις Blondal ἐκφράζεται διὰ τῆς διαιρέσεως τῆς τιμῆς τῆς εὐρεθείσης ἀκτινοβολίας τοῦ πλάσματος μετὰ 48 ὥρων διὰ τῆς εὐρεθείσης τιμῆς τῶν 2 ὥρων. Ἡ σχέσις αὕτη ἐπὶ φυσιολογικῆς λειτουργίας εἶναι συνήθως ἀπὸ 0,1 μέχρι 0,2, πάντως μικροτέρα τοῦ 0,5, εἰς δὲ ὑπερθυρεοειδικὰς καταστάσεις ἄνωτέρα τοῦ 0,5 συνήθως καὶ ἄνωτέρα τῆς μονάδος, λόγω τῆς ἠϋξημένης εἰσαγωγῆς εἰς τὴν κυκλοφορίαν τοῦ αἵματος ὑπὸ τοῦ θυρεοειδούς, ραδιενεργοῦ θυροξίνης. Ἡ ἀκτινοβολία τοῦ πλάσματος ἰδίως κατὰ τὴν μέτρησιν μετὰ 48 ὥρων εἶναι πολὺ μικρὰ καὶ δι' αὐτὸν τὸν λόγον εἶναι προτιμότερον νὰ μὴν χρησιμοποιοῦνται μετρητὰι Geiger, ἀλλὰ νὰ ἐκτελοῦνται αἱ μετρήσεις διὰ τῶν πολὺ πλέον εὐαισθητῶν ἀπαριθμητῶν σπινθηρισμῶν τύπου φρεατίου.

### SUMMARY

#### THE RADIOISOTOPES IN BIOCHEMICAL STUDIES

By A. EVANGELOPOULOS

The present article deals with the meaning of the use of the radioisotopes in Biochemical research. The author exposes the use of the radioactive iodine in the diagnosis of the thyroid gland different disturbances. The metabolism of the iodine in the organism and the views of different workers on the mechanism of the composition of the thyroxine by this gland are analysed.

The basis of the <sup>131</sup>I preparation is also exposed.

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Greenberg M.: Chemical Pathways of Metabolism, p. 65—68, 11, (1954).
- 2) Thorpe V.: Biochemistry for Medical Students p. 212, (1947).
- 3) Partington R. J.: General and Inorganic Chemistry, p. 291, (1949).
- 4) Schoenheimer and Rittenberg: Physiol. Rev. 20, 218, (1940).
- 5) Kendall E.C.: Thyroxine Chem. Cat. Co., New York, (1929).
- 6) Salter W. T., Lerman J. and Means J. H.: J. Clin. Investigation 14, 37, (1935).
- 7) Harington C. R. and Barger G.: Biochem J. 21, 169, (1927).
- 8) Johnson T. B. and Tewkesbury L. B.: J. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 28, 73, (1942).
- 9) Mann W., Leblonde C., and Stafford W.: Federation Proc. 1, 123, (1942).



- 10) Schachner H., Franklin A. L. and Chaikoff I. L. : J. Biol. Chem. **151**, 191, (1943).  
 11) Ray T. W. and Deysach L. J. : Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. **51**, 228, (1942).  
 12) Reineke E. R. and Turner, C. W. : J. Biol. Chem. **161**, 613, (1945).  
 13) Chaikoff J. L. and Lerner S. R. : J. Biol. Chem. **153**, 151-62, (1944).  
 14) Fermi E., Amaldi E., D' Agonito, O. Rasetti F. and Segre E. : Proc. Lay. Soc. A., **146**, 483, (1934).  
 15) Hertz S., Roberts A., Means J. H. and Evans R. D. : Radioactive Iodine as an Indicator in Thyroid Physiology, Am. J., Physiol., **127**, 557, (1939).  
 16) Bertram V. A., Low - Beer M. D. : The Clinical Use of Radioactive Isotopes.  
 17) Paul F. Hahn : A Manual of Artificial Radioisotope Therapy.  
 18) Γρ. Γ. Λαμπράκη : Γενική Ένδοκρινολογία σ. 210-327, (1954).

## Νεώτερα πλυντικά μέσα.<sup>(\*)</sup>

Υπό 'Αλ. Σταυροπούλου

Κατά τα τελευταία χρόνια συνετελέσθη παγκοσμίως μία σημαντική μεταβολή ως προς τα χρησιμοποιούμενα πλυντικά μέσα. Ή από αιώνων παντοκρατορία του κοινού σάπωνος έκλονίσθη εις διάστημα ὀλίγων ἐτῶν. Νέα πλυντικά μέσα ἤρχισαν ἀπὸ δεκαπενταετίας περίπου νὰ ὑποκαθιστοῦν τὸν σάπωνα εἰς ὄλον ἐξοῦσαν κλίμακα. Ἀπὸ τὸ ἔτος 1947 ἕως τὸ 1954 ὁ σάπων ἔχασε εἰς κατανάλωσιν 600.000 τόννους ὑποκατασταθεῖς ἀντιστοιχῶς ἀπὸ τὰ νεώτερα ἀπορρυπαντικά. Κατὰ τὸ 1962 ὑπολογίζεται ὅτι τὸ 80% τῶν χρησιμοποιουμένων μέσων καθαρισμοῦ θὰ καλύπτεται ἀπὸ τὰ ἀπορρυπαντικά ἐνῶ 20% θὰ διατηρήσῃ ὁ κοινὸς σάπων καὶ εἰς αὐτὸ τὸ ποσοστὸν θὰ περιλαμβάνωνται κυρίως οἱ χειροσάπωνες διὰ τοῦς ὁποίους μόλις τώρα ἀρχίζει ὁ ἀγὼν ὑποκαταστάσεως με ἀβέβαια τὰ τελικὰ ἀποτελέσματα.

Πολλοὶ θὰ διερωτῶνται εἰς τί ὀφείλεται μία τοιαύτη νίκη. Φυσικὰ μία πρώτη ἀπάντησις θὰ ἦταν τὰ προσόντα τοῦς, ποῦ ὁ κοινὸς ἄνθρωπος, ἡ μέση νοικοκυρά, θὰ τὸ συνώψιζε μετὰ τὴ λέξι τοῦ αἰῶνος μας  $\epsilon \kappa \omicron \lambda \iota \alpha \kappa \alpha \iota \tau \alpha \chi \upsilon \tau \eta \varsigma$ . Οἱ οἰκονομολόγοι θὰ τὸ ἔλεγαν ἐξοικονόμησιν λιπαρῶν διὰ τὴν καταπληκτικὴν ὄλον ἐξοικονομησὴν ἀνθρωπότητα. Οἱ τεχνικοὶ τέλος θὰ τὸ ἀπεδίδαμεν ἀφ' ἐνὸς σὲ ὀρισμένα βασικά μειονεκτήματα τοῦ κοινού σάπωνος, ἀφ' ἑτέρου στὴν ἰκανότητα νὰ δημιουργήσουμε πλεον, ὄχι τυχαία ἐκ τῆς φύσεως πλυντικά μέσα, ἀλλὰ μόρια ποῦ ρυθμίζουμε ἑμεῖς τῖς ἄριστες φυσικοχημικὰς ιδιότητες τοῦ προορισμοῦ τῶν. Διὰ νὰ γίνουσι πιὸ σαφῆ αὐτὰ θὰ χρειασθῆ νὰ ὑπομνήσουμε ὀλίγα θεωρητικὰ δεδομένα, θὰ προχωρήσουμε σὲ μία κατάταξιν τῶν κυριωτέρων ἐκ τῶν νεωτέρων πλυντικῶν μέσων καὶ θὰ ἀντιμετωπίσουμε ἐν ὀλίγοις τὸ θέμα ὅπως αὐτὸ παρουσιάζεται ἀπὸ ἑλληνικῆς σκοπιᾶς.

Παλαιότερα ἐπιστεύετο ὅτι ἡ πλυντικὴ ἰκανότης τοῦ σάπωνος ὀφείλεται στὰ ὕδροξυλιόντα ποῦ δημιουργοῦνται ὡς ἐκ τῆς ὕδρολυτικῆς διασπάσεως τοῦ.

Μία τοιαύτη ἐκδοχὴ εἶναι τελείως ἀνεδαφικὴ δεδομένου ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ὕδροξυλιόντων εἶναι τόσον

μικρὸς ὥστε νὰ θεωρηθῆ ἀσήμαντος ἀπὸ πλυντικῆς πλευρᾶς.

Σήμερα γνωρίζομεν ὅτι ἡ πλυντικὴ ἰκανότης εἶναι χαρακτηριστικὸν ἀπειρίας ὀργανικῶν μορίων ποῦ σὰν κυριώτερον κοινὸ γνώρισμα ἔχουσι τὴν ἰκανότητα προσανατολισμοῦ τοῦ μορίου τοῦς μεταξὺ ἑτερογενῶν φάσεων, καὶ ἐπειδὴ στὴ περίπτωσίν μας ἡ μία φάσις εἶναι ὀπωσδήποτε τὸ νερὸ, ἡ ἄλλη φάσις μπορεῖ νὰ εἶναι ἢ ὁ ἀέρας ἢ μία ὑγρὰ ἢ στερεὰ ἀκαθαρσία ἢ ἐν γένει οὐσία ἀδιάλυτη στὸ νερὸ.

Αἱ ἐνώσεις μετὰ αὐτὰ τὰ χαρακτηριστικὰ γνωρίσματα παρετηρήθη ὅτι ὑποβιβάζουσι τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν τοῦ νεροῦ σημαντικὰ. Ἐπὶ παραδειγματικῶν ἢ ἐπιφανειακῆς τάσεως τοῦ ἀπεσταγμένου νεροῦ εἶναι 72 dyn/cm<sup>2</sup> εἰς διάλυμα σάπωνος 0,1% ἢ ἐπιφανειακῆς τάσεως ἐλαττοῦται εἰς 25 dyn/cm<sup>2</sup>.

Ἡ ἰκανότης προσανατολισμοῦ τοῦ μορίου καὶ ὁ ὑποβιβασμὸς τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως εἶναι τὰ ἀπαραίτητα στοιχεῖα τῆς πλυντικῆς ἰκανότητος. Ἡ ἐν συνεχείᾳ ἰκανότης διαβροχῆς καὶ γαλακτωματοποιήσεως εἶναι συνέπειαι τῶν ἀνωτέρω ιδιοτήτων.

Τέλος αἱ ἠλεκτρικαὶ καὶ κολλοειδεῖς ιδιότητες τοῦ πλυντικοῦ μέσου καθορίζουσι τὴν ἰκανότητα διασπορᾶς καὶ τελικῆς ἀπομακρύνσεως τῆς ἀκαθαρσίας. Τὰ φαινόμενα αὐτὰ θὰ πρέπη νὰ μελετηθοῦν ἐκτενέστερα.

Ἐάν μία σταγὼν μὴ πολικῶν ὕγρου π.χ. ὀρυκτελαίου πέσῃ σὲ μία καθαρὰ ἐπιφάνεια νεροῦ θὰ σχηματισθῆ ἓνα νησὶ ἢ πολλὰ νησάκια. Ἄν ὅμως πρόκειται περὶ σταγόνος ἀνωτέρου λιπαροῦ ὀξέος ὁ Langmuir παρετήρησεν ὅτι ἡ σταγὼν θ' ἀρχίσῃ νὰ ἐξαπλοῦται συνεχῶς μέχρις ὅτου καταλάβῃ μίαν ὀρισμένην ἐπιφάνειαν. Ἐτσι σχηματίζεται μία πολὺ λεπτὴ στοιβάς τὰ ἄκρα τῆς ὁποίας μπορούμε νὰ διακρίνομε ραντίζοντες μετὰ τάλκ.

Σημειωτέον ὅτι ἡ ἐπιφάνεια αὐτὴ εἶναι ἡ ἴδια διὰ ἴσα βάρη τῶν ὀμολόγων ὀξέων ἀπὸ C16 ἕως C26, ἀλλὰ διαφέρει κατὰ τὸ πάχος τῆς.

Γνωρίζοντες τὸ βάρος καὶ τὴν πυκνότητα τοῦ χρησιμοποιηθέντος ὀξέος καὶ μετρῶντας τὴν ἐπιφάνειαν τὴν ὁποίαν κατέλαβε, δι' ἐιδικῆς ἀπλῆς διατάξεως τοῦ Langmuir, εἶναι εὐχερὲς νὰ προσδιορίσουμε τὸ πάχος τῆς στοιβάδος. Ἐτσι εὐρέθη ὅτι ἡ στοιβάς κατὰ πάχος ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓνα μόριον, εἶναι αὐτὸ ποῦ ὀρίζεται ὡς μονομοριακὴ στοιβάς. Ἐνῶ ἀφ'

\* Διάλεξις γενομένη εἰς τὸ Ἀμφιθέατρον τοῦ Χημεῖου τὴν 18 Νοεμβρίου 1955.

έτέρου με τὰ ἀνωτέρω στοιχεῖα καὶ ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ Ανογάδρου μποροῦμε νὰ ὑπολογίσουμε τὴν τετραγων. ἐπιφ. πού καταλαμβάνει ἕνα μόριο ἢ τὸ κατὰ μέσον ὄρον μήκος τοῦ μορίου.

Σημειώτεον ὅτι αἱ τιμαὶ αὐταὶ συμφωνοῦν με εὐρεθείσας δι' ἄλλων φυσικοχημικῶν μεθόδων. Μία λογικὴ ἐξήγησις τοῦ φαινομένου αὐτοῦ εἶναι ἡ διδομένη ἀπὸ τοὺς Langmuir καὶ Harkins.

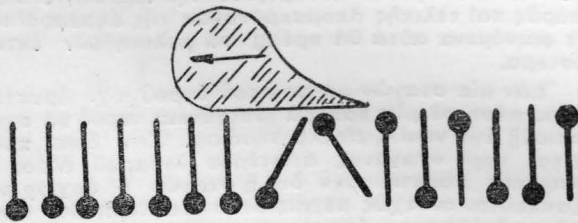
Τὸ μόριον τοῦ λιπαροῦ ὀξέος διαθέτον ἰσχυρῶς πολικὴν ὁμάδα, τὸ καρβοξύλιον καὶ τὸ μὴ πολικὸν μεγάλο ἀγκύλιον τείνει νὰ προσανατολισθῇ μετὰ τὸ καρβοξύλιον μέσα εἰς τὸ νερὸ πού εἶναι ἐπίσης πολικὸ καὶ τὴν μὴ πολικὴ οὐρὰ του ἔξω ἀπ' τὸ νερὸ.

Ἡ καρβοξύλικὴ ὁμάδα ἐν προκειμένῳ εἶναι αὐτὸ πού ὀρίζεται ὡς ὕδρ ο φ ι λ ο ς ἢ λ υ ο φ ι λ ο ς ἐνῶ τὸ ἀγκύλιον εἶναι ἡ ὕδρ ο φ ο β ο ς ἢ λ υ ο φ ο β ο ς ὁ μ α ς.

Σὲ μιὰ σταγόνα ὕδατικοῦ διαλύματος σάπωνος τὰ μόρια σάπωνος πού φθάνουν στὴν ἐπιφάνεια προσανατολίζονται ἔτσι, ὥστε τὸ ἀγκύλιον νὰ εὐρίσκειται πρὸς τὸν ἀέρα, ἐνῶ ἡ καρβοξύλικὴ ὁμάς πρὸς τὸ νερὸ. Ἀκριβῶς ὅπως αἱ τρίχες μιᾶς βούρτσας. Βεβαίως αὐτὴ δὲν εἶναι ἰδιότης μόνον τῶν ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων, ἀλλὰ καθεὶ ὀργανικοῦ μορίου, τὸ ὁποῖον διαθέτει ὕδρόφιλον καὶ ὠρισμένην ὕδρόφοβον ὁμάδα. Δηλαδή θὰ ἀφορᾷ γενικῶς τὰ μόρια ἢ τὰ ἰόντα πού διαθέτουν ἀπ' ἑνὸς ὁμάδα ἢ ὁποία δείχνει συγγένειαν, συμπάθειαν, διὰ τὴν φάσιν εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκειται ἐν διαλύσει ἢ ἐν διασπορᾷ, ἀπ' ἑτέρου ὁμάδα πού δείχνει ἀπώθησιν, ἀντιπάθειαν—πρὸς τὴν φάσιν αὐτὴν καὶ φυσικὰ συμπάθειαν πρὸς μιαν ἄλλην φάσιν.

Ἐάν ἔχουμε ἑτερογενὲς μίγμα δύο φάσεων τὰ ἀμφίπαθῆ μόρια θὰ προσανατολισθοῦν καὶ θὰ ἐμπλουτίσουν τὴς ὀρικτὲς ἐπιφάνειες τῶν δύο φάσεων. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ τοῦ ἐμπλουτισμοῦ τῶν ὀρικτῶν ἐπιφανειῶν εἶναι βασικὸν κατὰ τὴν πορείαν τοῦ καθαρισμοῦ λόγῳ προσανατολισμοῦ τῶν ὕδροφόβων ὁμάδων τοῦ πλυντικοῦ μέσου πρὸς τὴν ἀκαθαρσίαν καὶ τῶν ὕδροφίλων ὁμάδων πρὸς τὸ νερὸ. Αὐτὸ δίδει καὶ τὴν ἔννοιαν τῆς ἐπιφανειακῆς ἐνεργότητος.

Πρέπει ἐδῶ νὰ τονισθῇ ὁ ἐξαιρετικὰ εὐθραυστος χαρακτήρ τῶν ἐπιφανειακῶν δυνάμεων προσανατολισμοῦ. Ἐάν ἀνεβοκατεβάσουμε μιαν λεπτὴ ὑαλίνην πλάκα καθέτως εἰς μιαν συμπιεσθεῖσαν μονομοριακὴν στοιβάδα, θὰ προσλάβῃ αὐτὴ μιὰ μικρὴ στοιβάδα λιπαροῦ ὀξέος (Σχ. 1)



Σχ. 1.

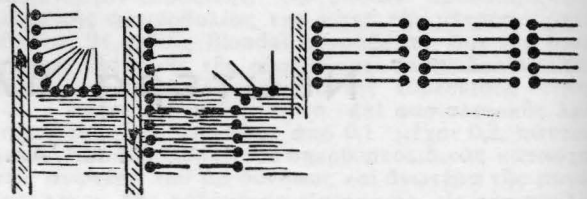
Αὐτὸ ἐπιβεβαιώνεται ἀπὸ τὴν ἐλλάττωσιν τῆς ἐπιφανείας τῆς μονομοριακῆς στοιβάδος καὶ προσμετράται ἀκριβῶς.

Ἡ πρώτη αὐτὴ ἀποτεθεῖσα στοιβάς εἶναι τόσο πολὺ προσκεκολλημένη ἐπὶ τῆς ὑάλου, ὥστε μετὰ μεγίστης δυσκολίας θὰ ἠδύνατο νὰ ἀπομακρυνθῇ ἀκόμη καὶ δι' ἐκπλύσεως μετὰ ἰσχυρὸν διαλύτην. Αὐτὸς σημειώτεον εἶναι ὁ λόγος πού μικρὰ ποσότης λιπαροῦ ὀξέος προστιθεμένη εἰς ἕν λιπαντικὸν τὸ

κάνει νὰ προσκολλᾶται σφικτὰ μετὰ τὴν ἰσχυρῶς πολικὴν καρβοξύλικήν του ὁμάδα ἐπὶ τῶν μετάλλων. Ἡ μονοστοιβὰς ἐπὶ τῆς ὑάλου εἶναι ὕδρόφοβος, ἐφ' ὅσον στερεώνεται μετὰ τὰ καρβοξύλια ἐπὶ τῆς ὑάλου καὶ τὴς ὕδρόφοβες ὁμάδες αἰωρούμενες πρὸς τὸν ἀέρα. Γι' αὐτὸ ἐάν ρίξουμε μιὰ σταγόνα νερὸ, αὐτὴ θὰ γλυστρήσῃ καὶ θὰ φύγῃ. Στὴν πραγματικότητά πάντως κατὰ τὴν διαδρομὴν τῆς σταγόνας τοῦ νεροῦ μόρια τοῦ ὀξέος θὰ κάνουν πηδήματα, ἐπιθυμοῦντα νὰ φέρουν τὴν ὕδρόφιλον ὁμάδα του εἰς ἐπαφὴν μετὰ τὸ νερὸ, ὥστε ἡ τελικὴ εἰκὼν θὰ εἶναι τοῦ σχ. 1.

