

# Ἡ ἀντίδρασις μεταξὺ τῆς κερατίνης τοῦ ἐρίου καὶ διαφόρων συμπλόκων τοῦ χαλκοῦ\*

## I. Μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως

Ἐπὶ ΑΙΝ. ΒΑΣΙΛΕΥΙΑΔΗ

Μελετᾶται ἡ ἀντίδρασις μεταξὺ ἐρίου καὶ διαλυμάτων χαλκαμμωνίας, χαλκομεθυλαμίνης, χαλκοαιθυλαμίνης καὶ χαλκο-κ-προπυλαμίνης. Τὸ ἔριον κατεργαζόμενον ἐντὸς διαλυμάτων τῶν ἀνωτέρω συμπλόκων ἀπορροφεῖ χαλκόν, ὡς ἀποτέλεσμα δυναμικῆς ἰσορροπίας ἐξαρτωμένης ἐκ τῆς σταθερότητος τοῦ συμπλόκου, ἐνῶ συγχρόνως προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστηρίου λόγῳ τῆς συνδεδεασμένης δράσεως ἐπὶ τῆς κερατίνης τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ ὑψηλοῦ pH τοῦ διαλύματος. Τῆς σταθεροποιήσεως τοῦ χαλκοῦ ἐπὶ τῆς ἰνὸς προηγείται διάχυσις τοῦ συμπλόκου διὰ τῆς ἰνός, φαίνεται δὲ ὅτι τὸ στάδιον τοῦτο εἶναι καὶ τὸ ρυθμίζον τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ σταθεροποίησις τοῦ χαλκοῦ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς ἰνός, ἐπιτυγχάνεται δι' ἀντιδράσεως τοῦ συμπλόκου μετὰ τῶν πεπτιδικῶν δεσμῶν, καρβοξυλιομάδων, ὕδροξυλιομάδων, φαινολομάδων καὶ ἀμινομάδων τῆς κερατίνης πρὸς σχηματισμὸν ἐνώσεως σταθερᾶς εἰς τὸ ὕδωρ, δυναμένης ὁμως νὰ διασπασθῇ ὑπὸ ἀντιδραστηρίου σχηματιζόντων συμπλόκους ἐνώσεις μετὰ τοῦ χαλκοῦ. Ἡ ἐνωσις μεταξὺ κερατίνης καὶ χαλκοῦ εἶναι σύμπλοκος, τεσσάρων ὁμάδων τῆς κερατίνης ἀντιδρωσῶν μεθ' ἐνὸς ἀτόμου χαλκοῦ. Διὰ τὴν ἐνωσιν χαλκοῦ - πεπτιδικῶν δεσμῶν προτείνεται ἰδιότυπος σύνδεσις πρὸς σχηματισμὸν χηλικοῦ συμπλόκου.

### Ἱστορικὸν

Ἡ μελέτη τῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ ἐρίου καὶ διαφόρων μεταλλικῶν συμπλόκων ἤρχισε τὸ 1944, ὅταν οἱ Whewell καὶ Woods (1) παρατήρησαν ὅτι ἴνες ἐρίου παραμένουσιν ἐπὶ μικρὸν χρονικὸν διάστημα ἐντὸς διαλυμάτων χαλκαμμωνίας ἀπερρόφουν χαλκόν, ἐνῶ συγχρόνως τὸ μήκος των ἡλαττοῦτο. Ἡ παρατήρησις αὕτη ἐθεωρήθη εὐθύς ἐξ ἀρχῆς σπουδαίας σημασίας ὄχι τόσον διὰ τὴν ἀπορρόφωσιν τοῦ χαλκοῦ ἢ τὴν συστολὴν τῆς ἰνός, ἀλλὰ διότι κατεργασία τῆς ἰνός δι' ἀραιοῦ ὀξέος ἐπαυέφερε τὴν ἴνα εἰς τὸ ἀρχικὸν τῆς μήκος. Τὸ φαινόμενον τῆς συστολῆς τῶν ἰνῶν ἐρίου ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων ἀντιδραστηρίων, ἦτο γνωστὸν ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν, παρατηρήθη δὲ διὰ πρώτην φοράν ὑπὸ τῶν Astbury καὶ Woods (2) κατὰ τὴν ἄτμισιν ἰνῶν ἐρίου εὐρισκομένων ὑπὸ τῶν. Εἰς ὅλας ὁμως τὰς περιπτώσεις τὸ φαινόμενον δὲν ἦτο ἀντιστρεπτόν, αἱ κατεργασθεῖσαι ἴνες, δηλαδή, ὑφίσταντο μόνιμον παραμόρφωσιν μὴ δυναμένην νὰ ἐξαλειφθῇ δι' ἀπομακρύνσεως ἐκ τῆς ἰνός τοῦ ἀντιδραστηρίου. Τὸ μὴ ἀντιστρεπτόν φαινόμενον ἐξηγήθη ὡς προκαλούμενον ὑπὸ τῆς διασπάσεως τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν τῆς κερατίνης, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀντιδραστηρίου, τῆς τοιαύτης διασπάσεως ἐπιτρεπούσης εἰς τὰς πολυπεπτιδικὰς ἀλύσεις νὰ λάβουν μίαν πιθανωτέραν θέσιν διὰ συσπειρώσεως. Ἡ ἐξήγησις αὕτη ὁμως δὲν ἐθεωρήθη ἀρκετὰ ἱκανοποιητικὴ διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ ἀντιστρεπτοῦ φαινομένου καὶ ὡς ἐκ τούτου ἤρχισε πρὸ πάσης ἄλλης ἐνεργείας ἡ μελέτη τῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ ἐρίου καὶ χαλκοῦ καὶ ἡ προσπά-

θεια ἀποκαλύψεως τοῦ τρόπου συνδέσεως τοῦ χαλκοῦ μετὰ τῆς κερατίνης. Οὕτω, ἐπιστεύετο, θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ριφθῇ φῶς καὶ ἐπὶ τοῦ πιθανοῦ μηχανισμοῦ διὰ τοῦ ὁποίου ἐπιτυγχάνετο ἡ συστολὴ τῆς πρωτεΐνης, φαινομένου τὸ ὁποῖον ἐκτὸς τῶν ἄλλων παίζει καὶ σπουδαιότατον φυσιολογικὸν ρόλον.

Ἐκτοτε ἔχει μελετηθῆ λεπτομερέστερον ἡ ἀντίδρασις μεταξὺ ἐρίου καὶ τῶν συμπλόκων τοῦ χαλκοῦ δι' ἄμμωνίας (3) (4) καὶ αἰθυλενοδιαμίνης (5), τοῦ νικελίου δι' ἄμμωνίας (6) καὶ αἰθυλενοδιαμίνης (7), καθὼς καὶ μερικῶν ἐκ τῶν δι' ἄμμωνίας συμπλόκων τοῦ κοβαλτίου (8). Μέρος τῆς ἤδη γενομένης ἐπὶ τοῦ θέματος ἐργασίας ἀφορᾷ τὴν διευκρίνισιν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἀντιδράσεως καὶ τῆς συστολῆς τῶν ἰνῶν τοῦ ἐρίου, ἐνῶ ἄλλο μέρος ἐξετάζει τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀπορροφηθέντος χαλκοῦ ἐπὶ ὠρισμένων ἐκ τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων τοῦ ἐρίου.

### Εἰσαγωγὴ

Ἡ παροῦσα δημοσίευσίς ἀποτελεῖ περίληψιν τμήματος διατριβῆς (9) ἐξεταζούσης τὴν ἀντίδρασιν μεταξὺ ἐρίου ἀφ' ἐνὸς καὶ τῶν συμπλόκων τοῦ χαλκοῦ τῶν λαμβανομένων δι' ἄμμωνίας, μεθυλαμίνης, αἰθυλαμίνης καὶ κ-προπυλαμίνης ἀφ' ἑτέρου. Ἡ ὅλη διατριβὴ δύναται νὰ χωρισθῇ εἰς τρία μέρη ἐξ ὧν τὸ πρῶτον ἐξετάζει τὸν μηχανισμὸν τῆς ἀντιδράσεως καὶ τὸν τρόπον συνδέσεως τοῦ χαλκοῦ μετὰ τῆς κερατίνης τοῦ ἐρίου, τὸ δεύτερον ἀφορᾷ τὸ φαινόμενον τῆς συστολῆς τῶν ἰνῶν τοῦ ἐρίου καὶ τὸ τρίτον περιλαμβάνει μελέτην μερικῶν ἐκ τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων ἐρίου περιέχοντος χαλκόν. Περίληψις τῶν δύο τελευταίων μερῶν θὰ δημοσιευθῇ ἐν καιρῷ. Εἰς τὸ σημερινὸν ἄρθρον θὰ δοθοῦν τὰ συμπεράσματα τοῦ πρώτου τμήματος τῆς διατριβῆς, προηγουμένως ὁμως θὰ πρέπει νὰ γίνῃ μία συνοπτικὴ ἀνάλυ-

\* Ἀπόσπασμα διατριβῆς (Ph. D.) ἐγκριθείσης ὑπὸ τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Leeds (Ἀγγλία).

σις τῆς ἐργασίας πού ἔχει ἤδη γίνει ἐπὶ τοῦ θέματος.

Τὰ προβλήματα πού ἤδη ἐξητάσθησαν ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν δύνανται νὰ συνοψισθοῦν εἰς τὰ ἑξῆς :

α) Κινητικὴ τῆς ἀντιδράσεως καὶ β) ὁ τρόπος συνδέσεως τοῦ χαλκοῦ μετὰ τῆς κερατίνης.

α) *Κινητικὴ τῆς ἀντιδράσεως.* Εἰς ὅλας τὰς ἀντιδράσεις τῆς μορφῆς τῆς ἐξεταζομένης τέσσαρα εἶναι τὰ στάδια τὰ ὁποῖα δυνατόν νὰ καθορίζουν τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως : 1) Διάχυσις διὰ μέσου τοῦ διαλύματος, 2) προσρόφησης τοῦ ἀπορροφουμένου σώματος ἐπὶ τῆς ἰνός, 3) διάχυσις διὰ μέσου τῆς ἰνός καὶ 4) χημικὴ ἀντίδρασις εἰς τὸ ἐσωτερικόν τῆς ἰνός. Ἐκ τῶν σταδίων αὐτῶν τὸ βραδύτερον, καὶ ἐπομένως τὸ καθορίζον τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, εἶναι συνήθως ἡ διάχυσις διὰ μέσου τῆς ἰνός, ἂν καὶ ἀναφέρονται περιπτώσεις εἰς τὰς ὁποίας ἡ διάχυσις διὰ μέσου τοῦ διαλύματος, ἀκόμη δὲ καὶ ἡ χημικὴ ἀντίδρασις, ἀποτελοῦν τὰ στάδια τὰ καθορίζοντα τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως (10). Εἰς τὴν συγκεκριμένην περίπτωσιν τῆς ἀπορροφῆσεως χαλκοῦ ὑπὸ τοῦ ἔριου, ἡ προσρόφησης καὶ ἡ χημικὴ ἀντίδρασις ἀπεδείχθησαν ὡς μὴ ἐπηρεάζουσαι τὴν ταχύτητα, ἂν καὶ ἡ ἐξίσωσις πρώτης τάξεως ἐπαληθεύει τὰ πειραματικὰ δεδομένα μέχρις 70% περίπου τῆς ἀντιδράσεως εἰς τινὰς περιπτώσεις. Δὲν πρόκειται πάντως περὶ ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως, διότι ἡ σταθερὰ  $k$  τῆς ἐξίσωσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος. Ἀντιθέτως ἐδείχθη (5) (7) (8), ὅτι τὰ πειραματικὰ δεδομένα ἐπαληθεύουν τὴν ἐξίσωσιν τῶν Wilson καὶ Crank (11), διὰ τὴν διάχυσιν διὰ μέσου ἰνῶν, σχεδὸν μέχρις ἰσορροπίας. Ὁ Ashworth (5), ὁ ὁποῖος εἰργάζετο μὲ τὸ δι' αἰθυλενοδιαμίνης σύμπλοκον, ἔλαβε τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα, τῆς ἐξίσωσεως τοῦ Crank ἐπαληθευούσης τὰ πειραματικὰ δεδομένα μέχρι καὶ τῆς ἰσορροπίας.

β) Ὁ *τρόπος συνδέσεως τοῦ χαλκοῦ μετὰ τῆς κερατίνης τοῦ ἔριου.* Ἡδη ἡ πρώτη ἐπὶ τοῦ θέματος δημοσίευσίς (1) ἀναφέρει ὅτι τὸ μέγιστον ποσοῦν τοῦ ἀπορροφουμένου ὑπὸ τοῦ ἔριου χαλκοῦ ἀντιστοιχεῖ κατὰ προσέγγισιν εἰς ἓν ἄτομον χαλκοῦ ἀνὰ δύο ρίζας ἀμινοξέων τῆς κερατίνης, ἀφήνεται δὲ νὰ ὑπονοηθῆ, ὅτι ὁ ἐπὶ τῆς ἰνός χαλκός συνδέεται κατὰ κάποιον τρόπον μὲ τὰ ἀμινοξέα. Νεώτεροι ἐργασίαι (2 - 6) ἀπεκάλυψαν ὅτι τὸ ἔριον, μετὰ τὴν κατεργασίαν του διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου, περιέχει ἐκτός τοῦ χαλκοῦ καὶ ἀμμωνίαν ἢ ἀμίνην, τοῦτο δὲ ἐδικοιολογήθη διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι ἡ σχηματιζομένη μεταξὺ χαλκοῦ καὶ κερατίνης ἔνωσις περιλαμβάνει καὶ ἀμμωνίαν ἢ ἀμίνην. Ἐπὶ τῆ βάσει τῶν ἀνωτέρω παρατηρήσεων ὑπεστηρίχθη (4 - 6), ὅτι ἡ σταθεροποιήσις τοῦ χαλκοῦ ἐπὶ τῆς ἰνός ἐπιτυγχάνεται διὰ τῶν ἀμινομάδων, ὑδροξυλιομάδων, καρβοξυλιομάδων καὶ ἱμιδικῶν μόνον ὁμάδων τῶν πεπτιδικῶν δεσμῶν, τῶν λοιπῶν δύο σθενῶν τοῦ χαλκοῦ εἰς τὸ σύμπλοκον μετὰ τῶν ἱμιδομάδων κορευνομένων διὰ τῆς ἀμμωνίας ἢ ἀμίνης. Ὁ Ashworth (5), ὁ ὁποῖος εἰργάσθη ἐπὶ τῆς ὑποθέσεως αὐτῆς, ἔδειξεν ὅτι διὰ κάθε ἄτομον ἀπορροφουμένου χαλκοῦ παραμένει ἐπὶ τῆς ἰνός ἡμισυ μόνον μόριον αἰ-

θυλενοδιαμίνης, ποσοῦν μὴ ἐπαρκές διὰ τὴν συμπλήρωσιν τοῦ συμπλόκου, παρεδέχθη δὲ οὗτος ὅτι εἴτε ἡ τετάρτη μὴ σθένους τοῦ χαλκοῦ καλύπτεται ὑπὸ μόριων ὕδατος εἴτε τὸ ἡμισυ τοῦ χαλκοῦ σχηματίζει σύμπλοκον ἔνωσιν διὰ δύο μόνον ὑποκαταστατῶν. Παρόμοια σύμπλοκα χαλκοῦ - αἰθυλενοδιαμίνης ἔχουν παρατηρηθῆ καὶ προηγουμένως, ὅταν ὁ χαλκός εὐρίσκεται ἐν περισσειᾷ (12).

### Πειραματικὸν

*Ἔριον.* Ἐχρησιμοποίηθη τὸ πρὸς τὴν βάσιν ἡμισυ τῆς ἰνός ἔριου τύπου Λίνκολν, ληφθὲν ἐκ τῆς αὐτῆς δορᾶς. Ὁ καθαρισμός του ἐγένετο ἐντὸς συσκευῆς Soxhlet πρῶτον δι' αἰθέρος καὶ κατόπι δι' ἀλκοόλης (ἐκχύλισις ἐπὶ 24 ὥρας), ἀκολουθῶν δὲ δι' ἐκπλύσεως δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρις ἀπομακρύνσεως τῆς ἀλκοόλης, φυγοκεντρήσεως καὶ κλιματισμοῦ εἰς ἀτμόσφαιραν θερμοκρασίας 22°, 2 C καὶ 65% σχετικῆς ὑγρασίας.

*Σταθεροποιημένον ἔριον* εἰς τὸ ὁποῖον οἱ δισουλφιδικοί δεσμοὶ ἀντικατεστάθησαν ὑπὸ δεσμῶν λαυθιονίνης, παρεσκευάσθη διὰ δύο μεθόδων περιγραφόμενων ὑπὸ τοῦ Phillips (13). Κατὰ τὴν πρώτην (κατεργασία διὰ N/10 καυστικοῦ νατρίου) μετατρέπονται εἰς λαυθιονίνην μόνον τὰ 50% τῆς κυστίνης, ἐνῶ κατὰ τὴν δευτέραν (κατεργασία διὰ N/10 κυανίου χαλίου) τὸ σύνολον τῆς κυστίνης μετατρέπεται πρακτικῶς εἰς λαυθιονίνην (14).

*Παρασκευὴ τῶν συμπλόκων.* Ὅλα, πλην τῆς χαλκαμμωνίας, παρεσκευάσθησαν δι' ἀναταράξεως ὕδατικῶν διαλυμάτων ἀμίνης μεθ' ὑδροξειδίου τοῦ χαλκοῦ ληφθέντος κατὰ τὴν μέθοδον Gibson (15). Ἡ χαλκαμμωνία παρεσκευάσθη κατὰ τὴν μέθοδον Clibbens - Little (16).

*Προσδιορισμὸς χαλκοῦ εἰς τὸ διάλυμα.* Δι' ἐξαμίσεως τῆς ἀμμωνίας ἢ ἀμίνης, διαλύσεως τοῦ σχηματιζομένου ὑδροξειδίου τοῦ χαλκοῦ δι' ὀξεικοῦ ὀξέος, ὀξειδώσεως τυχόν ὑπαρχούσης ποσότητος νιτρῶδους διὰ βρωμιούχου ὕδατος καὶ περαιτέρω ἰωδιομετρικῶς.

*Προσδιορισμὸς χαλκοῦ ἐπὶ τῆς ἰνός.* Ἐγένετο διὰ διαλύσεως τοῦ χαλκοῦ δι' ἀραιοῦ θεικοῦ ὀξέος, ἐκχύλισεως τοῦ ἄλατος δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος, ἐξουδετερώσεως τοῦ διαλύματος δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου, ὀξινίσεως δι' ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ περαιτέρω ἰωδιομετρικῶς.

*Προσδιορισμὸς ἀζώτου.* Ἠκολούθηθη ἡ μέθοδος Ma - Zuazaga (17).

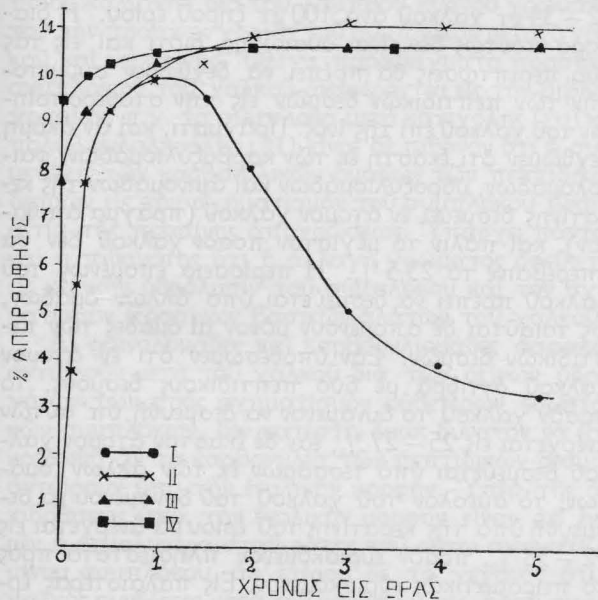
*Πειράματα ἀπορροφῆσεως.* Ἐγίναν εἰς τρεῖς θερμοκρασίας, 0° C, 15° C καὶ 25° C καὶ εἰς δύο συγκεντρώσεις χαλκοῦ, 0,0175 mol/l καὶ 0,124 mol/l, τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἀμμωνίας ἢ ἀμίνης οὔσης πάντοτε 7,25 mol/l. Δι' ἕκαστον πείραμα ἐχρησιμοποιοῦντο 0,436 gr ξηροῦ ἔριου (0,500 gr κλιματισθέντος) καὶ 50 ml τοῦ καταλλήλου συμπλόκου. Τὸ ποσοῦν τοῦ ἀπορροφουμένου χαλκοῦ ὑπελογίζετο δι' ἀναλύσεως 25 ml τοῦ διαλύματος μετὰ τὸ πέρασ τῆς κατεργασίας, τὰ δὲ ἀποτελέσματα ἐξεφράζοντο εἰς gr χαλκοῦ ἀνὰ 100 gr ξηροῦ ἔριου. Ἐλεγχος τῆς

οὕτω ὑπολογιζομένης ἀπορροφήσεως ἐγένετο δι' ἀπ' εὐθείας ἀναλύσεως τοῦ ἐπὶ τοῦ δείγματος χαλκοῦ, ἀφοῦ τοῦτο ἐπλύνετο πρῶτον δι' ἄλκοόλης.

Υπολογισμὸς τῆς μεγίστης δυνατῆς ἀπορροφήσεως χαλκοῦ ὑπὸ τοῦ ἐρίου. Εὐρέθη κατ' ἀρχὰς ἡ ἀπορρόφησης ἐκ διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων ὡς πρὸς χαλκόν, ἐν συνεχείᾳ δὲ ἡ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ἀπορρόφησης ἐξεφράσθη γραφικῶς ὡς συνάρτησις τοῦ ἀντιστρόφου τῆς συγκεντρώσεως ἰσορροπίας τοῦ διαλύματος. Διὰ προεκτάσεως τῆς οὕτω λαμβανομένης καμπύλης εἰς ἄπειρον συγκεντρώσιν ἐλήφθη ἡ τιμὴ τῆς μεγίστης ἀπορροφήσεως.

**Συμπεράσματα**

α) Ἡ προσβολὴ τῆς ἰνὸς ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστηρίου. Ἐξέτασις τῆς καμπύλης I τοῦ σχήματος I δίδει τὴν



Σχ. 1. Ἀπορρόφησης χαλκοῦ ὑπὸ ἐρίου ἐκ διαλυμάτων διαφόρων συμπλόκων.

- Καμπύλη I. Μὴ σταθεροποιηθὲν ἔριον. Υπολογισμὸς τῆς ἀπορροφήσεως ἐπὶ τοῦ ἀρχικοῦ βάρους τοῦ δείγματος.
- Καμπύλη II. Μὴ σταθεροποιηθὲν ἔριον. Υπολογισμὸς τῆς ἀπορροφήσεως ἐπὶ τοῦ πραγματικοῦ βάρους τοῦ δείγματος μετὰ τὴν κατεργασίαν.
- Καμπύλη III. Ἐριον σταθεροποιηθὲν διὰ καυστικοῦ νατρίου. Υπολογισμὸς τῆς ἀπορροφήσεως ἐπὶ τοῦ ἀρχικοῦ βάρους τοῦ δείγματος.
- Καμπύλη IV. Ἐριον σταθεροποιηθὲν διὰ κυανιοῦ καλίου. Υπολογισμὸς τῆς ἀπορροφήσεως ἐπὶ τοῦ ἀρχικοῦ βάρους τοῦ δείγματος.

ἐντύπωσιν ὅτι ἡ ἀπορρόφησης τοῦ χαλκοῦ ὑπὸ τοῦ ἐρίου αὐξάνει μετὰ τοῦ χρόνου κατεργασίας μέχρις ἐνὸς ὠρισμένου σημείου, πέραν τοῦ ὁποίου ἐλαττοῦται. Εἰς τὴν πραγματικότητα ὁμοίως δὲν ὑπάρχει ἐλάττωσις, τῆς πτώσεως τῆς καμπύλης ὀφειλομένης εἰς διάλυσιν μέρους τοῦ ἐρίου ἐντὸς τοῦ ἀντιδραστηρίου, ὅπως φαίνεται καὶ ἀπὸ τὴν καμπύλην II τοῦ αὐτοῦ σχήματος, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ἀπορρόφησης ὑπολογίζεται βάσει τοῦ πραγματικοῦ βάρους τοῦ δείγματος μετὰ τὴν κατεργασίαν καὶ ὄχι

τοῦ ἀρχικῶς ληφθέντος. Εἰς τὴν προσβολὴν καὶ διάλυσιν μέρους τοῦ ἐρίου ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστηρίου συμβάλλει ἡ ἀλκαλικότης τοῦ διαλύματος, λόγω τῆς ὁποίας ἐπέρχεται διάσπασις τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν τῆς κερατίνης, ὡς συνάγεται ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἔριον εἰς τὸ ὁποῖον οἱ δισουλφιδικοὶ δεσμοὶ ἀντικατεστῶθησαν ὑπὸ δεσμῶν λανθιονίνης δὲν διαλύεται (καμπύλαι III καὶ IV, σχ. 1). Ἡ ἀλκαλικότης ὁμοίως τοῦ διαλύματος δὲν εἶναι ὁ κύριος λόγος, διότι τὸ ἔριον δὲν διαλύεται ὑπὸ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως μετὰ τὸ σύμπλοκον (καὶ φυσικὰ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας). Ἐὰν ἡ ἀλκαλικότης τοῦ διαλύματος ἔπαιζε πρωτεύοντα ρόλον, θὰ ἔπρεπεν ἐντὸς τοῦ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου νὰ ἔχωμεν μεγαλύτεραν διάλυσιν, ἀφοῦ τὸ καυστικὸν νάτριον εἶναι ἀσφαλῶς ἰσχυρότερα βάσις ἀπὸ τὸ σύμπλοκον. Ἡ διαλυτότης ἐπίσης δὲν εἶναι ἀπλή συνάρτησις τῆς ἀλκαλικότητος καὶ τῆς διογκώσεως τῆς προκαλουμένης ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστηρίου. Διότι ἐνῶ τὸ ποσοστὸν διαλύσεως τοῦ ἐρίου, ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας, εἰς χαλκαμμωνίαν, χαλκομεθυλαμίνην, χαλκοαιθυλαμίνην καὶ χαλκο-κ-προπυλαμίνην εἶναι 0, 65%, 55% καὶ 21% ἀντιστοίχως, ἡ διάλυσις εἰς διαλύματα καυστικοῦ νατρίου εἰς ἀμμωνίαν καὶ τὰς τρεῖς ἀμίνιας ἀνέρχεται εἰς 0, 21%, 37% καὶ 47% ἀντιστοίχως. Ἐκτὸς λοιπὸν τῆς ἀλκαλικότητος τοῦ ἀντιδραστηρίου καὶ τῆς διογκώσεως τῆς προκαλουμένης ὑπ' αὐτοῦ, ὁ χαλκὸς θὰ πρέπει νὰ συμβάλλῃ εἰς τὸ φαινόμενον καὶ κατ' ἄλλον τρόπον, ἴσως διὰ τῆς διασπάσεως τῶν ὑδρογονοειδῶν δεσμῶν μεταξὺ τῶν πεπτιδικῶν ὁμάδων τῆς κερατίνης (βλ. κατωτέρω) καὶ τῆς συνεπείᾳ τούτου ἐξασθενήσεως τῶν δυνάμεων συνοχῆς μεταξὺ τῶν πολυπεπτιδικῶν ἄλυσεων.

β) Ἡ ἐπίδρασις τοῦ ὀργανικοῦ τμήματος τοῦ συμπλόκου ἐπὶ τῆς ἀπορροφήσεως. Εἶναι ἐμφανὲς ἐκ τοῦ παρατιθεμένου πίνακος ὅτι εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας ἡ ἀπορρόφησης χαλκοῦ ὑπὸ τοῦ ἐρίου ἐκ διαλυμάτων τῶν τεσσάρων συμπλόκων εἶναι διάφορος, τοῦτο δὲ εἶναι ἀσφαλῶς συνέπεια τῆς ἀντικαταστάσεως τῆς ἀμμωνίας ὑπὸ τῶν ἀμινῶν.

**Π Ι Ν Α Κ Σ**

Ἀπορρόφησης χαλκοῦ ὑπὸ ἐρίου εἰς 0° C ἐκ διαλυμάτων διαφόρων συμπλόκων.