Δηλαδή τὸ ἐμπρόσθιον τμήμα τῆς σταγόνας γλυστράει εὐκόλα, ἐνῶ τὸ ὀπισθεν σύρεται.

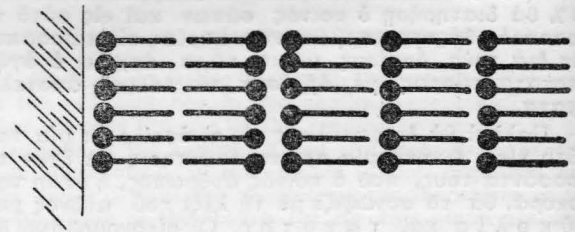
Ἐάν ἡ ὑαλίνη πλάκα μετὰ τὴν μονοστοιβὰδα ἐπαναβαπτισθῇ, οἱ ὕδρόφοβες οὐρὲς θὰ προσλάβουν μιαν πρόσθετον ὁμάδα λιπαροῦ ὀξέος, σύμφωνα μετὰ τὴν εἰκόνα τοῦ σχ. 2 καὶ τελικῶς θὰ σχηματισθοῦν αἱ συμβολιζόμεναι ὡς στοιβάδες «λ».



Σχ. 2.

Πάντως ἡ πρόσληψις αὐτὴ ἐπιρρεάζεται σοβαρῶς ἀπὸ τὴν παρουσίαν ἰχνῶν κατιόντων ὅπως Ca, τὸ PH καὶ ἀκόμη ἀπὸ τὸν χρόνον ἐπαφῆς.

Ἐτσι ἐάν ὁ χρόνος ἐμβαπτίσεως τῆς πλακῆς ἀυξηθῇ ἢ τρίτη στοιβάς κατὰ τὴν ἐπαναβάπτισιν θὰ ἀναστραφῇ καὶ ἡ τετάρτη στοιβάς θὰ προσληφθῇ κατ' ἀντίστροφον πρὸς τὸν προηγούμενον τρόπον. Εἶναι αὐτὸ πού συμβολίζεται ὡς «X» τρόπος (σχ. 3).

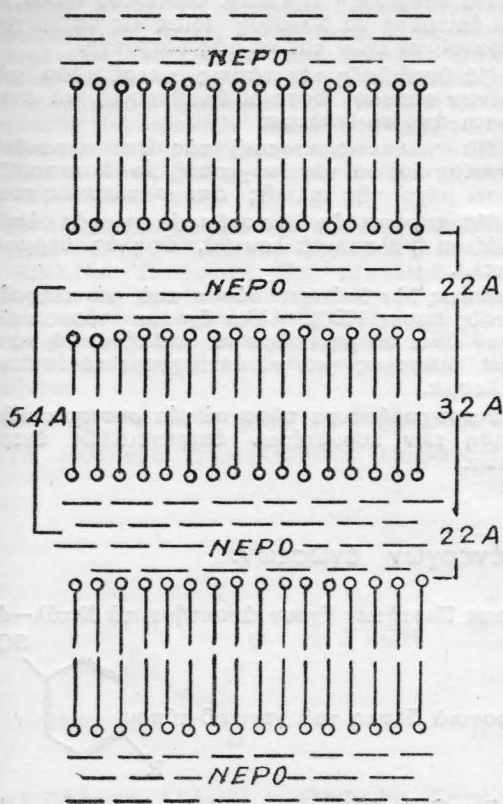


Σχ. 3.

Τὰ μόρια μιᾶς ἐνώσεως ἐπιφ. ἐνεργοῦ στὸ νερὸ παρουσιάζουν τὴν εἰκόνα τοῦ σχ. 4 ἢ ὁποία παριστᾷ 15% ὕδατικὸν διάλυμα Λαουρικοῦ Καλίου. Ὅπως φαίνεται τὸ νερὸ παίρνει θέσιν μεταξύ τῶν πολικῶν κεφαλῶν τῶν στοιβάδων «λ» τοῦ σάπωνος. Ἐάν τώρα προστεθῇ ἕνας μὴ πολικὸς διαλύτης ὅπως π.χ. βενζόλιον, τότε ἡ στοιβάς τοῦ διαλύτου θὰ παρεμβληθῇ μεταξύ τῶν ὕδροφόβων ἀγκυλίων λόγῳ συμπάθειας καὶ ἔτσι θὰ ἐναλλάσσονται νερὸ καὶ μὴ πολικὸς διαλύτης, παρεμβαλλομένου τοῦ μορίου τῆς ἐπιφανειακῆς ἐνεργοῦ οὐσίας ὡς συνδετικοῦ μετὰ τὴν ὕδρόφιλον ὁμάδα πρὸς τὸ νερὸ καὶ τὴν ὕδρφοβὴ πρὸς τὸν διαλύτην.

Ἦδη ἔχομεν τὴν εἰκόνα τῆς γαλακτωματοποιήσεως, ὅσο μεγαλύτερα εἶναι ἡ ὕδρόφοβος ἄλυσσος τόσο ἀποτελεσματικώτερη εἶναι ἡ γαλακτωματοποίησις Π.Χ. τὸ στεατικὸν Νάτριον (C18) ὑπερῆχει τοῦ λαουρικοῦ (C12). Ὑπὸ τὸ πρῖσμα αὐτὸ μποροῦμε νὰ θεωρήσουμε ἕνα πλυντικὸ μέσον διαλύτην μὴ πολικὸν

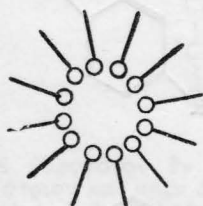
κατά τὸ ἔν ἄκρον του, διαλύτην δὲ πολικόν κατὰ τὸ ἄλλο.



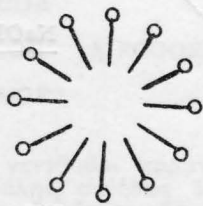
Σχ. 4.

Δηλαδή ἐάν σ' ἓνα ὑδατικό διάλυμα ἐπιφ. ἐνερ-  
γοῦ οὐσίας προστεθῆ μία σταγὼν ἐλαίου θὰ πα-  
ραχθῆ γαλάκτωμα ὅπου τὰ μόρια τῆς ἀμφιπαθοῦς  
οὐσίας θὰ περιβάλλουν μὲ τὸ ὑδρόφοβο τμήμα τους  
τὸ σταγονίδιον ἐλαίου. Τὸ σχ. 5 παριστᾷ γαλά-  
κτωμα ἐλαίου σὲ νερὸ (O/W).

Δι' ἀραιώσεως μὲ νερὸ ἢ εἰκὼν δὲν θὰ μετα-  
βληθῆ, ἐάν ὅμως προστεθῆ νέα ποσότης ἐλαίου, τό-  
τε τὰ σταγονίδια του θὰ πληθυνθοῦν, τὸ ἰξῶδες θὰ  
ἀρχίσῃ νὰ αὐξάνῃ καὶ θὰ ἔχουμε αὐτὸ ποὺ λέμε  
ἀναστροφή τῶν φάσεων δηλ. γαλάκτωμα νεροῦ σὲ  
ἐλαίου (O/W) (σχ. 6).



Σχ. 5.



Σχ. 6.

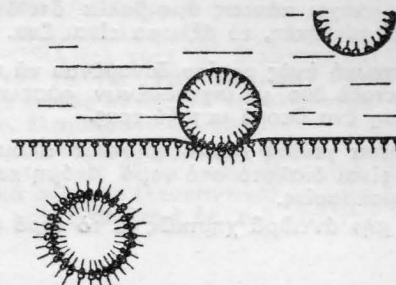
Γενικῶς ἓνα γαλάκτωμα εἶναι μία ἀσταθῆ ἰσορ-  
ροπία. Ἀπὸ τὴν μελέτην τῶν μονομοριακῶν στοι-  
βάδων προέκυψεν ὅτι αἱ δυνάμεις προσανατολισμοῦ  
εἶναι ἀσθενεῖς συγκρινόμεναι μὲ τὰς ἐξασκουμένας  
μεταξὺ τῶν μορίων δυνάμεις.

Ὅπως αἱ στιβάδες «λ» μποροῦν νὰ ἀναστρα-  
φοῦν ἢ νὰ μετατραποῦν σὲ στιβάδες «Χ», ἔτσι  
κι' ἓνα γαλάκτωμα εὐκόλα μπορεῖ νὰ χάσῃ τὴν  
ἰσορροπία του δηλ. νὰ σπάσῃ. Βεβαίως τὸ PH, ἢ

παρουσία κατιόντων, τὸ ἰξῶδες καὶ ἡ θερμοκρασία  
παίζουσι σημαντικὸν ρόλο.

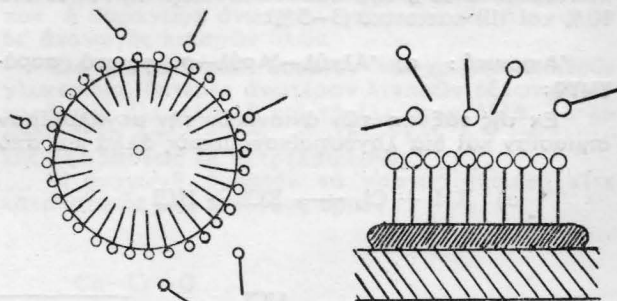
Ἐκ τῶν ἀνωτέρω εἶναι εὐχερὲς πλέον νὰ ἀντιλη-  
φθοῦμε σὰν συνέχεια καὶ τὸ φαινόμενον τοῦ ἀφρι-  
σμοῦ ἀλλὰ καὶ τῆς ἀπομακρύνσεως μιᾶς ἀκαθαρσίας.

Γαλακτωματοποιήσις ἦταν ἡ περίπτωση δύο  
ὑγρῶν ἑτερογενῶν φάσεων, ἐάν ὅμως πρόκειται περὶ  
φάσεων ὑγροῦ-ἀέρος τότε δημιουργεῖται ὁ ἀφρι-  
σμός. (Ὅταν ἀναταράσσουμε τὸ διάλυμα τῆς πλυντι-  
κῆς οὐσίας ὁ ἀέρας εἰς τὸ ἐσωτερικόν τοῦ διαλύμα-  
τος περιβάλλεται ἀπὸ τὰ μόρια τῆς ἀμφιπαθοῦς  
οὐσίας μὲ τὶς ὑδρόφοβες δυνάμεις πρὸς τὸν ἀέρα καὶ  
τὶς ὑδρόφιλες πρὸς τὸ νερὸ, Σχ. 7).



Σχ. 7.

Ἐάν πρόκειται περὶ ἀκαθαρσίας, τότε ἔχουμε τὴν  
περίπτωσιν τῆς ὑγρᾶς-ὑγρᾶς εἴτε στερεᾶς-ὑγρᾶς  
φάσεως, ὁπότε τὸ ὑδρόφοβο τμήμα σὰν συγγε-  
νικὸ πλησιάζει πρὸς τὴν ἀκαθαρ-  
σίαν, τὸ δὲ ὑδρόφιλον ἀντιστοι-  
χῶς πρὸς τὸ νερὸ κι' ἔτσι δημιουργεῖται ἔλξις, διαβροχή, ἀποκόλλη-  
σις, γαλακτωματοποιήσις καὶ τε-  
λικὰ ἀπομάκρυνσις (σχ. 8). Στὸ σημεῖο  
αὐτὸ μεγάλη σημασία θὰ διαδραματίσῃ καὶ αἱ  
ἀναπτυσσόμεναι ἠλεκτρικαὶ δυνάμεις, κυρίως διὰ τὴν  
διατήρησιν ἐν διασπορᾷ καὶ αἰωρήσει τῆς ἀπομα-  
κρυνθείσης οὐσίας. Διότι φυσικὰ σκοπὸς μας δὲν εἶ-



Σχ. 8.

ναὶ νὰ ἀποκολλήσουμε τὴν ἀκαθαρσίαν, ἀλλὰ νὰ  
δυνηθῶμεν νὰ τὴν ἀπομακρύνωμεν ὀριστικῶς. Ἐάν  
πρόκειται περὶ ἰονογόνου πλυντικοῦ μέσου ποῦ εἶναι  
ἢ συνηθεστέρα περίπτωσης, ἢ τελικὴ πορεία τῆς ἐκ-  
πλύσεως θὰ ἐπιρρασθῆ ἀπὸ τὴν ἐμφάνισιν ἠλε-  
κτροκινητικῶν δυναμικῶν μεταξὺ ἀφ' ἑνὸς ἰνὸς καὶ  
ἀκαθαρσίας, ἀφ' ἑτέρου τοῦ μέσου ἐκπλύσεως-νε-  
ροῦ συνήθως—καὶ τῆς ἤδη ἀπομακρυνθείσης ἀκαθαρ-  
σίας. Εἶναι αὐτὸ ποὺ ὀνομάζεται ζῆτα-δυναμικὸν  
καὶ καθορίζει ἐν μέρει τὴν ἰκανότητα διασπορᾶς καὶ  
διατηρήσεως ἐν αἰωρήσει τῶν ἀκαθαρσιῶν.

Τὰ ἐκτεθέντα ἔδωσαν μιᾶ γενικὴ εἰκόνα τῶν ποι-  
κίλλων καὶ πολυπλόκων φυσικοχημικῶν φαινομένων,  
ποῦ ἀναπτύσσονται ὅταν παρίσταται μιᾶ ἐπιφανειακῶς  
ἐνεργὸς οὐσία, πολύπλοκα ὅμως εἶναι καὶ τὰ πρα-  
κτικὰ προβλήματα ποῦ ἔχει νὰ ἀντιμετωπίσῃ ὁ εἰ-  
δικευμένος χημικὸς στοῦ κλάδο του.

Ο χημικός τῶν τροφίμων πρέπει νά βρῆ ἀβλαβεῖς ἐπιφανειακῶς ἐνεργοῦς οὐσίες, τῶν καλλυντικῶν, πού νά μὴν ἐρεθίζουν τὸ δέρμα ὁ χημικός τῶν λιπαντικῶν, οὐσίες πού νά ἀντέχουν σὲ ὑψηλές θερμοκρασίες, τῶν ὑφανσίμων οὐσίες πού νά ἀντέχουν σιὰ πιὸ βάρβαρα χημικά μέσα, ἀλλὰ πού νά δίδουν συγχρόνως καὶ καλὴν ἀφήν καὶ ἐμφάνισιν εἰς τὴν ὑφανσίμω, ὁ βυρσοδέψης προβλήματα μεγάλης διαβροχῆς, ὁ μεταλλειολόγος ἐπιπλεῦσεως κ.ο.κ. Πῶς λοιπὸν ὅλα αὐτὰ νά τὰ περιμένουμε ἀπὸ τὸ τυχαῖο μῦθος τοῦ κοινοῦ σάπωνος; Ἡ σύγχρονη τεχνολογία ἔδωσε διέξοδο δημιουργῶντας ἀπειρίαν νέων μέσων, τὸ καθένα εἰδικευμένο στὸν προορισμὸ του. Δὲν ὑπάρχει πάντως ἀμφιβολία ὅτι ὅποιες καὶ νὰ εἶναι οἱ συνθήκες, τὸ ἀξίωμα εἶναι ἕνα.

Ἡ εἰσαγωγή ἐνὸς μορίου δυναμένου νά προσανατολισθῆ μεταξύ δύο μὴ μιγνυομένων φάσεων καὶ νά δημιουργήσῃ ἕνα δεσμὸ μεταξύ τους.

Ὁρισμένα γενικά χαρακτηριστικά ἀκόμη εἶναι:

1) Νά εἶναι διαλυτὸ στὸ νερὸ ἀκόμη καὶ σὲ χαμηλές θερμοκρασίες.

2) Νά μὴν ἀντιδρᾷ χημικῶς μὲ τὸ νερὸ ὅπως κά-

ναι ὁ κοινὸς σάπων σχηματίζων δυσδιάλυτα ἄλατα, Ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου.

3) Νά ὑποβιβάζῃ τὴν ἐπιφ. τάσιν τοῦ νεροῦ, ὥστε νά τοῦ ἐπιτρέπῃ νά διεισδύῃ ἰδίως εἰς τὰ τριχοειδῆ τῶν ὑφανσίμων ἰνῶν καὶ νά τὰς διαβρέχῃ.

4) Νά ὑποβιβάζῃ τὰς τάσεις μεταξύ δύο μὴ μιγνυομένων φάσεων ὥστε οἱ ἀκαθαρσίες νά ἀντικαθίστανται ἀπὸ τὸ διάλυμα.

5) Νά γαλακτωματοποιῇ τὰς ἀπομακρυνθεῖσας ἀκαθαρσίας καὶ νά τὰς συγκρατῇ ἐν διασπορᾷ καὶ αἰωρήσει μέχρι τῆς τελικῆς ἀπομακρύνσεώς τους.

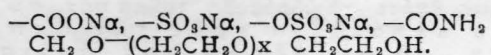
6) Νά παρουσιάζῃ ἀντοχὴν εἰς χημικὰς ἐπιδράσεις, (ὄξινα ἢ ἀλκαλικά λουτρά, ὑψηλὰς θερμοκρασίας κτλ.).

Βεβαίως δὲν ὑπάρχει οὐσία πού νά πληροῖ αὐτοὺς τοὺς ὅρους 100%. Ἀλλὰ ἔχουμε τόσες πολλὲς σήμερον ὥστε νά μπορούμε νά διαλέξουμε ἢ νά ἀναμίξουμε διάφορες γιὰ νά ἐπιτύχουμε τὸ ἐπιθυμητὸ ἀποτέλεσμα.

Θὰ προχωρήσουμε τώρα σὲ μία συστηματικὴ ταξινομήσιν τῶν κυριωτέρων ἐπιφανειακῶς ἐνεργῶν ἐνώσεων.

### Κατάταξις τῶν κυριωτέρων ἐνεργῶν ἐνώσεων.

Αἱ κυριώτερα ὑδρόφιλοι δμάδες εἶναι:



Ἐνδρόφοβοι δμάδες εἶναι συνήθως ἀλκύλια ἀπὸ 11 ἕως 18 ἀνθρακοάτομα ἢ συνδυασμὸς ἀλκυλίων μὲ ἀρωματικούς πυρήνες.

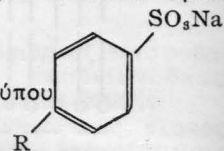
Μία συστηματικὴ κατάταξις βασίζεται στὸν διαχωρισμὸν τῶν νέων μέσων σὲ τρεῖς κατηγορίες ἀνάλογα μὲ τὸ ὄργανικὸν ἐνεργὸν μέρος τῆς οὐσίας ἢτοι: I) Ἀνιονικά πού εἶναι ἡ κυριώτερα τάξις καλύπτουσα τὸ 85% τῆς καταναλώσεως. II) Μὴ ἰονικά 10% καὶ III) κατιονικά (3-5%).