Συγκέντρωσις 0,0175  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$  Cu καὶ 7,25  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$  ἀμμωνίας ἢ ἀμίνης διαλυμάτων :

Χαλκαμμωνία	8,10	gr Cu/100	gr ξηροῦ ἐρίου
Χαλκομεθυλαμίνην	10,35	»	»
Χαλκοαιθυλαμίνην	11,40	»	»
Χαλκο-κ-προπυλαμίνην	11,00	»	»

Πράγματι, ἐὰν ἡ ἀντίδρασις μεταξὺ συμπλόκου καὶ ἐρίου εἶναι ἀμφίδρομος, τότε αὕτη θὰ ἠδύνατο νὰ παρασταθῇ εἰς τὴν γενικὴν τῆς μορφήν διὰ τῶν κάτωθι τριῶν ἐξισώσεων :

1.  $(\text{CuL}_4)^{++} + 4\text{W} \rightleftharpoons (\text{CuW}_4)^{++} + 4\text{L}$
2.  $(\text{CuL}_4)^{++} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 4\text{L}$
3.  $(\text{CuW}_4)^{++} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 4\text{W}$

όπου L παριστᾷ ἄμμωνίαν ἢ ἀμίνην καὶ W τὰς δραστικὰς ομάδας τῆς κερατίνης, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων αὐτῶν εἶναι προφανές ὅτι ἡ ἰσορροπία θὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν σταθερότητα τῶν ἐνώσεων  $(CuL_4)^{++}$  καὶ  $(CuW_4)^{++}$ . Ὅσον σταθερώτερον τὸ σύμπλοκον  $(CuL_4)^{++}$  τόσοσιν ἡ συγκράτησις τοῦ χαλκοῦ ἐντὸς τοῦ διαλύματος θὰ διευκολύνεται καὶ ἐπομένως ἡ ἀπορρόφησης τοῦ χαλκοῦ ὑπὸ τοῦ ἐρίου θὰ καθίσταται δυσκολωτέρα. Ἐπειδὴ δὲ ἡ σταθερότης τοῦ  $(CuW_4)^{++}$  εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ συμπλόκου ἐκ τοῦ ὁποῖου ἀπορροφεῖται ὁ χαλκός, ἡ ἀπορρόφησης τοῦ χαλκοῦ ὑπὸ τοῦ ἐρίου θὰ ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν σταθερότητα τοῦ  $(CuL_4)^{++}$ . Ὅσον μεγαλυτέρα ἡ σταθερότης του, τόσοσιν μεγαλυτέρα εἶναι ἡ ἰκανότης τῆς ἀμίνης νὰ συγκρατῆ χαλκὸν ἐντὸς τοῦ διαλύματος καὶ ἐπομένως τόσοσιν μικροτέρα ἡ ἀπορρόφησης τοῦ χαλκοῦ ὑπὸ τοῦ ἐρίου.

Αἱ σταθεραὶ ἀσταθείας τῶν τριῶν χαλκαμινῶν τῶν χρησιμοποιηθεισῶν εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν δὲν εἶναι γνωσταί, ὥστε νὰ εἶναι δυνατόν νὰ ἐλεγχθῆ ὁ ἀνωτέρω προτεινόμενος μηχανισμός. Ἐχει πάντως δειχθῆ (17), ὅτι ἡ χαλκοαιθυλενοδιαμίνη εἶναι σταθερωτέρα τῆς χαλκαμμωνίας, προσδιορισμὸς δὲ τῆς ἀπορροφήσεως ἐξ ἰσοδυνάμων διαλυμάτων τῶν δύο συμπλόκων δεικνύει ὅτι πράγματι ὁ ἀπορροφούμενος ἐκ χαλκοαιθυλενοδιαμίνης χαλκός εἶναι ὀλιγώτερος, καὶ δὴ τὸ ἥμισυ περίπου, τοῦ ἀπορροφούμενου ἐκ χαλκαμμωνίας.

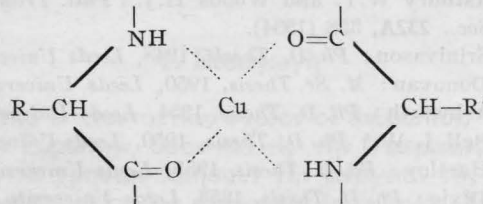
Πρόσθετος ἐπιβεβαίωσις τοῦ ἀνωτέρω μηχανισμοῦ παρέχεται ὑπὸ σειρᾶς πειραμάτων, εἰς τὴν ὁποῖαν ἔριον περιέχον χαλκὸν κατεργάζεται διὰ διαλυμάτων οὐσιῶν δυναμένων νὰ σχηματίσῃ συμπλόκους ἐνώσεις μετὰ τοῦ χαλκοῦ. Κατὰ τὰ πειράματα αὐτὰ παρατηρήθη ὅτι μέρος τοῦ ἐπὶ τῆς ἰνὸς εὑρισκόμενου χαλκοῦ μεταφέρεται κατὰ τὴν κατεργασίαν εἰς τὸ διάλυμα καὶ ὅτι εἶναι δυνατὴ ἡ τελεία ἀπομάκρυνσις τοῦ χαλκοῦ ἐκ τοῦ δείγματος διὰ διαδοχικῶν κατεργασιῶν. Τὸ ἀξιοσημείωτον εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εἶναι ὅτι καθ' ἑκάστην κατεργασίαν ἀποκαθίσταται ἰσορροπία μετὰ τὴν διαλύματος καὶ ἐρίου, ἡ ἀπομάκρυνσις δηλαδὴ τοῦ χαλκοῦ εἶναι ἀποτέλεσμα ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως. Διὰ σειρᾶς πειραμάτων διὰ διαλυμάτων ἄμμωνίας ἐδείχθη ὅτι ἡ ἀποκαθισταμένη ἰσορροπία εἶναι ἡ αὐτή, εἴτε ὑποβάλλεται εἰς κατεργασίαν ἔριον διὰ χαλκαμμωνίας, εἴτε ἔριον περιέχον χαλκὸν ὑφίσταται κατεργασίαν ἐντὸς διαλύματος ἄμμωνίας.

Ἀπομάκρυνσις χαλκοῦ ἐκ κατεργασθέντος ἐρίου παρατηρήθη καὶ κατὰ τὴν ἔκπλυσιν δειγμάτων δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος. Καὶ ἐὰν μὲν ἡ ἔκπλυσιν γίνῃ διὰ ρέοντος ὕδατος, τὸ ἀπομακρυνόμενον ποσὸν χαλκοῦ εἶναι ἐλάχιστον μὴ ὑπερβαῖνον τὰ 3—4% τοῦ ἐπὶ τῆς ἰνὸς εὑρισκόμενου, ἔστω καὶ ἐὰν ἡ ἔκπλυσιν παραταθῆ ἐπὶ 5 ἡμέρας. Ὅταν ὁμως ἡ ἔκπλυσιν γίνῃ διὰ μὴ ἀνανεουμένου ὕδατος, τὸ ποσὸν τοῦ ἀπομακρυνόμενου χαλκοῦ δύναται νὰ φθάσῃ καὶ μέχρι 50%. Τοῦτο εἶναι μία ἀκόμη ἔνδειξις ὅτι ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ χαλκοῦ ἐπιτυγχάνεται τῆ βοήθειᾳ

τῆς ἄμμωνίας ἢ ἀμίνης διὰ λόγους ἰσορροπίας. Ἐνῶ δηλαδὴ κατὰ τὴν ἔκπλυσιν διὰ ρέοντος ὕδατος ἡ ἐνυπάρχουσα ἐπὶ τοῦ δείγματος ἐλευθέρᾳ ἄμμωνία ἀπομακρύνεται προτοῦ προλάβῃ νὰ δράσῃ ἐπὶ τοῦ συμπλόκου, εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν παραμένει ἐντὸς τοῦ ὕδατος ἐκπλύσεως ἐπὶ ἄρκετον χρονικὸν διάστημα, ὥστε νὰ δύναται νὰ ἀντιδράσῃ μετὰ τοῦ συμπλόκου καὶ νὰ μεταφέρῃ διὰ λόγους ἰσορροπίας μέρος τοῦ χαλκοῦ εἰς τὸ διάλυμα.

γ) Ὁ τρόπος συνδέσεως τοῦ χαλκοῦ μετὰ τῆς κερατίνης τοῦ ἐρίου. Τὸ μέγιστον ποσὸν χαλκοῦ, τὸ δυνάμενον νὰ ἀπορροφηθῆ ὑπὸ ἐρίου ἐκ διαλυμάτων χαλκαμμωνίας καὶ χαλκοαιθυλενοδιαμίνης εἶχεν εὑρεθῆ εἰς παλαιότερας ἐργασίας (3) (5) ἴσον μὲ 28—30 gr ἀνὰ 100 gr ξηροῦ ἐρίου. Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐχρησιμοποιήθη ἀκριβεστέρᾳ μέθοδος μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἐξακρίβωσιν μεγίστης ἀπορροφήσεως 32—34 gr χαλκοῦ ἀνὰ 100 gr ξηροῦ ἐρίου. Ἡ διαφορά πάντως δὲν εἶναι οὐσιώδης, διότι καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις θὰ πρέπει νὰ δεχθῶμεν συμμετοχὴν τῶν πεπτιδικῶν δεσμῶν εἰς τὴν σταθεροποίησιν τοῦ χαλκοῦ ἐπὶ τῆς ἰνὸς. Πράγματι, καὶ ἂν ἀκόμη δεχθῶμεν ὅτι ἐκάστη ἐκ τῶν καρβοξυλιομάδων, φαινολομάδων, ὑδροξυλιομάδων καὶ ἀμινομάδων τῆς κερατίνης δεσμεύει ἓν ἄτομον χαλκοῦ (πράγμα ἀπίθανον), καὶ πάλιν τὸ μέγιστον ποσὸν χαλκοῦ δὲν θὰ ὑπερέβαινε τὰ 23,5%. Ἡ περίσσεια ἐπομένως τοῦ χαλκοῦ πρέπει νὰ δεσμεύεται ὑπὸ ἄλλων ομάδων, ὡς τοιαῦτα δὲ ἀπομένουν μόνον αἱ ομάδες τῶν πεπτιδικῶν δεσμῶν. Ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι ἓν ἄτομον χαλκοῦ ἀντιδρᾷ μὲ δύο πεπτιδικούς δεσμούς, τὸ ποσὸν χαλκοῦ τὸ δυνάμενον νὰ δεσμευθῆ ὑπ' αὐτῶν ἀνέρχεται εἰς 25—27%, ἐὰν δὲ ἕκαστον ἄτομον χαλκοῦ δεσμεύεται ὑπὸ τεσσάρων ἐκ τῶν ἄλλων ομάδων, τὸ σύνολον τοῦ χαλκοῦ τοῦ δυναμένου νὰ δεσμευθῆ ὑπὸ τῆς κερατίνης τοῦ ἐρίου θὰ ἀνέρχεται εἰς 32—33%, ποσὸν εὑρισκόμενον πλησιέστατα πρὸς τὸ πειραματικῶς εὑρισκόμενον. Εἰς παλαιότερας ἐργασίας εἶχεν ὑποστηριχθῆ ἡ ἄποψις ὅτι ἡ σύνδεσις τοῦ χαλκοῦ μετὰ τῶν πεπτιδικῶν δεσμῶν τῆς κερατίνης ἐπετυγχάνετο διὰ σχηματισμοῦ μιᾶς συμπλόκου ἐνώσεως τῆ βοήθειᾳ τῶν ἱμιδομάδων μόνον, τῶν λοιπῶν δύο μονάδων συγγενείας τοῦ χαλκοῦ καλυπτομένων ὑπὸ ἄμμωνίας ἢ ἀμίνης. Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἡ εὑρεθεῖσα περίσσεια ἀζώτου εἰς οὐδεμίαν περίπτωσιν ὑπερβαίνει τὰ 25% τῆς ἀπαιτουμένης διὰ τὴν συμπλήρωσιν τοῦ συμπλόκου δι' ἄμμωνίας ἢ ἀμίνης. Ἐκτὸς αὐτοῦ δὲ ὁ δεσμὸς μετάλλου-καρβονυλικοῦ ὀξυγόνου εἶναι σταθερώτερος τοῦ δεσμοῦ μετάλλου-ἀζώτου (19). Δὲν εἶναι πιθανὸν ἐπομένως ὅτι ἀντιδρῶν αἱ ἱμιδομάδες ὄχι ὅμως καὶ τὰ καρβονύλια τῶν πεπτιδικῶν δεσμῶν. Ἀντιθέτως, ἡ ἀντίδρασις θὰ πρέπει νὰ ἀρχίζῃ διὰ τῶν καρβονυλίων καὶ νὰ συμπληροῦται διὰ τῶν ἱμιδομάδων. Ἡ προτεινομένη σύνδεσις δι' ἀμφοτέρων τῶν ομάδων ἔχει ἓν ἀκόμη πλεονέκτημα, ἥτοι τὸν σχηματισμὸν δακτυλίου (χηλικὸν σύμπλοκον) κατὰ τὸ κατωτέρω σχῆμα, ὁ ὁποῖος, ὅπως εἶναι γνωστὸν, προσδίδει ἀκόμη μεγαλυτέραν σταθερότητα εἰς τὸ σύμπλοκον.

Μία ενδιαφέρουσα παρατήρησης, η οποία έχει ίσως σχέσιν με την συμμετοχή των καρβονυλομάδων εις το σύμπλοκον χαλκού - κερατίνης, είναι ότι εκπλυσίς έριου περιέχοντος χαλκόν δι' ύδατος ή αλκοόλης μετατρέπεται το χρώμα του δείγματος από λαμπρόν



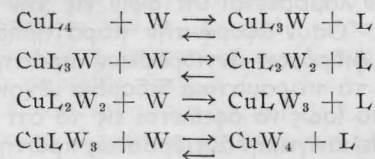
κυανού εις πράσινο - μαύρο ή πράσινο - βαθύ κυανού. Η αλλαγή αυτή ίσως όφείλεται εις την απομάκρυνση του έλευθέρου αντιδραστήριου του παραμένουστος επί του έριου μετά την κατεργασία και το όποιον καλύπτει διά του λαμπρού κυανού χρώματός του την πρασινήν χροιάν του συμπλόκου μεταξύ χαλκού και κερατίνης. Όλίγα παραδείγματα πρασίνων συμπλόκων του χαλκού αναφέρονται εις την βιβλιογραφίαν, π.χ. τὰ σύμπλοκα μετά κατεχόλης (20) και πολυβινυλαλκοόλης (21), είναι δέ πιθανόν ότι ή συμμετοχή των καρβονυλικών ομάδων των πεπτιδικών δεσμών εις τον σχηματισμόν του συμπλόκου είναι ή αίτία της πρασίνης αποχρώσεως. Υπάρχει πάντως και ή πιθανότης ότι ή αλλαγή χρώματος όφείλεται εις μερικήν ύδρόλυσιν του συμπλόκου και τον σχηματισμόν πρασίνων βασικών αλάτων του χαλκού.

Αί φαινολόμαδες και καρβοξυλιομάδες άσφαλώς αντιδρούν μετά του χαλκού διά των όξινων ύδρογόνων των προς σχηματισμόν ουδετέρων έσωτερικών συμπλόκων, δέν κατέστη όμως δυνατόν να έξακριβωθί άν τὰ καρβονύλια των πεπτιδικών δεσμών αντιδρούν υπό την ένολικήν μορφήν. Υπέρ της αντιδράσεως υπό την ένολικήν μορφήν είναι άφ' ενός μόν ή μεγαλύτερα σταθερότης του ούτω σχηματιζόμενου συμπλόκου, άφ' έτέρου δέ το γεγονός ότι ό χαλκός συνδέεται μετά του καρβονυλίου, άφοϋ προηγουμένως διασπάση τον ύδρογονοειδή δεσμόν μεταξύ καρβονυλίων και ίμιδομάδων γειτονικών πεπτιδικών δεσμών, όποτε το καρβονύλιον έχει έλαφρώς όξινον χαρακτήρα. Κατά της άπόψεως αύτης είναι το βάρος του δείγματος μετά ξήρανσιν υπό κενόν. Σειρά πειραμάτων έδειξεν ότι ή αύξησις του βάρους δειγμάτων έριου (μετά την άφαίρεσιν των επί της ίνός εύρισκομένων ποσοτήτων χαλκού και άμμωνίας ή άμίνης) κατεργασθέντων διά των διαφόρων συμπλόκων είναι τοιαύτη, ώστε να είναι άπαραίτητος ή παραδοχή ότι ύδροξύλια άπορροφούνται έκ του διαλύματος διά την έξουδετέρωσιν του φορτίου του χαλκού. Έπειδή πάντως ή τελεία ξήρανσις του δείγματος είναι άνέφικτος, κατά δέ την παρατεταμένην ξήρανσιν υπό κενόν και άλλαι αντιδράσεις πιθανόν να λαμβάνουν χώραν, δέν θα πρέπει να δοθί μεγάλη βαρύτης επί των πειραμάτων αυτών.

δ) Η παρουσία άμμωνίας ή άμίνης επί του έριου. Προσδιορισμοί άζώτου επί δειγμάτων περιέχόντων χαλκόν έδειξαν ότι ποσόν τι άμμωνίας ή

άμίνης παραμένει επί του έριου μετά την κατεργασίαν διά του συμπλόκου δεδομένου δέ ότι το παραμένον ποσόν άζώτου είναι πάντοτε ανάλογον του άπορροφουμένου χαλκού, άνεξαρτήτως των συνθηκών του πειράματος (συγκέντρωσις άμμωνίας και χαλκού, χρόνος κατεργασίας κλπ.), έπεται ότι ή άμμωνία ή άμίνη δέν άπορροφείται κεχωρισμένως, αλλά υπό την μορφήν του συμπλόκου μετά του χαλκού. Τοϋτο ένέχει σπουδαιοτάτην σημασίαν όχι μόνον διότι παρέχει ένδειξεις περί του αντιδρώντος μετά της κερατίνης μορίου, αλλά και διότι ύποβοηθεί εις την έξήγησιν των κινητικών δεδομένων.

Όσον άφορξ την μορφήν υπό την όποιαν εύρίσκεται ή επί του έριου παραμένουσα άμμωνία ή άμίνη, έν μέρος θα λαμβάνη μέρος εις τον σχηματισμόν της ένώσεως κερατίνης - χαλκού, δεδομένου ότι ή αντίκατάστασις αύτης υπό των δραστικών ομάδων της κερατίνης γίνεται κατά στάδια, όπως φαίνεται και έκ του κατωτέρω σχήματος.



Το ποσόν της ούτω συνδεδεμένης άμμωνίας δέν δύναται να είναι πολύ μεγάλο, διότι άλλως θα ηύξανε σημαντικώς, πέραν της θεωρητικώς ύπολογιζομένης, ή μεγίστη άπορρόφησις του χαλκού υπό του έριου, πράγμα το όποιον δέν συμβαίνει. Έκτός λοιπόν ενός μικρού ποσού άζώτου, το όποιον θα αποτελή τμήμα μη αντιδράσαντος συμπλόκου, το μεγαλύτερον μέρος θα εύρίσκεται υπό μορφήν έλευθέρας άμμωνίας ή άμίνης έλευθερουμένης κατά την αντίδρασιν και διαχεομένης συνεχώς έκτός της ίνός μέχρις άποκαταστάσεως μιξς πολυπλόκου ίσορροπίας, έξαρτωμένης μεταξύ των άλλων και έκ της διογκώσεως του έριου.

ε) Κινητική της αντιδράσεως. Σειρά πειραμάτων δι' έριων διαφόρων τύπων έδειξεν ότι ή ταχύτης άπορροφήσεως του χαλκού είναι συνάρτησις της διαμέτρου της ίνός και έπομένως ή διάχυσις διά του διαλύματος δέν είναι δυνατόν να άποτελή το ρυθμιστικόν στάδιον. Η προσρόφησις, επίσης, άποκλείεται να είναι το ρυθμίζον την ταχύτητα της αντιδράσεως στάδιον, διότι ουδεμία των γνωστών έξισώσεων προσροφήσεως έπαληθεύει τὰ πειραματικά δεδομένα.

Έκ των έξισώσεων των έκφραζουσών διάχυσιν διά μέσου ίνών ή έξίσωσις των Crank και Wilson (11) εφαρμόζεται έπιτυχώς μέχρις ένός σημείου, το όποιον όμως άπέχει άρκετά της ίσορροπίας, όσον δέ μεγαλύτερον το διαχεόμενον μόριον τόσον καλύτερα είναι ή συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με τὰ θεωρητικώς ύπολογιζόμενα έκ της έξισώσεως του Crank.

Χαρακτηριστικόν επίσης είναι το γεγονός ότι ή έξίσωσις άμφιδρόμων αντιδράσεων πρώτης τάξεως έπαληθεύει τὰ πειραματικά δεδομένα μέχρι του αυ-

του σημείου όπως και η εξίσωση του Crank. Η χημική αντίδραση όμως αποκλείεται να είναι το ρυθμιστικόν στάδιον, διότι η σταθερά της εξίσωσης εξαρτάται εκ της συγκεντρώσεως και η ενέργεια ενεργοποιήσεως είναι πολύ χαμηλή, μη υπερβαίνουσα τὰς 15 kcal/mol. Δέν υπόλειπεται επομένως παρά να δεχθώμεν ότι η ταχύτης απορροφήσεως του χαλκού υπό του έριου ρυθμίζεται υπό της διαχύσεως του συμπλόκου δια μέσου της ίνως.

Εάν η διάχυσις είναι πράγματι το ρυθμιστικόν στάδιον, τότε η άποτυχία της εξίσωσης του Crank να έπαληθεύη τὰ πειραματικά δεδομένα δι' όλόκληρον την αντίδρασιν ίσως να οφείλεται εις το γεγονός ότι η διάχυσις του συμπλόκου προς το έσωτερικόν της ίνως ακολουθείται από διάχυσιν της ελευθερουμένης κατά την αντίδρασιν άμμωνίας η άμίνης κατ' αντίθετον κατεύθυνσιν. Μία άλλη πιθανή αίτία είναι η σημαντική διόγκωσις (μέχρι και 50% (4)), την οποίαν υφίσταται η ίς κατά την αντίδρασιν και η οποία δέν λαμβάνεται υπ' όψιν εις την εξίσωσιν του Crank. Όσον άφορᾷ την παρατήρησιν ότι η εξίσωσις άμφιδρόμων αντιδράσεων πρώτης τάξεως έπαληθεύει τὰ πειραματικά δεδομένα μέχρις ενός σημείου, τουτο ίσως να οφείλεται εις το ότι η διάχυσις ακολουθεί κινητικήν αντιδράσεως πρώτης τάξεως.

Εύχαριστία οφείλονται εις τον Καθηγητήν C. S. Whewell, υπό την καθοδήγησιν του οποίου έξετελέσθη η παρούσα έργασία, καθώς και εις το "Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιῶν δια την χορήγησιν ύποτροφίας.

#### S U M M A R Y

*The reaction between wool keratin and various copper - complexes*

By A. VASSILIADIS

A brief summary is given of part of a Ph. D. Thesis deposited at the University of Leeds, and dealing with the action of metal-ammines on wool. In this part are discussed some aspects of the reaction between wool and the copper-complexes derived from ammonia and the first three members of the series of the aliphatic amines. Special emphasis is given to the effect of the ligand upon the equilibrium absorption of copper by wool, the way in which copper is stabilised on wool, and the kinetics of the reaction.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Whewell C. S. and Woods H. J.: *Nature*, **154**, 546 (1944); *Soc. Dyers Col.*, «*Fibrous Proteins*», 1946, 50.
2. Astbury W.T. and Woods H.J.: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **232A**, 358 (1934).
3. Srinivason: *Ph. D. Thesis*, 1948, *Leeds University*.
4. Donovan: *M. Sc. Thesis*, 1950, *Leeds University*.
5. Ashworth: *Ph. D. Thesis*, 1954, *Leeds University*.
6. Bell J. W.: *Ph. D. Thesis*, 1950, *Leeds University*.
7. Hartley: *Ph. D. Thesis*, 1955, *Leeds University*.
8. Dixie: *Ph. D. Thesis*, 1953, *Leeds University*.
9. Vassiliadis A.: *Ph. D. Thesis*, 1956, *Leeds University*.
10. Alexander P., Gough D. and Hudson R.: *Trans. Faraday Soc.*, **7**, 90 (1949).  
Alexander P. and Hudson R.: *Text. Res. J.*, **20**, 481 (1950).  
Hudson R.: *Disc. Faraday Soc.*, **12**, 15 (1954).  
Earland C.: *J. Soc. Dyers Col.*, **71**, 89 (1955).
11. Wilson: *Phil. Mag.* **39**, 48 (1948).  
Crank J.: *Phil. Mag.*, **39**, 362 (1948); **43**, 811 (1952).
12. Jolley L. J.: *J. Text. Inst.*, **30**, T4, T22 (1939).
13. Phillips et al.: *Biochem. J.*, **39**, 7 (1945).
14. Earland C. and Knight C.: *Biochim. Biophys. Acta*, **22**, 405 (1956).
15. Gibson, Spencer and McCall: *J. Chem. Soc.*, **1920**, 479.
16. Clibbens and Little: *J. Text. Inst.*, **27**, T285 (1936).
17. Ma T. S. and Zuazaga G.: *Ind. Engng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 280 (1942).
13. Bjerrum J.: *Metal Ammine Formation, Copenhagen, Haase*, 1941, 17.  
Martell A. E. and Calvin M.: *Chemistry of Metal Chelate Compounds*, Prentice Hall, 1952, 76.
19. Dobbie H. and Kermack W. O.: *Biochem. J.*, **59**, 246, 257 (1955).  
Schwarzenbach G. et al.: *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1147 (1955).  
Sen D. et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 211 (1955).  
Rabin B. R.: *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1130 (1956).
20. Sidgwick N.V.: «*Chemical Elements and their Compounds*», Clarendon Press, 1950, 171.
21. Saito S. and Okuyama H.: *Kolloid - Z.*, **139**, 150 (1954).

(Ειλήθη η 1η Αυγούστου 1957)

# Χημικαί απόψεις επί τής ήλιακῆς ἐνεργείας\*

ὑπὸ Στρατηγοῦ PAUL, JEAN BERGERON, PARIS

καὶ JOHN I. YELLOTT, PHOENIX, ARIZONA, U.S.A.

## 1. Εἰσαγωγή

Ἀπὸ ἑκατονταετίας σχεδὸν οἱ ἄνθρωποι, τόσοι εἰς τὴν Εὐρώπην, ὅσον καὶ εἰς τὴν Ἀμερικὴν, ἐζήτησαν νὰ χρησιμοποιήσουν τὴν ἐνέργειαν τῆς ήλιακῆς ἀκτινοβολίας διὰ πρακτικὰς ἐφαρμογὰς. Σκοπὸς τῶν πρωτοπόρων τούτων ἦτο ἡ κατασκευὴ ἀντλιῶν ἀρδεύσεως καὶ μηχανημάτων διὰ τὴν βιομηχανίαν. Σήμερον ἐπιστήμονες καὶ μηχανικοὶ εἰς ὅλα τὰ μέρη τοῦ κόσμου στρέφονται πάλιν πρὸς τὸν ἥλιον διὰ πρόσθετον ἐνέργειαν πρὸς συμπλήρωσιν τῶν ἐξαντλουμένων γηίνων πηγῶν ὀρυκτῶν καυσίμων.

Ὁ πληθυσμὸς τῆς γῆς αὐξάνεται κατὰ 2% καθ' ἕκαστον ἔτος, ἡ δὲ κατὰ κεφαλὴν ζήτησις ἐνεργείας ὑφούται ἐπίσης ραγδαίως, δεδομένου ὅτι τὸ ἐπίπεδον διαβιώσεως ἀνέρχεται εἰς ὅλα τὰ μέρη τοῦ κόσμου. Τοῦτο ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα μίαν ἀληθῶς τρομακτικὴν ταχύτητα αὐξήσεως τῆς παγκοσμίου καταναλώσεως ἐνεργείας (σχ. 1). Εἶναι εὐτυχὲς τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἀτομικὴ ἐνέργεια (τὸ μᾶλλον εὐεργετικὸν ἀποτέλεσμα τοῦ Β' παγκοσμίου πολέμου) ἀρχίζει νὰ γίνεται ἐπωφελὴς εἰς τὴν ἐποχὴν ταύτην τῆς ἐνεργείας. Ἐν τούτοις τὰ σχάσιμα ὑλικά, ὅπως καὶ τὰ ὀρυκτὰ καύσιμα, οὔτε ἀνεξάντλητα οὔτε ὁμαλῶς κατανεμημένα ἐπὶ τῆς γῆς εἶναι. Μόνον ἡ ήλιακὴ ἀκτινοβολία διανέμεται ἀμερολήπτως ἐφ' ὅλων τῶν λαῶν τῆς γῆς. Μόνον ἡ ήλιακὴ ἐνέργεια θὰ ὑφίσταται ἐφ' ὅσον ἡ ἀνθρωπότης κατοικεῖ ἐπὶ τῆς γῆς.

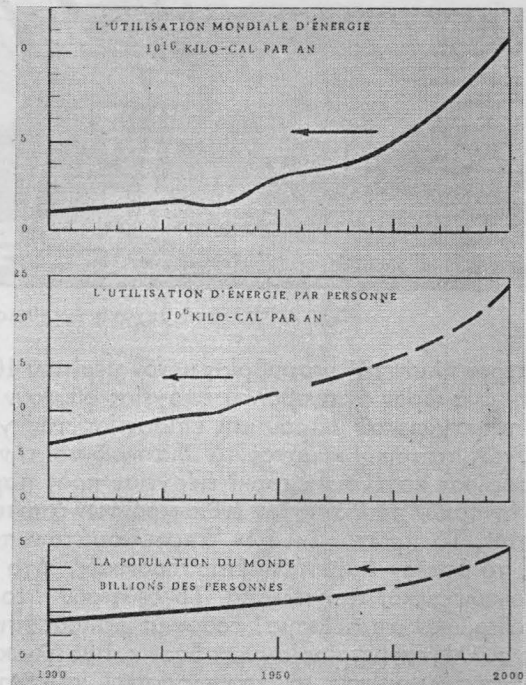
Ἀπὸ τῆς ἐποχῆς τοῦ Ἀρχιμήδους δὲν ἐχρησιμοποιήθη ἡ ήλιακὴ ἐνέργεια διὰ πολεμικοῦς σκοποῦς, ἀλλὰ καὶ τότε ἀκόμη ὁ Ἀρχιμήδης ἐνδιεφέρθη διὰ τὴν ἄμυναν τῆς γενετήρας του. Οἱ ἐπιστήμονες ὅλου τοῦ κόσμου καὶ ἰδιαίτερως οἱ χημικοί, δύνανται μετ' ἀσφαλείας νὰ ἀπασχοληθοῦν μετὰ τὴν ήλιακὴν ἐνέργειαν, ὄντες βέβαιοι ὅτι ἡ συμμετοχὴ των θὰ εἶναι ἐξ ὀλοκλήρου εἰρηνικὴ. Ὑπάρχουν πολλὰ προβλήματα, τὰ ὁποῖα πρέπει νὰ λυθοῦν πρὶν ἢ καταστῆ δυνατὸν ἡ ήλιακὴ ἀκτινοβολία, τὴν ὁποίαν δεχόμεθα τόσο ἀνεξόδως, νὰ χρησιμοποιηθῆ οἰκονομικῶς. Ἐν τούτοις ἡ ἐπίτευξις ἀφθόνου ἐνεργείας θὰ δικαιολογήσῃ τελικῶς τὴν καταβληθησομένην ἐργασίαν.

## 2. Παλαιότεροι καὶ σύγχρονοι τρόποι ἀντιμετώπισεως τοῦ προβλήματος χρησιμοποίησεως τῆς ήλιακῆς ἐνεργείας

Κατὰ τὸν παρελθόντα αἰῶνα ἐχρησιμοποιήθη μόνον ἡ θερμότης τῶν ήλιακῶν ἀκτίνων διὰ πρὸς τοῦτο σχεδιασθειῶν ήλιακῶν μηχανῶν. Ὀλίγον

μετὰ τὸ 1870 οἱ Mouchot καὶ Pifre εἰς τὴν Γαλίαν καὶ ὁ John Ericsson εἰς τὰς Η.Π.Α. κατεσκεύασαν ήλιακοὺς βραστήρας, οἱ ὅποιοι ἐτροφοδότην μετὰ ἀτμὸν μικρὰς μηχανῶν. Τὸ 1905 ὁ Ἄγγλος ἐφευρέτης E. A. Epeas κατεσκεύασεν ἀριθμὸν πολὺ μεγάλων ήλιακῶν ἐνεργειακῶν ἐγκαταστάσεων τοῦ τύπου τοῦ παρισταμένου εἰς τὸ σχ. 2. Τὸ 1913 ἰδρύθη εἰς Meadi Αἰγύπτου ἡ μεγαλύτερα ὄλων τῶν ήλιακῶν ἐγκαταστάσεων ἀτμοῦ πρὸς ἀντλησιν ἐκ τοῦ Νείλου ὕδατος πρὸς ἀρδευσιν. Τελευταίως ὁ Ρώσος ήλιακὸς ἐπιστήμων V. A. Baum κατηύθυνε τὴν κατασκευὴν μεγάλων ήλιακῶν βραστήρων εἰς τὸ Ἡλιοτεχνικὸν Ἔργαστήριον εἰς Tashkent καὶ ἐχρησιμοποίησε τὸν ἀτμὸν πρὸς παραγωγὴν ηλεκτρικῆς ἐνεργείας, ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ πάγου. Κατὰ τὸ παρελθὸν ἔτος ὁ Charles G. Abbot εἰς τὰς Η.Π.Α. καὶ ἡ ἐταιρία Somor εἰς Lecco Ἰταλίας κατεσκεύασαν ὡσαύτως ἀποδοτικούς ήλιακοὺς βραστήρας.

Ὅλοι αἱ ὡς ἄνω προσπάθειαι πρὸς παραγωγὴν μηχανικῆς ἐνεργείας ἐκ τοῦ ἡλίου συνήντησαν βασικὰ ἐμπόδια, ἀναγόμενα εἰς τὴν φύσιν τῆς ήλιακῆς ἐνεργείας. Ἡ ἀκτινοβολία, ἡ ὁποία φθάνει τὴν γῆν διασχίζουσα 155.000.000 χιλιόμετρα τοῦ διαστήματος καὶ 170 χιλιόμετρα ἀτμοσφαιρας, εἶναι διάχυτος καὶ μεταβλητὴ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἡμέρας, ἀπου-



Σχ. 1. Πληθυσμὸς καὶ ζήτησις ἐνεργείας ἀπὸ τοῦ 1900 ἕως 2000 μ.Χ.

\* Ὁμιλία γενομένη ἐξ ὀνόματος τῆς Association for Applied Solar Energy, κατὰ τὸ 30ὸν Διεθνὲς Συνέδριον Βιομηχανικῆς Χημείας, Ἀθῆναι, 17-24/9/57.

σιάζει δὲ ἐξ ὀλοκλήρου κατὰ τὴν νύκτα. Πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς πρακτικῆς χρησιμοποίησεως τῆς ἀκτινοβολίας ταύτης πρέπει νὰ κατασκευασθοῦν πολὺ μεγάλοι καὶ δαπανηροὶ συλλέκται καὶ πρέπει νὰ προβλεφθῆ τρόπος ἐναποθηκέυσεως τῆς ἐνεργείας πρὸς χρησιμοποίησιν ταύτης κατὰ τὴν νύκτα καὶ εἰς νεφελώδη καιρὸν. Οἱ ἐπιστήμονες οἱ ἐργαζόμενοι ἐπὶ τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας πρέπει νὰ ἀντιμετωπίζουσι πάντοτε τὸ γεγονός, ὅτι ἀκόμη καὶ ὑπὸ τὸν λαμ-

διὰ τῆς ὁποίας ἡ φύσις μετατρέπει τὸ διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος, τὸ ὕδωρ καὶ τὸ φῶς εἰς φυτὰ, ἐπὶ τῶν ὁποίων στηρίζεται ἡ ὑπαρξίς μας.

Σκοπὸς τοῦ παρόντος ἀρθροῦ εἶναι μίᾳ σύντομος ἐπισκόπησις τῶν ἀνωτέρω μνημονευθεισῶν ἐξελίξεων. Διὰ τοὺς ἐπιθυμοῦντας νὰ ἐρευνήσουσι τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα λεπτομερέστερον, παρατίθεται ἡ σπουδαιότερα ἐκ τῆς ὑπαρχούσης βιβλιογραφίας.



Σχ. 2. Ἡλιακὴ μηχανὴ ἐγερθεῖσα ὑπὸ Ε. Α. Εneas εἰς Arizona τὸ 1903.

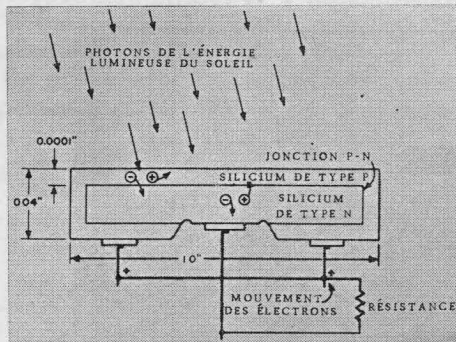
πρότερον ἥλιον τῆς μεσημβρίας μόνον περίπου 1000 watts ἀνὰ ὥραν ἀκτινοβόλου ἐνεργείας φθάνουσι ἐπὶ ἑνὸς τετραγωνικοῦ μέτρου τῆς ἐπιφανείας τῆς γῆς. Εὐτυχῶς τὰ μῆκη κύματος τὰ διαπερῶντα τὴν ἀτμοσφαῖραν κατέχουσι ἐπαρκῆ ἐνέργειαν πρὸς παραγωγὴν τριῶν τουλάχιστον ἐνδιαφερόντων ἀποτελεσμάτων. Τὸ πρῶτον ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τούτων, τὸ ὁποῖον ἐμελετήθη ἐπιστημονικῶς, ἦτο τὸ φωτογαλβανικὸν ἀποτέλεσμα. Τὸ δεῦτερον ἦτο τὸ φωτοθερμικὸν ἀποτέλεσμα, τὸσον μὲ ἀπλοῦς ἐπιπέδους συλλέκτας μετρίας ἰσχύος, ὅσον καὶ μὲ ἡλιακοὺς κλιβάνους δυναμένους νὰ προσεγγίσουσι τὴν θερμοκρασίαν αὐτῆς ταύτης τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἡλίου. Τὸ τρίτον ἀποτέλεσμα εἶναι ἡ φωτοχημικὴ διεργασία,

### 3. Φωτο-ἠλεκτρικαὶ διεργασίαι

Ἡ ἰκανότης τοῦ φωτός πρὸς παραγωγὴν ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας ἀναφέρεται τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Becquerel κατὰ τὸ 1893. Τὸ ἠλεκτρολυτικὸν κύτταρον τούτου ἠδύνατο νὰ μετατρέψῃ ἀκτινοβόλον ἐνέργειαν εἰς ἠλεκτρικὴν εἰς ποσοστὸν χαμηλότερον τοῦ 1%. Ἐν τούτοις ἐπὶ ἕνα καὶ πλέον αἰῶνα δὲν κατέστη δυνατόν νὰ ἀνευρεθῆ ἀποδοτικώτερος μετατροπέυς. Ἡ φωτοαγωγιμότης τοῦ σεληνίου, ἰδιότης ἀνακαλυφθεῖσα τὸ 1873, ἔχει ἐφαρμοσθῆ εἰς πολλὰς πρακτικὰς συσκευὰς, ὅπως εἰς συσκευὰς μετρήσεως φωτογραφικῆς ἐκθέσεως, τὸ «ἠλεκτρικὸ μάτι» κλπ. Ἡ ἀπόδοσις τοῦ φωτοκυττάρου σεληνίου εἶναι ἐπίσης



μικροτέρα από 1%. Το 1954 τρεις επιστήμονες των Bell Telephone Laboratories, ασχολούμενοι με την κατασκευή βελτιωμένων transistors, έπετέλεσαν μέγιστον κατόρθωμα ανακαλύψαντες τας φωτοβολταϊκάς ιδιότητες ειδικώς παρασκευασθέντος πυριτί-



Σχ. 3. Ήλιακόν κύτταρον πυριτίου των έργαστηρίων Bell.

ου. Αί έπιτεύξεις αϋται άπετέλεσαν θρίαμβον τόσον εις την χημείαν, όσον και εις τον ειδικόν κλάδον τής φυσικής των στερεών, καθ' όσον τό πυρίτιον, με τό όποϊον ειργάσθησαν, περιείχε προσμίξεις όλιγωτέρας του ένός κατά δισεκατομμύριον. Τό ήλιακόν κύτταρον τής Bell, σχ. 3, είναι κατεσκευασμένον από άπλουϊν κρυστάλλον του πυριτίου τούτου εις τό όποϊον προσετέθη άρσενικόν εις άναλογίαν έν κατά έκατομμύριον. Ή έπιφάνεια μιās πολυύ λεπτής τομής του κρυστάλλου τούτου έμολύνη δι' ίχνών βορίου. Έάν φώς προσπέση επί τής έπιφανείας ταύτης, δύναται να παραχθῆ ηλεκτρικόν ρεύμα του όποϊου ή έντασις είναι άνάλογος προς την έντασιν τής προσπιπτούσης άκτινοβολίας. Ή μεγίστη τάσις κατά κύτταρον είναι 0,6 V. Συστοιχία έκ πολλών κυττάρων, σχ. 4, δύναται να έχη ισχύν άρκετήν διά την λειτουργίαν τηλεφωνικών γραμμών, ραδιοπομπών, ραδιοδεκτών κλπ. Διά του φωτοκυττάρου πυριτίου έπετεύχθη άπόδοσις μετατροπής μέχρι 16%, περίπου είκοσαπλασία οίασδήποτε έτέρας φωτοηλεκτρικής συσκευής. Τό κόστος τούτου έχει μειωθῆ εις τό δέκατον άφ' ότου ήρχισε, κατά τό 1956, ή βιομηχανική παραγωγή του. Ή έπομένη προσπάθεια θα άναληφθῆ από έπιστήμονας έργαζομένους εις τό μεταξύ φυσικής και χημείας πεδίον, προς άνεύρεσιν εύθηνου τρόπου παραγωγής ένός άναλόγου έκ πλαστικού συστήματος από στοιχεία διαφορετικού σθένους. Ούτω θα έπιτευχθῆ ή άρσις των περιορισμών μεγέθους των συνυφασμένων με τό κύτταρον πυριτίου και θα άνοιχθῆ ό δρόμος παραγωγής άληθώς μεγάλων ποσοτήτων ήλεκτρικής έκ τής ήλιακής ένεργείας.

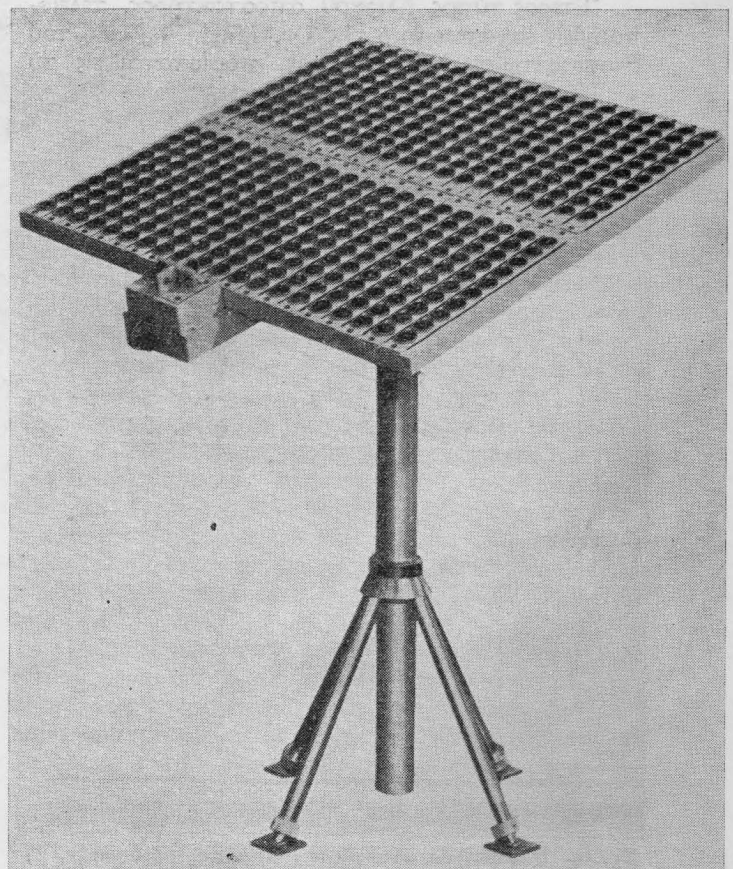
**4. Θερμικαι χρήσεις τής ήλιακής ένεργείας**

Ή μάλλον συνήθης εκδήλωσις τής ήλιακής ένεργείας είναι ή υπό μορφήν θερμότητος. Τό σχ. 5 δεικνύει τας θερμοκρασίας, αί όποϊαι δύναται να έπιτευχθούν δι' ήλιακών ένεργειακών συσκευών ως και

μέχρι ποίου βαθμού αί ήλιακαί άκτίνες πρέπει να συγκεντρωθούν δια να έπιτευχθούν αί θερμοκρασίαι αϋται. Ψύξις δύναται να έπιτευχθῆ δια χρησιμοποίησης χημικών συστημάτων άναλόγων προς τό έπιδειχθέν εις Παρισίους τό 1870 προς παρασκευήν πάγου. Διεργασίαι άπαιτούσαι θερμοκρασίας μεταξύ 10° και 100° C δύναται να διεξαχθούν τῆ βοηθεία έπιπέδων συλλεκτών χρησιμοποιούντων μόνον τας άπ' εύθείας άκτίνας του ήλιου. Θερμοκρασίαι από 100° έως 500° C δύναται να έπιτευχθούν δια μετρίας ικανότητος συγκεντρωτήρων, όπως οί πολλοί άνακλαστήρες και τὰ παραβολικά σκαφίδια. Παραβολικά κάτοπτρα άκριβείας χρησιμοποιηθέντα εις συγχρόνους ήλιακούς κλιβάνους έπέτυχον συντελεστὰς συγκεντρώσεως μέχρις 20.000 και παρήγαγον θερμοκρασίας πολυύ ύψηλότερας των 3000° C.

**α) Ήλιακοί άποστακτήρες**

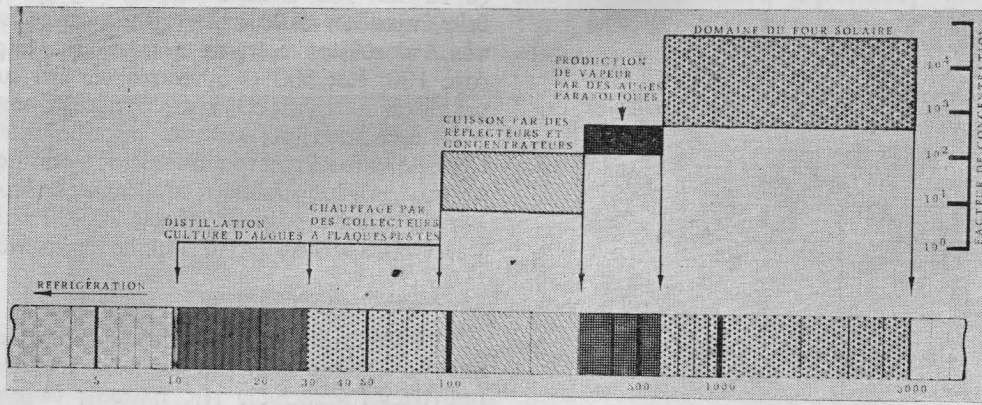
Ή έξάτμισις του θαλασσίου ύδατος προς παραγωγήν άλατος είναι μία έκ των παλαιότερων σημαντικών έφαρμογών τής ήλιακής ένεργείας. Σήμερον ένδιαφερόμεθα δια την παραγωγήν γλυκέος ύδατος από ύφάλμυρα ή άλατούχα ύδατα. Τοϋτο δύναται να έπιτευχθῆ δια πολλών ήλιακών διατάξεων. Άπασαι χρησιμοποιούν την γνωστήν άρχήν τής θερμοπαγίδος (σχ. 6). Εις παλαιότερον τύπον ήλιακού άποστακτήρος τό φώς, διερχόμενον δια μέ-



Σχ. 4. Ήλιακή γεννήτρια έκ 400 κυττάρων πυριτίου.

σου κεκλιμένης οροφής έξ υαλίνων πλακών, φθάνει εις κοίλον μέλαν σκαφίδιον περιέχον άλατοϋχον ύδωρ. Η ήλιακή άκτινοβολία θερμαίνει τó ύδωρ και μέρος τούτου μετατρέπει εις άτμόν, ó όποϊος άνερχόμενος συμπυκνούται επί τής ψυχράς κατωτέρας επιφανείας τής ύάλου. Τó συμπυκνωθέν ύδωρ ρέει διά

σχ. 6. Οϋτος χρησιμοποιεί κεκλιμένον κάλυμμα έξ υαλίνης πλακός και μάλλινον ύφασμα πρós άπορρόφησιν τής θερμότητος. Τó άλατοϋχον ύδωρ ρέει βραδέως κατά μήκος τού θερμαινομένου ύφασματος, μέρος δέ τούτου έξατμίζεται. Δεδομένου ότι τó ύαλλινον κάλυμμα είναι ψυχρότερον τού ύφασματος, ó



TEMPÉRATURE, °CENTIGRADE (ECHELLE LOGARITHMIQUE)

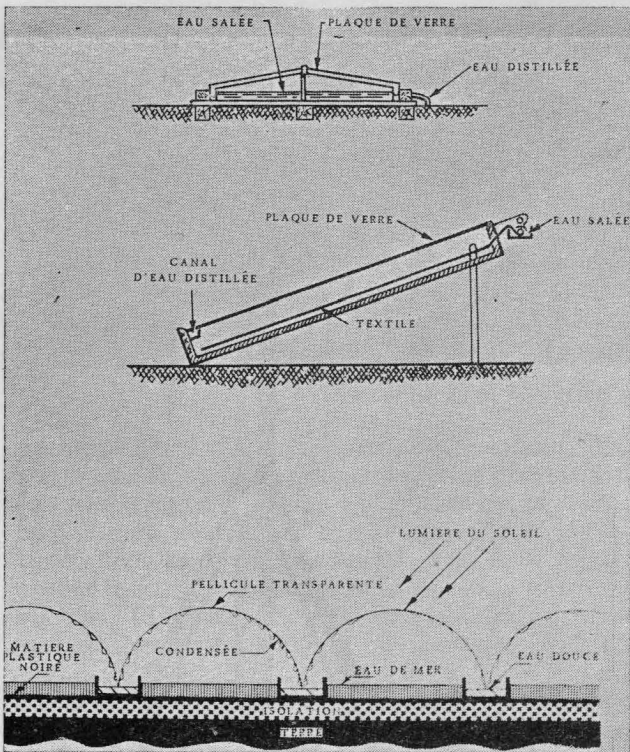
Σχ. 5. Θερμικαί εφαρμογαί τής ήλιακής ενεργείας.

τής επιφανείας τής ύάλου πρós όχετόν, ó όποϊος όδηγεί εις τó σημείον παραλαβής ή χρήσεώς του. Τó παραμένον άλμόλοιπον επαναφέρεται εις τήν θάλασσαν.

Έτερος τύπος ήλιακοϋ άποστακτήρος, τελειοποιηθείς έσχάτως υπό τής Dr. Maria Telkes, τού Πανεπιστημίου Νέας Ύόρκης, παρίσταται εις τó

άτμός συμπυκνούται επί τής κατωτέρας επιφανείας τής ύάλου και έκρέει διά τών άγωγών παραλαβής τού άπεσταγμένου ύδατος. Εις αιθρίας θερινάς ήμέρας ó μετά όροφής άποστακτήρ δύναται νά παράγη 3,3-6,3 kg ύδατος ανά τετραγωνικόν μέτρον όριζοντίας επιφανείας, ένώ ó κεκλιμένος άποστακτήρ παράγει 25 έως 50 % περισσότερον ύδωρ υπό τούς αυτός όρους.

Κατά τó παρελθόν έτος ή χημική έρευνα παρήγαγε πολλές διαφανείς πλαστικές μεμβράνας αι όποϊα, όπως ή ύαλος, επιτρέπουν τήν διόδον μικρού κύματος άκτινοβολίας, είναι όμως άδιαφανείς εις τήν έξ επιφανειών χαμηλής θερμοκρασίας έκπεμπομένην άκτινοβολίαν μεγάλου μήκους κύματος. Πρós τούτοις τά νέα αυτά ύλικά έχουν τήν ίκανότητα, εις ποικίλλοντα βαθμόν, νά άνθίστανται εις έξ υπεριώδους άκτινοβολίας φθοράν. Μεταξύ τών πολλών πλεονεκτημάτων τών νέων τούτων μεμβρανών περιλαμβάνονται ή χαμηλή τιμή, ή έλαφρότης και ή άντοχή. Η εύκαμψία των επιτρέπει τήν χρησιμοποίησιν των εις τόν άποστακτήρα τού σχ. 6γ, εις τόν όποϊον τó κυλινδρικόν σχήμα επιτυγχάνεται δι' έμφυσήσεως άέρος χαμηλής πιέσεως. Δεδομένου ότι δέν άπαιτείται σκελετός στηρίξεως, ή δέ μεμβράνη δέν διαρρήγνυται υπό χαλάζης ή θυέλλης, είναι δυνατόν διά ταύτης νά καλυφθούν πολύ μεγάλα επιφάνεια με σχετικώς μικρόν κόστος. Τó μεγαλύτερον μειονέκτημα όλων τών ήλιακών άποστακτήρων τού παρελθόντος είναι ή κατά μονάδα επιφανείας χαμηλή άπόδοσις των. Συνεπώς μεγάλαί επενδύσεις άπαιτούνται εις περίπτωσιν καθ' ήν είναι αναγκαίαί μεγάλαί ποσότητες ύδατος. Η έκ πλαστικού συσκευή τού σχ. 6α ύπόσχεται νά μειώση τó άρχικόν κόστος τού ήλιακοϋ άποστακτήρος εις τοιοϋτον βαθμόν, ώστε νά καταστή οϋτος πρακτική πηγή ποσίμου ύδατος.

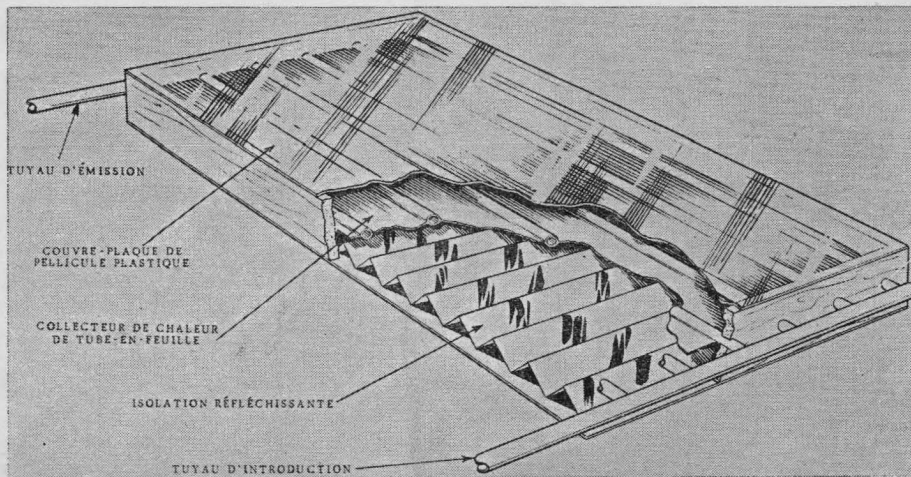


Σχ. 6. Ήλιακοί άποστακτήρες : α) τύπος με όροφήν, β) κεκλιμένος τύπος τής Dr. Maria Telkes, γ) άποστακτήρ εκ πλαστικοϋ.