Ἀνιονικά: α) Ἀλκύλ-Ἀρύλ-σουλφονικά παράγωγα:

Ἐκ τῆς τάξεως τῶν ἀνιονικῶν τὴν μεγαλύτεραν σημασίαν καὶ διὰ λόγους οἰκονομικοῦς ἀλλὰ καὶ ἀπὸ

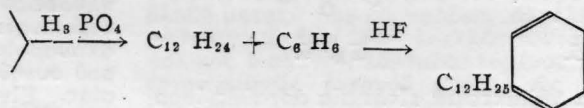
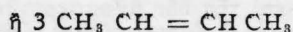
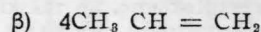
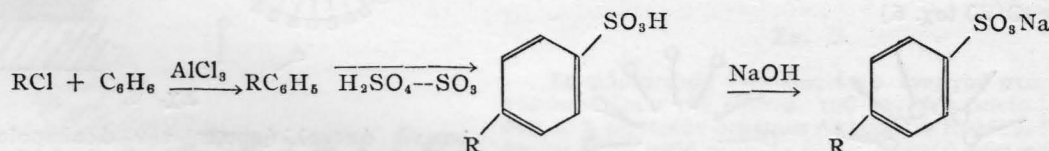
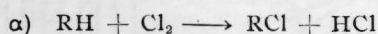
ἀπόψεως ἰδιοτήτων ἔχουν ἀποκτήσει τὰ ἀλκύλ-ἀρύλ

σουλφονικά ἄλατα τοῦ γενικοῦ τύπου



ὅπου R = C10-C14 κυρίως C12. Ἡ παραγωγή αὐτῶν βασίζεται εἰς προϊόντα τῆς βιομ. τῶν πετρελαιοειδῶν. Τὸ ἀλκύλιον εἰσάγεται εἴτε ὑπὸ μορφὴν χλωριδίου, διὰ χλωριώσεως τοῦ ἀντιστοίχου κλάσματος πετρελαίου ἢ καλύτερον διὰ τριμερισμοῦ βουτυλενίου ἢ τετραμερισμοῦ προπυλενίου.

Ἐν συνεχείᾳ διὰ τῆς Friedel Craft ἀντιδράσεως μὲ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, (παραγόμενον σήμερον καὶ ἐκ πετρελαίου), λαμβάνεται ὁ ἀλκύλ-ἀρύλ ὕδρογονάνθραξ ὁ ὁποῖος σουλφούμενος δίδει δι' ἐξουδετερώσεως τὸ τελικὸν προϊόν:

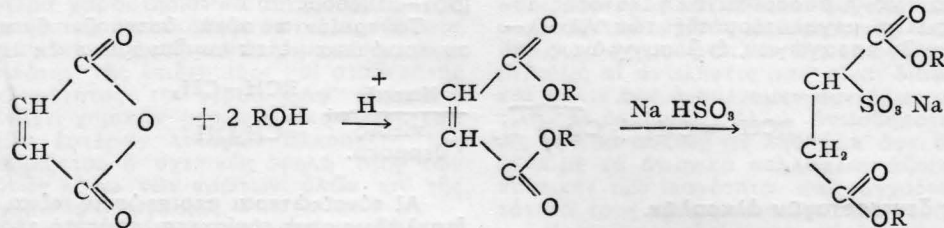
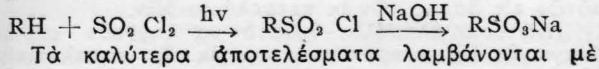


Τὸ εἶδος καὶ τὸ μέγεθος τοῦ ἀλκυλίου ὅπως καὶ τοῦ ἀρωματικοῦ πυρήνος ἐπιρραζοῦν ἀποφασιστικῶς τὰς τελικὰς ἰδιότητες. Τὸ R πρέπει νά εἶναι μεταξύ 10-14 ἀνθρακοατόμων διότι ἐάν μὲν εἶναι μεγαλύτερο ἢ διαλυτότης σὲ νερὸ τοῦ τελικοῦ προϊόντος εἶναι μικρά, τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ ἐάν μεγαλώσῃ ὁ ἀρωματικὸς πυρῆν, γίνετι π.χ. να-

φθαλίνη, ἐάν δὲ γίνῃ μικρότερον, ἢ καθαριστικὴ ἰκανότης ἐλαττοῦται, ἀλλὰ αὐξάνονται αἱ διαβρεκτικαὶ ἰκανότητες. Ἐπὶ παραδείγματι τὸ σουλφονικὸν ἄλας τῆς διῖσοπροπύλοναφθαλίνης ἢ τοῦ ξυλλίου εἶναι ἰσχυροὶ διαβρέκται μὲ μεγάλας διαλυτοποικτικὰς ἰκανότητες ἀλλὰ ἀνίσχυρα ἀπορρυπαντικά.

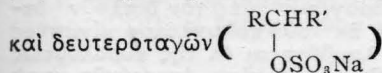
Ἡ ἰσορροπία τῶν διαβρεκτικῶν καὶ ἀπορροπαντικῶν ἰδιοτήτων ἐπέρχεται κυρίως εἰς τὸ δωδέκυλοβενζόλιον ποῦ εἶναι καὶ ὁ κυρίως ἐπικρατήσας τύπος τῆς σειρᾶς αὐτῆς. Τὰ προϊόντα αὐτὰ εἶναι ἄριστα ἀπορροπαντικά, καλοὶ διαβρέκται, παρουσιάζουν σταθερότητα εἰς ὄξινα καὶ βασικά διαλύματα καὶ εἶναι φθηνά. Ὡς μειονέκτημα παρουσιάζουν μικρὰς ἰκανότητας διατηρήσεως ἐν αἰωρήσει τῶν ἀκαθαρσιῶν, δημιουργοῦν κακὴν ἀφήν εἰς τὸ ὕφασμα καὶ προκαλοῦν ἀπολίπανσιν εἰς τὸ δέρμα. Τὰ μειονεκτήματα ὅμως αὐτὰ ὑπερνικῶνται διὰ καταλλήλων προσμίξεων.

**β) Ἀλκύλ-Σουλφονικά ἄλατα:** Μία συγγενικὴ τάξις εἶναι καὶ τὰ ἀλκύλ-σουλφονικά ἄλατα τοῦ τύπου  $RSO_2Na$ . Ὡς πρώτη ὕλη χρησιμοποιοῦνται οἱ ὕδρογ/κες ἐκ τῆς κλασματώσεως καὶ πυρολύσεως τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου ἢ τοῦ συνθετικοῦ τοῦ λαμβανομένου διὰ τῆς Fischer-Tropsch. Οἱ ὕδρογ/κες αὐτοὶ σουλφωχλωριοῦνται καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐξουδετεροῦνται.



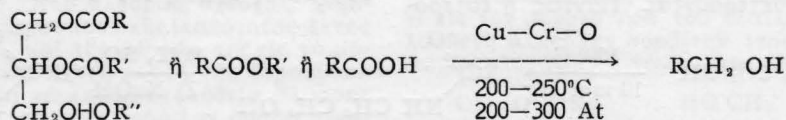
**γ) Ἀλατα Ἀλκύλ — Θεϊκῶν Ἑστέρων**

Διακρίνονται σὲ δύο κατηγορίες: Θεϊκοὶ ἑστέρες ἀνωτέρων πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν ( $RCH_2OSO_2Na$ )



**1) Πρωτοταγῶν:**

Πρῶται ὕλαι διὰ τὴν παραγωγήν αὐτοῦ τοῦ εἴδους τῶν πλυντικῶν μέσων εἶναι κυρίως αἱ λιπαραὶ ἀλκοόλαι, αἱ ὁποῖαι εὐρίσκονται εἰς τὴν φύσιν εἴτε ὑπὸ ἐλευθέραν μορφήν, ὅπως ἡ ἐλαϊκὴ ἀλκοόλη εἰς ὄρισμένα κητέλαια, εἴτε ὑπὸ μορφήν κηρῶν, ὡς ἡ



εἴτε μὲ ὕδρογόνον ἐν τῷ γεννᾶσθαι παραγόμενον ἀπὸ Νάτριον καὶ μίαν ἀλκοόλην, συνήθως δευτεροταγῆ μὲ 4—5 ἀνθρακοάτομα. Εὐνόητον ὅτι εἰς τὴν

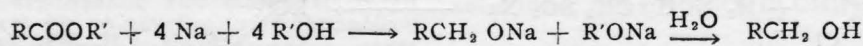
κητυλικὴ ἀλκοόλη ( $C_{18}H_{38}OH$ ). Ἡ τιμὴ αὐτῶν ὅμως εἶναι τελείως ἀσύμφορος δι' εὐρείας χρήσεις.

Πρακτικῶς εἰσερχόμεθα εἰς τὴν ἀξιόλογον αὐτὴν τάξιν ἀπορροπαντικῶν ἀπὸ τῆς ἐποχῆς ποῦ ἐπραγματοποιήθη κατὰ οἰκονομικῶς συμφέροντα τρόπον ἡ παραγωγή ἀνωτέρων πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν δι' ἀναγωγῆς λιπαρῶν ὕλων.

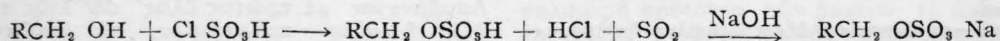
Ὡς πρῶται ὕλαι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν γλυκερίδια, ἑστέρες ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων μὲ μοσθενεῖς ἀλκοόλας ἢ καὶ τὰ ἐλεύθερα ὀξέα. Τὰ λιπαρὰ ὀξέα παράγονται σήμερον καὶ διὰ καταλυτικῆς ὀξειδώσεως ἐκ πετρελαιοειδῶν.

Ἡ ἀναγωγή δυνατόν νὰ πραγματοποιηθῆ εἴτε καταλυτικῶς ὑπὸ ἐντόνους ὄρους:

περίπτωσιν αὐτὴν ἀποκλείεται ἡ χρησιμοποίησις τῶν ἐλευθέρων ὀξέων.



Τὸ τελικὸν προϊόν λαμβάνεται δι' ἐπιδράσεως χλωροσουλφονικοῦ ὀξέος καὶ ἐξουδετερώσεως.



Ἡ τελευταία αὐτὴ ἀναγωγή ἔχει μεγάλην σημασίαν κυρίως διὰ τὴν παραγωγήν ἐνὸς ἀπὸ τὰ πλέον ἀξιόλογα μέλη αὐτῆς τῆς σειρᾶς τῆς ἐλαϊκῆς ἀλκοόλης. Ἡ ἐλαϊκὴ ἀλκοόλη δυνατόν νὰ παραχθῆ καὶ

διὰ καταλυτικῆς ἀναγωγῆς παρουσία  $Zn-Cr-O$  ὡς καταλυτῶν, ἀλλὰ τὸ τελικὸν προϊόν δὲν εἶναι ἐξ ἴσου καλῆς ποιότητος λόγω μερικῆς ἀναγωγῆς τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, μεταθέσεως του καὶ σχηματισμοῦ σὲ

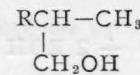
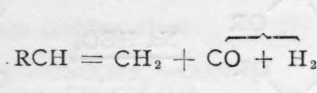
μικράς ποσότητας ύδρογ/κος έπηρρέαζοντος τας τελικας ιδιότητας του προϊόντος.

Η τάξις αυτή των επιφανειακώς ενεργών ουσιών μπορεί να πη κανείς ότι είναι από τας τελειότερας στο είδος της τόνον δι' οικιακάς δσον και διά βιομηχανικάς χρήσεις (μερσεριζάρισμα, Carbonisation εκπλυνσιν άζω—χρωμάτων, φινίρισμα κ.λ.π.).

Έν εκ των χαρακτηριστικων της είναι η σχετικώς μεγάλη διαλυτότης στο νερό των δι' Ασβεστιου και Μαγνησιου αλάτων των ομολόγων. Είς αυτό βασίζεται και η εύρεία χρήσις των ως πρώτων ύλων διά την παρασκευην Shampooing.

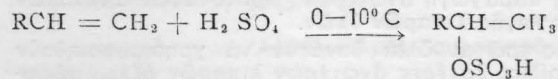
Η διαλυτότης και αι ικανότητες αφρισμού είναι μέγιστα μεταξύ 12—14 άνθρακοατόμων, αλλά η άπορροπαντική ικανότης έλαχίστη. Το αντίστροφον συμβαίνει διά 16—18 άνθρακοατόμα. Το πλέον προνομιούχον μέσον της σειράς είναι η έλαϊκή άλκοόλη ή όποια παρουσιάζει λόγω του διπλου δεσμου διαλυτότητα μυριστικής (C<sub>14</sub>) αλλά άπορροπαντική ικανότητα στεατικής είς συνήθεις θερμοκρασίας. Τα καλλίτερα αποτελέσματα λαμβάνει πάντως κανείς δι' αναμίξεως των άλκοολων, ως άλλωστε έγένητο και διά την παρασκευην των κοινων σαπώνων, εκ των αντίστοιχων λιπαρων οξέων.

Γενικώς πάντως η άπορροπαντική ικανότης αυτής της τάξεως είναι μεγαλύτερα της των Άλκυλ—Άρύλ. σουλφονικων παραγώνων, ένω συγχρόνως και



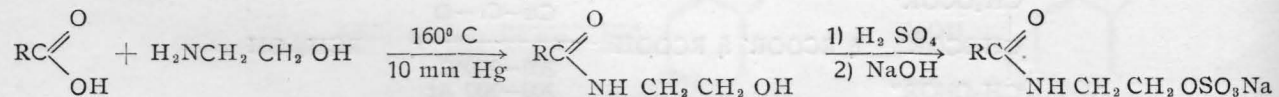
## 2) Έστέρες δευτεροταγων άλκοολων.

Αι πρώται ύλαι βασίζονται κυρίως είς όλεφίνας, προϊόντα πυρολύσεως εκ πετρελαιοειδων φυσικων αλλά κυρίως εκ συνθετικων (Fischer—Tropsch). Ο δευτεροταγήςθειικός έσθηρ λαμβάνεται έν συνεχεία δι' άπευθείας έπιδράσεως θειϊκού οξέος επί της όλεφίνης.

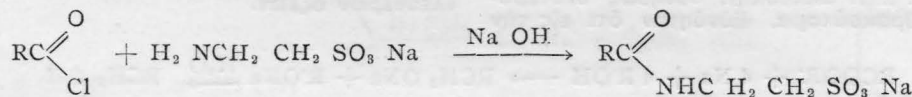


## Σουλφονικά άλατα και Θειϊκοί έστέρες άμιδιών.

Ός πρώται ύλαι χρησιμοποιούνται άφ' ένός λιπαρά οξέα ή χλωρίδιά τους, άφ' έτέρου άμιναλκοόλης αι όποια έστεροποιούνται έν συνεχεία διά θειϊκού οξέος και έξουδετερώνται. Πάντως η έστερο-

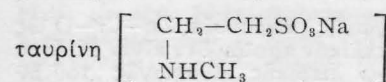


Αντι άμιναλκοολων δυνατόν να χρησιμοποιηθουν άπ' ευθείας άμινο—σουλφονικά άλατα, ότε αντί του



Πρακτικώς ως άμιναλκοόλαι χρησιμοποιούνται μοναινθανολαμίνη, δι—αιθανολαμίνη, ή 4—άμινο—βουτανόλη—2.

Ός άμινο—σουλφονικά οξέα Ταυρίνη ή Μεθυλ—



διά το δέρμα και την τελικήν άφήν των ύφασμάτων παρουσιάζουν λαμπρά αποτελέσματα. Δύναται να λεχθή ότι τα προϊόντα αυτά εκ λιπαρων άλκοολων άποτελούν τα καλλίτερα από πάσης πλευράς νεότερα μέσα.

Πρακτικώς οι αϊώνες έχουν άποδείξει ότι το ύδρόφοβον τμήμα του κοινου σάπωνος είναι από πάσης πλευράς περίφημον. Τα περισσότερα μειονεκτήματα προκύπτουν εκ του ύδροφίλου καρβοξυελιόντος. Αυτό άκριβώς έχει αντικατασταθή είς τας λιπαράς άλκοόλας με την θειϊκήν ομάδα. Έτσι έχουμε ένα συνδυασμόν της μακράς ευθείας καθαρής αλύσειος των παλαιότερων μέσων με την προνομιούχον ύδρόφιλον ομάδα των νεωτέρων μέσων.

Τό έρώτημα που γενάται είναι στο κοστολόγιο. Έάν όμως ληθθή ύπ' όψει άφ' ένός ότι τα 65% λιπαρά που υπάρχουν στον κοινό σάπωνα κάνουν χειρότερη δουλειά από το 15% θειϊκής άλκοόλης, άφ' έτέρου η γενική πτώσις τιμής των λιπαρων, θά πρέπει να περιμένουμε γενικήν άνοδον των προϊόντων αυτων είς βάρος των εκ πετρελαιοειδων.

Ανώτεραι άλκοόλαι δυνατόν να ληθθουν και δι' άναγωγής οξέων προκυπτόντων εκ της καταλυτικής οξειδώσεως παραφινων ή άκόμη και έξ όλεφινων προελεύσεως πετρελαιοειδων, διά της λεγομένης (όξο—μεθόδου).

Τα προϊόντα αυτά ύστερον όμως σημαντικά συγκρινόμενα με τα λαμβανόμενα εκ λιπαρων ύλων.

Αι ευνοϊκώτερα περιπτώσεις είναι η ύδρόφιλος διακλάδωσις να εύρίσκειται προς το τέρμα της αλύσειος ει δυνατόν είς την προτελευταίαν θέσιν.

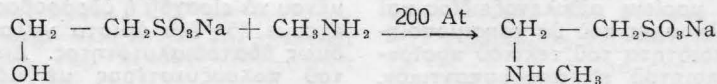
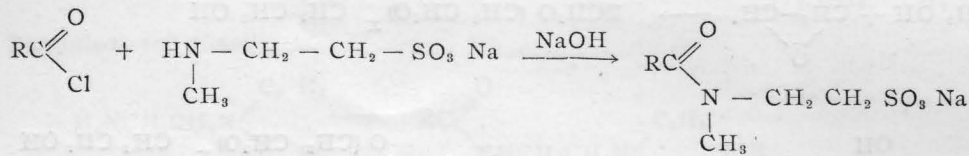
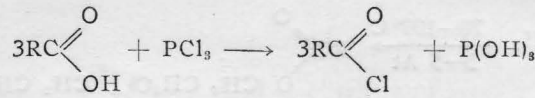
Διότι όσον αυτή πλησιάζει προς το κέντρον του μορίου όπως και είς τας προηγουμένας περιπτώσεις αι άπορροπαντικά και αφριστικά ικανότητες μειούνται ένω αυξάνουν αι διαβρεκτικά.

Η άπομόνωσις ύδρογ/κων με τον διπλου δεσμόν είς την θέσιν 1 εκ του πολυπλόκου μίγματος των ισομερων, όπως λαμβάνεται εκ της πυρολύσεως και κλασμάτσεως των πετρελαϊων, έπετεύχθη κατά τα τελευταία έτη διά εκλεκτικής προσροφήσεως επί μορίων μικράς πολικότητος, όπως π.χ. η ούρία.

ποίηση με θειϊκό άπαιτεί ειδικούς όρους, προκειμένου περι άκορέσιτων οξέων, ώστε να άποφευχθή η σύγχρονος δράσις του επί του διπλου δεσμου.

θειϊκού έστέρος επιτυγχάνεται το χημικώς σταθερότερον σουλφονικόν παράγωγον.

Έν από τα γνωστότερα και σχετικώς παλαιότερα προϊόντα της κατηγορίας είναι το Igeron T. Λαμβάνεται με πρώτας ύλας άφ' ένός το έλαϊκόν οξύ ή οξέα παλμελαίου, τα όποια μετασηματίζονται διά τριχλωριούχου φωσφόρου είς τα χλωρίδιά τους, άφ' έτέρου Μεθυλοταυρίνη λαμβανόμενη από αιθυλενοξειδιον και οξινον θειώδες Νάτριον, το όποιον περαιτέρω αντιδρά με Μεθυλ—άμινην.