β) Συλλέκται επιπέδου πλακός διά θέρμανσιν ύδατος

Ἐάν φῶς προσπέση ἐπὶ ἀμαυρωθείσης μεταλλικῆς πλακός, ποσοστὸν 98% τῆς ἐνεργείας τούτου δύναται εὐκόλως νὰ ἀπορροφηθῆ καὶ νὰ μετατραπῆ εἰς θερμότητα. Ἐπὶ ἀκαλύπτου ἐπιφανείας ἡ θερμοκρασία δύναται νὰ φθάσῃ τοὺς 70° C. Ἐάν πρὸς ἐπικάλυψιν χρησιμοποιηθοῦν ἐν ἡ περισσότερα φύλλα ὑάλου ἢ διαφανοῦς πλαστικοῦ, μονωθοῦν δὲ ταῦτα πρὸς μείωσιν εἰς τὸ ἐλάχιστον τῶν θερμικῶν ἀπωλειῶν, ὡς εἰς τὸ σχ. 7, δύναται νὰ ἐπιτευχθοῦν θερμοκρασίαι ἄνω τῶν 100° C. Δι' ἀντλήσεως ὕδα-

λαὶ ἀποδόσεις συλλεκτῶν ἐνδιαφέρουν, καθ' ὅσον οὕτω καθίσταται δυνατὴ ἡ συγκέντρωσις περισσοτέρας θερμότητος κατὰ τετραγωνικὸν μέτρον ἐπιφανείας καὶ ἐπομένως τὸ ἀρχικὸν κόστος ἐγκαταστάσεων θὰ κρατηθῆ εἰς τὸ ἐλάχιστον δυνατόν. Τὰ τῆς ἀποθηκείσεως τῆς συλλεγίσης ἡλιακῆς ἐνεργείας θὰ μνημονευθοῦν εἰς τὸ δεύτερον ἄρθρον τῆς σειρᾶς ταύτης. Πάντως δὲν ἔχει ἀναπτυχθῆ, ἐπὶ τοῦ παρόντος, ἱκανοποιητικώτερα μέθοδος ἀποθηκείσεως ἀπὸ τὴν χρησιμοποιούσαν δεξαμενὰς ὕδατος ἢ συσσωρεύσεις λίθων. Ἐπὶ τοῦ πεδίου τούτου ἡ χημικὴ ἔρευνα εἶναι ἀπολύτως ἀναγκαία.



Σχ. 7. Σύγχρονοι συλλέκται επιπέδου πλακός.

τος διὰ τῶν μεταλλικῶν φύλλων, μέσῳ καταλλήλου σωληνώσεως εἶναι δυνατόν νὰ παραληφθῆ ποσοστὸν 60-75% τῆς ἀπορροφηθείσης θερμότητος δι' ὠφελίμους χρήσεις, ἐκ τῶν ὁποίων πλέον σημαντικὴ εἶναι ἡ θέρμανσις χώρων, περιγραφομένη εἰς τὸ ἐπόμενον ἄρθρον. Θέρμανσις ὕδατος δι' οἰκιακὴν χρῆσιν δύναται εὐκόλως νὰ ἐπιτευχθῆ εἰς γεωγραφικὰ πλάτη μὲ ἐπαρκῆ ἡλιοφάνειαν. Ὁ ἐπιπέδου πλακός συλλέκτης δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ τὰς ἀμέσους ἐκ τοῦ ἡλίου ἀκτίνας, τὴν ἔμμεσον ἐκ τῶν νεφῶν ἀνακλωμένην ἀκτινοβολίαν κλπ. Δὲν ὀφείλει «νὰ ἀκολουθῆ τὸν ἥλιον», δυνάμενος νὰ λειτουργήσῃ πολὺ καλῶς, ἐφ' ὅσον ἔχει τοποθετηθῆ εἰς τρόπον ὥστε νὰ εἶναι ἐστραμμένος πρὸς νότον (προκειμένου διὰ τὸ βόρειον ἡμισφαίριον). Σημαντικὴ βελτίωσις εἰς τὴν ἀπόδοσιν τῶν συλλεκτῶν ἀνεφέρθη τὸ 1955 ὑπὸ τοῦ H. Tabor, τοῦ Ἐθνικοῦ Πανεπιστημίου Φυσικῆς τῆς Ἱερουσαλήμ, ὁ ὁποῖος ἀνεῦρε τρόπον παρασκευῆς «ἐκλεκτικῶν ἐπιφανειῶν» αἱ ὁποῖαι ἀπορροφοῦν σχεδὸν τὸ σύνολον τῆς προσπιπτούσης ἀκτινοβολίας, ἐκπέμπουν δὲ ἐλάχιστην χαμηλῆς θερμοκρασίας τοιαύτην. Ἐάν καταστῆ δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν τοιαῦται ἐπιφάνειαι εἰς χαμηλὸν κόστος, θὰ ἐπιτευχθῆ σημαντικὴ βελτίωσις εἰς τὴν ἀπόδοσιν τῶν συλλεκτῶν. Πρὸς τὸ παρὸν οὐδεμία κυβέρνησις ἔχει προβλέψει τρόπον φορολογίας τῆς ἀκτινοβολίας, ἐπὶ πλέον δὲ δὲν ὑφίσταται κόστος διὰ τὴν ἡλιακὴν ἐνέργειαν αὐτὴν καθ' ἑαυτὴν. Ὑψη-

γ) Θερμικὰ ἀποτελέσματα εἰς μετρίας θερμοκρασίας

Ἡ φωτεινὴ ἀκτινοβολία δύναται νὰ συγκεντρωθῆ κατὰ 400 φορές, διὰ χρησιμοποίησεως πολλαπλῶν κατόπτρων καὶ καμπύλων ἀνακλαστήρων. Τὰ ἀπλᾶ ἐπίπεδα κάτοπτρα τῆς Σομορ Ριμπ, σχ. 8, διπλασιάζουν τὸ ποσοῦν ἐνεργείας τὸ ὁποῖον φθάνει εἰς τὴν γεννήτριαν ἀτμοῦ. Ἡ χρησιμοποίησις παραβολοειδῶν σκαφῶν, μὲ ἀποτέλεσμα τὸν δεκαπλασιασμὸν τῆς συγκεντρώσεως ἀκτινοβολίας, παρέσχε τὴν δυνατότητα εἰς τὸν John Ericsson νὰ παραγάγῃ, εἰς Νέα Ὑόρκην τὸ 1883, ἀτμὸν τριῶν ἀτμοσφαιρῶν. Πολὺ μεγαλύτεραι σκάφαι, πλάτους 4,2 μέτρων καὶ μήκους 62 μέτρων, ἐχρησιμοποιήθησαν εἰς ἐγκαταστάσεις ἀνεγερθείσας ἐν Αἰγύπτῳ ὑπὸ τοῦ Shuman, τῶν Η.Π.Α., καὶ Boys, Ἀγγλίας, ὀλίγον πρὸ τοῦ πρώτου παγκοσμίου πολέμου. Ἰδέαν τῶν ἐγκαταστάσεων τούτων παρέχει τὸ σχ. 9. Διὰ τούτων παρήχθη ἀτμὸς μέχρι δέκα ἀτμοσφαιρῶν καὶ ἐνέργεια ἰσχύος 75 κιλοβάτ.

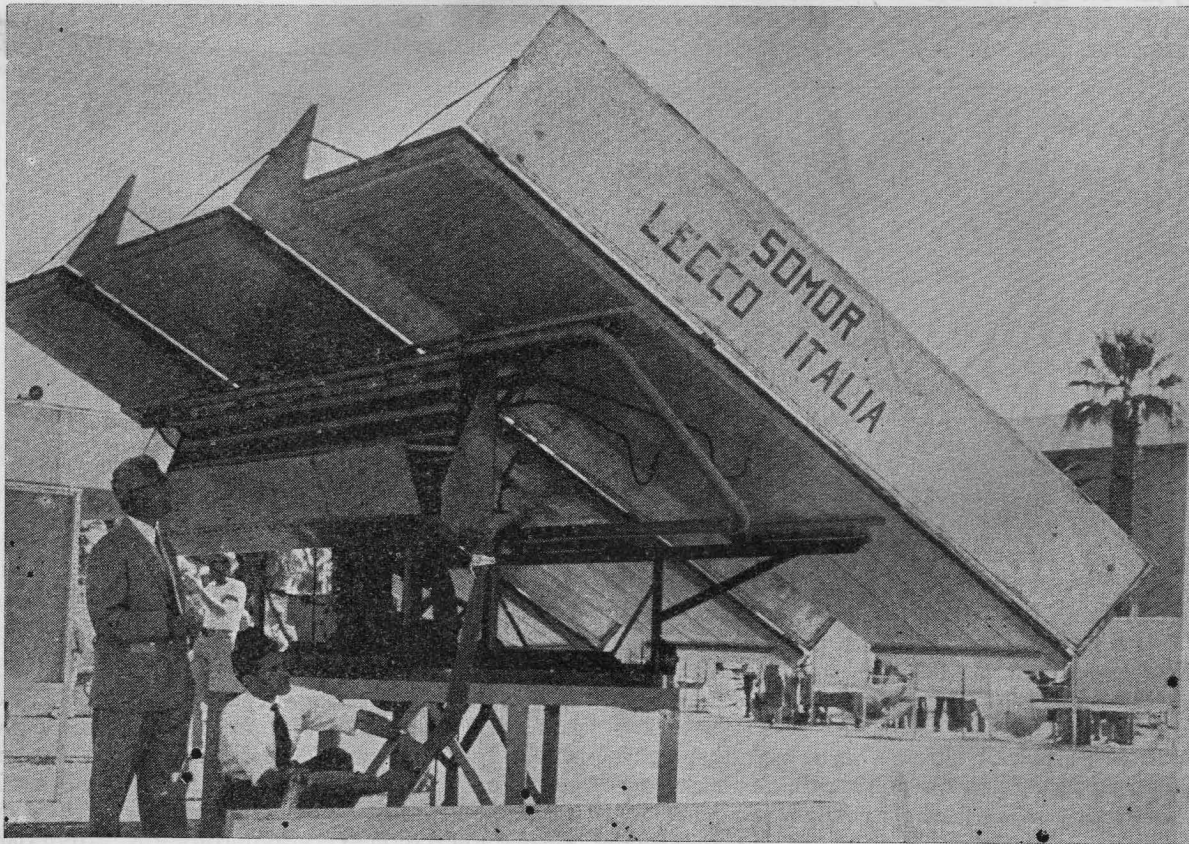
Πλείστοι τῶν συγχρόνων ἡλιακῶν γεννητριῶν ἀτμοῦ χρησιμοποιοῦν παραβολικὰς σκάφας μὲ τὸν ἄξονά των ἐστραμμένον πρὸς τὸν πολικὸν ἀστέρα καὶ περιστρεφομένης μὲ ταχύτητα 15° τὴν ὥραν.

Μεταξὺ τῶν δυσκολιῶν, αἱ ὁποῖαι πρέπει νὰ ὑπερβληθοῦν εἰς τοὺς συγκεντρωτικούς συλλέκτας, περιλαμβάνονται τὸ ἀναπόφευκτον πρόβλημα μεγέθους καὶ ἡ ἀνάγκη προστασίας τῶν μεγάλων

έπιφανειών έναντι σφοδρών θυελλών. Φύλλα στιλβωθέντος αλουμινίου χρησιμοποιούνται υπό πλείστον σημερινών γεννητριών άτμοϋ. Έν τούτοις είναι σήμερα δυνατόν να χρησιμοποιηθοϋν, προς μείωσιν τόσον τοϋ κόστους ὅσον καὶ τοϋ βάρους, μεμβράναι Mylar ἐπενδεδυμένοι με λεπτότατον φύλλον αλουμινίου. Επίσης αὐ ἐκ πλαστικοϋ τοιαῦται ὑπόσχονται πολλά.

Ἡ παρασκευὴ φαγητῶν, μέσω ἡλιακῆς ἐνερ-

τοϋ σκελετοϋ ὀμβρέλλας. Τοιαῦται συσκευαὶ εἶναι ἰδιαίτερος χρήσιμοι εἰς πολλὰς περιοχὰς τοϋ κόσμου, εἰς τὰς ὁποίας τὰ πρὸς παρασκευὴν τῶν φαγητῶν καύσιμα συνίστανται ἀπὸ κλάδους καὶ ζωικὰ ἀπορρίμματα. Ἐκατοντὰς περίπου ἡλιακῶν ἐστιῶν εἶναι ἐν χρήσει εἰς τὸ Μεξικὸν πρὸς δοκιμὴν τοϋ ὑπὸ τοϋ διαπρεποϋς χημικοϋ καὶ εἰδικοϋ ἐπὶ τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας Dr. Farrington Daniels μελετηθέντος εἰς Wisconsin τύπου.



Σχ. 8. Ἐπίπεδα κατόπτρα χρησιμοποιούμενα ὑπὸ τῆς Somor πρὸς αὔξησιν τῆς ἐπὶ τοῦ συλλέκτου προσπιπτούσης ἡλιακῆς ἀκτινοβολίας.

γείας, ἐξυπηρετεῖται με μεγάλην ποικιλίαν ἀπλῶν διατάξεων συγκεντρώσεως τῆς ἀκτινοβολίας. Τὸ σχ. 10 ἐμφανίζει ἐπίδειξιν ἐστιῶν ἐκτεθεισῶν εἰς τὸ πρῶτον παγκόσμιον Συμπόσιον ἐφαρμογῶν ἡλιακῆς ἐνεργείας, τὸ λαβὸν χώραν εἰς Phoenix τὸν Νοέμβριον τοῦ 1955. Εἰς τοῦτο, ἄνω ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ: Ὁ Dr Adnan Tarcici ἀπὸ τὸν Λίβανον με τὴν φορητὴν του ἐστίαν, ὁ Dr. K. N. Mathur ἐξ Ἰνδιῶν με τὴν ἐξ αλουμινίου ἐστίαν ὑπαίθρου καὶ ἡ Dr. Maria Telkes ἐκ Νέας Ὑόρκης με ἐστίαν δυναμένην νὰ ἀποταμιεύσῃ θερμότητα καὶ νὰ συνεχίζῃ τὴν ἔψησιν μετὰ τὴν δύσιν τοῦ ἡλίου. Κάτω δεξιὰ ἐστία Goto πρὸς ἔψησιν ὀρύζης, χρησιμοποιοῦσα διάταξιν ἐπιπέδων κατόπτρων (Ἰαπωνία). Κάτω ἀριστερὰ ὁ Dr. George Löf ἐκ Denver Η.Π.Α., ἐκθέτων τὴν «Sun Broila» κατεσκευασμένην ἀπὸ αλουμινωθὲν μάλλινον ὕφασμα καὶ στηριζομένην ἐπὶ

#### δ) Ἡλιακοὶ κλίβανοι

Ἡ παλαιότερα ἴσως ἐπιστημονικὴ χρησιμοποίησις τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας ἦτο ἡ παραγωγή ἐξόχως ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν εἰς τὰς ἐστίας τῶν φακῶν καὶ κοίλων κατόπτρων. Ὁ μέγας χημικὸς Lavoisier κατεσκεύασε τὸ 1772 ἡλιακὸν κλίβανον, χρησιμοποίησας πρὸς τοῦτο δύο ἐν σειρά ὑαλίνοὺς φακοὺς πληρωμένους με οἶνον. Με τὸ σύστημα τοῦτο ἐξετέλεσε πειράματα μέχρι 1700° C. Διὰ χρησιμοποίησεως δὲ χαλαζίου, ἀντὶ ὑάλου, ἠδυνήθη νὰ ἐργασθῆ εἰς ἐλεγχομένην ἀτμόσφαιραν ὡς καὶ ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν, διαπιστώσας ὅτι «τὸ πῦρ τῶν συνηθῶν κλιβάνων φαίνεται ὀλιγώτερον καθαρὸν ἀπὸ τὸ τοῦ ἡλίου».

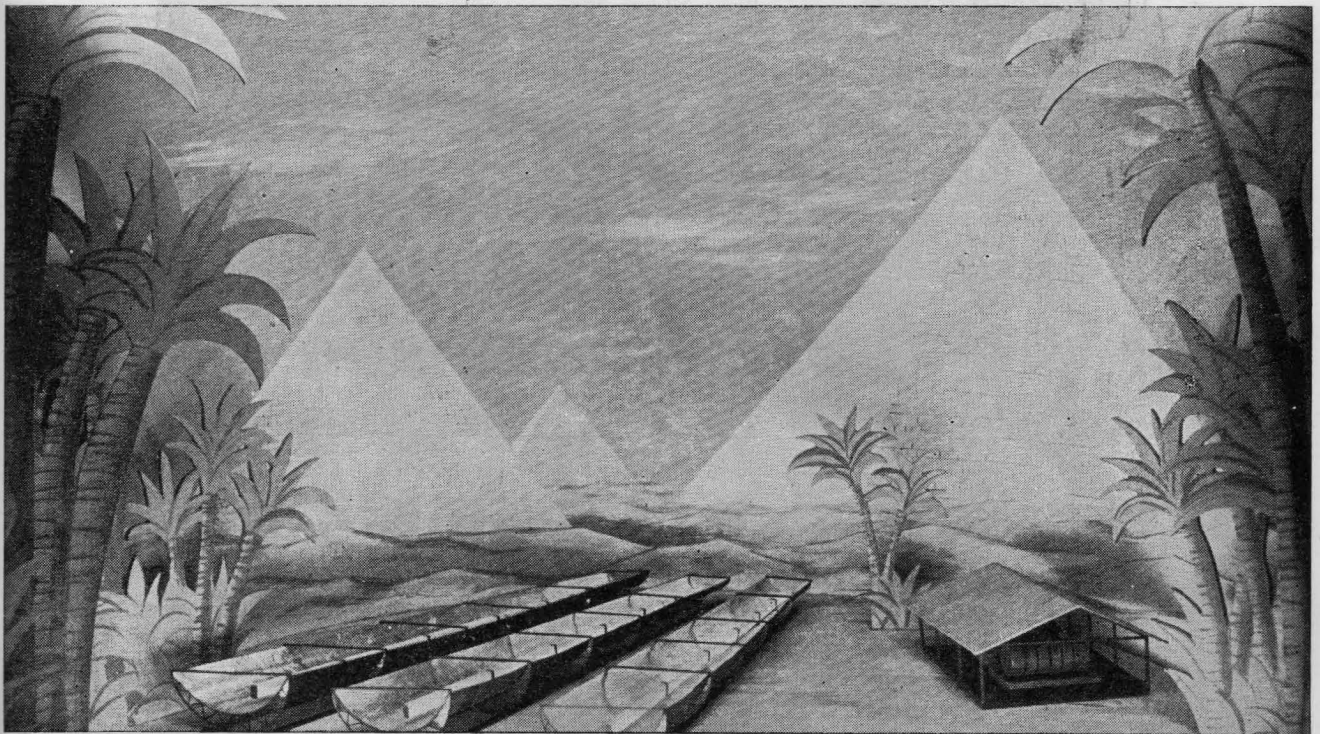
Μία ἀξιοσημείωτος ἐγκατάστασις μεγάλου ἡλιακοῦ κλιβάνου με σύστημα φακῶν ὑπάρχει εἰς τὸ

Ἰνστιτούτον Τεχνολογίας τῆς Καλιφορνίας. Ἐν τούτοις οἱ πλείστοι τῶν συγχρόνων διαδόχων τοῦ Lavoisier χρησιμοποιοῦν, πρὸς ἐπίτευξιν θερμοκρασιῶν ἄνω τῶν 3000 °C, τὰ περισσότερον ἀποτελεσματικὰ κοίλα κάτοπτρα. Ὁ περιφημότερος τῶν κλιβάνων τούτων εἶναι ἐγκατεστημένος εἰς τὸ ἡλιακὸν ἐργαστήριον τοῦ Ἐθνικοῦ Κέντρου Ἐπιστημονικῶν Ἐρευνῶν τῆς Γαλλίας. Ὁ κλιβανος οὗτος κατεσκευάσθη τὸ 1950, ὑπὸ τὴν ἐπίβλεψιν τοῦ Dr. Félix Trombe, εἰς τὸ ἀρχαῖον φρούριον Mont Louis τῶν Ἀνατ. Πυρηναιῶν. Μία γενικὴ ἀποψις τοῦ κλιβάνου καὶ τοῦ φρουρίου δίδεται εἰς τὸ σχ. 11. Εἰς τοῦτο δεξιὰ εὐρίσκεται ὁ «ἡλιοστάτης» ὁ ὁποῖος παρακολουθεῖ τὸν ἥλιον καὶ ἀνακλᾷ τὰς ἀκτῖνας τούτου πρὸς τὸν παραβολικὸν συγκεντρωτήρα, εὐρισκόμενον εἰς τὸ ἀριστερὸν τοῦ σχήματος. Ὁ ἡλιοστάτης εἶναι κατεσκευασμένος ἐκ 540 ἐπιπέδων κατόπτρων, ἕκαστον τῶν ὁποίων ἔχει ἐπιφάνειαν 50 cm<sup>2</sup>. Ἐπομένως ἡ ὅλική ἐπιφάνεια τοῦ ἡλιοστάτου ἀνέρχεται εἰς 135 m<sup>2</sup>. Ὁ συγκεντρωτὴρ ἔχει μεγίστην διάμετρον 10,6 μέτρων, ἐστιακὴν δὲ ἀπόστασιν 5,96 μέτρων. Δεδομένου ὅτι δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ κατασκευασθῇ ἐπιφάνεια τοσούτου μεγέθους, ὁ συγκεντρωτὴρ συντίθεται ἐκ 3500 ἐπὶ μέρους κατόπτρων συγκρατουμένων διὰ χαλυβδίνου σκελετοῦ εἰς σχῆμα παραβολῆς. Ἐκαστον μικρὸν κάτοπτρον εἶναι ἐλαφρῶς καμπύλον, εἰς τρόπον ὥστε ὁ ἀνακλαστήρ ἐν τῷ συνόλῳ του νὰ ἔχη, μὲ καλὴν προσέγγισιν, τὸ σχῆμα ἀκριβοῦς παραβολῆς.

Ἡ ὕαλος τῶν κατόπτρων τούτων εἶναι τοῦ ἐργοστασίου St. Gobain, τὸ ὁποῖον εἶχεν ἐπίσης κατασκευάσει τοὺς φακοὺς τοῦ Lavoisier. Ἡ διάμε-

τρος τῆς εἰκόνας τοῦ ἡλίου εἰς τὸ ἐστιακὸν πεδῖον εἶναι 11,4 cm, ὁ δὲ παράγων συγκεντρώσεως ἀνέρχεται εἰς 20.000. Αἱ ἐφαρμογαὶ τοῦ κλιβάνου περιγράφονται εἰς δημοσίευμα τοῦ Dr Trombe, ὁ ὁποῖος ἰσχυρίζεται ὅτι ὁ ἡλιακὸς κλιβανος εἶναι δυνατὸν νὰ λειτουργήσῃ εἰς κόστος συναγωνιζόμενον τὸ τῶν κλιβάνων ἠλεκτρικοῦ τόξου. Κλιβανος 1000 κιλοβάτ εἶναι τώρα ὑπὸ κατασκευὴν εἰς τὸ Ἐθνικὸν Κέντρον Ἐρευνῶν τῆς Γαλλίας. Ἐπὶ τοῦ παρόντος εἶναι ὑπὸ κατασκευὴν εἰς Η.Π.Α. δύο μεγάλοι κλιβανοί. Ὁ πρῶτος ἀνεγείρεται ὑπὸ τοῦ ἀμερικανικοῦ στρατοῦ πλησίον τῆς Βοστώνης. Ὁ δεύτερος θὰ εἶναι πολὺ μεγαλύτερος καὶ θὰ τοποθετηθῇ εἰς περιοχὴν ὅπου ἡ ἡλιοφάνεια θὰ εἶναι περισσότερον ἔντονος καὶ εἰς μεγαλύτερον ἐτήσιον ποσοστὸν. Ὁ τελευταῖος οὗτος κλιβανος, σχεδιαζόμενος τώρα ὑπὸ τῶν ἀμερικανικῶν ἀεροπορικῶν δυνάμεων, θὰ ἔχη συγκεντρωτὴρα διαμέτρον 33 μέτρων περίπου καὶ θὰ εἶναι κατεσκευασμένος ἀπὸ λειανθέντα καὶ στυλβωθέντα τμήματα ἐπαργυρωμένης ὑάλου. Θὰ ἀνεγερθῇ ἐπὶ τῆς κορυφῆς ὄρους πλησίον τοῦ Ἀστεροσκοπεῖου Sun Spot τοῦ Νέου Μεξικού.

Ὁ ἡλιακὸς κλιβανος προσφέρει εἰς τὸν χημικὸν τὴν εὐκαιρίαν διεξαγωγῆς ἐρευνῶν εἰς θερμοκρασίας προσεγγιζούσας τοὺς 4000° C. Μικροὶ κλιβανοὶ εἶναι ἤδη ἐν χρήσει εἰς βιομηχανικὰ ἐργαστήρια τῶν Η.Π.Α. Πρὸς τούτοις πέντε τουλάχιστον Πανεπιστήμια ἔχουν παρομοίας ἐγκαταστάσεις. Αἱ πλείστοι τῶν ἐγκαταστάσεων τούτων, ὡς ὁ εἰς τὸ σχ. 12 παριστάμενος κλιβανος τοῦ 1,5 m, ἔχουν κατασκευασθῇ ἐκ σχετικῶς μικροῦ κόστους ἀχρήστων στρατιωτικῶν προβολέων.



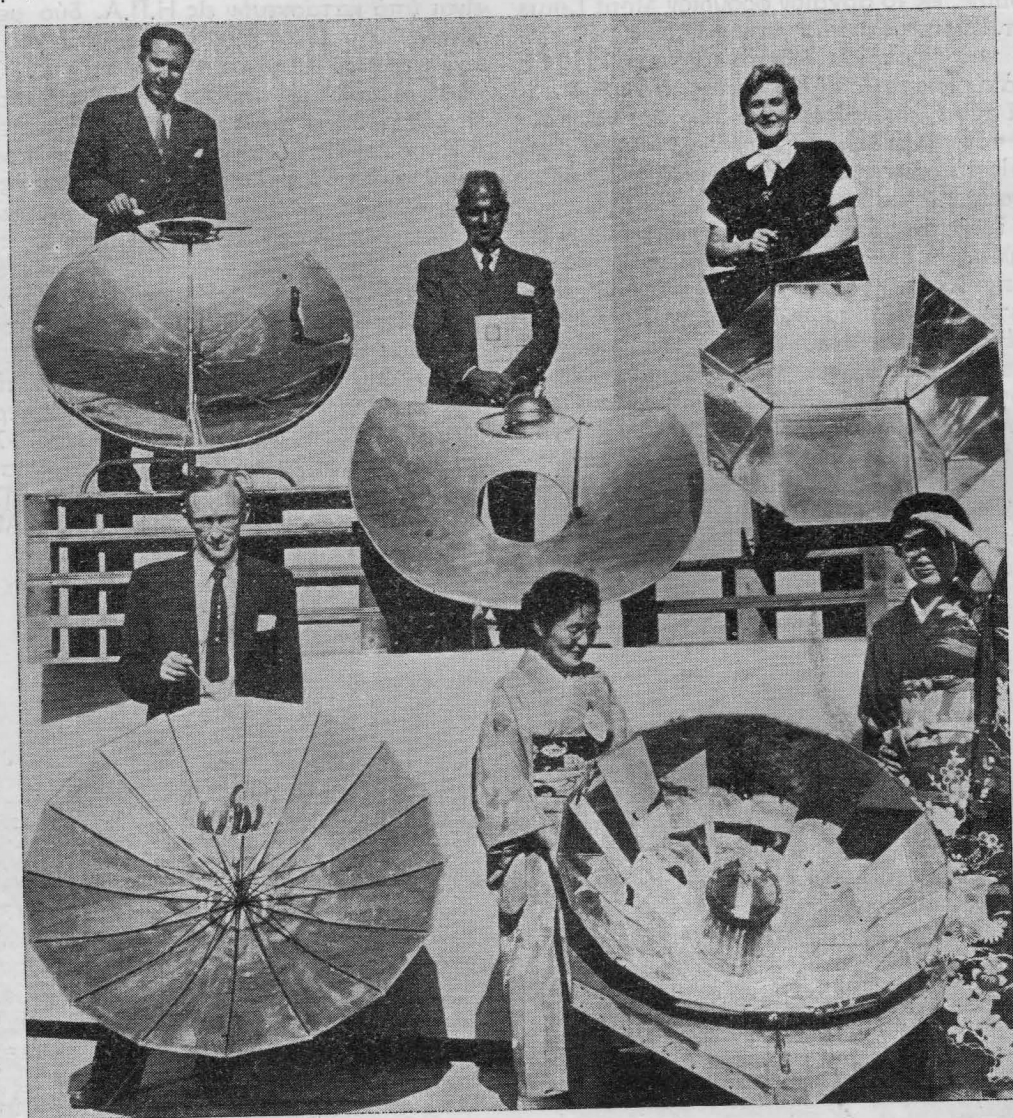
Σχ. 9. Ἀποψις τῶν μεγαλύτερων εἰς τὸν κόσμον ἐγκαταστάσεων ἡλιακῆς ἐνεργείας, ἀνεγερθεισῶν εἰς Αἴγυπτον τὸ 1913.

### 5. Φωτοχημικαί διεργασίαι

Τὸ κεφάλαιον τοῦτο εἶναι πολὺ περισσότερον κατανοητὸν ὑπὸ τῶν χημικῶν, πρὸς τοὺς ποίους τὸ παρὸν ἄρθρον ἀπευθύνεται, παρὰ ὑπὸ τῶν μηχανικῶν, οἱ ὅποιοι τὸ συνέγραψαν. Τὸ πεδίου εἶναι τόσον εὐρὺ, ὥστε μόνον εἰς ὀλίγα ἐκ τῶν μᾶλλον ἐνδιαφερόντων σημείων θὰ παραρτηθῶν βιβλιογραφικαὶ ἀναδρομαί. Τὰ καύσιμα καὶ τὰ τρόφιμα ἀποτε-

σότερον μελετηθῆ ἀπὸ οἰανδήποτε ἄλλην ἀποψιν τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας. Διὰ καταλλήλου χρησιμοποίησεως ραδιενεργῶν ἰχνηθετῶν, ἀφ' ἑνὸς μὲν ἔχει διαπιστωθῆ, κατὰ τρόπον ἀπολύτως εὐλογον, ὁ μηχανισμὸς τῆς μετατροπῆς ταύτης, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἔχει σήμερον κατανοηθῆ ὁ ρόλος τῆς χλωροφύλλης.

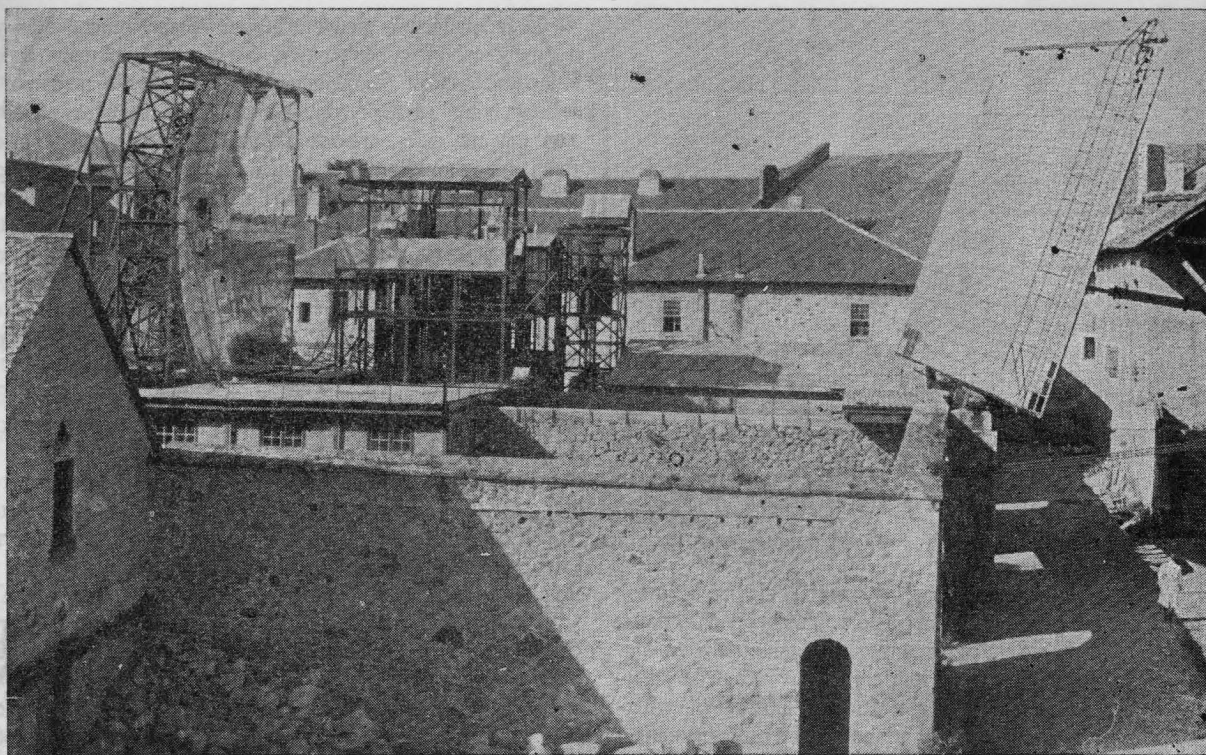
Εἶναι γνωστὸν ὅτι ὁ συντελεστὴς μετατροπῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας εἰς ἐνέργειαν καυσίμων ὑπὸ μορφῆν φυτικῶν οὐσιῶν εἶναι πολὺ χαμηλός. Αἱ τιμαὶ



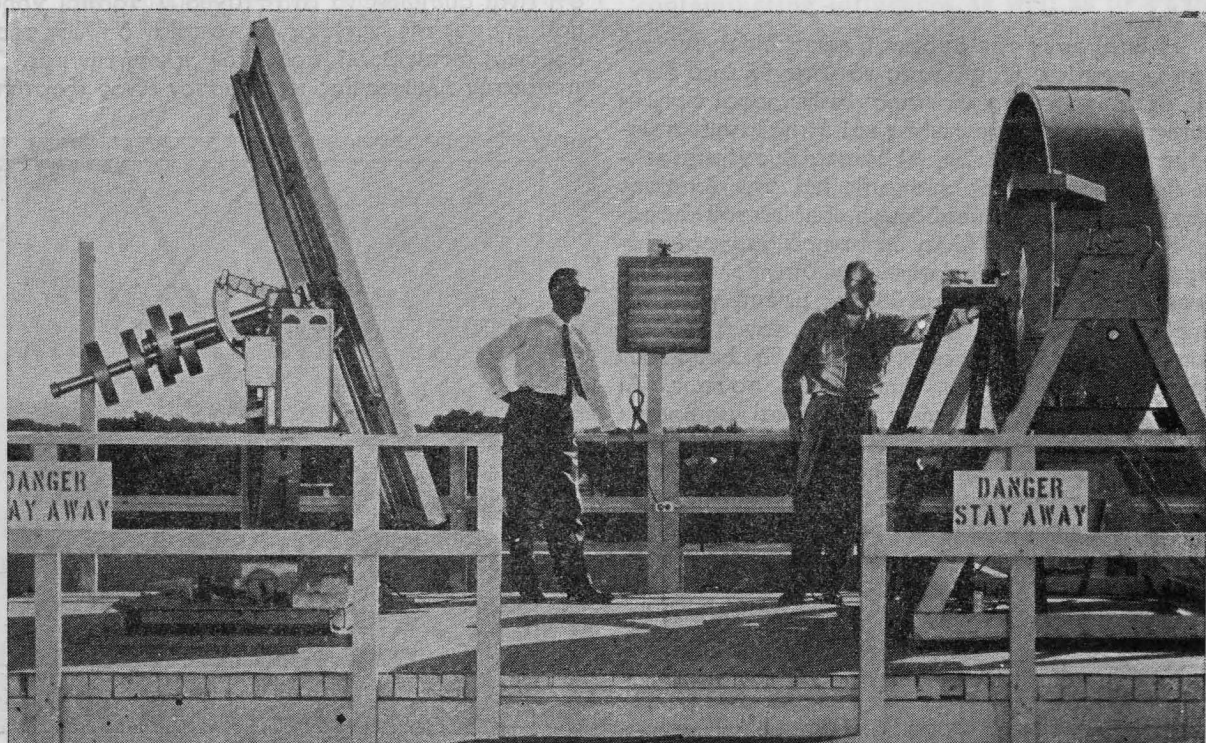
Σχ. 10. Διεθνῆς ἐπίδειξις ἡλιακῶν ἐστιῶν.

λοῦν τὰ σπουδαιότερα ὑλικά τῶν ὁποίων ἡ ἀνθρωπότης ἔχει ἀνάγκην. Αἱ ζωτικαὶ αὗται ὕλαι ἐξαρτῶνται ἐξ ὀλοκλήρου, τόσον ἀπὸ τὰς φωτοχημικὰς διεργασίας, αἱ ὁποῖαι ἔλαβον χώραν εἰς τὸ ἀπώτερον παρελθόν, ὅσον καὶ ἀπὸ ἐκείνας αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν σήμερον. Τὸ θαῦμα τῆς μετατροπῆς, μέσῳ τῶν πρασίνων φυτῶν, τῆς ἀκτινοβόλου ἐνεργείας, τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος εἰς συστατικὰ τῶν φυτῶν καὶ ὀξυγόνον ἔχει περιο-

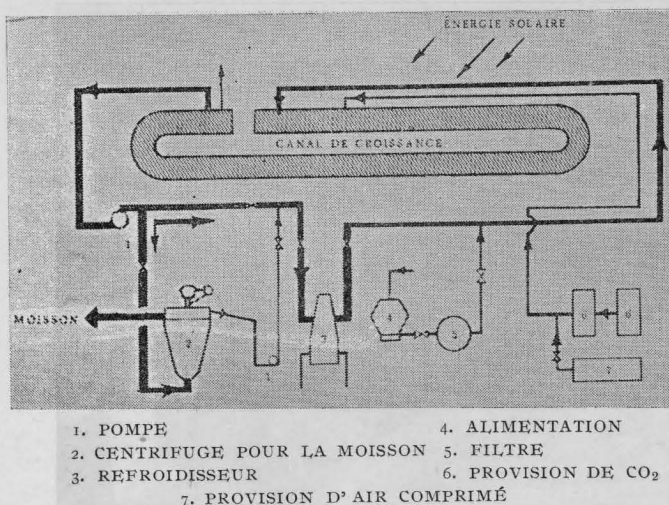
αὶ παρεχόμενα διὰ διαφόρους φυτικὰς τροφὰς κυμαίνεται μεταξὺ 0,45 - 2%. Ἀντιθέτως θαλάσσιοι ὀργανισμοί, γνωστοὶ ὡς φύκη, παραλαμβάνουν τὰ 20 - 30% τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας. Ἡ αἰτία τῆς διαφορᾶς ταύτης δὲν εἶναι γνωστή. Φαίνεται ὅμως ὅτι κατὰ πολὺ οὐσιωδέστεραι τροφαὶ διὰ ζῶα, καὶ ἴσως ἐξ ἴσου οὐσιώδεις διὰ τὸν ἄνθρωπον, δύνανται νὰ παραχθοῦν εἰς δεδομένας περιοχὰς διὰ καλλιέργειας φυκῶν ἀντὶ ὀρύζης ἢ σίτου. Τὸ μεγαλύτερον μειονέ-



Σχ. 11. 'Ο μεγαλύτερος ήλιακός κλίβανος εις τόν κόσμον εις Mont Louis τῶν Ἀνατολικῶν Πυρηναίων (Γαλλίας).



Σχ. 12. Ἡλιακός κλίβανος τοῦ Πανεπιστημίου Ἀριζόνας εις Tempe τῶν Ἠνωμένων Πολιτειῶν τῆς Ἀμερικῆς.



Σχ. 13. Πρότυπος εγκατάστασις μαζικής καλλιέργειας φυκῶν.

κτημα, ἐπὶ τοῦ παρόντος, ἐγκείται εἰς τὸ κόστος τῶν οὕτω παραγομένων τροφῶν. Συνεχῆς σύστημα καλλιέργειας φυκῶν, ὡς τὸ παριστάμενον εἰς τὸ σχ. 13, ἔχει προταθῆ πρὸς παραγωγήν τῶν ὀργανισμῶν τούτων εἰς μεγάλην κλίμακα. Εὐρὺς μὲ πλαστικὸν κεκαλυμμένος ὀχετὸς προσφέρει τὴν ἀναγκαίαν ἐπιφάνειαν πρὸς ἀπορρόφησην ἡλιακῆς ἀκτινοβολίας. Τὰ φύκη παραλαμβάνονται κατὰ τρόπον συνεχῆ τῆ βροθεῖα φυγοκέντρων, θρεπτικὰ δὲ ὑλικά προστίθενται ἐφ' ὅσον ἀπαιτοῦνται. Ἡ ἐν περισσεΐα θερμότης πρέπει νὰ ἀπομακρύνεται, διοξειδίου δὲ τοῦ ἀνθρακος νὰ διοχετεύεται εἰς τὴν πλέον ἀποδοτικὴν ποσότητα.

Ἡ διεργασία τὴν ὁποίαν ἡ φύσις διεξάγει κατὰ τρόπον τυχαῖον, θὰ ἠδύνατο νὰ ὑπαχθῆ ὑπὸ ἔλεγχον, εἰς τρόπον ὥστε νὰ παραχθοῦν τροφαὶ ὑψηλῆς περιεκτικότητος εἰς πρωτεΐνας καὶ ἀπτηλλαγμέναι μολυσματικῶν ἐπιπεργειῶν. Αἱ βασικαὶ δυσχερεῖαι κείνται εἰς τὸ κόστος τῆς συσκευῆς καὶ τὴν δαπάνην πρὸς παροχὴν τοῦ οὐσιώδους διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Ἡ ψύξις εἶναι μία ἄλλη δαπανηρὰ διεργασία, ἀπαραίτητος ὅμως πρὸς ἀποφυγὴν ὑπερβολικῆς θερμάνσεως τοῦ εἰς τὸ σύστημα ὕδατος, μὲ ἐπιβλαβὲς διὰ τὰ φύκη ἀποτέλεσμα. Εἰς τὸ μέλλον, ἐὰν ἡ ζήτησις τροφίμων καταστῆ ἐπαρκῶς μεγάλη, θὰ ἀνευρεθοῦν τρόποι ἐπιλύσεως τῶν δυσχερειῶν τούτων. Αἱ προμηθευτικὰ διαφανεῖς πλαστικαὶ μεμβράναι θὰ ὑποβοηθήσουν εἰς τὴν μείωσιν τοῦ κόστους τῶν ἐγκαταστάσεων, θὰ ἀνευρεθοῦν δὲ φύκη τὰ ὅποια θὰ δύνανται νὰ καλλιερῆθωσιν εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας.

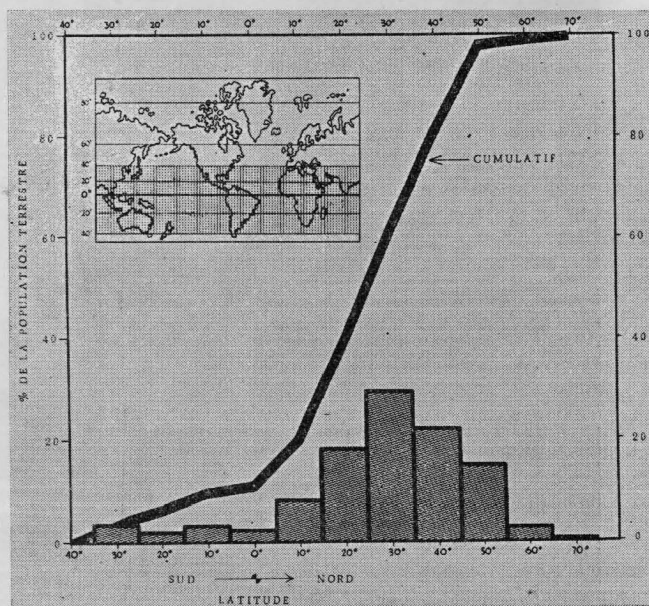
Μία πλευρὰ τῆς φωτοσυνθέσεως, ἐνδιαφέρουσα ἴσως εἰς τὴν αὐξήσιν τῆς παραγωγῆς τροφίμων, εἶναι ἡ μεταβολὴ τῆς ταχύτητος ἀναπτύξεως τῶν φυκῶν μὲ αὐξήσιν τοῦ περιεχομένου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος εἰς τὸν ὑπὸ τούτων ἀναπνεόμενον ἀέρα. Εἶναι γνωστὸν ὅτι ὠρισμένα φυτὰ εἶναι δυνατὸν νὰ τριπλασιάσουν τὴν ταχύτητα ἀναπτύξεώς των, ἐὰν χορηγηθῆ εἰς αὐτὰ ἀρκετὸν διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος πρὸς πλήρη ἐκμετάλλευσιν τῆς ἀκτινοβολίας τὴν ὁποίαν δέχονται.

Δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν διεργασίαν ἐλεγχομένης γεωργίας, κατὰ τὴν ὁποίαν ὀλόκληροι ἀγροὶ ἐνδιαφεροσῶν καλλιερῆσιν θὰ ἐκαλύπτοντο μὲ πλαστικὰς μεμβράνας, μὲσω τῶν ὁποίων διέρχεται μὲν τὸ φῶς, προστατεύουν ὅμως τοὺς ἀγρούς ἀπὸ τὰ πτηνὰ καὶ τὰ ζιζάνια. Ὁ ὑπὸ τὰς μεμβράνας ἀήρ θὰ ἐνεπλουτίζετο, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἡμέρας, μὲ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος. Ἡ ἐπὶ τῆς μεμβράνης πίπτουσα βροχὴ θὰ κατηυθύνετο, μετὰ προσθήκην τῶν ἀπαραιτήτων ἰχνοστοιχείων, δι' αὐτῶν ἀρδεύσεως εἰς τὴν καλλιερῆσιν περιοχὴν. Ἐφευρετικοὶ χημικοὶ θὰ ἀνεύρουν τρόπον πρὸς πραγματοποίησιν τῶν ἀνωτέρω, εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν ἡ ζήτησις τροφίμων ἠθέλει αὐξηθῆ εἰς τοιοῦτον βαθμὸν ὥστε νὰ παρίσταται ἀνάγκη ἐλεγχόμενης καλλιερῆσιν.

Μία ἄλλη φωτοχημικὴ διεργασία ἡ ὁποία πρέπει νὰ μνημονευθῆ εἶναι ἡ καταλυτικὴ διάσπασιν τοῦ ὕδατος πρὸς ὑδρογόνον καὶ ὀξυγόνον, διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ φωτός. Τοῦτο ἔχει ἐπιτευχθῆ εἰς μικρὰν κλίμακα ὑπὸ τοῦ Dr. L. J. Heidt, τοῦ Τεχνολογικοῦ Ἰνστιτούτου Μασσαχουσέτης. Ἡ ἀπόδοσις ταύτης, ὡς καὶ ἄλλων ἀναλόγων μελετηθεισῶν διεργασιῶν, εἶναι ὑπερβολικῶς χαμηλὴ διὰ νὰ ἀποτελέσῃ ἀντικείμενον ἐμπορικῆς ἐκμεταλλεύσεως. Ἐν τούτοις μία τοιαύτη μέθοδος παρέχουσα ἀφθονον ὑδρογόνον καὶ ὀξυγόνον εἶναι τόσον σημαντικὴ, ὥστε νὰ δικαιολογοῦνται παρατεταμένα ἐρευναι.

## 6. Συμπέρασμα

Μόλις σήμερον ἀρχίζομεν νὰ ἀντιλαμβάνομεθα ὅτι εἶναι οὐσιώδεις νὰ ἀναπτυχθοῦν τρόποι χρησιμοποίησεως τῆς ἐνεργείας, τὴν ὁποίαν ὁ ἥλιος τόσον ἀφθόνως ἀκτινοβολεῖ πρὸς τὸν πλανήτην μας. Τὸ ποσοστὸν ἡλιοφανεῖας εἰς ἕκαστον ἔθνος ἐξαρτᾶται



Σχ. 14. Κατανομή τοῦ πληθυσμοῦ τῆς γῆς κατὰ γεωγραφικὰ πλάτη.



πρωτίστως από το γεωγραφικόν πλάτος. Αί πλείσται τῶν χωρῶν, αἱ ὁποῖαι εὐρίσκονται ἐντὸς 50° ἀπὸ τοῦ Ἰσημερινοῦ, δέχονται ἱκανὴν ἡλιακὴν ἀκτινοβολίαν πρὸς ἀντιμέτωπισιν σημαντικοῦ μέρους τῶν ἐνεργειακῶν τῶν ἀναγκῶν.

Ὡς ἐκ τοῦ σχ. 14 ἐμφαίνεται, τὸ μεγαλύτερον τμήμα τοῦ πληθυσμοῦ τῆς γῆς ζῆ εἰς περιοχὰς ἡλιολούστους. Μεγάλον τμήμα τοῦ πληθυσμοῦ τούτου διαβιοῖ ὑπὸ συνεχῆ ὑποσιτισμόν, ὑποφέρον συγχρόνως ἀπὸ τὸν καύσωνα τοῦ θέρους καὶ τὸ ψῦχος τοῦ χειμῶνος. Διὰ καταλλήλου χρησιμοποίησεως τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας θὰ ἠδύναντο οἱ χημικοὶ νὰ συμβάλουν ἀποτελεσματικῶς εἰς τὴν ἐξαφάνισιν τῆς

πείνης καὶ τῶν ἐκ τοῦ καύσωνος καὶ τοῦ ψύχους δυσμενῶν ἐπιδράσεων.

#### BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΣΗΜΕΙΩΣΙΣ

Αἱ μᾶλλον κατατοπιστικαὶ πηγαὶ ἐπὶ τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας εἶναι αἱ ἀκόλουθοι: «The proceedings of the 1955 World Symposium on Applied Solar Energy» δημοσιευθέντα τὸ 1956 ὑπὸ τῆς Association for Applied Solar Energy καὶ «The Transactions of the 1955 Conference on the Scientific Uses of Solar Energy» αἱ ὁποῖαι θὰ δημοσιευθοῦν, ἐνωρὶς τὸν χειμῶνα τούτου, ὑπὸ τοῦ Πανεπιστημίου τῆς Arizona, εἰς Tucson, U.S.A.

#### SUMMARY

##### *Chemical Aspects of Solar Energy* \*

By General Paul Jean Bergeron of Paris and John I. Yellott of Phoenix, Arizona, U.S.A.

The purpose of this paper is to provide a brief survey of the developments concerning the following scientifically studied effects of solar radiation:

The photo-galvanic effect which converts solar radiation to electricity by means of devices such as the selenium photo-cell and the silicium photo-cell.

The photo-thermal effect which has been used with simple flat collectors, with concentra-

tors of moderate power, and with the solar furnace which can approach the temperature of the surface of the sun. The thermal uses of solar energy in solar stills, water heating, steam generators, cooking and solar furnaces are reviewed.

The process of photo-chemistry by which nature converts carbon dioxide, water and sunlight into the plants as well as the catalytic decomposition of water by the action of sunlight are mentioned. Finally, emphasis is given to a proposed continuous system of algae culture producing foods high in protein content and free of contaminating influences as well as to a system of controlled agriculture using inflated plastic films.

Θ. Γιαννακόπουλος

\* This paper prepared on behalf of the Association for Applied Solar Energy was presented before the XXX<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Industrielle Sept. 17-24, 1957, Athens, Greece.

# Θέρμανσις καὶ ψύξις χώρων διὰ ἡλιακῆς ἐνεργείας\*

ὑπὸ Στρατηγοῦ PAUL JEAN BERGERON, PARIS καὶ  
JOHN I. YELLOTT, PHOENIX, ARIZONA, U.S.A.

## 1. Εἰσαγωγή

Διὰ τὴν θέρμανσιν κατοικιῶν, γραφείων καὶ ἐργοστασίων εἰς τὰ ὁποῖα ζῶμεν καὶ ἐργαζόμεθα, καταναλίσκεται κατ' ἔτος τὸ ἡμισυ περίπου τῆς ὀλικῆς ἐνεργείας τῆς χρησιμοποιουμένης εἰς τὸν κόσμον. Εἰς βιομηχανικῶς ἀνεπτυγμένα ἔθνη, ἡ θέρμανσις τῶν χώρων ἀπαιτεῖ τὸ 30% περίπου τῆς διατιθεμένης ἐνεργείας, ἐνῶ ἀγροτικαὶ χώραι διαθέτουν τὸ 95% περίπου τῶν καυσίμων τῶν διὰ τὸν σκοπὸν αὐτόν. Κατὰ τὸ ἔτος 1956 ἡ παγκόσμιος κατανάλωσις ἐνεργείας διὰ θέρμανσιν ἀνῆλθεν εἰς  $12 \times 10^{15}$  kcal, ἢτοι ποσότης ἀντιστοιχοῦσα περίπου εἰς  $5 \times 10^3$  kcal κατ' ἄτομον. Ἡ ἡλιακὴ ἀκτινοβολία δύναται νὰ καλύπτῃ σημαντικὸν μέρος τῶν ἀναγκῶν τούτων, δι' ἐφαρμογῆς τῶν σημερινῶν τεχνικῶν μέσων. Ὄταν οἱ χημικοὶ εὑρουν κατάλληλον τρόπον ἐναποθηκέσεως μεγάλων ποσῶν ἐνεργείας διὰ μακρὰς χρονικὰς περιόδους, τότε ἡ ἡλιακὴ ἀκτινοβολία θὰ εἶναι ἰκανὴ νὰ ἀντικαταστήσῃ μέγα μέρος τῶν ὑπὸ χαμηλὴν ἀπόδοσιν καταναλισκομένων σήμερον καυσίμων διὰ θέρμανσιν χώρων.

## 2. Ἐνεργειακαὶ ἀνάγκαι διαβιώσεως

Ἀνάλυσις τῶν ἐνεργειακῶν ἀναγκῶν μιᾶς κατοικίας δίδει ὅτι τὸ πλεῖστον ἐξ αὐτῶν εἶναι μετρίων θερμοκρασιῶν. Τὸ σχ. 1 δεικνύει τὴν θερμοκρασιακὴν κατανομὴν τῆς καταναλισκομένης ἐνεργείας εἰς τυπικὴν πλήρως ἐξηλεκτρισμένην ἀμερικανικὴν κατοικίαν. Μόνον ἡ ἠλεκτρικὴ κουζίνα ἀπαιτεῖ θερμοκρασίας ἄνω τῶν 200° C, ἐνῶ ὅλα τὰ ἄλλα σκεύη χρησιμεύουν διὰ τὴν θέρμανσιν ὕδατος ἢ ἀέρος εἰς θερμοκρασίας κάτω τῶν 70° C. Ἡ τελευταία αὕτη περιοχὴ δύναται εὐκόλως νὰ ἐπιτευχθῇ διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως συλλεκτῶν ἐπιπέδου πλάκος. Τὸ κατὰ μέσον ὄρον ποσὸν ἐνεργείας, ὅπερ ἀπαιτεῖται κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ ἔτους πρὸς διαβίωσιν μιᾶς οἰκογενείας, εἰς πλεῖστα τῶν κατοικουμένων τμημάτων τῆς γῆς, εἶναι σημαντικῶς μικρότερον τῆς ποσότητος τῆς ἡλιακῆς ἀκτινοβολίας, ἥτις προσπίπτει ἐπὶ τῆς στέγης τῆς κατοικίας. Τὸ πρόβλημα τῶν ἐπισημόνων τῶν ἀσχολουμένων μετὰ τὴν ἡλιακὴν ἐνεργειαν συνίσταται εἰς τὴν ἐξεύρεσιν μεθόδων διὰ τῶν ὁποίων ἡ ἐνέργεια αὕτη θὰ δύναται νὰ δεσμευθῇ καὶ ἐναποθηκευθῇ, ὥστε νὰ χρησιμοποιῆται ὅταν χρειάζεται. Πρέπει ἐπίσης νὰ εὑρεθοῦν ἀπλᾶ θερμοκαὶ μέθοδοι ψύξεως, καθ' ὅσον βασικὴ ἀνάγκη ἐκείνων οἱ ὁποῖοι διαβιοῦν εἰς θερμὰς ἀνύδρους χώρας εἶναι νὰ ἔχουν δροσερὰν ἀτμόσφαιραν καὶ ψυκτικὰ μέσα

\* Ὁμιλία γενομένη ἐξ ὀνόματος τῆς Association for Applied Solar Energy, κατὰ τὸ 30ὸν Διεθνὲς Συνέδριον Βιομηχανικῆς Χημείας, Ἀθήναι 17-24/9/57.

διὰ τὰ ἀναγκαῖα εἰς αὐτοὺς τρόφιμα καὶ φάρμακα.

Τὸ παρὸν ἀποτελεῖ ἐπισκόπησιν τῶν προόδων αἱ ὁποῖαι ἐπετελέσθησαν πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην, ἰδιαίτερος εἰς τὰς Ἑνωμένας Πολιτείας.