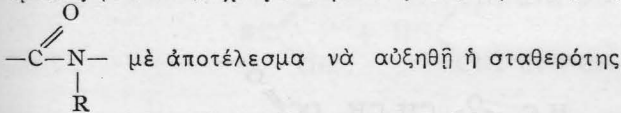
Τὰ κυριώτερα χαρακτηριστικά αὐτῆς τῆς τάξεως ἐνώσεων εἶναι καλὴ διαλυτότης σὲ νερό, ἄμεσος ἀφρισμός, σημαντικὴ ἀπορροπαντικὴ ἰκανότης, ἐλαχίστη ἐρεθιστικότης τῆς ἐπιδερμίδος καὶ σταθερότης ἐναντι τῆς σκληρότητος τοῦ νεροῦ. Ἄφ' ἑτέρου ἢ σταθερότης ἐναντι χημικῶν μέσων εἶναι μεγαλύτερα τῆς τῶν θεϊκῶν ἐστέρων λιπαρῶν ἀλκοολῶν. Εἰς αὐτὰ ἀντισταθμίζεται ἡ σχετικῶς ὑψηλὴ τιμὴ τῶν προϊόντων αὐτῶν λόγω τῶν πρώτων ὑλῶν καὶ τῆς πολυπλόκου χημικῆς διεργασίας.

Αὐτὰ εἶναι αἱ βασικώτεροι τάξεις ἀνιονικῶν μέσων.

**Συμπεράσματα :**

Τὰ συμπεράσματά μας τῆς προχείρου αὐτῆς ἐξετάσεως εἶναι :

1) Ἐναντι τῆς παλαιᾶς ὑδροφίλου καρβοξυλ-ομάδος (COONa) ἔχουμε τώρα τὰς SO<sub>3</sub>Na, OSO<sub>3</sub>Na,



εἰς ὄξινα ἢ βασικά διαλύματα, ὡς καὶ ἡ διαλυτότης σὲ σκληρὸ νερό.

2) Ὡς ὑδρόφιλος ὁμάς, εἴτε διατηρεῖται ἢ παλαιὰ λιπαρά, τῶν κοινῶν σαπῶνων, ὡς εἰς τὰς λιπαρὰς ἀλκοόλας, Igeron κτλ. ἢ δημιουργεῖται αὕτη με βάσιν τὰ πετρελαιοειδή. Ἀπὸ πλευρᾶς σχέσεως χημικῆς συντάξεως καὶ ἀπορροπαντικῆς ἰκανότητος ἐκτός τῆς ὑδροφίλου ὁμάδος καὶ τῆς θέσεώς της εἰς τὸ μόριον μεγίστην σημασίαν ἔχει ἡ μορφή τῆς ὑδροφίλου.

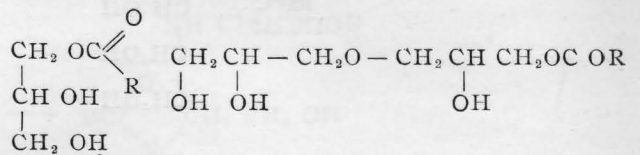
3) Γενικῶς δύναται νὰ λεχθῆ ὅτι εὐθεία ἄλυσος ἔχουσα εἰς τὸ ἄκρον τῆς τὴν ὑδρόφιλον ὁμάδα εἶναι ἡ εὐνοϊκώτερη περίπτωσις ἀπὸ ἀπόψεως ἀπορροπαντικῆς καὶ ἀφριστικῆς ἰκανότητος. Αἱ ἰδιότητες αὗται διατηροῦνται ἐπαρκῶς μέχρι καὶ τῆς δευτέρας θέσεως, ἀπὸ ἐκεῖ καὶ πέραν ἐφ' ὅσον ἡ ὁμάς μετατίθεται πρὸς τὸ κέντρον τοῦ μορίου αἱ ἀπορροπαντικαὶ ἰκανότητες ἐλαττοῦνται εἰς ὄφελος τῶν διαβρεκτικῶν, τὸ ἴδιο συμβαίνει καὶ ἂν τὸ μέγεθος τῶν ὑδροφῶβων εἶναι μικρόν. Διακλαδώσεις μικροῦ μεγέθους μέχρι μεθυλίου ἢ ἡ παρουσία διπλῶν δεσμῶν (ἐλαϊκὰ παράγωγα) εἶναι ἐπιωφελεῖ διὰ τὴν διαλυτότητα τοῦ ἀπορροπαντικοῦ σὲ νερό.

**Μη ἰονικά**

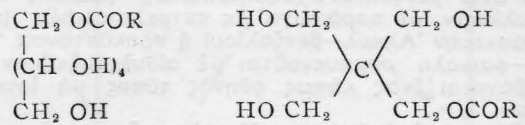
Ἡ τάξις αὕτη ἀντιπροσωπεύει περίπου 10% τῆς συνολικῆς παραγωγῆς ἀπορροπαντικῶν καὶ ἡ κυρία χρῆσις των εἶναι ὡς γαλακτωματοποιητῶν, ἀλλὰ χρησιμοποιοῦνται καὶ ὡς ἀπορροπαντικά. Δὲν ἔγιναν ἀρχικῶς ἐνθουσιώδως δεκτὰ διότι παρούσιάζουν ἐλάχι-

στον ἀφρισμὸν καὶ ἐπειδὴ ψυχολογικῶς ὁ ἀφρισμὸς συνδυάζεται με τὰς καθαριστικὰς ἰκανότητας, δὲν ἔχουν τὸ ἀρχικὸν ὄπλον τῆς ἐπιβολῆς των. Σήμερον βεβαίως αἱ ἀντιλήψεις μας εἶναι διαφορετικαὶ ἀλλὰ καὶ πάλιν δὲν ἀναμένομεν συντόμως μίαν ἐπαναστατικὴν ἐπιβολὴν των ἀλλὰ ὀπωσδήποτε ἢ κατανάλωσις των θὰ ἀυξηθῆ ἂν ληφθῆ ὑπ' ὄψει ὅτι προσμιγνύομενα με τὰ ἀνιονικὰ πολλαπλασιάζουν τὴν ἀπορροπαντικὴν τῶν ἰκανότητα καὶ συγχρόνως τὴν διαλυτότητα τους σὲ κρῦο καὶ σκληρὸ νερό.

Μερικὰ παραδείγματα αὐτῆς τῆς τάξεως εἶναι μονοεστέρες τῆς γλυκερίνης ἢ τῆς πολυγλυκερίνης με ἀνώτερα λιπαρὰ ὀξέα.

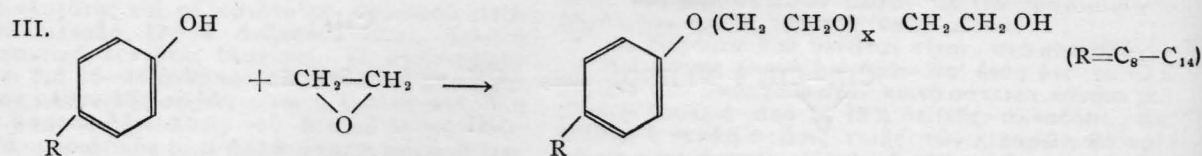
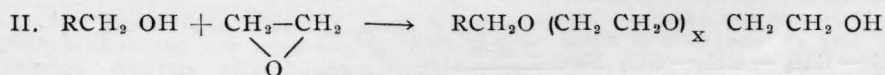
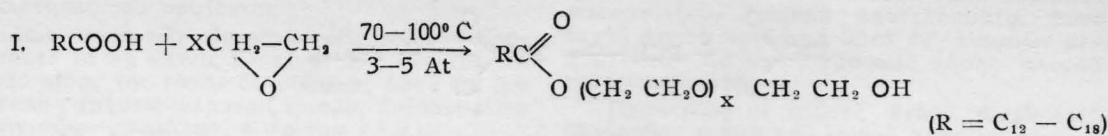


Αἱ ἀλκοολομάδες δημιουργοῦν διαλυτότητα εἰς τὸ νερό καὶ ἐμφανίζεται ἐπιφ. ἐνεργότης χαμηλοῦ ὁμοῦ χαρακτήρος. Οὕτω τὸ μονογλυκερίδιον τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ἀδιάλυτο σὲ νερό, διαλυτὸ σὲ λάδι, εἶναι ἕνας καλὸς γαλακτωματοποιητῆς ἐλαίου σὲ νερό. Φυσικὰ ἐφ' ὅσον ἀυξάνονται αἱ ἀλκοολομάδες ἢ ὕδατοδιαλυτότης ἀυξάνει ὅπως ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὸν μονοεστέρα τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος με τὴν πολυσθενῆ ἀλκοόλην σορβίτην (προερχομένην δι' ἀναγωγῆς γλυκόζης) ἢ τὸν πενταερυθρίτην.



Ἄνάλογον ὕδατοδιαλυτικὸν ἀποτέλεσμα ἐξασκοῦν καὶ ὁμάδες τοῦ τύπου (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)OH ὅπου ἐδῶ συν-

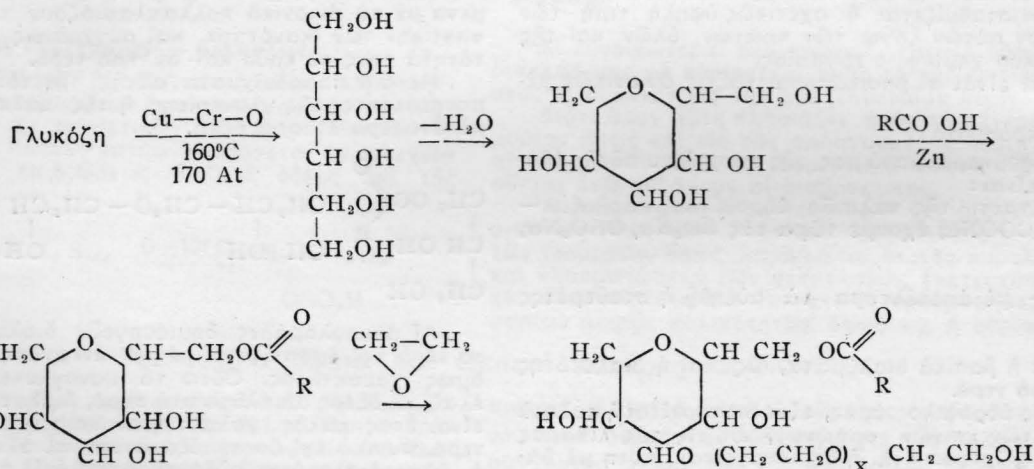
θετικὸς πρωταγωνιστῆς εἶναι τὸ αἰθυλενοξειδίον. Τὸ αἰθυλενοξειδίον ἀντιδρᾷ εὐχερῶς με ἐνεργοποιημένο ὑδρογόνον εὐρισκόμενον ἐπὶ ὀξυγόνου ἢ ἀζώτου πρὸς πολυμερῆ προϊόντα τῶν ὁποίων τὸ μοριακὸν βάρος ἐλέγχεται εὐχερῶς ἐκ τῆς ποσότητος τοῦ αἰθυλενοξειδίου καὶ τῆς συνθετικῆς κατεργασίας. Συνήθως χρησιμοποιοῦνται λιπαρὰ ὀξέα (I), λιπαρὰ ἀλκοόλαι ἢ γλυκόλαι (II), ἀλκυλφαινόλαι (III), εἰς τὴν τελευταία περίπτωση ἔχουμε τὸν μη ἰονικὸν ἀδελφὸν τῶν ἀλκυλ-Ἀρύλ παραγῶγων.



Πάντως ο αριθμός μορίων αιθυλενοξειδίου και το είδος του όξέος ή αλκοόλης που θα χρησιμοποιηθούν, καθορίζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος από γαλακτωματοποιητού εις άπορρυπαντικών. Από τα προϊόντα αυτά θα πρέπει να εξαρθούν τα προερχόμενα εκ σορβίτου που δίδει και το μέτρον του πώς μπορεί σήμερα ο Χημικός να τροποποιήσει κατά βούλησιν τις ιδιότητες του έπιφ. ένεργου μορίου.

Πρώτη ύλη είναι ή γλυκόζη, ή όποια άναγομένη και άφυδατομένη δίδει τον άνυδρο—Σορβίτην. Δι' έστεροποιήσεως αυτού με ένα άνώτερον όξύ, προκει-

μένου να είσασθῆ ή υδρόφοβος όμάς, κυρίως έλαϊκών, έχουμε ήδη ένα άριστο γαλακτωματοποιητή, μικράς όμως ύδατοδιαλυτότητας. Διά συμπυκνώσεως αυτού του πολυοξειστερού με μόρια αιθυλενοξειδίου ή ύδατοδιαλυτότης αύξάνει και φθάνουμε σε ποικίλων ιδιοτήτων άπορρυπαντικά παράγωγα άνάλογα με τον αριθμό μορίων αιθυλενοξειδίου και τον τρόπον διεργασίας. Τέλος είναι δυνατόν δι' έστεροποιήσεως μεθειϊκόν όξύ και έξουδετερώσεως να ληφθῆ έν πλήρως ύδατοδιαλυτόν άνιονικόν μέσον με άριστας ιδιότητες



Έμπορικώς λόγω κόστους σημαντικώτερα είναι ή τάξις και πάλιν των με βάση τα πετρελαιοειδή. Έάν αντί βενζολίου χρησιμοποιηθῆ φαινόλη προς άλκυλίωσιν με παράγωγα εκ πετρελαιοειδών (πρβ. παρασκευήν Άλκυλ—βενζολίου) ή προκύπτουσα Άλκυλ—φαινόλη συμπυκνύται με αιθυλενοξειδίου και λαμβάνεται ζένας κάπως φθηνός τύπος μη ιονικόν μέσων.

Πάντως από άπόψεως ιδιοτήτων έν εκ των καλύτερων δια την ύφαντουργίαν προϊόντων προκύπτει και πάλιν έξ έλαϊκής αλκοόλης δια συμπυκνώσεως με αιθυλενοξειδίου.

$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7 \text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{O}(\text{CH}_2 \text{CH}_2\text{O})_x \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$

Τα κυρίως εύνοϊκά χαρακτηριστικά αυτής της τάξεως είναι:

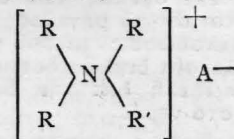
- 1) Η σταθερότης τους στο σκληρό νερό, έφ' όσον ως μη ιονικά δέν σχηματίζουν μεταλλικά άλατα.
- 2) Απόλυτος σταθερότης εις όξέα και βάσεις.
- 3) Λόγω μη ιονισμού δέν έπικολλώνται επί της ίνός. Τό άνωτέρω είναι σημαντικόν και από οικονομικής πλευράς διότι δέν χάνονται όλικώς αλλά ήμπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν.

4) Είναι έξαιρετικά καλοί γαλακτωματοποιηταί.

5) Θα επαναλάβω και την αύξηση άπορρυπαντικότητας που έπιδεικνύουν έν άναμίξει με άνιονικά αντιδραστήρια ως και την σταθεροποίησιν του άφρισμού που προκαλούν καιτοι δέν άφρίζουν σημαντικά τά ίδια.

#### Κατιονικά.

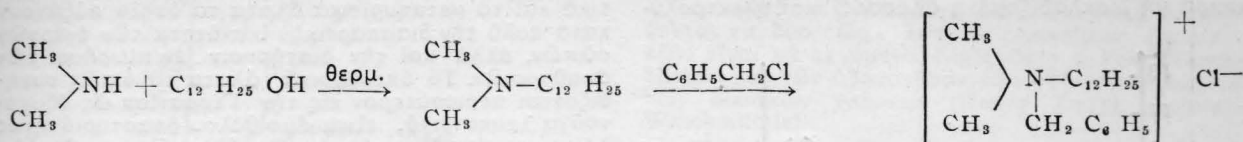
Εις τα παράγωγα αυτά το έπιφ. ένεργόν όργανικόν μόριον είναι κατίον. Συνήθως πρόκειται περι άλάτων του τεταρτοταγούς άμμωνίου της μορφής



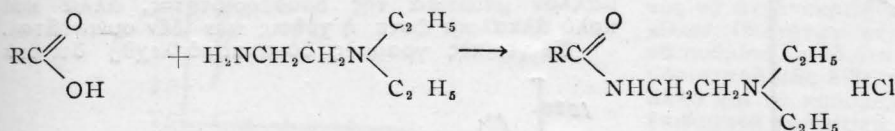
(R' παριστῶ το υδρόφοβον τμήμα συνήθως έν αλκυλίον με 12—18 άνθρακοάτομα), Α παριστῶ άνιον συνήθως  $\text{Cl}^-$  ή  $\text{SO}_4^-$ .

Κλασσικόν παράδειγμα είναι το διμεθύλ—βενζύλ λαουρύλ—χλωριούχον άμμώνιον που παρασκευάζεται σύμφωνα με την αντίδρασιν:





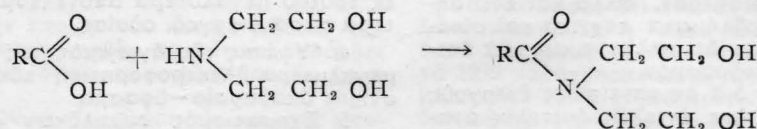
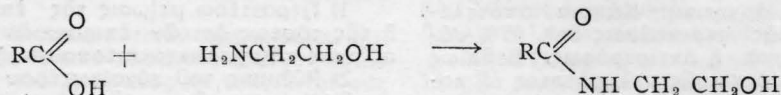
ή αι Σαπαμίνας του τύπου



Τα παράγωγα αυτά έχουν διερευνηθή έκτετα-  
μένα κυρίως λόγω των ισχυρών μικροβιοκτόνων ιδιο-  
τήτων που επιδεικνύουν.

Αλατά αυτού του τύπου δεικνύουν εις ελαχι-  
στους συγκεντρώσεις ισχυροτάτας μικροβιοκτόνους  
ιδιότητες και διά τα κατά Gram θετικά και άρνητικά  
βακτηρίδια, διατηρούντα την άποτελεσματικότητά  
τους εις διαφόρους τιμάς PH.

Συγχρόνως τα μέσα αυτά δέν είναι δηλητηριώ-  
δη, είναι άσσημα δέν έρεθίζουν τó δέρμα, δέν είναι  
πηητικά και είναι σταθερά σέ νερό 100°C. Φυσικά τα  
παράγωγα αυτά ώς άλατα ισχυρών όξέων είναι άπο-  
λύτως σταθερά σέ όξινα διαλύματα. Έκτός των άνω-  
τέρω ιδιοτήτων τα μέσα αυτά ώς έπιφανειακώς ένεργ-  
οί ούσίαι έχουν άξιοσημειώτους μαλακυντικές ιδιο-  
τητας διά τα ύφάσματα, άξιολόγους διαβρεκτικές  
ικανότητας και παρουσιάζουν ικανόν άφρισμόν. Συγ-  
χρόνως παρουσιάζουν και ώρισμένα ειδικά προσόντα  
εις ώρισμένες περιπτώσεις, όπως έπί παραδείγματι,



Αυτά τα κατατάσσουν συνήθως εις τα μη ίονι-  
κά, αλλά άσθηρώς θεωρητικά, ώς άμίδια, δυνατόν  
νά θεωρηθούν άσθενώς κατιονικά εις όξινα διαλύ-  
ματα ή άσθενώς άνιονικά εις άλκαλικά διαλύματα.  
Τα παράγωγα αυτά διαδραματίζουν όλονέν σημα-  
τικώτερον ρόλον, δεδομένου ότι κολακεύουν τήν άδυ-  
ναμίαν του κοινού πρός τον άφρισμόν, ένω συγχρό-  
νως βελτιώνουν τήν άπορρυπαντικήν ικανότητα.  
Πράγματι προστιθέμενα εις ποσοστόν 10-30% του  
ένεργου συστατικού των άνιονικών αύξάνουν και συν-  
τηρούν τον άφρισμόν των, παρουσία άκαθαρσιών  
(μέχρι και 500%). Έκ τής άνωτέρω συντόμου άνασκο-  
πήσεως καθίσταται σαφές ότι δυνάμεθα πλέον κατά  
βούλησιν νά ρυθμίσουμε τίς ιδιότητες του πλυντικού  
μέσου που επιθυμούμε. Δέν έχουμε παρά νά διαλέ-  
ξουμε μεταξύ των διαφόρων τάξεων ή και άν μία  
δέν έπαρκει νά συνδυάσουμε μεταξύ διαφόρων τής  
αυτής ή διαφορετικής τάξεως. Είναι πράγματι πολύ  
ένδιαφέροντα και άκόμη όχι άπολύτως διερευνημένα  
τά έκ του συνδυασμού άποτελέσματα.