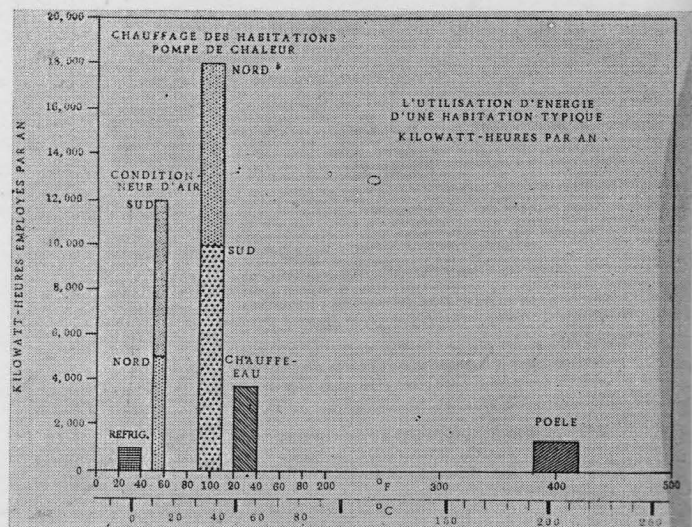
Ἡ κατανομὴ τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας ἐπὶ τῆς γῆς εἶναι κατὰ κύριον λόγον ὑπόθεσις γεωγραφικοῦ πλάτους, ὡς δεικνύει τὸ σχ. 2. Τοπικαὶ συνθήκαι νεφώσεως καθορίζουν τὸν ἀριθμὸν ὥρων ἡλιοφανεῖας εἰς ἕκαστον τόπον, ἀλλὰ ἡ μέση ποσότης τῆς προσπιπτούσης ἐπὶ ὀριζοντίου ἐπιφανείας ἀκτινοβολίας εἰς οἰονδήποτε σημεῖον τῆς γῆς, δύναται κατὰ προσέγγισιν νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τοῦ σχ. 2. Εἰς τὰ βόρεια γεωγραφικὰ πλάτη ἡ θερμικὴ ἡλιακὴ ἐνέργεια εἶναι ἀνεπαρκῆς. Ἀκόμη καὶ εἰς τὴν Ἀριζόναν εἶναι ἀπαραίτητος ἐναποθήκευσις θερμότητος διὰ τὰς χειμερινὰς νεφοσκεπεῖς ἡμέρας. Κατὰ τὸ θέρος ἡ ἡλιακὴ ἐνέργεια ἱκανοποιεῖ τὸ πλεῖστον τῶν ἀναγκῶν ψύξεως.

Θὰ ἐξετάσωμεν τώρα μερικὰ ἀπὸ τὰ ἐν χρήσει ἡλιακὰ συστήματα θερμάνσεως καὶ ἐν συνεχείᾳ θὰ ἴδωμεν ποῖας βελτιώσεως πρέπει νὰ ἐπιτύχουν οἱ χημικοὶ, ὥστε ἡ θερμότης τοῦ ἡλίου νὰ καταστῇ εἰς τὸ ἔπακρον ἐπωφελῆς. Τέλος θὰ ἐξετάσωμεν τὸ πρόβλημα τῆς ψύξεως τῆ βοηθητικῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας.

## 3. Ἡλιακὰ συστήματα θερμάνσεως

### α) «Ἡλιακαὶ οἰκίαι»

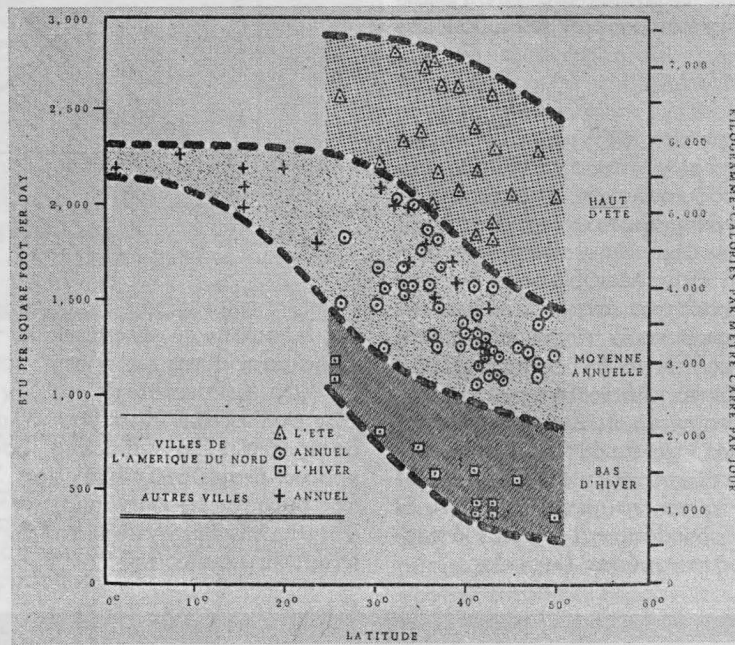
Εἰς τὰς Ἑνωμένας Πολιτείας ὁ ὅρος «ἡλιακὴ οἰκία» ἀναφέρεται εἰς κατοικίας εἰς τὰς ὁποίας ὑπάρχουν μεγάλα κάθεται παράθυρα ἐστραμμένα πρὸς νότον. Ἐφ' ὅσον ὁ ἥλιος κατὰ τὸν χειμῶνα δὲν εὔ-



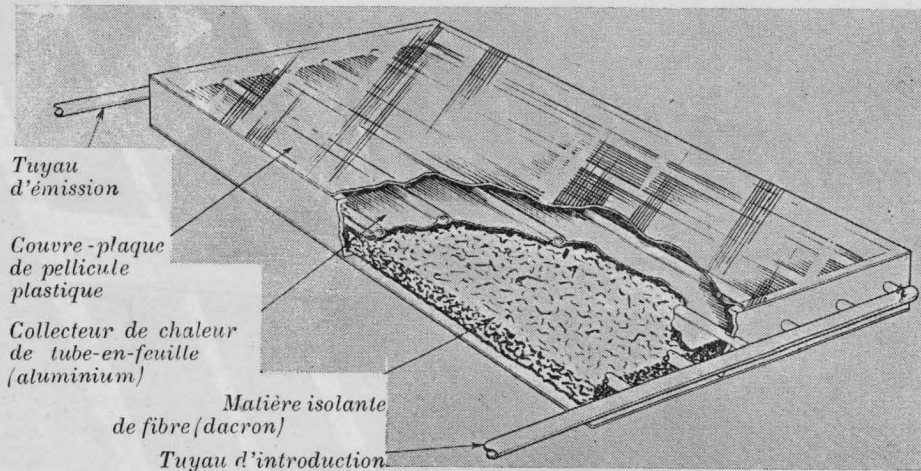
Σχ. 1. Κατανάλωσις ἐνεργείας εἰς τυπικὴν κατοικίαν κατὰ ἀπαιτούμενας θερμοκρασίας.

ρίσκεται εις μεγάλο ύψος, τὰ παράθυρα ταῦτα ἐπιτρέπουν τὴν διόδον εἰς τὸ φῶς καὶ τὴν θερμότητα τοῦ ἡλίου κατὰ τοὺς ψυχροὺς μῆνας, κατὰ τὸ θέρος ὁμως σκιάζονται ὑπὸ τῆς στέγης καὶ τῶν δια-

νας Πολιτείας ὅταν προβλέπεται ἰδιαίτερος τρόπος δεσμεύσεως καὶ ἐναποθηκέυσεως τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας. Πολλοὶ τοιαῦτα οἰκίαι ἔχουν κτισθῆ, ἐσχάτως δὲ ἡ Ἑταιρία Ἐφαρμογῶν Ἡλιακῆς Ἐνεργείας διεξάγει



Σχ. 2. Μεταβολὴ τῆς ἡλιακῆς ἀκτινοβολίας μετὰ τὰς ἐποχὰς τοῦ ἔτους καὶ τὸ γεωγραφικὸν πλάτος.



Σχ. 3. Θερμαντὴ ὕδατος ἐπιπέδου πλακῶς ἐκ πλαστικῆς μεμβράνης καὶ μονώσεως ἐκ Dacron.

φόρων προεξοχῶν τὰς ὁποίας τυχὸν ὁ ἀρχιτέκτων ἤθελε προσθέσει. Γενικῶς κατοικίαι τοῦ εἴδους αὐτοῦ δὲν προβλέπουν ἰδιαίτερον τρόπον δεσμεύσεως καὶ ἐναποθηκέυσεως ἡλιακῆς ἐνεργείας. Ὁ μόνος τρόπος ρυθμίσεως τῆς εἰσόδου τοῦ χειμερινοῦ ἡλιακοῦ φωτὸς εἶναι διὰ τῶν παραθυροφύλλων καὶ παραπετάσμάτων.

β) «Ἡλιακῶς θερμαινόμεναι οἰκίαι»

Ὁ ὅρος αὐτὸς χρησιμοποιεῖται εἰς τὰς Ἠνωμέ-

διεθνή ἀρχιτεκτονικὸν διαγωνισμόν διὰ τὴν ὑποβολὴν σχεδίων πρὸς κατασκευὴν οἰκίας εἰς τὴν ἔρημον πλησίον τοῦ Phoenix. Ὁ προκρινόμενος ἀρχιτέκτων πρέπει νὰ προβλέψῃ ἐπαρκῆ ἐπιφάνειαν δεσμεύσεως τῶν ἡλιακῶν ἀκτίνων διὰ τὴν θέρμανσιν ὕδατος οἰκιακῆς χρήσεως, διὰ θέρμανσιν τῆς οἰκίας κατὰ τὸν χειμῶνα, ὡς καὶ διὰ θέρμανσιν κολυμβητικῆς δεξαμενῆς.

γ) Ἀρχαὶ ἡλιακῆς θερμάνσεως

Ἐν ἡλιακὸν σύστημα θερμάνσεως ἀπαιτεῖ, πλὴν

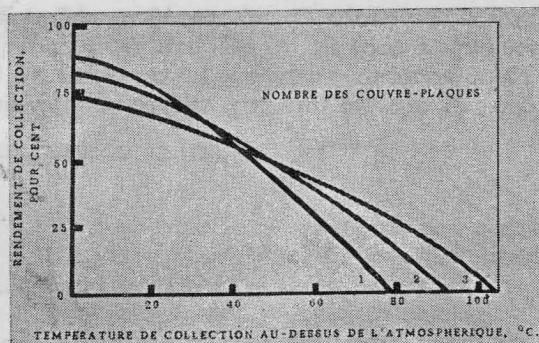
τοῦ τρόπου διανομῆς τῆς θερμότητος εἰς τὴν κατοικίαν, τρία βασικὰ στοιχεῖα. Ταῦτα εἶναι :

1. Συλλέκται ἡλιακῆς ἐνεργείας.
2. Μέσα ἐναποθηκέυσεως τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας.
3. Βοηθητικαὶ πηγαὶ ἐνεργείας διὰ τὴν χρησιμοποίησιν κατὰ τὴν διάρκειαν μακρῶν περιόδων κακοκαιρίας.

#### I. Συλλέκται

Ἐφ' ὅσον αἱ θερμοκρασίαι αἱ χρησιμοποιούμεναι διὰ τὴν θέρμανσιν χώρων εἶναι σχετικῶς χαμηλαί, οἱ συλλέκται ἐπιπέδου πλακὸς ἀποτελοῦν ἀπλοῦν καὶ ἀποτελεσματικὸν τρόπον θέρμανσεως ὕδατος ἢ ἀέρος δι' ἄμεσον οἰκιακὴν χρῆσιν. Ἐν τούτοις πρέπει νὰ δεσμευθῇ ἐπὶ πλέον ἐνέργεια διὰ τὴν ἱκανοποίησιν τῶν εἰς θερμότητα ἀναγκῶν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς νυκτός, ὡς καὶ κατὰ τὰς μὲ νεφροσκεπῆ οὐρανὸν ὥρας τῆς ἡμέρας. Εἰς τὸ σχ. 3 παρίσταται συλλέκτης, χρησιμοποιῶν τὰ πλέον σύγχρονα ὑλικά. Χημικαὶ ἐρευναι προσέφερον τὸ ἐκ λεπτοῦ πλαστικοῦ φύλλου κάλυμμα καὶ τὰ συνθετικὰ μονωτικά.

Ἡ πλᾶξ τοῦ συλλέκτου περιέχει σωλήνας ἐνσωματωμένους εἰς αὐτὸ τοῦτο τὸ μέταλλον, ἔχει δὲ ἀμαυρωθῆ δι' εἰδικῆ βερνικίου, τὸ ὁποῖον ἀπορροφᾷ τὰ 99% τῆς προσπιπτούσης ἐνεργείας.



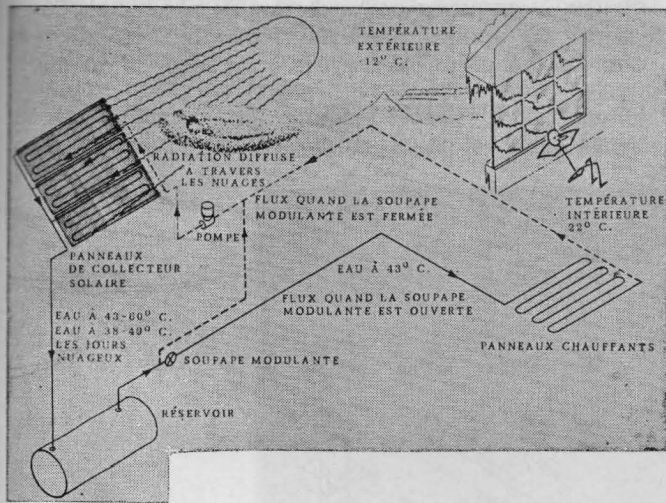
Σχ. 4. Ἀπόδοσις συλλεκτῶν ἐπιπέδου πλακὸς με κάλυμμα ἐκ 1, 2 καὶ 3 πλακῶν.

Ὁ σκελετὸς τοῦ συλλέκτου εἶναι κατεσκευασμένος ἐκ σωλήνων ἀλουμινίου, τὸ δὲ ὅλον σύστημα χρησιμοποιεῖται ὡς ὀροφή τοῦ κτιρίου.

Ὡς ἐμφαίνεται εἰς τὸ σχ. 4, χαρακτηριστικὸν τῶν συλλεκτῶν ἐπιπέδου πλακὸς εἶναι ὅτι ἡ ἀπόδοσις αὐτῶν ἐλαττοῦται ἐφ' ὅσον αὐξάνεται ἡ θερμοκρασία δεσμεύσεως ἐνεργείας. Ἡ ἀπώλεια θερμότητος δύναται νὰ ἐλαττωθῇ εἰς τὸ ἐλάχιστον διὰ τῆς χρησιμοποίησεως πολλαπλῶν καλυμμάτων. Ἡ ἐκλεκτικὴ ἐπιφάνεια τοῦ Dr. Taber (Ἱερουσαλήμ) αὐξάνει



Σχ. 5. Ἡλιακῶς θερμαινόμενον κτίριον εἰς Albuquerque, New Mexico.



Σχ. 6. Ήλιακή θέρμανσις με συλλέκτην και έναποθήκευσιν.

νει την απόδοσιν εις τὰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας δεσμεύσεως, διὰ μειώσεως τῆς ἐκ τῆς πλακὸς ἀκτινοβολίας ἐξ αἰτίας τῆς ὁποίας αὐτὴ χάνει τὸ πλεῖστον τῆς πλεοναζούσης θερμότητος.

Τὸ σχ. 5 δεικνύει τὸ πρῶτον ἡλιακῶς θερμαινόμενον κτίριον εἰς τὸν κόσμον. Τοῦτο εὑρίσκεται εἰς Albuquerque, New Mexico, Η.Π.Α., εἰς βόρειον γεωγραφικὸν πλάτος 36°. Ἡ νοτία πλευρὰ τοῦ κτιρίου ἔχει κλίσιν 60° καὶ ἐπιφάνειαν συλλέκτου 72 m<sup>2</sup>. Ἡ μέθοδος θερμάνσεως τοῦ κτιρίου κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν ὥρων ἡλιοφανεῖας παρίσταται εἰς τὸ σχ. 6. Εἰς πλείστας «ἡλιακῶς θερμαινόμενας οἰκίας» τῶν Ἠνωμένων Πολιτειῶν χρησιμοποιεῖται ὡς ρευστὸν θερμάνσεως ἀήρ. Τὸ σχ. 7 παριστᾷ τρεῖς τύπους ἡλιακῶν θερμαντῆρων ἀέρος, καθὼς καὶ ἓν σχέδιον θερμαντῆρος ὕδατος μετὰ καλύμματος ἐκ δύο λεπτῶν ὑαλίνων πλακῶν.

Ἐπιφάνεια πλάξ, τῆς ὁποίας τὸ σχέδιον παρίσταται εἰς τὸ σχ. 7c, χρησιμοποιεῖται ὑπὸ τοῦ Dr. George Löff πρὸς δέσμευσιν θερμότητος διὰ τὴν νέαν του κατοικίαν εἰς Denver, Colorado. Λεπτομερεστέρᾳ ἀποψις τοῦ συστήματος Löff παρίσταται εἰς τὸ σχ. 8. Λίαν ἀποτελεσματικὸς θερμαντῆρ ἀέρος κατασκευάζεται, ὡς ἐμφαίνεται εἰς τὸ σχ. 7d, διὰ χρησιμοποίησιν ἀμαυρωθέντος δικτυωτοῦ κεκαλυμμένου διὰ φύλλον ἐξ ὑάλου ἢ πλαστικοῦ. Τὸ σύστημα τοῦτο ἐχρησιμοποιήθη ὑπὸ τῶν Donovani καὶ Bliss εἰς τὴν «ἡλιακῶς θερμαινόμενην οἰκίαν» των εἰς Amado, Arizona.

Εἶναι προφανές ὅτι οἰονδήποτε σχέδιον δύναται νὰ υἰοθετηθῇ διὰ τὴν δέσμευσιν τῆς θερμότητος τῆς ἡλιακῆς ἀκτινοβολίας καὶ παραλαβὴν ταύτης ὑπὸ τοῦ ρευστοῦ πρὸς μεταφορὰν εἰς τὸν τόπον χρησιμοποίησεως. Συλλέκτης με κλίσιν ἴσην πρὸς τὸ γεωγραφικὸν πλάτος τοῦ τόπου ἔχει, κατὰ τοὺς χειμερινοὺς μῆνας, ἱκανότητα δεσμεύσεως ἡλιακῆς ἐνεργείας διπλασίαν ἐκείνης ὀριζοντίου συλλέκτου μετὰ αὐτὸ ἐμβαδόν.

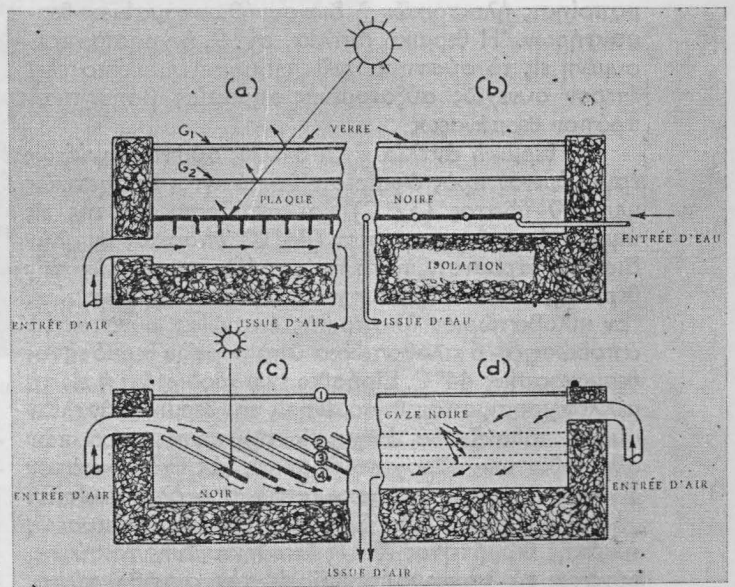
II. Ἐναποθήκευσις θερμότητος

Μέχρις ἐσχάτων, μόνον τρία συστήματα ἐναποθηκεύσεως θερμότητος ἔχουν χρησιμοποιηθῆ με σχετικὴν ἐπιτυχίαν. Ἡ δεξαμενὴ ὕδατος, χρησιμοποιηθεῖσα τὸ πρῶτον δοκιμαστικῶς εἰς τὸ Massachusetts Institute of Technology καὶ τὸ Albuquerque (σχ. 6), εἶναι ἀπλή καὶ ἀποτελεσματικὴ λύσις καὶ πιθανώτατα θὰ χρησιμοποιηθῇ εὐρέως μέχρις ὅτου οἱ χημικοὶ ἀνεύρουν ὑγρὸν με μεγαλύτεραν εἰδικὴν θερμότητα τῆς τοῦ ὕδατος. Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ὡς ρευστὸν μεταφορᾶς θερμότητος χρησιμοποιηθῇ ὁ ἀήρ, εἶναι δυνατόν στερεὰ ὑλικά, ὡς βράχοι ἢ τσιμεντόλιθοι, νὰ χρησιμοποιηθοῦν πρὸς ἀπορροφήσιν θερμότητος ἐκ τοῦ ἀέρος κατὰ τὴν ἡμέραν καὶ ἀπόδοσιν ταύτης κατὰ τὴν νύκτα.

Χημικαὶ οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι μεταβάλλουν κατάστασιν εἰς καταλλήλους θερμοκρασίας καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀπορροφοῦν ἢ ἀποδίδουν τὴν θερμότητα τήξεως αὐτῶν, ἔχουν χρησιμοποιηθῇ ὑπὸ ὠρισμένων εἰδικῶν ἐπιστημόνων καὶ κυρίως ὑπὸ τῆς Dr. Maria Telkes (New York). Τὸ ἄλας Glauber (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O) ἔχει πρὸς τοῦτο πρῶταθῆ καθ' ὅσον ἡ θερμοκρασία τήξεως αὐτοῦ εἶναι 32° C, ἡ δὲ θερμότης τήξεως 11,7 kcal κατὰ χιλιόγραμμον. Δυστυχῶς ἡ οὐσία αὕτη πρέπει συνεχῶς ν' ἀναδεύεται, καθ' ὃν χρόνον ἀποδίδει θερμότητα, πρὸς ἀποφυγὴν σχηματισμοῦ στρωμάτων. Ἐπὶ τοῦ παρόντος δὲν ὑπάρχει ἰδανικὸς τρόπος ἐναποθηκεύσεως θερμότητος εἰς μεγάλας ποσότητας, ἀποτελεῖ δὲ τοῦτο πεδῖον ὅπου αἱ ἔρευναι θὰ ἦσαν λίαν ἐπωφελεῖς. Ἐως ὅτου ὅμως ἐξευρεθῇ καλυτέρα μέθοδος, αἱ «ἡλιακῶς θερμαινόμεναι οἰκίαι» θὰ χρησιμοποιοῦν πιθανῶς εἴτε δεξαμενὰς ὕδατος εἴτε στρώματα πετρωμάτων, καθ' ὅσον ἀμφότερα καὶ εὐκόλως ἐφικτὰ καὶ σχετικῶς εὐθηνὰ εἶναι.

III. Βοηθητικαὶ πηγαὶ θερμότητος

Εἶναι ἀρκετὰ εὐκόλον νὰ ἀναποθηκευθῇ ἐπαρκές



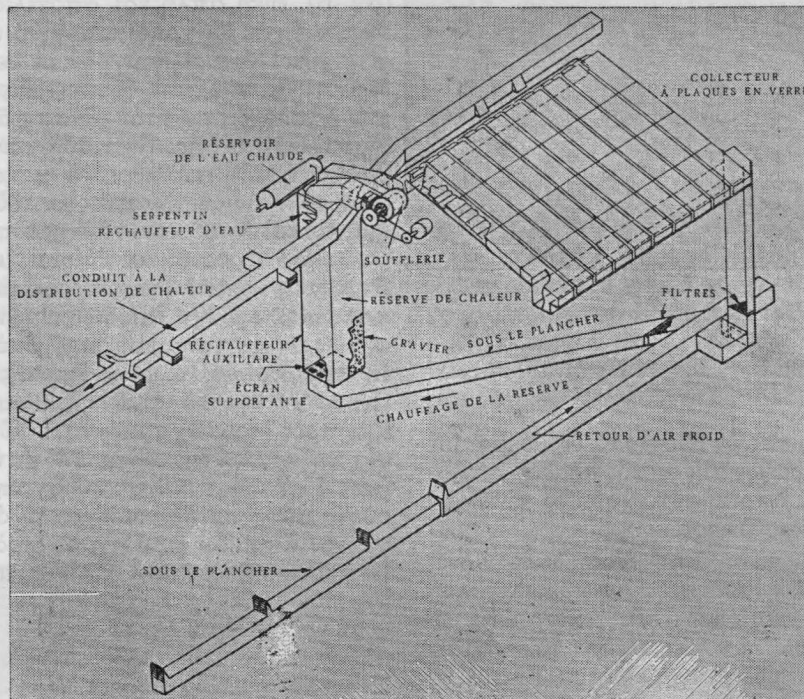
Σχ. 7. Σχέδια συλλεκτῶν ἐπιπέδου πλακὸς δι' ἀέρα καὶ ὕδωρ.

ποσόν θερμότητος κατά την διάρκειαν μιᾶς ἡλιοφανοῦς ἡμέρας πρὸς χρησιμοποίησιν ταύτης διὰ τὰς ἀνάγκας τῆς νυκτός. Συνήθως ὅμως δὲν χρειάζεται ἐναποθήκευσις ποσότητος θερμότητος διὰ διάστημα πέραν τῶν τριῶν ἡμερῶν. Μερικὰ βοηθητικὰ συστήματα θερμάνσεως εἶναι ἀναγκαῖα διὰ τὴν τρο-

οικιῶν. Συστήματα σωληνώσεων εἰς τὰς ὀροφὰς δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν τόσον διὰ θέρμανσιν ὅσον καὶ διὰ ψύξιν, διὰ διοχετεύσεως ἀέρος δι' αὐτῶν.

#### IV. Ἡλιακὰ συστήματα ψύξεως

Ἡ ψύξις τῆ βοηθεία θερμότητος δὲν εἶναι νέα. Ἡ



Σχ. 8. Ἡλιακὸν σύστημα θερμάνσεως με ὑαλίνας πλάκας.

φοδότησιν τῆς ἐγκαταστάσεως κατὰ τὰς μακρὰς νεφροσκεπεῖς περιόδους καὶ μέχρις ἐπανεφανίσεως τοῦ ἡλίου. Εἰς πλείστας τῶν περιπτώσεων ὁ ὀλιγώτερον δαπανηρὸς πρὸς τοῦτο τρόπος εἶναι ἡ χρησιμοποίησις ἠλεκτρικῶν ἢ διὰ συνήθων καυσίμων θερμαντήρων. Ἡ θερμικὴ ἀντλία, σχ. 9, ἡ χρησιμοποιουμένη εἰς τὸ σύστημα τοῦ Albuquerque ἀποτελεῖ ἕτερον συνεχῶς ἀξαναμένης σημασίας βοηθητικὸν τρόπον θερμάνσεως.

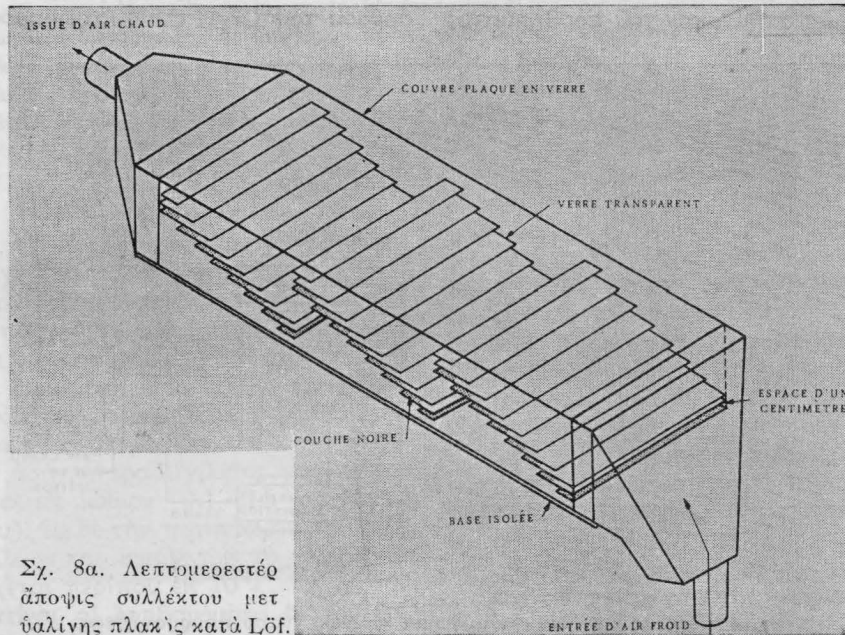
Ἡ θερμικὴ ἀντλία εἶναι ἀπλῶς σύστημα ψύξεως ἐργαζόμενον πρὸς ἀφαίρεσιν θερμότητος ἐκ σχετικῶς ψυχροῦ ὕδατος ( $32^{\circ}\text{C}$ ) καὶ ἀπόδοσιν ταύτης εἰς ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν ( $44^{\circ}\text{C}$ ), ἐπαρκῶς ὑψηλὴν διὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ κτιρίου. Ὁ συμπιεστής τῆς θερμικῆς ἀντλίας λειτουργεῖ δι' ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας. Ἐν κιλοβατῶριον ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας δύναται νὰ ἀποδώσῃ 5 - 6 κιλοβατῶρια ὑπὸ μορφήν θερμότητος θερμοκρασίας  $44^{\circ}\text{C}$ . Εἰρήσθω ἐν παρόδῳ ὅτι ἡ εἰς τὸ μέλλον χρησιμοποιηθησομένη εἰς τὴν θερμικὴν ἀντλίαν οὐσία, πιθανῶς θὰ ἀνήκῃ εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν φθοριοθέντων ὑδρογονανθράκων, ὡς τὸ γνωστὸν Freon ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ), παρασκευασθὲν πρὸ ὀλίγων ἐτῶν.