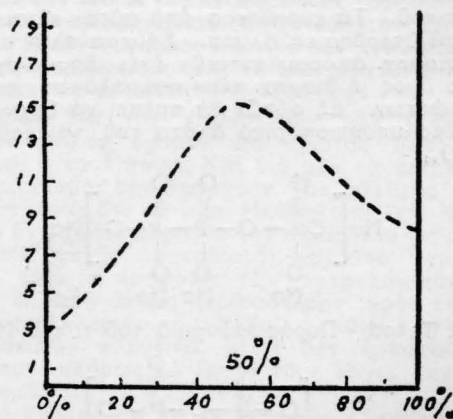
Αί καμπύλαι των σχεδίων 9 και 10 δεικνύουν τα τής  
ανάμιξεως Άλκυλ-άρυλ-σουλφονικών παραγώγων  
μέ Igepon T. (I) και λιπαρής άλκοόλης μέ Άλκυλ-  
άρυλ-σουλφονικά παράγωγα. Εις τήν πρώτην περι-  
πτώσιν ή μέγιστη πλυντική ικανότης παρατηρείται  
εις αναλογία 50 πρός 50%, ένω εις τήν δευτέραν  
εις τα 85% πρός 15%. Κατακορύφως σημειούται ή

λόγω του θετικού φορτίου του κατιόντος προσκολ-  
λώνται εις έπιφανείας άρνητικώς φορτισμένας. Τέ-  
τοιες έπιφάνειες παρουσιάζουν τó χαρτί, τó γυαλί  
και ώρισμένα ύφάνσιμοι ίνες. Μία τέτοια προσκόλ-  
λησις άλλοτε είναι έπιθυμητή άλλοτε άνεπιθύμητη.  
Στό καθαρισμόν του μαλλιού είναι προτιμώτερα τα  
μη ίονικά ώς μη άπορροφώμενα έπί τής ίνός, αλλά  
έναν πρόκειται νά καλλιεθεύσουμε τήν άφήν του μαλ-  
λιού στό χέρι ή νά τó άδιαβροχοποιήσουμε είναι  
προτιμώτερο τó κατιονικό έφ' όσον διά του τρόπου  
αυτού τó κατιόν άπορροφάται και παραμένει έπί τής  
ίνός διά νά μάς διευκολύνη ώς σύνδεσμος στήν έπό-  
μενη κατεργασία.

Άλκυλολ-άμίδια.

Έδω θα πρέπει νά προσθέσουμε και τα άλκυλόλ  
-άμίδια, προϊόντα συμπυκνώσεως λιπαρών όξέων  
μέ μονο-ή διαιθανολαμίνη

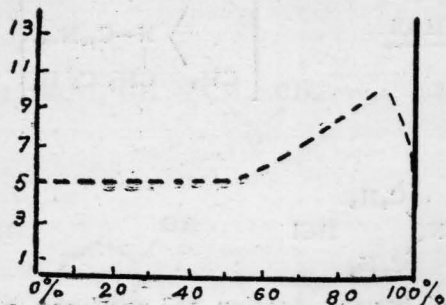
αύξουσα πλυντική ικανότης, όριζοντίως δέ ή άνα-  
λογία ανάμιξεως των δύο συστατικών.



Σχ. 9.

Γενικώς δύναται νά λεχθή ότι ο συνδυασμός  
ένώσεων ισχυρώς διαβρεκτικών αλλά μικρής πλυντι-  
κής ικανότητος, (ως παράγωγα μέ διακλαδιζόμενην

άλυσσον), με ενώσεις ισχυράς πλυντικής ικανότητας (μακρά μη διακλαδιζόμενη άλυσσος) και ηλεκτρολύ-



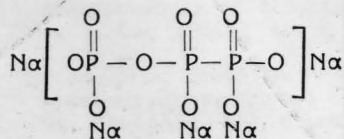
Σχ. 10.

τας δίδουν καταπληκτικά αποτελέσματα. Πάντως κανών διά την ανάμιξιν, τὸ εἶδος καὶ τὰ ποσοστὰ πρὸς τὸ παρὸν δὲν ὑπάρχει.

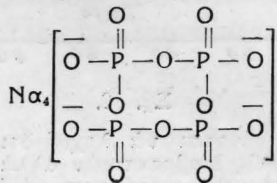
Ένας ἀπὸ τοὺς πλέον ἐνδιαφέροντας συνδυασμοὺς εἶναι ἡ ἀνάμιξις ἀνιονικῶν μὲ μὴ ἰονικά, ὅπου ὑπὸ καταλλήλου ἀναλογίας ἢ πλυντικῆς ἰκανότητος δυνατὸν νὰ αὐξηθῆ κατὰ 100% καὶ ἡ σταθερότης ἀφρισμοῦ μέχρι καὶ 500%.

Ένα ἐρώτημα ἀμέσου ἐνδιαφέροντος ἰδίως διὰ τὴν Ἑλλάδα θὰ ἦταν κατὰ πόσον θὰ ἤμπορούσε νὰ συνδυασθοῦν τὰ νεώτερα μέσα μὲ τὸν κοινὸν σάπωνα. Δυστυχῶς τὰ αποτελέσματα εἶναι ἐλάχιστα ἐνθαρρυντικά καὶ δὲν διαφαίνονται καὶ μεγάλα ἐλπίδες διὰ τὸ μέλλον. Βεβαίως κατὰ τὸν συνδυασμὸν δυνατὸν νὰ ἐπιτευχθῆ μία κάποια διασπορὰ τῶν ἀσβεστιο-σαπῶνων, ἀλλὰ ἡ τιμὴ τῆς πλυντικῆς ἰκανότητος εἶναι μᾶλλον ἀρνητικῆ. Κάποια ἀποτελέσματα ἔχουμε σὲ ὀρικές περιπτώσεις δηλ. 95% σάπων, 5% ἀπορροπαντικά ἢ ἀντιστρόφως. Βεβαίως ἐὰν ἐπρόκειτο διὰ νερὸ μικρᾶς σκληρότητος ἢ παρουσία δεσμευοσῶν τὴν σκληρότητα, τότε τὸ θέμα παρουσιάζει ἐνδιαφέρον, ἀλλὰ καὶ ἐδῶ δημιουργοῦνται πολλὰ προβλήματα τεχνικά καὶ οικονομικά πού δὲν νομίζουμε ὅτι μελλοντικῶς θὰ ἐπιτρέψουν ἕναν τέτοιον συνδυασμὸν.

Ὁμιλοῦντες σήμερον διὰ ἐπιφανειακῶς ἐνεργοῦς οὐσίας, θὰ ἀφήναμε τὸ θέμα ἐντελῶς ἡμιτελές ἀναφερόμενοι μόνον εἰς αὐτάς. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐπιφ. ἐνεργῶν οὐσιῶν καλλιτερεύουν καὶ τροποποιοῦνται ἀφάνταστα μὲ τὴν προσθήκην διαφόρων οὐσιῶν μὴ ἐπιφ. ἐνεργῶν ἀνοργάνων καὶ ὄργανικῶν πού ἀποτελοῦν μέχρι καὶ 60-70% τοῦ τελικοῦ ἀπορροπαντικοῦ. Τὰ κυριώτερα ἀπὸ αὐτά εἶναι φωσφορικά καὶ ὑπερβορικά ἄλατα. Σήμερα πλάι στὴν καθαρὴ Βιομηχ. ἀπορροπαντικῶν ἔχει δημιουργηθῆ εἰς τὸ ἴδιο ὕψος ἢ βιομηχ. τῶν πολυπλόκων φωσφορικῶν ἐνώσεων. Ἐξ αὐτῶν θὰ πρέπει νὰ ξεχωρίσουμε τὰ τρίπολυφωσφορικά ἄλατα τοῦ γενικοῦ τύπου  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{11}$

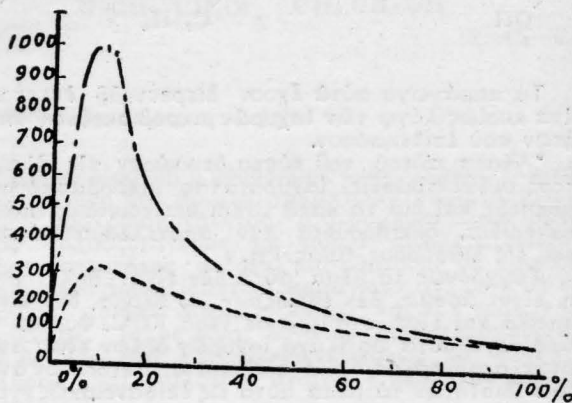


Καὶ τὰ Τετρα - Πυροφωσφορικά τοῦ τύπου  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$



Εἰς αὐτὰ θὰ πρέπει νὰ περιλάβουμε ὡς ἐνισχυτικά καὶ τὰ μεταπυριτικά ἄλατα τὰ ὅποια αὐξάνουν κατὰ πολὺ τὴν διασπαρτικὴν ἰκανότητα τῶν ἐνεργῶν οὐσιῶν, ἀλλὰ καὶ τὴν διατήρησιν ἐν αἰωρήσει τῶν ἀκαθαρσιῶν. Τὰ ὑπερβορικά ἄλατα τὰ ὅποια συνηθίζονται περισσότερο εἰς τὴν Γερμανίαν ὡς δευγενοῦχα λευκαντικά, εἶναι ἀμφιβόλου δραστηριότητος λόγῳ ταχείας διασπάσεως. Τὰ ἄλλα ἄλατα εἴτε ἀνθρακικά, συνήθη φωσφορικά, ἢ ἀπλῶς πυριτικά, εἶναι μᾶλλον μειωτικά τῆς δραστηριότητος, ἀλλὰ καὶ πολὺ ἀλκαλικά ὥστε ἡ χρῆσις τῶν δὲν συνιστάται.

Σὲ γενικὲς γραμμὲς δύναται νὰ λεχθῆ ὅτι διὰ



Σχ. 11.

τῆς χρήσεως τῶν ἀνοργάνων κολλοειδῶν ηλεκτρολυτῶν ἐπιτυγχάνεται:

- 1) Περαιτέρω μείωσις τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως ἢ τῆς τάσεως ὀρικῶν ἐπιφανειῶν καὶ ὡς ἐκ τούτου αὐξήσις τῆς γαλακτωματοποιητικῆς ἰκανότητος.
- 2) Ρύθμισις τοῦ εὐνοϊκωτέρου PH δράσεως.
- 3) Μείωσις τῆς κρίσιμου συγκεντρώσεως καὶ ὡς ἐκ τούτου μεγαλύτερα ἀποτελεσματικότης μὲ μικρότερα ποσὰ ἐνεργοῦ οὐσίας.

- 4) Ὑψωσις τῆς ἀγωγιμότητος καὶ ὡς ἐκ τούτου μεγαλύτερα ηλεκτροφορητικὴ εὐκίνησις διὰ τὸ σύστημα ἀκαθαρσία-ὑφασμα.

- 5) Σχηματισμὸς συμπλόκων ἀλάτων μὲ βαρέα μέταλλα ἢ γαιακάλια καὶ παρεμπόδισις ὡς ἐκ τούτου τῆς ἐπανακαθίσεως αὐτῶν ἐπὶ τῆς ἰνός.

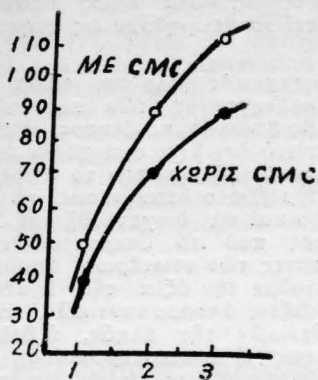
- 6) Καλλιτέρευσις τοῦ ἀφρισμοῦ.
- Ἡ προσθήκη αὕτη ἂν ἐπιτευχθῆ κατὰ μελετημένον τρόπον ἐπιτρέπει ἀπὸ διπλασιασμὸν μέχρι δεκαπλασιασμῶν τῶν ἰδιοτήτων τῆς ἐνεργοῦ οὐσίας.

Αἱ καμπύλαι τοῦ σχ. 11, 12 εἶναι ἐνδεικτικαὶ τῆς αὐξήσεως τῆς πλυντικῆς ἰκανότητος παρουσία τριπολυφωσφορικῶν ἀλάτων. Ἡ καμπύλη τοῦ σχ. 11 παριστᾷ προϊόν περιέχον 20% τριπολυφωσφορικὸν Νάτριον.

Πλάι εἰς τοὺς ἀνοργάνους αὐτοὺς ηλεκτρολύτας, τεράστιον ρόλον παίζει καὶ ἡ προσθήκη ὄργανικῶν οὐσιῶν ἐκ τῶν ὁποίων ἡ σημαντικώτερη εἶναι καρμπομεθοξυκυτταρίνη ἢ ὅπως συνήθως λέγεται ἐκ τῶν ἀρχικῶν τῆς CMC παραγομένη ἀπὸ κυτταρίνη καὶ χλωροξικὸν νάτριον.

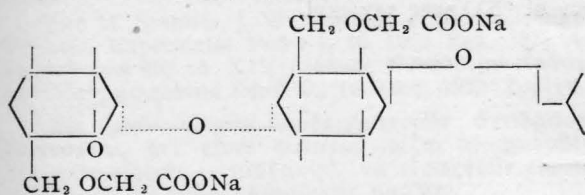
Ἡ στενὴ συγγένεια δομῆς τοῦ μορίου αὐτοῦ μὲ τὰς ἴνας τῆς κυτταρίνης αἰ κολλοειδεῖς τῆς ἰδιότητες καὶ ὁ σαπωνοειδῆς χαρακτῆρ τῆς—διίσταται εἰς ἀνιόν ἰνώδους δομῆς—τῆς δίδουν ἐξαιρετικὰ εὐπρόσδεκτες ἰδιότητες.

Ὁὔτω λόγῳ τῆς στενῆς συγγενείας τῆς ἀπορροφᾶται ἀμέσως ὑπὸ τῆς ἰνός, δεδομένου δὲ ὅτι τὸ μόριόν τῆς εἶναι φορτισμένον ἀρνητικῶς ἐκ τοῦ ὕδροφίλου καρβοξυλίου του καὶ ἡ ἀκαθαρσία ἔχει ἐπίσης ἀρνητικὴν φόρτισιν, δημιουργεῖται ἰσχυρὰ ἀπόθῃσις καὶ ἐπομένως εὐνοεῖται τόσοσὺν ἢ ἀπομάκρυνσις ὅσον καὶ



Σχ. 12.

ἀποκλείεται ή επαναπόθεσις τής ἀκαθαρσίας. Ἄφ' ἑτέρου ή καρμπομεθοξυκυτταρίνη διὰ τής υδροφόβου πλευράς τοῦ μακρο—μορίου τής περιβάλλει τήν ἀκαθαρσίαν ἐνῶ διὰ τής ἐξωτερικῆς υδροφίλου διευκο-



λύνει τήν διαλυτοποίησίν του εἰς τὸ περιβάλλον τής ἐπιφανειακῶς ἐνεργοῦ οὐσίας. Τέλος δημιουργεῖ καλήν ἀφήν ἐπὶ τοῦ ὑφανσίμου καὶ σταθεροποιεῖ τὸν ἀφρισμὸν.

Εἰς ἕνα καλὸν ἀπορρυπαντικὸν προστίθεται συνήθως μικρὰ ποσότης ὀπτικοῦ λευκαντικοῦ τὸ ὁποῖον λόγῳ συμπληρωματικοῦ χρώματος μὲ τούς κιτρίνους ή κοκκινωποὺς λεκέδες δίδει ὀπτικῶς ὄψιν λευκὴν ἀπαστράπτουσαν.

Βεβαίως ἀπὸ τήν ἐποχὴν τοῦ κοινοῦ Ἰνδικοῦ μέχρι σήμερον ἔχουν συντελεσθῆ σημαντικαὶ πρόοδοι εἰς τὸν τομέα αὐτόν, ἰδίως τῶν φθοριζουσῶν χρωστικῶν.

Ἔτσι πλέον ἔχουμε τήν πλήρη εἰκόνα τής συνθέσεως τοῦ τελικοῦ ἀπορρυπαντικοῦ.

Ἡ κατάλληλος ἐπιφ. ἐνεργὸς οὐσία μόνη τής ή ἐν συνδυασμῷ μὲ ἄλλας τής ἰδίας ή διαφόρου τάξεως.

Ὁ συνδυασμὸς τῶν διαφόρων πολυφωσφορικῶν ἀλάτων.

Ἡ προσθήκη μεταπυρρικών, ὑπερβορικών, ή και ἄλλων βοηθητικῶν ἀλάτων.

Ἡ πρόσμιξις καρμπομεθοξυ—κυτταρίνης καὶ ἐνὸς ὀπτικοῦ λευκαντικοῦ.

Τέλος ή προσθήκη ἀλκυλολαμιδίου διὰ τήν συντήρησιν τοῦ ἀφρισμοῦ καὶ τήν καλήν ἀφήν δίδου τὸ τελικὸν προϊόν.

Στίς σκέψεις μας διὰ μίαν τοιαύτην σύνθεσιν θὰ βαρύνουν καὶ ἐν γένει ὁ προορισμὸς τοῦ ἀπορρυπαντικοῦ, τὸ εἶδος τής Ἰνὸς καὶ αἱ οἰκονομικαὶ τοπικαὶ συνθήκαι. Ἔτσι διὰ τὰ πρωτεϊνικῆς φύσεως ὑφάσιμα συνηθίζεται ή χρῆσις ἀπορρυπαντικῶν τῶν ὁποίων τὸ PH κυμαίνεται μεταξὺ 7—7,8 ὥστε νὰ ἀποφευχθῆ ή λόγω τής ἀλκαλικότητος βλάβη ἰδίᾳ τοῦ συστήματος Κυστίνη—Κερατίνη τῶν μαλλίνων, ἐνῶ διὰ τὰ βαμβακερὰ καὶ λοιπὰ ὑδατανθρακικῆς φύσεως ὑφάνσιμα ἐπιδιώκεται ἀλκαλικότης μεγαλύτερα διότι ἀπὸ μίαν ὀρισμένην συγκέντρωσιν ἀπορρυπαντικοῦ ή πλυντικῆ ἰκανότης αὐξάνει συναρτήσει τοῦ PH μόνον.

Ἔτσι οἱ ἄριστοι ὄροι διὰ βαμβακερὰ εἶναι ἐπιβλαβεῖς διὰ τὰ πρωτεϊνικῆς φύσεως ἐνῶ οἱ ἄριστοι

ὄροι διὰ τὰ τελευταῖα δὲν εἶναι οἱ ἀποτελεσματικώτεροι διὰ τὰ ὑδατανθρακικῆς φύσεως.

Δι' αὐτὸ τὰ Εὐρωπαϊκὰ ἀπορρυπαντικὰ διαχωρίζονται εἰς δύο εἶδη: λεπτῶν ὑφανσίμων (πρωτεϊνικῶν) εἶναι τὰ λεγόμενα Light Duty ή Fein Wasch—Mitteln καὶ τῶν ὑδατανθρακικῶν ὑφανσίμων καὶ λοιπῶν οικιακῶν χρήσεων (Heavy Duty), (Schwer—Waschmitteln).

Εἶναι σαφὲς πλέον ὅτι ἐνῶ μέχρι πρό ὀλίγων ἐτῶν περιμέναμε ἀπὸ τὸ μῦρον τοῦ κοινοῦ σάπωνος νὰ ἀνταποκριθῆ σὲ πληθὺς ἐκ τῶν πλέον ποιικίλων ἰδιοτήτων σήμερον ἔχουμε κατὰ βούλησιν νὰ ρυθμίσουμε ἰδιότητας ἐπιλέγοντες τὰ κατάλληλα μῦρια ποῦ μᾶς δίδει ή σύγχρονος τεχνικῆ σύνθεσις ἀλλὰ καὶ νὰ προσμίσουμε αὐτὰ καταλλήλως μὲ τὰ ἐπιθυμητὰ βοηθητικά. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ εἶναι πολλὰ ἄλλα καὶ ἔχουν νὰ γίνουν πάμπολλα μελλοντικῶς. Ἔνα δύνανται νὰ λεχθῆ μετὰ βεβαιότητος ὅτι ἐὰν ὁ τεχνικὸς σήμερα θέλῃ εἰδικῶς κάτι ήμπορεῖ νὰ ἔχη ἀκριβῶς αὐτὸ τὸ κάτι ποῦ θέλει. Εἶναι ζήτημα ἐρεύνης καὶ προσπάθειας νὰ τὸ ἐπιτύχῃ.

Αὐτὰ ὅλα συνθέτου τήν ἀπάντησιν στήν ἀλυμωδὴν ἐπιτυχίαν τῶν νεωτέρων μέσων ἀλλὰ σύγχρονως δημιουργοῦν καὶ οἰκονομικοὺς ἀντικτύπους οἱ ὁποῖοι ἂν ὄχι σήμερα ὕστερα ἀπὸ μερικὰ χρόνια θὰ γίνουν αἰσθητοὶ καὶ εἰς τήν Ἑλλάδα καὶ κυρίως θὰ ἐπιρρεάσουν τὰ ἑλληνικὰ πυρηνέλαια ἀνερχόμενα ἐτησίως εἰς 17.000 t. καὶ ἀπασχολούμενα σήμερον κατὰ ἐν ποσοστὸν διὰ ἐξευρισμὸν καὶ κατὰ τὸ μεγαλύτερο μέρος διὰ τήν παραγωγὴν τοῦ κοινοῦ σάπωνος. Ἀπὸ τοῦ 1937 ἕως τὸ 1951 ή κατανάλωσις ἐν γένει πλυντικῶν μέσων καὶ σάπωνος ἠῤξήθη κατὰ 50 % παγκοσμίως καὶ βαίνει συνεχῶς αὐξανόμενη λόγω ἀφ' ἐνὸς αὐξήσεως τοῦ πληθυσμοῦ καὶ μειώσεως τής θνησιμότητος, ἀφ' ἑτέρου συνεχοῦς ἀνόδου τοῦ ἐκπολιτιστικοῦ ἐπιπέδου. Ὡς ἐκπολιτιστικὸς δείκτης λαμβάνεται εἰς αὐτὴν τήν περίπτωσιν ή κατανάλωσις εἰς πλυντικὰ μέσα.

Ὁ Βέλγος ή ὁ Ἀμερικανὸς ἐξοδεύει ἐτησίως 13 κιλά πλυντικῶν μέσων κατὰ κεφαλὴν, ὁ Ἰνδὸς μόλις 200 gr. ἐμεῖς περίπου 3 κιλά.

Εἶναι σαφὲς ὅτι ἐνῶ αἱ ἀνάγκαι εἰς λιπαρὰ αὐξάνουν συνεχῶς ή παραγωγὴ τους εἶτε μὲνει σταθερὰ εἶτε κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐμειώθη. Αἴφνης τὸ 1939 παρήχθησαν 20 μεγατόνοι λιπαρὰ, τὸ 1947 μόλις 17,5 MTO ἐνῶ ἀντιστοίχως ή αὐξησης τοῦ πληθυσμοῦ θὰ ἀπαιτοῦσε 4 MTO περισσότερο λιπαρὰ ἀπὸ τὸ 1939. Καὶ ὅς μὴ λησμονοῦμε ὅτι ή Ἀφρικὴ καὶ ή Ἀσία ἐνῶ ἦσαν μᾶλλον πωληταὶ λιπαρῶν γίνονται πλέον καταναλωταὶ, λόγω ὕψωσεως τοῦ βιωτικοῦ ἐπιπέδου των. Βεβαίως θὰ ἀντιλεχθῆ ὅτι ὅλα τὰ λιπαρὰ δὲν εἶναι κατάλληλα ὡς βρώσιμα, καὶ εἰς τήν σαπυνοβιομηχανίαν διοχετεύονται τὰ ἀκατάλληλα. Ἡ τεχνικὴ ὁμῶς σήμερα δὲν γνωρίζει ἐμπόδια καὶ περιορισμοὺς, καὶ τὸ πιὸ ἀκατάλληλο λιπαρὸ ἔμπορεῖ νὰ μεταβληθῆ εἰς βρώσιμο.

Σήμερον διὰ τήν παρασκευὴν τῶν νεωτέρων πλυντικῶν μέσων ἔχομεν ὡς πρώτας ὄλας ή τὸ πετρέλαιο ή τὰ λιπαρὰ. Καὶ διὰ μὲν τὰ πετρελαιοεἶδη περιορισμοὶ δὲν ὑπάρχουν, ἐὰν μάλιστα λάβῃ κανεῖς ὕπ' ὄψει ὅτι σὲ μίαν εἰκοσαετίαν τὸ πετρέλαιον θὰ ἔχη χάσει μερικῶς τήν ἀξίαν του ὡς εἶδος ἐνεργειακῆς πηγῆς, ὑποκαθιστάμενον ἀπὸ ἀτομικὰς μονάδας τότε ή προσοχὴ τῶν πετρελαιοπαραγωγῶν θὰ στραφῆ ἀκόμη περισσότερο πρὸς τήν χημικὴν ἐκμετάλλευσίν του. Βεβαίως μόνον τῶν τὰ ἐκ πετρελαιοεἰδῶν πλυντικὰ μέσα δὲν ήμποροῦν νὰ ἐπιτελέσουν πλήρως τὸ ἔργον τους λόγω τεχνικῶν μειονεκτημάτων.

Ἄλλὰ ἔχομεν καὶ τὰ ἐκ λιπαρῶν πλυντικὰ μέσα ποῦ ὡς ἤδη ἐλέχθη εἶναι τὰ ἄριστα εἰς τὸ εἶδος τους. Θὰ πρέπει νὰ ὑπολογίσουμε ὅτι ἕνας κοινὸς σάπων ἔχει 65% λιπαρὰ ἐνῶ ἕνα νεώτερον μέσον μὲ 15% λιπαρὰ ἐπιτελεῖ καλλίτερον ἔργον. Τὰ συμπλη-

ρωματικά δια τὰ άπορρυπαντικά είναι άνοργάνου φύσεως και θά ύπάρχουν πάντοτε έν άφθονία. Έτσι διαφαίνεται καθαρώς ότι όλονέν μικρότερες ποσότητες λιπαρών θά άπασχολούνται δια πλυντικούς σκοπούς ένώ μεγαλύτεροι θά απαιτούνται από τας βιομηχανίας βρωσίμων. Τό πρόβλημα θά παρουσιασθή άνάλογον και από Έλληνικής πλευράς και κυρίως δια τό Έλληνικόν πυρηνέλαιον.

Αυτήν τήν στιγμήν εις τήν Ελλάδα έχομε δύο ποιότητας πυρηνελαίων, τὰ καλής και κακής ποιότητος. Τὰ καλής ποιότητος προέρχονται από έκχύλισιν δια βενζίνης ύγειών πυρήνων που ύπέστησαν ταχέως τήν έκχύλισιν, είναι άνοικτου χρώματος και σχετικώς μικράς όξύτητος. Αυτά ύφίστανται σχετικώς εύκόλως έξευγενισμόν, άν και πρωτόγονον, όπου αϊ όξύτητες διοχετεύονται εις τήν σαπωνοβιομηχανίαν, τό ύπόλοιπον δέ εις τήν κατανάλωσιν βρωσίμων. Τὰ κακής ποιότητος προέρχονται έξ έκχυλίσεως με διθειάνθρακα, πυρήνων προσβληθέντων από άσθενείας, ή που παρέμειναν επί μακρόν άνεκχύλιστοι. Είναι σκούρου χρώματος και μεγάλης όξύτητος Διοχετεύονται κυρίως εις τήν βιομηχανίαν σάπωνος. Βεβαίως μία θεραπεία θά ήταν νά δημιουργηθούν σπορευλιουργεία εις τούς τόπους παραγωγής, ή έκχύλισις νά πραγματοποιηται με βενζίνη και νά κα-

ταπολεμηθή ο δάκος. Αυτά όμως πρακτικώς προς τό παρόν πρέπει νά θεωρηθούν ως άνήκοντα εις τό μέλλον.

Ο Έλλην τεχνικός καλείται τώρα νά βρῆ μεθόδους νέας έπεξεργασίας τών πυρηνελαίων, άνεξαρτήτως καλής ή κακής ποιότητος. Πρέπει ακόμη νά πιστέψη βαθειά ότι έχει στα χέρια του ένα πολύτιμο προϊόν που τουλάχιστον τό άδικει κανοντάς το σαπούνι δασμοβίωτο όταν μπορεί νά γίνη πολύτιμο έλαιόλαδο και νά διοχετευθῆ σε διψασμένες για λάδι χώρες που τό υπερεκτιμούν ή νά δώση τούς άριστοκράτες τών νεωτέρων άπορρυπαντικών. Άς μη λησμονούμε τήν αξία τής έλατικής ομάδος εις όλας τας τάξεις άπορρυπαντικών. Η καταπολέμησις τών άσθενειών τής έληας, ή βελτίωσις τών όρων έκχυλίσεως, ή επανεστεροποίηση με γλυκερίνη τών έλευθέρων όξέων, ή βελτίωσις τών όρων άποχρωματισμού και καθάρσεως είναι εύρύτατα πεδία όπου ο Έλλην Χημικός καλείται νά δώση τήν μάχην του και νά τήν κερδίση.

Η πρόοδος δέν σταματά με άστυνομικά μέτρα. Στην πρόοδο άντιτάσσεται νέα πρόοδος. Και σ' αυτήν καλούνται νά συμμετάσχουν και συμβάλουν οι Έλληνες τεχνικοί.

## Προσδιορισμός πιτύρων εις τὰ άλευρα<sup>(\*)</sup>

Δια τόν προσδιορισμόν του πιτύρου εις άλευρον, ζυγίζονται 33,33 γραμμ. έκ του προς έξέτασιν άλεύρου τὰ όποια ζυμώνονται αναλόγως τής ιδιότητος του άλεύρου μετά 16,5—18 κ. έκ. ύδατος ψυχρού έντός Ιυθίου έκ πορσελάνης. Η ζύμη, καταστάσα σφαιρική, περιτυλίσσεται δια βεβρεγμένου ύφασματος έκ μετάξης και άφίνεται επί 20' λεπτά τής ώρας, μεθ' ο ύπό έλαφράν ροήν ψυχρού (15°—20°) ύδατος υποβάλλεται εις μάλαξιν δια τής παλάμης άνωθεν ξυλίνου πλαισίου, έφ' ού έχει προσαρμοσθή χαλαρώς ύφασμα μετάξης Νο 11 Χ Χ Έλβετικόν, τό όποϊον έχει βρασθή προηγουμένως επί 1½ ώραν.

Μετά τήν προσεκτικήν και όλοσχερή άποπιτύρωσιν τής γλοιίνης συλλέγεται έπιμελώς τό επί τής μετάρης του τελάρου συγκεντρωθέν πίτυρον και μεταφέρεται δια σπαθίδος έντός τεμαχίου μετάξης Έλβετικής Νο 11 Χ Χ, προηγουμένως βρασθέντος επί 1½ ώραν, κοπέντος με άρχικάς διαστάσεις 0,25Χ0,25 μ. και ύπό μορφήν σακκιδίου εύρυχώρου προσδένεται δια μαλακού βαμβακερού νήματος (σπάγγου) κατά τρόπον ώστε τό έν αυτώ πίτυρον νά δύναται νά μαλαθῆ μεθ' ύδατος μεταξύ τών δακτύλων χωρίς νά συμπιέζεται τό πίτυρον επί του σακκιδίου. Τό έν τῷ σακκιδίῳ πίτυρον υποβάλλεται εις μάλαξιν μεταξύ τών δακτύλων κάτωθι ρέοντος ψυχρού ύδατος (15°—20°) ίνα ούτω υποβοηθηθῆ ή όσον τό δυνατόν μεγαλύτερα μηχανική από τών πιτύρων άπομάκρυνσις του συγκρατουμένου άμύλου.

Η έργασία αυτη διαρκει επί 5'—6' λεπτά τής ώρας, καθ' ή έκθλιβεται δια τής παλάμης άρκετάς

φοράς κατά τήν διάρκειαν τής μαλάξεως τό άμυλούχον ύδωρ.

Τό έκπλυθέν σακκίδιον τίθεται άκολούθως έντός 500 κ.έ. ζέοντος ύδατος, ούχι λίαν σκληρού (έκαστον δείγμα κειχωρισμένως) και υποβάλλεται εις βρασμόν επί 20' λεπτά τής ώρας, καταβαλλομένης φροντίδος ώστε τό σακκίδιον κατά τήν διάρκειαν του βρασμού νά είναι έμβεβαπισμένον έντός του ζέοντος ύδατος.

Μετά ταύτα άποχύνεται τό θερμόν ύδωρ, ψύχεται και έκπλύνεται δι' ύδατος τό σακκίδιον και υποβάλλεται τό έν αυτώ πίτυρον εις δευτέραν μάλαξιν δια τών δακτύλων επί 5'—6' λεπτά τής ώρας έκθλιβομένου έκάστοτε του ύδατος τής μαλάξεως δια τής παλάμης.

Τό σακκίδιον με τό πίτυρον τίθεται έκ νέου έντός ζέοντος ύδατος (500 κ.έ.) και υποβάλλεται εις δευτέρον βρασμόν επί 20' λεπτά τής ώρας, καταβαλλομένης και πάλιν τής φροντίδος τής έμβαπίσεως του σακκιδίου έντός του ζέοντος ύδατος κατά τήν διάρκειαν του βρασμού. Άκολούθως άποχύνεται τό δευτέρον ύδωρ του βρασμού και υποβάλλεται τό πίτυρον εις νέαν ως άνω μάλαξιν, τίθεται δια τρίτην φοράν έντός ζέοντος ύδατος (500 κ.έ.) δια τρίτον βρασμόν επί 20' λεπτά τής ώρας, του σακκιδίου παραμένοντος και πάλιν έντός του ζέοντος ύδατος κατά τήν διάρκειαν του βρασμού.

Τέλος άποχύνεται τό τρίτον ύδωρ του βρασμού και υποβάλλεται τό πίτυρον εις νέαν ως άνω μάλαξιν, τίθεται δια τετάρτην φοράν έντός ζέοντος ύδατος (500 κ.έ.) δια τέταρτον και τελευταίον βρασμόν επί 20' λεπτά τής ώρας, με έμβάπτισιν του σακκιδίου έντός του ζέοντος ύδατος καθ' όλην τήν διάρκειαν του βρασμού.

Τό κατά τὰ άνωτέρω κατεργασθέν πίτυρον έν τῷ

\* Η μέθοδος αυτη έγκριθεϊσα ύπό του Άνωτάτου Χημικού Συμβουλίου και του Γενικού Χημείου του Κράτους έδημοσιεύθη εις τήν Έφημ. Κυβερν. άρ. 162 Β τής 17/8/56.

σακκιδίω έκθλιβεται διά τῆς παλάμης πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὕδατος, ἐμποτίζεται διά καθαροῦ οἰνοπνεύματος, ὅπερ ἐκθλιβεται καὶ ἀποχύνεται, ἐμποτίζεται ἐκ νέου διά καθαροῦ οἰνοπνεύματος ἀποχύνεται τοῦτο διά δευτέραν φοράν καὶ μετὰ τρίτον ἐμποτισμὸν καὶ ἐκθλιψιν τοῦ οἰνοπνεύματος τίθεται τὸ σακκίδιον ὡς ἔχει ἐντὸς πυριατηρίου εἰς 105° ἐπὶ 15' λεπτά τῆς ὥρας. Οὕτω τὸ πύτυρον εἶναι ἕτοιμον πρὸς παραλαβὴν ἐκ τοῦ σακκιδίου. Τρίβεται τὸ σακκίδιον ἐντὸς τῶν δύο παλαμῶν διά νὰ διασπασθῶσιν οἱ τυχόν σχηματισθέντες θρόμβοι πιτύρων, λύεται

ἀκολούθως τὸ νῆμα τοῦ σακκιδίου καὶ μεταφέρεται προσεκτικῶς τὸ πύτυρον τῇ βοήθειᾳ σπαθίδος ἐντὸς προζυγισθέντος φιαλιδίου ζυγίσεως, ξηραίνεται ἐπὶ 1 ὥραν εἰς 130°K καὶ ζυγίζεται. Τὸ εὐρεθὲν καθαρὸν βάρος πιτύρων ἐπὶ 6 πολλαπλασιαζόμενον παρέχει τὸ ἐν τῷ ἀλεύρῳ ἐνεχόμενον ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν βιομηχανικὸν πύτυρον.

Σημείωσις: Τὸ ὕφασμα τῶν σακκιδίων δέον νὰ χρησιμοποιεῖται δι' ἕνα μόνον προσδιορισμὸν.

Ἐν Ἀθήναις τῇ 12 Ἰουνίου 1956

## Περίληψεις ἐργασιῶν ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου

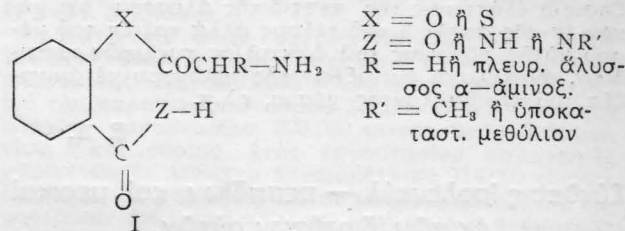
«Μία νέα ἀντίδρασις διὰ μεταθέσεως καὶ μία νέα ἀρχὴ ἐπὶ τῆς ἀνοικοδομήσεως πεπτιδικῆς ἀλύσσου».

Ἰπὸ Μ. Brenner, J. Wehrmuler, P. Quitt, Iphigenia Photaki. *Experientia* Vol. XI, 10, 1955 Σελ. 397. Ἀνακοινωθεῖσα εἰς τὸ XIV Διεθνὲς Συνέδριον Καθαρᾶς καὶ Ἐφηρμοσμένης Χημείας, Ἰούλιος, 1955 Ζυρίχη.