Ὁ θερμανθεὶς ἀήρ ἢ ὕδωρ, εἴτε διὰ δεσμεύσεως ἠλιακῆς θερμότητος εἴτε ἐξ ἀποθηκευμένης τοιαύτης, δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ εἰς τὸν συνήθη τύπον κεντρικοῦ συστήματος θερμάνσεως τῶν ἀμερικανικῶν

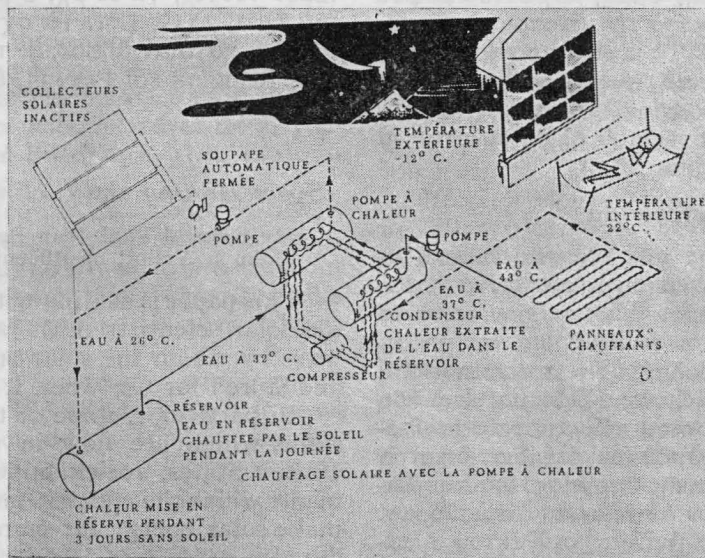
μέθοδος ἀμμωνίας ἔχει ἐφαρμοσθῇ ἐμπορικῶς ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν. Διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ἀτμοῦ, παραγομένου δαπάναις τῆς ἠλιακῆς ἐνεργείας μέσω συγκεντρωτικῶν συλλεκτῶν, ἐπετεύχθη ἡ παραγωγή πάγου μετὰ καθιερωμένα συστήματα ἀμμωνίας-ὑδατος, τόσον εἰς Tashkent ὅσον καὶ εἰς Παρίσιον. Οἱ συγκεντρωτικοὶ συλλέκται ἔχουν τὸ μειονέκτημα ὅτι πρέπει «ν' ἀκολουθοῦν τὸν ἥλιον», καθ' ὅσον λειτουργοῦν διὰ τῆς ἐστιάσεως τῶν ἀκτίνων τοῦ ἡλίου ἐπὶ μικρᾶς ἐπιφανείας, θερμαινομένης οὕτω εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Ὁ ἠλιακὸς ἐπιστήμων, πρὸς ἐπίλυσιν τοῦ προβλήματος ψύξεως κατὰ τὸ θέρος, ἀντιμετωπίζει τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ διὰ θέρμανσιν κατὰ τοὺς χειμερινοὺς μῆνας ἐφαρμοζομένου συστήματος συλλεκτῶν ἐπιπέδου πλακῶς. Μετὰ τὰς σημερινὰς γνώσεις, διὰ τοῦ συστήματος τούτου δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιτευχθοῦν ἀρκετὰ ὑψηλαὶ θερμοκρασίαι πρὸς λειτουργίαν ἑνὸς συστήματος ἀμμωνίας. Εἰς περιοχὰς εἰς τὰς ὁποίας ἡ ὑπερβολικὴ ὑγρασία, καὶ ὄχι μόνον ἡ ὑψηλὴ θερμοκρασία, εἶναι ἡ πρωταρχικὴ αἰτία πνιγηρᾶς ἀτμοσφαιρας, ἔχουν προταθῆ διάφορα συστήματα προσροφήσεως τῆς ὑγρασίας. Τὰ συστήματα ταῦτα χρησιμοποιοῦν προσροφητικὰς οὐσίας αἱ ὁποῖαι δύνανται ν' ἀναγεννηθοῦν δι' ἀέρος θερμαινομένου δι' ἠλιακῆς ἀκτινοβολίας. Σχετικῶς μεγάλα ἐγκαταστάσεις τοιαύτης φύσεως εἶ-

χον δημιουργηθή έν Γερμανία πρό τοῦ δευτέρου παγκοσμίου πολέμου, σήμερα οὐδεμία ἐξ αὐτῶν ὑφίσταται. Ὑδατικά διαλύματα αἰθυλενογλυκόλης παρέχουν ἕτερον τρόπον ἀντιμετώπισεως τοῦ προβλήματος τῆς ἀπομακρύνσεως τῆς ὑγρασίας. Εἰς περιοχάς εἰς τὰς ὁποίας τὸ κύριον πρόβλημα εἶ-

ὅτι, ἵνα ἐπιτύχωμεν δέσμευσιν κατὰ 75%, πρέπει ἡ θερμοκρασία δεσμεύσεως νὰ μὴ ὑπερβαίνει τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος ἀέρος πλέον τῶν 22° C. Τοῦτο σημαίνει θερμοκρασίαν λειτουργίας 55° C, ἣτις εἶναι ἀρκετὰ χαμηλότερα τῆς θερμοκρασίας εἰς τὴν ὁποίαν ἐργάζεται σήμερα οἰονδήποτε σύστημα



Σχ. 8α. Λεπτομερεστέρ ἄποψις συλλέκτου μετ ὑαλίνης πλακῆς κατὰ Löff.



Σχ. 9. Βοηθητική θερμική ἀντλία εἰς σύστημα ἡλιακῆς θερμάνσεως.

ναι ἡ ὑπερβολικὴ θερμοκρασία καὶ ὄχι ἡ ὑγρασία, ἐνδείκνυται σύστημα ὡς τοῦ σχ. 10. Ἀπαιτεῖται κατάλληλον ρευστὸν ὅπερ θὰ δύναται νὰ λειτουργῇ εἰς συστήματα ἀπορροφῆσεως ἐπαρκῶς χαμηλῶν θερμοκρασιῶν, ὥστε νὰ ἐπιτυγχάνεται ἱκανοποιητικὴ δέσμευσις τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας εἰς τοὺς ἐπιπέδου πλακὸς συλλέκτας. Ἐκ τοῦ σχ. 4 εἶναι φανερὸν

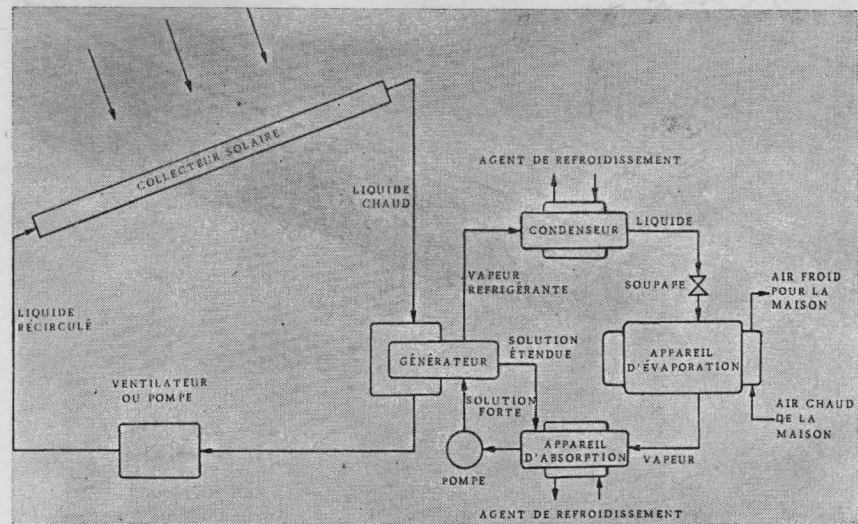
ἀπορροφῆσεως. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο οἱ μηχανικοὶ πρέπει νὰ στραφοῦν πρὸς τοὺς χημικοὺς καὶ νὰ ζητήσουν οὐσίαν ἣτις θὰ μεταβάλη τόσον ριζικῶς τὴν δι' ἀπορροφῆσεως ψύξιν, ὅσον τὸ Freon ἔχει μεταβάλλει τὴν ἐπιστήμην τῆς μηχανικῆς ψύξεως. Ὅταν ἀνευρεθῇ ἀπλοῦν σύστημα δυνάμενον νὰ λειτουργῇ δι' ὕδατος εἰς 55° - 60° C, τότε οἱ συλλέκται ἐπιπέδου

ποσό  
νοῦς 1  
ἀνάγκ  
ἐναπτο  
μα πι  
συστή

πλακὸς θὰ δύνανται νὰ ἱκανοποιοῦν τὸν διπλοῦν σκοπὸν, τῆς ψύξεως κατὰ τὸ θέρος καὶ θερμάνσεως κατὰ τὸν χειμῶνα. Τὸ κόστος τῶν ἀνέσεων, αἱ ὁποῖαι σήμερον θεωροῦνται ὡς πολυτέλεια, θὰ εἶναι καθ' ὅλον τὸ ἔτος ἀρκετὰ χαμηλὸν δι' ὅλους τοὺς λαοὺς τῆς γῆς. Ἡ λειτουργία συνήθους διὰ συμπίεσεως συστήματος ψύξεως δι' ἀτμοῦ παραγομένου δαπάναις ἡλιακῆς ἐνεργείας ἀποτελεῖ μίαν δυνατὴν λύσιν τοῦ προβλήματος

ποῦς. Πρέπει νὰ στραφῶμεν πρὸς τοὺς χημικοὺς διὰ τὴν ἐπίλυσιν τῶν σπουδαίων τούτων προβλημάτων.

Πολλὰ ἐκ τῶν βασικῶν πληροφοριῶν τοῦ παρόντος ἐλήφθησαν ἐκ τοῦ «Proceedings of the 1955 World Symposium on Applied Solar Energy» ἐκδοθέντος ἐν Phoenix τὸ 1956 ὑπὸ τῆς Ἑταιρίας Ἐφαρμογῶν Ἠλιακῆς Ἐνεργείας. Τὸ σχ. 7 ἐλήφθη ἐξ ἄρθρου τοῦ Dr H.C. Hottel δημοσιευθέντος εἰς τὸν



Σχ. 10. Προταθὲν ἡλιακὸν σύστημα ψύξεως τύπου ἀπορροφῆσεως.

ψύξεως, μὴ ἱκανοποιητικὴν ὅμως, λόγω τοῦ μικροῦ συντελεστοῦ ἀποδόσεως κατὰ τὴν μετατροπὴν θερμότητος εἰς μηχανικὸν ἔργον. Τὸ κύριον προτέρημα τῆς θερμάνσεως διὰ τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας ἔγκειται εἰς τὴν ἀπλότητα καὶ τὴν ἀποτελεσματικότητα τῶν συσκευῶν δι' ὧν ἡ θερμότης τοῦ ἡλίου δύναται νὰ δεσμευθῇ καὶ νὰ χρησιμοποιηθῇ.

#### 4. Συμπέρασμα

Πλεῖστα τμήματα τῆς γῆς δέχονται ἐπαρκῆ ἡλιακὴν ἐνέργειαν, ὥστε οἱ κάτοικοι τούτων νὰ δύνανται νὰ διατηροῦν δροσερὰν ἀτμόσφαιραν κατὰ τὸ θέρος καὶ θερμὴν κατὰ τὸν χειμῶνα, διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τῆς ἀκτινοβολίας ἥτις προσπίπτει ἐπὶ τῶν στεγῶν τῶν κατοικιῶν των. Συσκευαὶ εἶναι ἤδη ἐν χρήσει πρὸς ἀντιμέτωπισιν τῶν ἀπαιτήσεων θερμάνσεως, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι διατίθεται ἐν ἐλάχιστον ποσὸν ἡλεκτρικῆς ἐνεργείας διὰ τὴν λειτουργίαν τῶν ἀναγκαίων ἀντλιῶν καὶ ἀνεμιστήρων. Ὁ συνδυασμὸς θερμικῆς ἀντλίας, συλλέκτου ἡλιακῆς θερμότητος καὶ καταλλήλου συστήματος ἐναποθηκέυσεως θὰ δώσῃ τὴν οἰκονομικὴν λύσιν εἰς τὸ πρόβλημα τῆς θερμάνσεως κατὰ τὸν χειμῶνα εἰς πολλὰς περιοχάς. Ἀπαιτοῦνται συστήματα ψύξεως τὰ ὁποῖα θὰ δύνανται νὰ χρησιμοποιοῦν μεγάλα ποσὰ θερμότητος, τὰ ὁποῖα θὰ δεσμεύονται κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ θέρους. Ἐπίσης πρέπει νὰ γίνουσι πρόοδοι εἰς τὴν ἐναποθήκευσιν μεγάλων ποσοτήτων ἐνεργείας εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας δι' οἰκιακοὺς σκο-

τόμον τοῦτον, τὰ δὲ σχ. 8 καὶ 10 ἐκ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Dr G.O.G. Löf. Τὰ σχήματα 5, 6 καὶ 9 ἐλήφθησαν, κατόπιν ἀδείας, ἐκ τῶν δημοσιεύσεων τῶν κ. κ. Bridgers καὶ Paxton, ἐξ Albuquerque, New Mexiko.

#### SUMMARY

##### *Space Heating and Cooling by Solar Energy\**

By General Paul Jean Bergeron of Paris and John I. Yellott of Phoenix, Arizona, U.S.A.

This paper is dealing with the problems which the solar scientists must face in order to devise ways by which the solar energy can be collected and stored for use when it is needed.

In particular, some of the solar heating systems which are now in use, especially in the United States, are examined and the improvements which the chemist must devise in order to make solar energy far more available are considered.

Finally, the problem of cooling with the aid of solar energy is also discussed.

A. Φαμπρικᾶνος

\* This paper prepared on behalf of the Association for Applied Solar Energy was presented before the XXX<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Industrielle Sept. 17-24, 1957, Athens, Greece.

φοδοτ  
φοσκε  
ἡλίου.  
ρον δα  
μπού  
μαντή  
ουμένι  
ἔτεροι  
τρόπος  
Ἡ  
ἐργαζ  
ψυχρο  
ὑψηλο  
διὰ τί  
θερμικ  
Ἐν κί  
ἀποδο  
θερμοι  
μέλλοι  
οὐσία  
φθορι  
Freon  
Ἡλιακ  
δύνατ  
κεντρι



# Ἡ σύστασις τῶν ἀμινοξέων μιᾶς ἰωδοπρωτεΐνης ἀποχωρισθείσης ἀπὸ τοὺς σπόγγους

ὑπὸ Δ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ καὶ Ι. ΤΣΑΓΚΑΡΗ \*

Τὸ ὄξιον καὶ ἀλκαλικὸν ὑδρόλυμα μιᾶς ἰωδοπρωτεΐνης ἠλέγχθη διὰ συνδυασμοῦ χαρτοχρωματογραφίας καὶ ἠλεκτροφορήσεως ἐπὶ χάρτου. Δέκα ἑπτὰ γνωστὰ ἀμινοξέα διεπιστώθη ὅτι ἀπαντοῦν εἰς τὸ πρωτεϊνικὸν μόριον καὶ μία ἠλεκτροφορετικῶς ὄξινη ἔνωσις, ἀγνώστου εἰσέτι συντάξεως. Χαρακτηριστικὴ εἶναι ἡ παρουσία ὑδραξυαμινοξέων καὶ προλίνης, γεγονὸς ἀντιτιθέμενον εἰς τὴν ἀποψιν τῆς κατατάξεως τῶν ἰωδοπρωτεϊνῶν μεταξὺ τῶν ψευδοκερατινῶν.

## Εἰσαγωγή

Ἡ παρουσία τῶν ἰωδοπρωτεϊνῶν εἰς ὠρισμένους ζωϊκοὺς ἰστούς ἔχει διαπιστωθῆ πρὸ πολλοῦ χρόνου. Τὸ ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέρον διὰ τὰς πρωτεΐνας αὐτὰς πηγάζει ἀπὸ τὸ γεγονός, ὅτι ἐνῶ τὸ ἰώδιον ἀπαντᾷ εἰς ἴχνη εἰς ὄλα σχεδὸν τὰ ζωϊκὰ κύτταρα, ἐν τούτοις ὅμως ὠρισμένοι ἰστοὶ περιέχουν ἰώδιον εἰς μεγάλην σχετικῶς ποσότητα ὑπὸ μορφὴν ἰωδοαμινοξέων καὶ εἰδικῶς ἰωδοτυροσίνης.

Ὁ θυροειδὴς ἀδὴν, παραδείγματος χάριν, εἶναι σχετικῶς πλούσιος εἰς ἰώδιον (0.1–0.5% ἐπὶ τοῦ ξηροῦ βάρους του), εἰς δὲ τὴν περίπτωσιν τοῦ σκελετοῦ τῶν κοραλλίων καὶ σπόγγων τὸ ποσοστὸν τοῦ ἰωδίου ἀνέρχεται περίπου εἰς 10%.

Αἱ ἰωδοπρωτεΐναι αἱ λαμβανόμεναι ἐκ τοῦ θυροειδοῦς ἀδένοῦ καὶ ἐκεῖναι αἵτινες λαμβάνονται ἀπὸ τοὺς στηρικτικούς ἰστούς (skeletal tissues) παρουσιάζουν διαφορὰς εἰς τὰς φυσικὰς ιδιότητας αὐτῶν. Αἱ μὲν πρῶται παρουσιάζουν τὰς φυσικὰς ιδιότητας τῶν ζωϊκῶν γλοβουλινῶν καὶ ἀποτελοῦν τὴν φυσιολογικὴν ἐναποθήκευσιν τῆς θυροειδοῦς ὁρμόνης θυροξίνης, ἐνῶ αἱ ἰωδοπρωτεΐναι, ὡς αἱ γοργονίαι (gorgonins) καὶ σπογγίαι, εἶναι βιολογικῶς ἀδρανεῖς σκληροπρωτεΐναι.

Ἡ βιοχημεία ἐν τούτοις τῶν ἰωδοπρωτεϊνῶν, ἀνεξαρτήτως προελεύσεως, παρουσιάζεται ὡς ἐν ἐνιαίῳ κεφάλαιον, δεδομένου ὅτι κατὰ τὴν σπουδὴν τὸσον τῶν θυρογλοβουλινῶν ὅσον καὶ τῶν ἰωδοσκληροπρωτεϊνῶν προκύπτουν τὰ αὐτὰ κάτωθι προβλήματα. 1) Μηχανισμὸς τῆς *in vivo* ἰωδιώσεως τῆς τυροσίνης πρὸ ἢ μετὰ τὴν ἔνταξιν τῆς εἰς τὸ πρωτεϊνικὸν μόριον, 2) ἐπίδρασις τῆς συντάξεως τοῦ πρωτεϊνικοῦ μορίου εἰς τὴν λαμβάνουσαν χώραν πορείαν τῆς ἰωδιώσεως καὶ 3) βιοσύνθεσις τῆς ὁρμόνης θυροξίνης ἐκ τῶν ἰωδοπαραγῶγων τῆς τυροσίνης.

Τὸ θεμελιῶδες πρόβλημα τῆς βιοσυνθέσεως τῆς ὁρμόνης θυροξίνης διὰ μιᾶς πορείας οὐχὶ πλήρως ἐξακριβωθείσης εἰσέτι, παραμένει τὸ κύριον ἀντικείμενον ἐρεύνης. Τὸ πρόβλημα τοῦτο, ἀντιμετωπισθὲν μέχρι τοῦδε ἀπὸ πλευρᾶς καθαρῶς Ὀργανικῆς Χημείας, πρέπει ἀναμφισβητήτως νὰ συσχετισθῆ καὶ μετὰ τὴν ἀρχιτεκτονικὴν κατασκευὴν τοῦ πρωτεϊνικοῦ μορίου τῆς ἰωδοπρωτεΐνης. Διότι ἡ σύνταξις τῆς

πρωτεΐνης δυνατὸν νὰ ἐπηρεάξῃ ἀφ' ἐνὸς μὲν τὴν ἰωδιώσιν τῆς τυροσίνης τῆς περιεχομένης εἰς τὸ πρωτεϊνικὸν μόριον (καὶ δὴ ὠρισμένων μορίων τυροσίνης, ἐκ τῶν ἀπαντῶντων εἰς τὸ πρωτεϊνικὸν μόριον ἐφ' ὅσον εἰς τὸ τελευταῖον τοῦτο ἀνεύρισκεται καὶ ἐλευθέρως τυροσίνη) καὶ ἀφ' ἑτέρου τὸν ἐκ τῆς ἰωδοτυροσίνης σχηματισμὸν θυροξίνης *in vivo*.

Μὲ βάσιν τοὺς ὡς ἄνω ἐκτεθέντας συλλογισμοὺς ἐθεωρήσαμεν συνεπῶς ἐνδιαφέρον νὰ ἐπιδοθῶμεν εἰς σχετικὴν μελέτην ἐπὶ τῆς συντάξεως μιᾶς ἰωδοπρωτεΐνης ἀποχωρισθείσης ἀπὸ τοὺς σπόγγους: εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἀναφέρομεν τὴν σύστασιν τῶν ἀμινοξέων τὰ ὅποια, ὡς διεπιστώθη, ἀπαντοῦν εἰς τὸ πρωτεϊνικὸν μόριον τῆς ὡς ἄνω ἰωδοπρωτεΐνης.

Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς παρούσης ἐργασίας ἐχρησιμοποίησαμεν ἐκτενῶς χαρτοχρωματογραφίαν δύο διαστάσεων, μὲ παράλληλον ἔλεγχον τῶν ἀποτελεσμάτων διὰ ἠλεκτροφορήσεως ἐπὶ χάρτου.

## Πειραματικὸν μέρος

Ἡ εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν χρησιμοποιηθεῖσα ἰωδοπρωτεΐνη ἀπεχωρίσθη ἀπὸ σπόγγου (*Euspongia officinalis*) συμφώνως πρὸς τὴν μέθοδον τοῦ Harnack (1).

*Ἡλεκτροφόρησις τῆς ἰωδοπρωτεΐνης.* Δεῖγμα τῆς πρωτεΐνης ἠλεκτροφορήθη εἰς δύο διάφορα pH, ἥτοι εἰς ρυθμιστικὸν διάλυμα βαρβιτουρικοῦ pH = 8.6 καὶ εἰς ρυθμιστικὸν διάλυμα βορικοῦ νατρίου - βορικοῦ ὀξέος pH = 9. Τὸ δεῖγμα τῆς πρωτεΐνης ἐτοποθετήθη εἰς τὸ μέσον τοῦ χάρτου τῆς ἠλεκτροφορήσεως καὶ μετὰ 9 ὥρας (τάσις 150 volt) διεπιστώθη μία ζώνη βραδέως προχωροῦσα πρὸς τὴν ἄνοδον. Ἡ ἀνάπτυξις τοῦ χρώματος ἐγένετο μὲ ἀντιδραστήριον Amidoschwartz, ἐνῶ ἀντιδραστήριον βρωμοφαινόλης ἢ διάλυμα νινυδρίνης δὲν ἀντιδρῶν μετὰ τὴν ὡς ἄνω πρωτεΐνην.

*Ὁξίνος πλήρης ὑδρόλυσις τῆς ἰωδοπρωτεΐνης*

Περίπου 20 mg τῆς πρωτεΐνης φέρονται εἰς σωλῆνα ὑάλινον καὶ προστίθενται 1 ml 85% μυρμηκικοῦ ὀξέος καὶ 2 ml 12-NHCl. Ὁ σωλὴν κλείεται ἀπουσία ἀέρος καὶ θερμαίνεται ἐπὶ 24 ὥρας εἰς 110° C. Τὸ καστανόχρονον διάλυμα διηθεῖται ἀπὸ ἴχνη παραμένουτος ὑπόλειματος καὶ συμπυκνοῦται μέχρι ξηροῦ. Εἰς τὸ παραμένον ὑπόλειμμα προστίθενται 2 ml ὕδατος καὶ τὸ διάλυμα συμπυκνοῦται ἐκ νέου μέχρι ξηροῦ. Τὸ ὑπόλειμμα φυλάσσεται εἰς ξηραν-

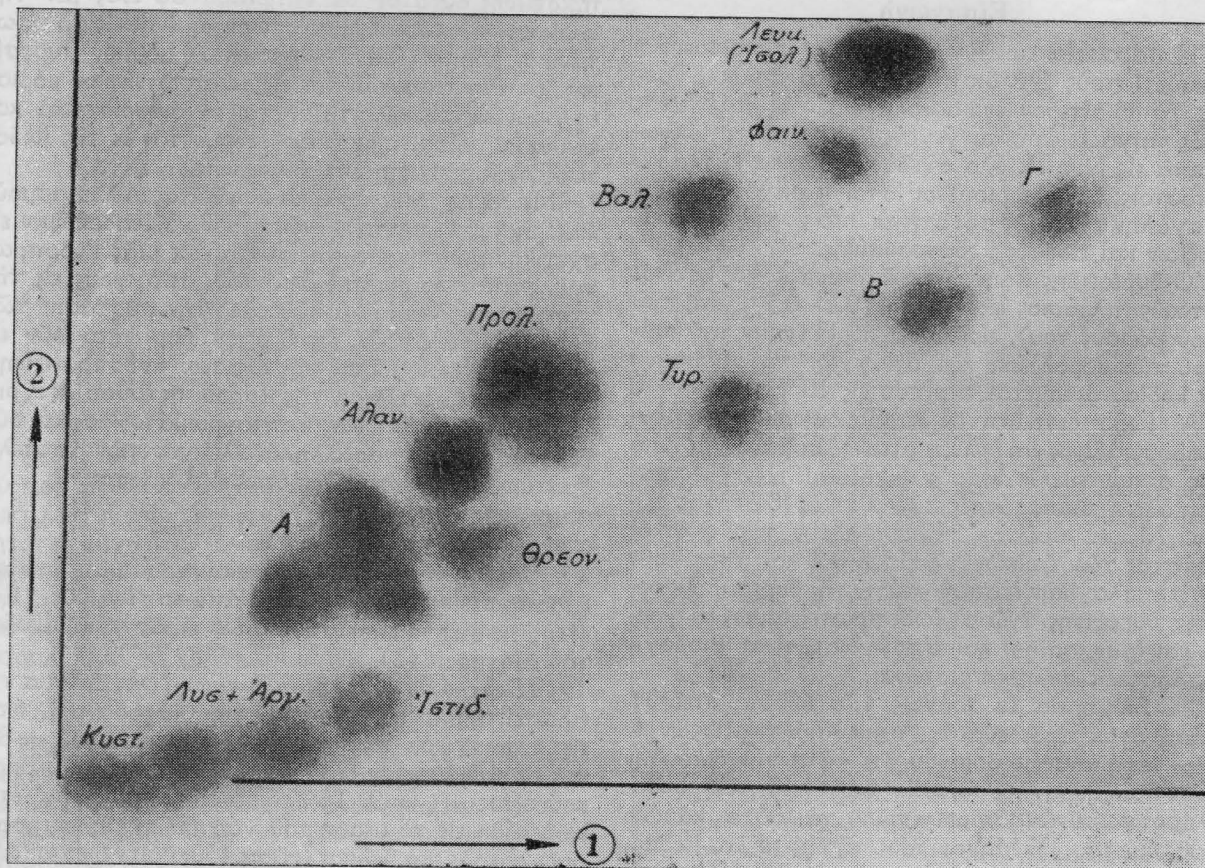
\* Παρούσα διεύθυνσις: Ἐργαστήριον Ὀργανικῆς Χημείας Ε. Μ. Πολυτεχνείου.

τήρα κενού (NaOH) επί 24 ώρας. Μετά ταῦτα προστίθεται 1 ml ὕδατος καὶ τὸ διάλυμα χρησιμοποιεῖται περαιτέρω διὰ ἠλεκτροφορήσεις καὶ χρωματογραφίαν ἐπὶ χάρτου.