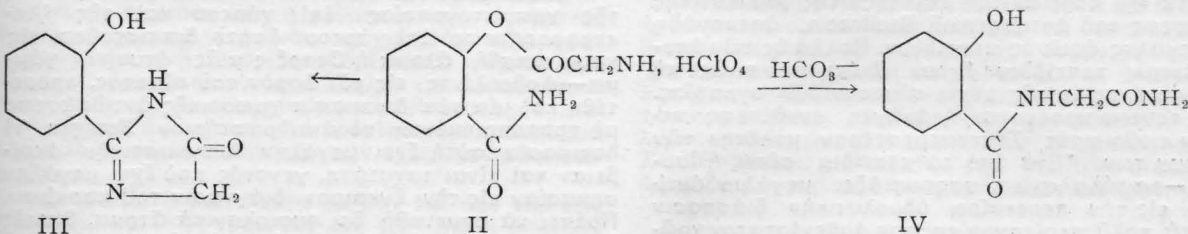
Εἰς μίαν σειρὰν ὑποδειγματικῶν ἀντιδράσεων δεικνύεται, ὅτι εἶναι δυνατόν ρίζαι α-ἀμινοξέων, διὰ μιᾶς εἰδικῆς μεταθέσεως, νὰ εἰσαχθοῦν εἰς καρβοξυλικὰς ἢ καρβοξυλαμιδικὰς ὁμάδας.

Ἐνώσεις τοῦ γενικοῦ τύπου I, ἔχουν τὴν τάσιν νὰ ὑφίστανται μετὰθεσιν τῆς ρίζης τοῦ ἀμινοξέος

ἐκ τῆς φαινολικῆς εἰς τὴν καρβοξυλικὴν ὁμάδα.

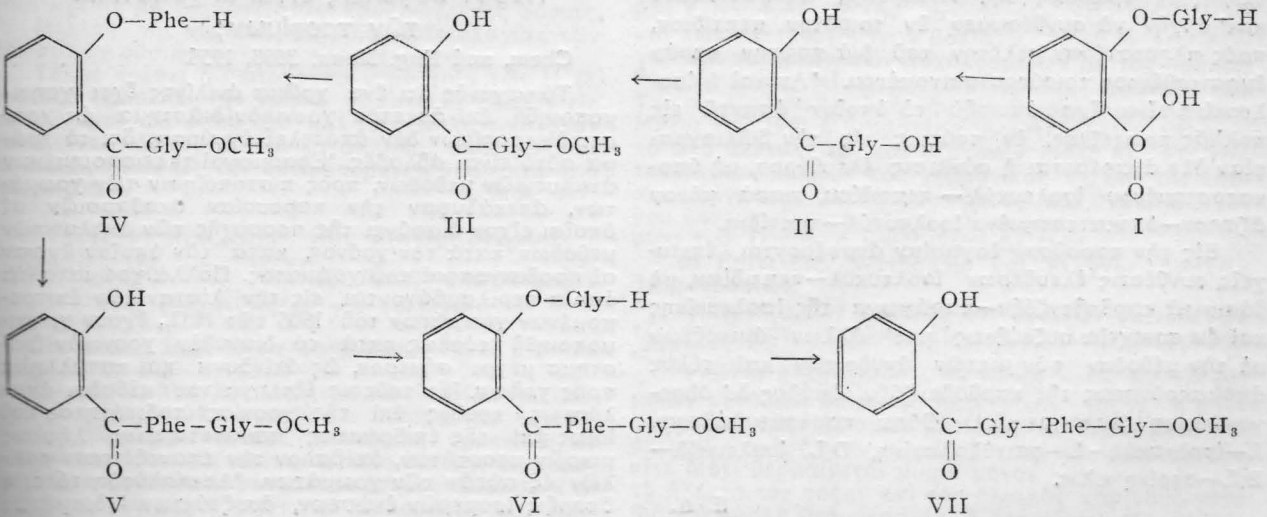


Ὡς παράδειγμα δίδεται ἡ κάτωθι μετὰθεσις τοῦ ὑπερχλωρικοῦ ἁλατος τοῦ ἀμιδίου τοῦ Ο-γλύκινου-σαλικυλικοῦ ὀξέος:



Σχετικῶς μετὰ τὸν μηχανισμόν τῆς ἀντιδράσεως διατυπώνεται ἡ ὑπόθεσις σχηματισμοῦ ἐνὸς ἐνδιαμέσου προϊόντος V. Ἐκ τούτου τῇ προσθήκῃ ἰόντων ὑδροξυλίων ἀποσπᾶται ἕνα πρωτόνιον σχηματιζομένου νέου ἐνδιαμέσου καὶ ἐξ αὐτοῦ ἡ ἔνωσις IV.

Ἐπαναλαμβανόμεναι εἰσαγωγαὶ ριζῶν α-ἀμινοξέων εἰς τὴν φαινολικὴν ὁμάδα καὶ διαδοχικαὶ μετὰθεσῖς τοῦ τύπου II πρὸς IV, ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν ἐνὸς πεπτιδικοῦ παραγώγου π.χ.:



Gly = ρίζα γλυκίνης, Phe = ρίζα φαινύλαανίνης

Ἡ σειρά τῶν ἀντιδράσεων I—VII πραγματοποιεῖται μὲ ἐξαιρετικὰς ἀποδόσεις, τὰ δὲ λαμβανόμενα προϊόντα εἶναι ἀπολύτως καθαρὰ ὀπτικῶς.

Ἡ ὡς ἄνω σύνθεσις πεπτιδίων διαφέρει ριζικῶς ὅλων τῶν μέχρι τοῦδε γνωστῶν, καθ' ὅτι δὲν λαμβάνει χώραν διὰ διαδοχικῆς συμπεκνώσεως καρβοξυλικῶν μετ' ἀμινικῶν ομάδων.

Εἶναι πιθανὸν μία παρομοία ἀνοικοδόμησις πεπτιδίων νὰ λαμβάνη χώραν ἰn vino. Εἰς τὸν ζῶντα ὄργανισμὸν δυνατὸν ἢ σερίνη καὶ θρεονίνη διὰ τῆς β—ὄξυ ἢ ἢ κυστεΐνη διὰ τῆς β—σουλφιδρυλο—ομάδος νὰ παίζουν τὸν ρόλον τοῦ δέκτου ἐνὸς ἐκάστου ἀμινοξέος, τὸ ὅποιον ἐν συνεχείᾳ νὰ μεταβιβάζουν διὰ μεταθέσεως εἰς τὸ πεπτιδικῶς ἠνωμένον καρβοξυλίον τῶν.

Τοιοιούτῳ καὶ ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ἀντιδρασίς τῆς μεταθέσεως εἶναι ἀντιστρεπτή, καθίσταται δυνατὴ ἐκτὸς τῆς ἀνοικοδομήσεως πεπτιδίων καὶ οἰαδήποτε ἄλλῃ μετατροπῇ εἰς τὴν σειράν καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν συστατικῶν ἀμινοξέων ἐνὸς πολυπεπτιδίου ἢ πρωτεΐνης. Καθίσταται π. χ. δυνατὴ αὐξήσις ἢ ἐλάττωσις τῆς πεπτιδικῆς ἀλύσσου ὄχι μόνον ἐκ τῆς ἀρχῆς ἢ τοῦ τέλους ἀλλὰ καὶ ἐκ τοῦ μέσου αὐτῆς, εὐρυνσις τοῦ δακτυλοῦ κυκλικῶν πεπτιδίων, ἀνταλλαγὴ ἀμινοξέων τῆς ἀλύσσου μὲ ἀμινοξέα τοῦ περιβάλλοντος μέσου, κ.λ.π.

E. Δ.

### Σύνθεσις ἰσολευκὺλ — πεπτιδίων καὶ μερικαὶ ἐκ τῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν.

Ὑπὸ Δημ. Θεοδωροπούλου καὶ L. C. Craig, J. Org. Chem. **20**, 9, (1955).

Κατὰ τὴν πορείαν τῆς μελέτης τῆς ὑδρολυτικῆς διασπάσεως τοῦ ἀντιβιοτικοῦ Bacitracin, ἀπεμονώθη ἕνας μεγάλος ἀριθμὸς πεπτιδίων. Πολλὰ ἐκ τῶν ἀπομονωθέντων πεπτιδίων ἔχουν ἰδιότητα τινὰς μὴ προβλεπομένης ἐκ τῆς μέχρι σήμερον βιβλιογραφίας. Ὡς ἐκ τούτου προέκυψε ἡ ἀνάγκη συνθέσεως πεπτιδίων τινῶν πρὸς λεπτομερεστέραν μελέτην τῶν ἰδιοτήτων τῶν. Ἐνα ἀπὸ τὰ πεπτιδία αὐτά, ἡ ἰσολευκὺλ—φαινύλαλανίνη, παρουσιάζει μεγάλην ἀντίστασιν εἰς τὴν περαιτέρω ὑδρολυτικὴν διάσπασιν καὶ κατὰ πολὺ περίεργον τρόπον ἀσθενέστατον χρώμα κατὰ τὴν ἀντιδρασίαν μὲ τὴν νινυδρίνην κατὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν αὐτοῦ.

Μὲ τὴν σκέψιν, ὅτι ἡ ὀπτικὴ διάταξις εἰς ἕνα πεπτιδίου δύναται νὰ ἔχη ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς δραστικότητος τῆς ἐλευθέρας ἀμινομάδος, ὡς διαφαίνεται ἐκ τῆς ἀντιδράσεως τῆς νινυδρίνης, ἀπεφασίσμεν κατ' ἀρχὴν νὰ συνθέσωμεν ἕν τοιοῦτον πεπτιδίου, πρὸς πληρεστέραν μελέτην τοῦ διὰ πρώτην φορὰν ἐμφανισθέντος τοιοῦτου φαινομένου. Ἄν καὶ ἡ ἰσολευκίνη εἶναι ἕνα ἀμινοξὺ τὸ ὅποιον ἀπαντᾷ εἰς πολλὰς πρωτεΐνας, ἐν τούτοις εἰς τὴν βιβλιογραφίαν δὲν ἀναφέρεται ἡ σύνθεσις ἐλευθέρου, μὴ ὑποκαταστημένου ἰσολευκὺλ—πεπτιδίου, παρὰ μόνον ἄζωτον—ὑποκατεστημένα ἰσολευκὺλ—πεπτιδία.

Εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν ἀναφέρονται ἐπιτυχεῖς συνθέσεις ἐλευθέρων ἰσολευκὺλ—πεπτιδίων, μὲ βάσιν τὰ καρβοβενζόξυ—παράγωγα τῆς ἰσολευκίνης καὶ ἐν συνεχείᾳ συζεύξεως μετ' ἄλλων ἀμινοξέων μὲ τὴν μέθοδον τῶν μικτῶν ἀνυδριτῶν καὶ τέλος ἀπομακρύνσεως τῆς καρβοβενζόξυ ομάδος δι' ὑδρογονώσεως (καταλυτικῆς). Οὕτω παρεσκευάσθησαν I, ἰσολευκὺλ—L—φαινύλαλανίνη, D, I, ἰσολευκὺλ—D, I, —σερίνη κ.λ.π.

E. Δ.

## Ἐπιστημονικὰ νέα

### Διαγνωστικὴ χημικὴ δοκιμασία τοῦ καρκίνου

Ὑπὸ A.A. Hakim. Exp. XII, 313, 1956.

Κατὰ μίαν ἔρευναν, πρὸς ἐξακρίβωσιν τῶν δυνατῶν χημικῶν μεταβολῶν εἰς τὸν σπλῆνα τῶν ποντικῶν, ὑποβληθέντων εἰς ἐβδομαδιαίας ἐνέσεις διαλυμάτων καρκινογόνων χημικῶν ἐνώσεων π. χ. 1,2,5,2—Dibenzanthracene, ἐπὶ ἐπτὰ ἐβδομάδας, παρατηρήθη ὅτι τὸ λιπιδεὲς κλάσμα ἐκ τοῦ σπληνὸς εἶχε χρῶμα εὐκρινῶς βαθύτερον κίτρινον ἀπὸ ἐκεῖνο τοῦ λιπιδεοῦς κλάσματος ἐκ τοῦ σπληνὸς φυσιολογικῶν ποντικῶν. Παρατηρήθη ἐπίσης ὅτι τὸ ἴδιον βαθὺ κίτρινον χρῶμα, εἶχε καὶ τὸ λιπιδεὲς κλάσμα σαρκώματος ἐκ ποντικιοῦ. Αὐταὶ αἱ παρατηρήσεις ὡδήγησαν τὸν A.A. Hakim νὰ ἀσχοληθῇ μὲ τὸν χαρακτηρισμὸν τῶν διαφόρων λιπιδεῶν τῶν εὐρισκομένων εἰς τὸν σπλῆνα καὶ τὰ καρκινώματα φυσιολογικῶν καὶ μὴ φυσιολογικῶν ποντικῶν. Ἀποτέλεσμα τῶν ἐρευνῶν αὐτῶν ἦτο νὰ εὐρεθῇ ἕνα νέον φωσφορολιπίδιον, τὸ μὴ φυσιολογικόν, acetat—lipid. Τὸ νέον αὐτὸ λιπιδεὲς εὐρέθη συγχρόνως καὶ εἰς τὸν ὄρρον τοῦ αἵματος τῶν μὴ φυσιολογικῶν ποντικῶν.

Τελικῶς κατορθώθη ἡ πιστοποίησις αὐτοῦ τοῦ λιπιδεοῦς διὰ μιᾶς χρωστικῆς ἀντιδράσεως μὲ τὸ ἀντιδραστήριον Feulgen ἀλλὰ τροποποιημένον. Τὸ ἀντιδραστήριον αὐτὸ ἀπρτελεῖται ἀπὸ ἀσκορβικὸν ὄξύ, ὕδροχλ. θειαμίνην, ἀλκοόλην, KOH, CuSO<sub>4</sub> καὶ φουξίνην, διὰ ἀναμίξεως δὲ μὲ ὄρρον τοῦ αἵματος δίδει ἐντὸς ἐνὸς τετάρτου, ἐρυθρὸν καθαρὸν χρῶμα διὰ τὰ φυσιολογικὰ ἄτομα καὶ ἐρυθροειδῆς διὰ τὰ καρκινοβηθῆ ἄτομα, τῶν ὁποίων ὁ ὄρρος περιέχει τὸ μὴ φυσιολογικόν λιπιδεὲς.

Οὕτω διὰ τὴν διάγνωσιν τοῦ καρκίνου, ἐκτὸς τῆς χρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου καὶ τῆς ἠλεκτροφορήσεως ἐπὶ χάρτου ὁπότε διαπιστοῦται εἰς καρκινοπαθῆ ἄτομα ἢ ὑπαρξίς μιᾶς ἀτυπικῆς γάμμα—γλοβουλίνης εἰς τὸν ὄρρον τοῦ αἵματος, προσετέθη καὶ μία νέα δοκιμασία χρωστικῆς ἀντιδράσεως μὲ τροποποιημένον τὸ ἀντιδραστήριον Feulgen. Ἡ δοκιμασία αὕτη ἔχει μεγάλην διαγνωστικὴν ἀκρίβειαν καὶ εἶναι ταχυτάτη, γεγονός πού ἔχει μεγάλην σημασίαν εἰς τὴν ἔγκαιρον διάγνωσιν τοῦ καρκίνου. Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι φυσιολογικὰ ἄτομα, βαρεῖς ὤμως καπνισταί, δίδουν ὄρρον ὁποῖος ἀντιδρᾷ μὲ τὸ ἀντιδραστήριον μὴ φυσιολογικῶς ὡς ὁ ὄρρος ἐρυθροειδῆς, διὰ ἠλεκτροφορήσεως ὡς ὁ ὄρρος δὲν ἐμφανίζει τὴν ἀτυπικὴν γάμμα—γλοβουλίνη.

E. Δ.

### Πόσον ἀσφαλεῖς εἶναι αἱ χρωστικαὶ τῶν τροφίμων;

Chem. and Eng. News, 3666, 1956.

Τὸ γεγονός ὅτι ἕνα χρῶμα ἀνιλίνης ἔχει χρησιμοποιηθῆ ἐπὶ ἀρκετὸν χρονικὸν διάστημα ὡς χρωστικὸν τροφίμων δὲν ἀποτελεῖ ἐγγύησιν, ὅτι τὸ χρῶμα αὐτὸ εἶναι ἀβλαβές. Ἐφαρμογαὶ τελειοποιημένων ἀναλυτικῶν μεθόδων, πρὸς πιστοποίησιν τῶν χρωμάτων, ἀπεκάλυψαν τὴν παρουσίαν ἀκαθαρσιῶν αἱ ὁποῖαι εἶχον διαφύγει τῆς προσοχῆς τῶν ἀναλυτικῶν μεθόδων κατὰ τὸν χρόνον, κατὰ τὸν ὅποιον ἔγιναν αἱ προδιαγραφαὶ τοῦ χρώματος. Πολλὰ χρώματα τὰ ὁποῖα περιλαμβάνονται εἰς τὴν λίσταν τῶν ἐπιτρεπομένων χρωμάτων τοῦ 1906 τῶν Η.Π., ἔχουν χρησιμοποιηθῆ εὐρέως κατὰ τὸ διανυθὲν χρονικὸν διάστημα μέχρι σήμερον, ὡς ἀκίνδυνα καὶ κατάλληλα πρὸς χρῆσιν. Ἐν τούτοις ἐξεληγμένοι μέθοδοι ἀναλύσεως, κυρίως ἐπὶ τῆς χρονίας τοξικότητος καὶ ἰδίως ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως παρατεταμένης λήψεως μικρῶν ποσοτήτων, ἐπέβαλον τὴν ἐπιανεξέτασιν πολλῶν ἐξ αὐτῶν τῶν χρωμάτων. Ἀπεκαλύφθη τότε, ἡ ὑπαρξίς ἰσομερῶν ἐνώσεων, ἀσυζεύκτων ἐνδιαμέσων

προϊόντων και πολλών άλλων άκαθαρσιών, έντός τών χρωμάτων, με άποτέλεσμα να γεννηθούν έρωτήματα όπως έβαν ή συγκέντρωσις αυτών ποικίλει εις μεγάλα όρια και έν και κατά πόσον ή παρουσία τους αυξάνει την τοξικότητα τών χρωμάτων.

Αυτά είναι τα γενικά συμπεράσματα εις τα όποια κατέληξε ή ειδική έπιτροπή της National Academy of Sciences τών Η. Π., ή όποια συνεστήθη δια την εξέτασιν του έρευνητικού προγράμματος επί τών χρωμάτων άνιλίνης, της Food and Drug Administration. Η σύστασις της έπιτροπής αυτής έγινε κατόπιν αιτήσεως του έπιθεωρητού της F.D.A., G. Patrick, τον τελευταίον Μάρτιον του 1956, έπικεφαλής δε έτέθη ο διευθυντής του βιοχημικού τμήματος του Πανεπιστημίου του Vanderbilt. Η έπιτροπή ήδη έδημοσίευσε έκθεσιν περιέχουσα τα άποτελέσματα τών έρευνών της και συστάσεις της.

Κατά την έπιτροπήν γενικώς εύρέθη, ότι το έργον της F.D.A. ήτο μέχρι σήμερα αξιόλογον, αν λάβη κανείς υπ' όψιν του τας οικονομικάς δυσχερείας και την έλειψιν καταλλήλων έργαστηρίων και προσωπικού. Έν τούτοις ή έπιτροπή έσημείωσε, ότι από τα 116 έγκεκριμένα χρώματα προς χρήσιν δια τρέφιμα, φάρμακα και καλλυντικά μόνον τα 15 έξ αυτών έχουν μελετηθή έπισταμένως μέχρι το 1945, κατά την έπιτροπήν δε, έξ αυτών μόνον τα 5 δέν έχουν έκδηλα δηλητηριώδη φαινόμενα επί τών πειραματοζώων. Με την έπιθυμίαν να δώση ή έπιτροπή χρήσιμους πληροφορίας και όχι να κάνη κριτικήν, τονίζει χαρακτηριστικώς ότι δια να τελειώση τον έλεγχον ή F.D.A. και τών υπολοίπων χρωμάτων, με τον ρυθμόν που έργάζεται, θα χρειασθή άλλα 25 έτη. Όταν όμως κανείς αναλογισθή το κίνδυνον τών πιθανών καρκινογόνων ιδιοτήτων τών χρωμάτων, τότε γίνεται φανερόν ότι ή ρύθμισις του ζητήματος αυτού πρέπει να γίνη όσον το δυνατόν ταχύτερον και αυτό θα γίνη μόνον όταν διατεθούν πλήρως έξοπλισμένα έργαστήρια, κατάλληλον και πολυάριθμον προσωπικόν και μεγάλη οικονομική ένίσχυσις της F.D.A.

Τελικώς άπεφασίσθη το έρευνητικόν πρόγραμμα της F.D.A. να βασισθή επί τών έξής γενικών άπόψεων:

Έκτεταμένη και ταχεία έρευνα επί τών χημικών ιδιοτήτων και της τοξικολογίας τών μέχρι σήμερα έγκεκριμένων χρωμάτων άνιλίνης.

Μελέτη του μεταβολισμού τών χρωμάτων άνιλίνης έντός του οργανισμού τών πειραματοζώων.

Συνέχισις τών μελετών επί τών καρκινογόνων ιδιοτήτων τών χρωμάτων άνιλίνης, αρχίζοντας από τα χρώματα τών οποίων ο χημικός τύπος έχει κάποια σχέσιν με τας γνωστάς καρκινογόνους ούσιαις.

Μελέτη της χημείας και της τοξικολογίας τών χρωστικών ούσιων φυτικής προελεύσεως.

Τέλος πρέπει ή ύπάρχουσα νομοθεσία τών Η. Π. ή όποια έπιτρέπει την χρήσιν χρωστικών ούσιων εις τα τρέφιμα, τα φάρμακα και τα καλλυντικά όταν αυτά είναι «ακίνδυνα και κατάλληλα προς χρήσιν» να συμπληρωθή με την έπιτρεπομένην ποσότητα του χρώματος.

E. Δ.

Η χρησιμοποίησις τών κοιτασμάτων λιγνίτου εις τας Ίνδιαις προς ύποστήριξιν της βιομηχανίας της χώρας.

Chem. and Eng. News. 1548, 1955.

Τα άποθέματα εις λιγνίτην τών νοτίων Ίνδιών, τα όποια έχουν ύπολογισθή ότι άνέρχονται συνολικώς εις 200 έκατ. τόννους, συντόμως πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμος ύλη δια την δημιουργίαν ηλεκτρονικών έργοστασίων ισχύος 200.000 KW κατ' έτος, δια την παραγωγήν λιπασμάτων και γενικώς ως καύσιμον μετά τον έξευγενισμόν του εις την οικιακήν οικονομίαν και βιομηχανίαν.

Εις την κυβέρνησιν τών Ίνδιών έχουν προταθή διάφοροι μελέται δια την καλύτεραν χρησιμοποίησιν του λιγνίτου, από άπόψεως οικονομικών όρων, και χρησιμοποίησεως εις την έγγωρίαν βιομηχανίαν και γεωργίαν.

Η σύστασις του Ινδικού λιγνίτου από χημικής άπόψεως είναι: 56% ύγρασία, 2,5% τέφρα, 22,4% πτητικά ούσια, 19,1% στερεός άνθραξ, βεβαίως τα άποτελέσματα αυτά άφορουν εις λιγνίτην μόλις έξωρυχθέντα. Είναι φανερόν ότι λόγω της μεγάλης περιεκτικότητος εις ύγρασία ο λιγνίτης πρέπει να χρησιμοποιεΐται πλησίον του δρυχείου.

Από τα προταθέντα σχέδια έκμεταλεύσεως τών κοιτασμάτων από την Powell Duffryn Technical Service, το Νο 1 προβλέπει την παραγωγήν κατ' έτος 1.070.000 τόννων λιγνίτου προς χρησιμοποίησιν ως καυσίμου δια την ίδρυσιν σταθμού ηλεκτροπαραγωγικού ισχύος 200.000 K.W. Το κόστος τών έργων αυτών προβλέπεται υπό της μελέτης ότι θα άνέλθη εις 62 έκατ. δολλάρια.

Κατά ένα άλλο σχέδιον Νο 3 έργων κόστους 124 έκατ. δολλ. ή έτησια παραγωγή εις λιγνίτην προβλεπομένης εις 3.273.000 τόννους κατ' έτος ίκανού δια την παραγωγήν σταθμού 211.000 K.W., την δημιουργίαν έργοστασίου 200.000 τόννων θειικού άμμωνίου, ή και ούρίας, ένός έργοστασίου παραγωγής μπρικετών εκ λιγνίτου δυναμικότητος 714.000 τόννων έτησίως. Αί μπρικέται αυται μεταφερόμεναι εις έργοστάσιον άνθρακοποίησεως εις χαμηλήν θερμοκρασίαν έχουν την ικανότητα να δίδουν 380.000 άνθρακοποιημένας μπρικέτας, 43.000 τόννους αιθάλ, 6.400 τόννους πετρέλαιον κινήσεως, 53.000 τόννους πίσσα και 1.032 τόννους φαινόλης.

Γενικώς με τα προβλεπόμενα έργα θα έξευρεθή ή άπαραίτητος καύσιμος ύλη δια τα ύδροηλεκτρικά, θερμοηλεκτρικά έργοστάσια της έπαρχίας Madras. Επίσης ύπολογίζονται να καλυφθούν αί άνάγκαι εις λιπάσματα, αί όποια έχουν ύπολογισθή εις 175.000 τόννους έτησίως. Επίσης με την αξιοποίησιν του λιγνίτου υπό μορφήν μπρικετών θα άπορροφηθούν 350.000 τόννοι, κυρίως από την οικιακήν οικονομίαν ως καύσιμον και από τους κρατικούς σιδηροδρόμους.

E. Δ.

Περί της παραγωγής ύψηλών θερμοκρασιών

Έκ του Chemical and Engineering News 16 Ίουλιου 1956.

Η χημεία τών ύψηλών θερμοκρασιών ευρίσκει ήδη έφαρμογήν εις την κατασκευήν τών πυραύλων και τών κατευθυνόμενων βολίδων. Ένα εκ τών όλίων έργαστηρίων, τών ασχολουμένων με τας ύψηλάς θερμοκρασίας, είναι το Ινστιτούτον έρευνών του Temple University, υπό την διεύθυνσιν A. V. Grosse. Μέχρι του 1948 ή θερμοτέρα γνωστή φλόγα παρήγετο από άκετυλένιον και δξυγόνον (3400° K). Εις τας τελευταίας βολίδας τας γερμανικάς V<sub>2</sub>, δια της καύσεως μίγματος άλκοόλης-ύδατος και ύγρου δξυγόνου έπιτυγχάνοντο 3000°K. Οί σκοποί του έργαστηρίου του Temple συνοψίζονται ως έξης:

α) Επίτευξις, διατήρησις και έλεγχος ύψηλών θερμοκρασιών.

β) Μελέτη τών χημικών και φυσικών φαινομένων τών λαμβανόντων χώραν εις τας ύψηλάς θερμοκρασίας.

Ύψηλαι θερμοκρασiai έπιτυγχάνονται δια μη χημικών μεθόδων, όπως το ηλεκτρικόν τόξον, ή συγκέντρωσις τών ήλιακων ακτίνων, αί έκρηκτικαι πυρηνικαι άντιδράσεις. Αί μέθοδοι αυται μειονεκτούν είτε διότι θερμαίνεται μικρά μόνον περιοχή ως εις το ηλεκτρικόν τόξον και τας ήλιακάς καμίνους, είτε διότι ή ύψηλή θερμοκρασία διατηρείται επ' έλάχιστον χρονικόν διάστημα ως εις τας πυρηνικάς έκρηξεις.

Χωρίς να παραβλέπη την σημασίαν τῶν ἀναφερθεισῶν μεθόδων, ὁ Grosse πιστεύει ὅτι, ἀπὸ πολλὰς ἀπόψεις αἱ χημικαὶ μέθοδοι εἶναι προτιμότεραι διὰ τὴν ἐπίτευξιν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν.

Διὰ τὰ εἶναι δυνατόν μία ἀντίδρασις νὰ δημιουργήσῃ ὑψηλὴν θερμοκρασίαν πρέπει α) νὰ εἶναι ἰσχυρῶς ἐξώθετος, β) τὰ προϊόντα τῆς νὰ εἶναι σταθερὰ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Οὕτω ἡ δευδρική φλόγα δὲν δύναται νὰ ὑπερβῇ τοὺς 3.000°K, διότι ἀρχίζει ἡ διάστασις τοῦ ὕδατος. Ἡ φλόγα ὅμως ὑδρογόνου—φθορίου φθάνει τοὺς 4.300°K.

Ἐάν αὐξήσωμεν τὴν πίεσιν παρεμποδίζεται ἡ διάστασις καὶ ἐπιτυγχάνεται ὑψηλότερα θερμοκρασία. Ἄλλος παράγων εὐνοῶν τὴν δημιουργίαν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν εἶναι τὸ ὑψηλὸν ἐνεργειακὸν περιεχόμενον τῆς καιομένης ὕλης. Οὕτω τὸ δικυάνιον τὸ ὁποῖον ἀποσυντίθεται κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:  $N \equiv C - C \equiv N = N_2 + 2C + 70 \text{ kcal}$  καιόμενον διίδει φλόγα 4.800°K, ὑπὸ πίεσιν δὲ 10 ἀτμ. 5.100°K. Ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται περισσότερο ἐάν καύσωμεν πλεόν ἐξωθέτους ἐνώσεις. Ὡς τοιαύτη ἐχρησιμοποιήθη τὸ δικυάνιοακετυλένιον, τὸ ὁποῖον ἔδωσε φλόγα 5.300°K ὑπὸ P=1 ἀτμ. Ἀνάλογον ἀποτέλεσμα θὰ ἔχη ἡ ἀντικατάστασις τοῦ δευγόνου ὑπὸ τοῦ ἐνεργειακῶς πλουσιωτέρου ὀζοντος.

Εἰς τὸ ἐργαστήριον τοῦ Temple ἠσχολήθησαν ἐπίσης μὲ τὰς ἐκρήξεις, ἐπιτυγχόντες στιγμιαίως θερμοκρασίαν 7500 °K, δι' ἐκρήξεως μίγματος στεροῦ δικυάνιου καὶ ὕγρου δευγόνου.

Ἐπειδὴ διὰ τὴν προώθησιν τῶν πυραύλων ἔχει σημασίαν ἡ ταχύτης τῆς καύσεως, αἱ ἔρευναι ἐπεκτείνονται καὶ πρὸς αὐτὴν τὴν κατεύθυνσιν.

Ὡς καύσιμος ὕλη ἐχρησιμοποιήθη ἐπίσης κόνις μετάλλων. Εὐρέθη ὅτι τὰ ἠλεκτροθετικότερα μέταλλα δίδουν καὶ τὰς θερμοτέρας φλόγας, μὲ ἐξαιρέσειν τὰ ἀλκάλια, τὰ ὀξειδία τῶν ὁποίων εἶναι ἀσταθῆ ὑπεράνω τῶν 2000 °K. Ἡ φλόγα δευγόνου—ἀργιλίου φθάνει τοὺς 3800 °K, ἤδη δὲ κατασκευάζεται εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα συσκευή παραγωγῆς τῆς ὀξυ—ἀργιλιακῆς φλόγας.

Εἰς τὸ Temple ἀντεμετώπισθη ἐπίσης ἐπιτυχῶς τὸ πρόβλημα τῆς εὐρέσεως τρόπου μετρήσεως τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν, διὰ συγκρίσεως τῆς ἀκτινοβολίας τῶν φλογῶν μὲ τὴν τοῦ ἡλιακοῦ δίσκου. Οὕτω ἐπετεύχθη προσέγγισις 150°.

Τὰ κυριώτερα μίγματα διὰ τῶν ὁποίων ἐπιτυγχάνονται φλόγες ὑψηλῆς θερμοκρασίας εἶναι τὰ ἐξῆς (ὑπὸ πίεσιν 1 ἀτμοσφαιρας):

α) ὀξικὸν ἀμύλιον—ἀήρ	1.700°K
β) φυσικὰ ἀέρια—ἀήρ	2.200°K
γ) μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος—ἀήρ	2.370°K
δ) ὑδρογόνον—δευγόνον	2.930°K
ε) ἀλκοόλη—ὔδωρ—ὑγρὸν δευγόνον	3.000°K
ς) ἀκετυλένιον—δευγόνον	3.410°K
ζ) ἀργίλλιον—δευγόνον	3.800°K
η) ὑδρογόνον—φθόριον	4.300°K
θ) βηρύλλιον—δευγόνον	4.300°K
ι) δικυάνιον—δευγόνον	4.800°K
ια) δικυάνιοακετυλένιον—δευγόνον	5.300°K

ΣΤ. Α. ΚΩΝΣΤΑΣ

### Τριακοστὸν Διεθνὲς Συνέδριον Βιομηχανικῆς Χημείας Ἀθῆναι, 25 Σεπτεμβρίου—2 Ὀκτωβρίου 1957.

Ἡ ἐκλεγείσα ὀλιγομελὴς Ὀργανωτικὴ Ἐπιτροπὴ ἐτελείωσε τὸ πρῶτον στάδιον τῆς προετοιμασίας τοῦ Διεθνoῦς Συνεδρίου. Κατηρτίσθη ἀπὸ συμφώνου μὲ τὴν Societé de Chimie Industrielle τὸ πρόγραμμα τῶν ἐργασιῶν καὶ τῶν κοινωνικῶν ἐκδηλώσεων, συ-

νετάγη σχέδιον προϋπολογισμοῦ καὶ ἐζητήθη ἡ οἰκονομικὴ ἐνίσχυσις τῆς Κυβερνήσεως διὰ τὴν καλυτέραν ὀργάνωσιν του. Τὸ Ε. Μ. Πολυτεχνεῖον ἀπεδέχθη προθύμως αἴτημα περὶ διαθέσεως αἰθουσῶν, ἀμφιθεάτρων, προβολέων κλπ. Οὕτω ἡ ἐργασία προχωρεῖ μὲ ἐξαιρετικῶς αἰσιοδόξους προβλέψεις.

Διὰ τὴν 22αν Ὀκτωβρίου ἐκλήθη εἰς πρώτην συνεδρίασιν ἡ Μεγάλῃ Ἐπιτροπὴ Ὀργανώσεως τοῦ Συνεδρίου, εἰς τὴν ὁποίαν μετέχουν οἱ κορυφαῖοι τῆς Ἐπιστήμης καὶ τῆς Βιομηχανίας. Μετὰ τὴν ἔγκρισιν τῶν μέχρι τοῦδε πεπραγμένων καὶ ἀφοῦ ταῦτα λάβουν διὰ τῆς συζητήσεως τὴν τελικὴν τῶν μορφήν, θὰ γίνουν λεπτομερεῖς ἀνακοινώσεις περὶ τοῦ προγράμματος καὶ τῶν ἐργασιῶν διὰ τοῦ προσεχοῦς τεύχους τῶν ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ.

Ἡ παρὰ τῆς Κυβερνήσεως καὶ ἄλλων οἰκονομικῶν ὀργανισμῶν αἰτηθεῖσα ὕλικὴ ἐνίσχυσις εἶναι φυσικὸν νὰ βραδύνη, λόγω τῶν ἀπαιτουμένων ποσῶν πλῶν διατυπώσεων. Ἐν τούτοις ὅμως, τὸ οἰκονομικὸν πρόβλημα παραμένει δεξυτάτον καὶ ἔχει ἀνάγκην ἀμέσου ἀντιμετωπίσεως. Ὡς ἐκ τούτου καὶ παρὰ τὰ εἰωθότα, ὑποβάλλεται ἡ παράκλησις πρὸς τὰς ἐπιχειρήσεις καὶ τοὺς κ.κ. συναδέλφους, οἱ ὁποῖοι ἔχουν τὴν ἐπιθυμίαν νὰ συμμετάσχουν εἰς τὸ Συνέδριον νὰ θελήσουν νὰ καταβάλουν ἀπὸ τοῦδε τὸ Δικαίωμα τῆς συμμετοχῆς τῶν. Νεώτεροι συνάδελφοι ἐπροθυμοποιήθησαν νὰ ἀναλάβουν τὸ ἔργον τοῦτο τῆς συλλογῆς συνδρομῶν καὶ ἐλπίζεται ὅτι θὰ εὐρωμεν τὴν δέουσαν κατανόησιν εἰς ὅλους τοὺς κ.κ. συναδέλφους καὶ τὰς βιομηχανικὰς ἐπιχειρήσεις τοῦ κλάδου τῆς Χημικῆς Βιομηχανίας.

### ΕΚΘΕΣΙΣ ACHEMA

Ἡ Ἐκθεσις Χημικῆς Μηχανολογίας Achema 1958, λημβάνει χώραν ἐν Φρανκφούρτη ἀπὸ 31 Μαΐου ἕως 8 Ἰουνίου 1958. Ἡ ἀπόφασις αὕτη ἐλήφθη ὑπὸ τοῦ Προεδρίου τῆς Dechema—Γερμανικῆς Ἐταιρίας Χημικῆς Μηχανολογίας—, ἥτις ἀπὸ τοῦ 1920 διοργανῶναι τὰς ἐκθέσεις Achema.

Ἡ Achema θὰ ἐκθέσῃ καὶ πάλιν τὸ 1958, ὡς πρᾶττει συνήθως ἀπὸ τοῦ 1937, ἐπὶ τοῦ χώρου τῆς ἐκθέσεως τῆς Φρανκφούρτης. Ἡ συνεχῶς αὐξουσα σημασία τῆς Achema εἶναι συνάρτησις τῆς συνεχῶς αὐξούσης σημασίας τῆς Χημικῆς Ἐπιστήμης καὶ Τεχνικῆς. Αἱ ἤδη ὑπάρχουσαι παραγγελίαι διὰ τὴν Achema 1958 βεβαιοῦν ὅτι τὰ μέχρι σήμερον ἐπὶ τοῦ χώρου τῆς ἐκθέσεως εὐρισκόμενα περίπτερα, συνολικῆς ἐκτάσεως 50.000 τετρ. μέτρων δὲν ἐπαρκοῦν πλέον. Ἡ πόλις τῆς Φρανκφούρτης ἀπεφάσισεν ὡς ἐκ τούτου νὰ ἀναγείρῃ ἕνα νέον σύγχρονον συγκρότημα, ἐπιφανείας 8.000 τετρ. μέτρων περίπου. Προβλέπονται ἐπίσης ἐγκαταστάσεις μὲ αἰθούσας διαλέξεων, κινηματογράφους καὶ νέα ἐστιατόρια.

Ἐπ' εὐκαιρίᾳ τῆς Ἐκθέσεως ταύτης τῆς Achema θὰ λάβῃ χώραν καὶ πάλιν μία νέα συνάντησις τῆς Εὐρωπαϊκῆς Χημικῆς Ἐπιστήμης καὶ Τεχνικῆς, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὁποίας θὰ γίνουν πολλὰ Συνέδρια.

Ἐπίσης καὶ ἡ Εὐρωπαϊκὴ Ἐνωσις Χημικῶν σκοπεῖ, εἰς τὸ πλαίσιον τῆς εὐρωπαϊκῆς ταύτης συναντήσεως, νὰ διενεργήσῃ τὸ δεύτερον Συνέδριον Χημικῶν—Μηχανικῶν τὸ ὁποῖον θὰ ἀρχίσῃ κατὰ πιθανότητα εἰς τὰς Βρυξέλλας.