**Χρωματογραφία ἐπὶ χάρτου:** Διὰ τὴν χρωματογραφίαν ἐχρησιμοποιήθη χάρτης Whatman No 1, διαστάσεων 33×33 cm. Κατόπιν ἐπιπόνου πειραματισμοῦ, ὡς τὸ πλέον κατάλληλον σύστημα ὑγρῶν διὰ τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐξελέγη τὸ ἑξῆς: κατεύθυνσις 1η, κ-βουτανόλη, πυριδίνη, ὄξεικόν ὄξύ καὶ ὕδωρ. Διάρκεια χρόνου 17 ὥραι. Διὰ τὴν κατεύθυνσιν 2, παρ' ὄλον ὅτι τὸ σύστημα δευτερ. βουτανόλης - μυρμηκικοῦ ὄξεος (2) παρουσιάζετο ὡς τὸ

σαν ἐπίσης καὶ δι' ἠλεκτροφορήσεως ἐπὶ χάρτου. Λεπτομερῆς περιγραφή τῆς πορείας αὐτῆς παρέχεται εἰς τὸ κεφάλαιον «Παρατηρήσεις καὶ συμπεράσματα».

Ἐκ τοῦ ἐλέγχου διὰ χρωματογραφίας καὶ ἠλεκτροφορήσεως ἐπὶ χάρτου καὶ ἐν συνδυασμῶ πρὸς πρότυπα χρωματογραφήματα ἐκ γνωστῶν ἀμινοξέων, διεπιστώθη ἡ παρουσία τῶν κάτωθι ἀμινοξέων: ἀσπαραγινικόν, γλουταμινικόν, λυσίνη, ἀργινίνη, ἰστιδίνη, κυστίνη, γλυκίνη, σερίνη, θρεονίνη, ἄλανίνη, προλίνη, τυροσίνη, βαλίνη, λευκίνη ἢ ἰσολευκίνη, φαινυλαλανίνη, μονοϊώδο καὶ διϊωδοτυροσίνη (ἰδὲ εἰκόνα 1).



Εἰκ. 1. Χαρτοχρωματογραφία τοῦ ὄξιου ὑδρολύματος τῆς ἰωδοπροτεΐνης. Χρησιμοποιηθὲν σύστημα ὑγρῶν: Κατεύθυνσις (1), κ-βουτανόλη, πυριδίνη, ὄξεικόν ὄξύ, ὕδωρ (30:20:6:24). Κατεύθυνσις (2), δευτερ. βουτανόλη, μυρμηκικόν ὄξύ, ὕδωρ (70:15:30).

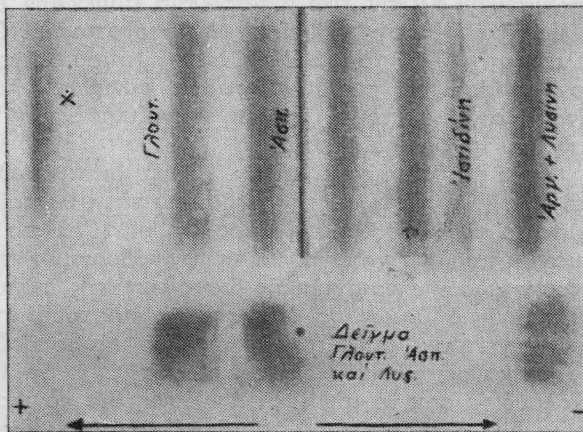
πλέον κατάλληλον, ἐν τούτοις ὠφείλετο ὅπως τροποποιηθῆ ἡ σύστασις αὐτοῦ, ἵνα καταστῆ οὕτω ὀλιγώτερον ταχὺ σύστημα (διάρκεια χρόνου τοῦ τροποποιηθέντος συστήματος 14 ὥραι).

Τὸ χρωματογράφημα ἀνεπτύχθη διὰ ραντισμοῦ μὲ 0.1% ἀλκοολικοῦ διαλύματος νινυδρίνης καὶ θερμάνσεως περαιτέρω εἰς πυριατήριον εἰς 60° - 70° C. Δώδεκα κηλίδες κυανοῦ καὶ κυανοπορφυροῦ χρώματος ἐνεφανίσθησαν καὶ ἐπὶ πλέον μία κίτρινου χρώματος ἀνήκουσα εἰς τὸ ἀμινοξύ προλίνη. Διάφοροι κηλίδες ἀπεκόπησαν, ἐξεχυλίσθησαν καὶ περαιτέρω ἠλέγχθησαν εἰς ἕτερον σύστημα ὑγρῶν ἢ ἠλέγχθη-

#### ἠλεκτροφόρησις ἐπὶ χάρτου τοῦ ὄξιου ὑδρολύματος

Δεῖγμα τοῦ ὑδρολύματος τοποθετεῖται εἰς τὸ μέσον τοῦ χάρτου ὑπὸ μορφὴν ζώνης, καὶ κάτωθεν αὐτῆς, ἕτερον δεῖγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ γλουταμινικόν, ἀσπαραγινικόν καὶ λυσίνη, τὸ ὁποῖον χρησιμεύει ὡς μέσον ἐλέγχου. Τὸ λουτρόν ἀποτελεῖται ἀπὸ ρυθμιστικόν διάλυμα πυριδίνης - ὄξεικοῦ ὄξεος pH = 5.6. Ἡ ἠλεκτροφόρησις διαρκεῖ ἐπὶ 7 ὥρας, ἢ δὲ ἐφαρμοζομένη τάσις ἀνέρχεται εἰς 150 volt. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἠλεκτροφορήσεως ὁ χάρτης ξηραίνεται καὶ ραντίζεται μὲ νινυδρίνην, ὡς προηγου-

μένως περιγράφεται. Αναπτύσσονται αί δεικνύμεναι εις τήν εικόνα 2 ζώναι, εκ τών οποίων ή ταχύτερον κινουμένη βασική ζώνη ανήκει εις τήν λυσίνην και άργινιν — ως περαιτέρω διεπιστώθη — και αί δύο όξιναι ζώναι, εις τό γλουταμινικόν και τό άσπαραγινικόν όξύ αντίστοιχως. Εις τό μέσον και πρòς τήν κατευθυνσιν τής καθόδου παραμένουν τά ουδέτερα αμινοξέα. Απροσδοκήτως μία εισέτι άσθενώς χρωματισμένη όξινος ζώνη εμφανίζεται, ή όποία προχωρεί υπό τας συνθήκας αυτάς, τής ήλεκτροφορήσεως, ταχύτερον του γλουταμινικού όξέος. Δεδομένου, ότι τά μόνα όξιναι αμινοξέα τά όποία εύρέθη μέχρι τουδε να άπαντούν εις ζωϊκας πρωτεΐνας είναι τό άσπαραγινικόν και γλουταμινικόν όξύ, ή ως άνω άγνωστου εισέτι συντάξεως όξινος ένωσις παρουσιάζει ιδιαίτερον ένδιαφέρον.



Ειζ.2. Ήλεκτροφόρησις επί χάρτου του όξινου υδρολύματος τής ιωδοπρωτεΐνης εις ρυθμιστικόν διάλυμα πυριδίνης όξεικού όξέος pH = 5.6.

#### Άλκαλική υδρόλυσις τής ιωδοπρωτεΐνης

Περίπου 10 mg τής πρωτεΐνης θερμαίνονται εις κλειστόν σωλήνα παρουσία 10 ml 14% Ba(OH)<sub>2</sub> εις τους 110° C επί 24 ώρας. Η περίσσεια του Ba(OH)<sub>2</sub> έξουδετεροΰται με N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και τό καθιζάνον BaSO<sub>4</sub> πλύνεται με θερμόν ύδωρ περιέχον σταγόνας όξεικού όξέος. Τό όλον διήθημα συμπυκνοΰται μέχρι ξηροΰ έν κενώ και τό υπόλοιπον άφίεται επί 24 ώρας εις ξηραντήρα κενού (CaCl<sub>2</sub>).

#### Χαρτοχρωματογραφία του άλκαλικού υδρόλύματος

Διά τής χρωματογραφίας του άλκαλικού υδρόλύματος έπεδιώκετο να διαπιστωθή ή τυχόν ύπαρξις θρυπτοφάνης εις τό μόριον τής ιωδοπρωτεΐνης. Ός γνωστόν κατά τήν υδρόλυσιν τών πρωτεϊνών με όξέα ή ύπάρχουσα θρυπτοφάνη καταστρέφεται ένώ δεν συμβαίνει τουτο κατά τήν άλκαλικήν υδρόλυσιν αυτών.

Τά άποτελέσματα τής χρωματογραφικής ανάλυσεως του άλκαλικού υδρόλύματος δεικνύουν ότι κατά τό πλείστον τά υδροξυαμινοξέα και ή κυστίνη καταστρέφονται κατά τήν άλκαλικήν υδρόλυσιν, ως άλλωστε άνεμένετο. Χαρακτηριστική είναι ή έξαφα-

νισις τής κηλίδος τής θρεονίνης και μεγάλου μέρους τής σερίνης και τυροσίνης.

Κηλις αντίστοιχοΰσα εις τήν θέσιν τής θρυπτοφάνης δεν άνευρέθη.

#### Ήλεκτροφόρησις επί χάρτου του άλκαλικού υδρόλύματος

Η ήλεκτροφόρησις έγένετο ως προηγουμένως περιγράφεται. Αί ληφθείσαι ζώναι αντίστοιχοΰν πρòς έκεινας τας ληφθείσας κατά τήν ήλεκτροφόρησιν του όξινου διαλύματος. Η άγνωστου συντάξεως όξινη ζώνη ένεφανίσθη και εις τήν περίπτωσιν ταύτην, γεγονός τό όποϊον δεικνύει ότι ή άγνωστος εισέτι ένωσις είναι σταθερά υπό τας συνθήκας τόσον τής όξινου όσον και τής άλκαλικής υδρόλύσεως.

Ανίχνεισις σουλφυδρυλομάδος. Δεδομένου ότι διά τής χαρτοχρωματογραφίας διεπιστώθη ή παρουσία κυστίνης και έπειδή, ως είναι γνωστόν, ή κυστεινή όξειδοΰται εύκόλως εις κυστίνην, έθεωρήθη άναγκαϊόν να διαπιστωθή κατά πόσον τό άνέπαφον μόριον τής πρωτεΐνης δίδει αντίδρασιν έλευθέρως σουλφυδρυλομάδος, γεγονός τό όποϊον θα έμαρτυροΰσε τήν ύπαρξιν κυστίνης. Η ανίχνεισις σουλφυδρυλομάδος έγένετο διά νιτροπρωσσικού νατρίου εις άλκαλικόν διάλυμα τής πρωτεΐνης, τό δε άποτέλεσμα ύπήρξεν άρνητικόν.

#### Παρατηρήσεις και συμπεράσματα

Εις τήν εικόνα 1 αναφέρονται τρεις κηλίδες σημειούμεναι διά τών στοιχείων Α, Β, και Γ. Η κηλις Α, ή όποία και εκ πρώτης όψεως δίδει τήν έντύπωσιν μίγματος αμινοξέων, άπεκόπη, έξεχυλίσθη με 50% όξεικόν όξύ, συνεπυκνώθη και τό υπόλειμμα αυτής ήλεκτροφορήθη επί χάρτου. Ελήφθησαν τρεις κηλίδες, δύο όξιναι αντίστοιχοΰσαι μία εις τό άσπαραγινικόν όξύ και μία εις τό γλουταμινικόν, και μία ουδέτερα.

Δεδομένου ότι ό διαχωρισμός γλυκίνης και σερίνης διά του χρησιμοποιηθέντος συστήματος δεν είναι σαφής και άκόμη ότι ή θέσις τής κηλίδος Α αντίστοιχει και πρòς εκείνην τής γλυκίνης και σερίνης, ή ουδέτερα κηλις τής ως άνω ήλεκτροφορήσεως ήχρωματογραφήθη κατόπιν προηγουμένης έξχυλίσεως εις έτερον σύστημα μιξς κατευθύνσεως. Πρòς τόν σκοπόν αυτόν έχρησιμοποιήθη τό σύστημα του Hausmann (2) διά του όποϊου έπιτυγχάεται διαχωρισμός γλυκίνης και σερίνης. Οΰτω ή κηλις Α περιέχει γλουταμινικόν, άσπαραγινικόν, γλυκίνην και σερίνην.

Αί κηλίδες Β και Γ άπεκόπησαν, έξεχυλίσθησαν και τό διάλυμα αυτών κεχωρισμένως έθερμάνη με όξινον διάλυμα ύπερμαγνητικού καλίου. Μετά τήν ως άνω κατεργασίαν νέα χρωματογράφησις έδωσε μιαν κηλίδα αντίστοιχοΰσαν εις τήν θέσιν τής τυροσίνης. Τό γεγονός αυτό δεικνύει, ότι αί κηλίδες Β και Γ είναι παράγωγα τής τυροσίνης και δη άλογονοπαράγωγα. Εκ τών R<sub>f</sub> τών δύο παραγώγων προκύπτει, ότι ή κηλις Β αντίστοιχει εις τήν μονοϊωδοτυροσίνην ένώ ή Γ εις τήν διϊωδοτυροσίνην.

Ιδιαίτερον ένδιαφέροντος άπέβησαν τά άποτελέ-

σματα τῆς ἠλεκτροφορήσεως τοῦ ὀξίνου καὶ ἀλκαλικοῦ πλήρους ὑδρολύματος τῆς πρωτεΐνης. Ὡς ἐκ τοῦ εἰκονιζομένου σχήματος 2 ἐμφαίνεται, κατὰ τὴν ἠλεκτροφόρησιν, πλὴν τῶν ἀναγνωρισθεῖσων ζωνῶν, ἀναφέρεται καὶ μία ἀγνώστου συντάξεως ἔνωση (X), ἡ ὁποία κινεῖται ταχύτερον τοῦ γλουταμινικοῦ. Δεδομένου, ὅτι εἰς τὰς ζωϊκὰς πρωτεΐνας τὰ ἀπαντῶντα ὀξινὰ ἀμινοξέα εἶναι τὸ γλουταμινικὸν καὶ ἀσπαραγινικόν, ἡ παρουσία εἰς τὴν περίπτωσησίν μας καὶ μιᾶς ἀκόμη ὀξίνου ἔνωσης—ἡ ὁποία ὡς ἀντιδρῶσα με νινυδρίνην πρέπει νὰ ἔχη α-ἀμινομάδα καὶ καρβοξύλιον—ἀποτελεῖ, ὡς ἤδη ἐτονίσθη, γεγονός ἰδιαιτέρου ἐνδιαφέροντος. Βεβαίως εἰς τὴν περίπτωσιν διαφόρων πολυπεπτιδίων βακτηριακῆς προελεύσεως ἔχουν διαπιστωθῆ μὴ κοινῶς ἀπαντῶντα ἀμινοξέα (3, 4), ἀλλὰ ταῦτα δὲν ἔχουν εὔρηθῆ νὰ ἀπαντοῦν εἰς φυσικὰς πρωτεΐνας.

Ἀπὸ τὴν ἠλεκτροφορητικὴν συμπεριφορὰν τῆς ὀξίνου κηλίδος X προκύπτουν τὰ ἐξῆς συμπεράσματα.

Ἡ ἔνωση X πρέπει νὰ ἔχη 1) α-ἀμινομάδα καὶ α-καρβοξύλιον καὶ συνεπῶς δύναται νὰ χαρακτηρισθῆ ὡς ἀμινοξύ, 2) ὡς κινουμένη πλησίον ἀλλὰ ταχύτερον τοῦ γλουταμινικοῦ εἶναι ἔνωση οὐχὶ σημαντικῶς διαφόρου μοριακοῦ βάρους, ἀλλὰ διαφόρου πολικότητος. Δηλαδὴ ἡ ἔνωση αὕτη εἴτε ἔχει περισσότερα τῶν δύο καρβοξύλια, εἴτε εἰς γειτονικὴν θέσιν πρὸς ἓν τουλάχιστον τῶν καρβοξυλίων φέρει ὁμάδα προκαλοῦσαν ἐνεργοποίησιν τοῦ καρβοξυλίου, με ἀποτέλεσμα τὸ μόριον νὰ καθίσταται περισσότερο πολικόν. Εἰς μίαν τοιαύτην περίπτωσιν βεβαίως ἡ ἔνωση X παρ' ὅλον ὅτι θὰ εἶχε δύο καρβοξύλια, ὡς τὸ γλουταμινικὸν ἢ ἀσπαραγινικόν, θὰ μετεκινεῖτο ταχύτερον αὐτῶν εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου.

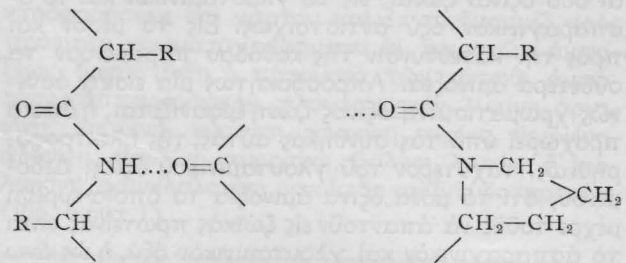
Τὰ πειράματα πρὸς καθορισμὸν τῆς συντάξεως τοῦ ἀγνώστου αὐτοῦ ὀξέος συνεχίζονται καὶ θὰ ἀποτελέσουν ἀντικείμενον ἰδιαιτέρας ἀνακοινώσεως.

Ἐνδιαφέρουσα ὑπῆρξεν ἐπίσης ἡ διαπίστωσις, ὅτι ἡ προλίνη ἀπαντᾷ εἰς τὴν ὑπὸ μελέτην ἰωδοπρωτεΐνην εἰς σχετικῶς μεγάλην ἀναλογίαν.

Ὡς εἶναι γνωστὸν, τὸ κολλαγόνο (collagen) χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὸ μεγάλο ποσοστὸν προλίνης (καὶ ὀξυπρολίνης) τὸ ὁποῖον περιέχεται εἰς τὸ πρωτεϊνικὸν τοῦ μόριου. Λογικῶς δὲν δύναται νὰ ὑπάρξῃ ἀμφιβολία ἐν σχέσει με τὴν σημασίαν καὶ τὸν ρόλον τοῦ ὡς ἄνω ἀμινοξέος εἰς τὸν καθορισμὸν τῆς στερεοχημικῆς κατασκευῆς τοῦ μορίου τοῦ κολλαγόνου.

Τὸ κύριον χαρακτηριστικὸν γνώρισμα τῆς προλίνης, ἀπὸ ἀπόψεως συντάξεως, εἶναι ὅτι ἀντιθέτως πρὸς τὰ ἄλλα φυσικὰ ἀμινοξέα τῶν πρωτεϊνῶν, αὕτη εἶναι ἐν ἱμίον καὶ ὄχι ἀμινοξύ. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι οἱ δεσμοὶ ὑδρογόνου τοῦ πεπτιδικοῦ δεσμοῦ, οἱ ὁποῖοι ἀποτελοῦν τὴν βάσιν τῶν τόσων προτεινόμενων στερεοχημικῶν διατάξεων διὰ τὰς πολυπεπτιδικὰς ἀλύσεις, δὲν δύναται νὰ ὑπάρξουν εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς προλίνης, ἀκριβῶς διότι τὸ ἀμινοξύ τοῦτο στερεεῖται ἐλευθέρου ἀτόμου ὑδρογόνου. Ὄταν συνεπῶς μία πρωτεΐνη, ὅπως ἡ ὑπὸ μελέτην ἰωδοπρωτεΐνη, περιέχῃ προλίνην εἰς σχετικῶς μεγάλην ἀναλογίαν, ὡς ἐκ τοῦ χρωματογραφήματος προ-

κύπτει, φαίνεται πιθανόν, ὅτι τὸ ἀμινοξύ αὐτὸ παίζει κάποιον ρόλον ἴσως καὶ ἀποφασιστικὸν εἰς τὴν στερεοχημικὴν διάταξιν τῆς πολυπεπτιδικῆς ἢ πολυπεπτιδικῶν ἀλύσεων τοῦ μορίου.

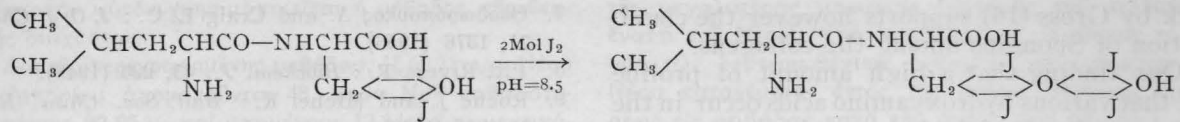


Εἶναι χαρακτηριστικόν, ὅτι ἡ ἰωδοπρωτεΐνη αὕτη ὑστερεῖ ὡς πρὸς τὴν συγκέντρωσιν ἀμινοξέων με ἀρωματικὴν ἄλυσιν, ἐνῶ ἡ παρουσία ἀμινοξέων με ἀλειφατικὴν ἄλυσιν ἐνθουμίζει τὴν περίπτωσησιν τῆς ζελατίνης (5) καὶ τοῦ κολλαγόνου (6), ὅπου εἰς γειτονικὴν θέσιν τῆς προλίνης ὑπάρχει συνήθως γλυκίνη, ἀλανίνη ἢ σερίνη, δηλαδὴ ἀμινοξύ με μικρὰν ἢ καθόλου πλευρικὴν ἄλυσιν.

Εἶναι ὡς ἐκ τούτου ἐνδιαφέρον νὰ διαπιστωθῆ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἰωδοπρωτεΐνης με ποῖα ἀμινοξέα εἶναι συνδεδεμένη ἡ προλίνη, διότι ἐὰν πράγματι ἡ προλίνη παίζει ρόλον εἰς τὸν καθορισμὸν τῆς εἰς τὸν χῶρον στερεοχημικῆς διατάξεως τῆς πολυπεπτιδικῆς ἀλύσεως, θὰ ἠδύνατο νὰ προταθῆ ὅτι καὶ τὰ γειτονικὰ ἀμινοξέα τῆς προλίνης ὑποβοηθοῦν εἰς τὸν καθορισμὸν τῆς διατάξεως αὐτῆς, ἡ ὁποία ἀκολούθως ἴσως νὰ μὴν εἶναι ἀνεύθυνος διὰ τὸν καθορισμὸν ὠρισμένων χαρακτηριστικῶν φυσικῶν ιδιοτήτων τῆς πρωτεΐνης.

Τὸ γεγονός, ὅτι ἡ κηλὶς ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν λευκίνην ἢ ἰσολευκίνην (διάκρισις μεταξὺ τούτων δὲν ἐπετεύχθη διὰ τοῦ χρησιμοποιηθέντος συστήματος χρωματογραφίας), παρουσιάζεται ὡς πλέον ἔντονος, χρήζει ἰδιαιτέρας μειίας. Ἴσως τοῦτο νὰ μὴν εἶναι ἀσχετον με τὴν ἀνθεκτικότητα τὴν ὁποίαν παρουσιάζει τὸ μόριον κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν, καθ' ὅσον, ὡς εἶναι γνωστὸν καὶ ἀπὸ τὴν ἐργασίαν Θεοδωροπούλου-Craig (7), ὠρισμένοι πεπτιδικοὶ δεσμοὶ ἰσολευκίνης καὶ λευκίνης παρουσιάζονται ἀσυνήθως σταθεροὶ κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν με ὀξέα.

Ἡ σημασία ὅμως τῆς ὑπάρξεως λευκίνης πιθανῶς νὰ μὴν εἶναι ἐντελῶς ἀσχετος καὶ πρὸς τὸ ἐξῆς γεγονός. Ὅπως ὑπὸ τοῦ Pitt-Rivers (8) ἔχει διαπιστωθῆ, τὸ γειτονικὸν ἀμινοξύ τῆς διῖωδοτυροσίνης παίζει σπουδαῖον ρόλον εἰς τὴν in vitro σύνθεσιν τῆς θυροξίνης. Ὅτῳ N-ἀκετυλο-διῖωδοτυροσίνη εἰς pH = 7.5 καὶ εἰς 38° C ἐπὶ 11 ἡμέρας, δίδει 7% N-ἀκετυλοθυροξίνη, ἐνῶ N-ἀκετυλογλουταμινίλο-διῖωδοτυροσίνη ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας δίδει 36% εἰς πεπτιδίου θυροξίνης. Τέλος γλυκίνο-τυροσίνη (9) εἰς pH = 8.5 ἐπὶ 22 ὥρας εἰς 37° C παρουσιάζει ἰωδίου (4 mol ἰωδίου δι' ἕκαστον mol πεπτιδίου) δὲν δίδει πεπτιδοπαράγωγον τῆς θυροξίνης, ἐνῶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας L-λευκίνο-L-τυροσίνη δίδει 26% εἰς παράγωγον τῆς θυροξίνης.



Είναι ακόμη αξιόλογον τὸ γεγονός, ὅτι ἐνῶ ἡ διώδοτυροσίνη μετατρέπεται μερικῶς εἰς θυροξίνην εἰς περίπου  $\text{pH} = 10$ , ἡ ἐπάσσις τῶν πεπτιδίων αὐτῆς πρὸς τὸν σκοπὸν μετατροπῆς τούτων εἰς παράγωγα τῆς θυροξίνης ἐπιτυγχάνεται εἰς φυσιολογικὰ περίπου  $\text{pH} = 7.5$ .

Αἱ ἰωδοπρωτεΐναι, αἱ ἀπαντῶσαι εἰς τοὺς σπόγγους, κοινῶς καλούμεναι σπογγίνοι, εἶχον κατ' ἀρχὰς χαρακτηρισθῆ ὡς κερατίναι (10), (11). Ἡ ἀνάλυσις τῶν ἀμινοξέων μιᾶς ἐξ αὐτῶν, προερχομένης ἐκ τοῦ εἶδους *Euspongia officinalis* ὑπὸ τῶν Block καὶ Boilling (12) ἀπέδειξεν ὅτι αὕτη εἶναι αἰσθητῶς διάφορος ἀπὸ τὰς κερατίνας, δεδομένου ὅτι περιέχει ὀλιγωτέραν γλυκίνην ἀπὸ ὅ,τι συνήθως αἱ κερατίναι περιέχουν. Βάσει τῶν δεδομένων αὐτῶν αἱ σπογγίνοι κατατάσσονται μεταξύ τῶν ψευδοκερατινῶν.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν τελευταίων ἐτῶν ἐπεχειρήθη εἰς δύο διάφορα ἐργαστήρια ἐρευνῶν (13, 14) ποιοτικὴ ἀνάλυσις τῶν ἀμινοξέων τῶν ἀπαντῶντων εἰς τοὺς σπόγγους, δίχως προηγουμένην ἀπομόνωσιν τῆς πρωτεΐνης ἢ τῶν πρωτεϊνῶν.

Τὰ εἶδη τῶν χρησιμοποιηθέντων πρὸς τοῦτο σπόγγων ἦσαν διάφορα, προερχόμενα ἐπίσης ἀπὸ διαφόρους θαλασσίας περιοχάς. Οὕτω εἰς τὸ εἶδος *Spongia officinalis abliqua*, τὸ προερχόμενον ἐκ τῆς περιοχῆς τῆς Florida (Ἀμερικῆς), διεπιστώθησαν τὰ ἐξῆς ἀμινοξέα: ἀσπαραγινικὸν ὄξύ, γλουταμινικὸν ὄξύ, ἀλανίνη, βαλίνη, λευκίνη, προλίνη, ὑδροξυπρολίνη, λυσίνη, α-ἀμινοβουτυρικὸν ὄξύ, μεθιονίνη, 3 καὶ 3,5-διώδοτυροσίνη.

Εἰς ἕτερον εἶδος σπόγγου τῆς περιοχῆς Νοτίου Ἰαπωνίας καὶ Κούβας διεπιστώθησαν τὰ ὡς ἄνω ἀμινοξέα, πλὴν τῆς μεθιονίνης καὶ α-ἀμινοβουτυρικοῦ ὄξεος καὶ ἐπιπροσθέτως γλυκίνη, φαινυλαλανίνη, σερίνη, ἀργινίνη, ὀρυθίνη, κυστίνη καὶ θρεονίνη.

Ἡ σύστασις τῶν ἀμινοξέων τῆς ὑφ' ἡμῶν μελετηθείσης ἰωδοπρωτεΐνης προερχομένης ἐκ τοῦ εἶδους *Euspongia officinalis* ὁμοιάζει σχεδὸν πρὸς τὴν σύστασιν τῶν ἀμινοξέων τοῦ σπόγγου τοῦ προερχομένου ἐκ τῆς περιοχῆς Νοτίου Ἰαπωνίας, ἀλλὰ διαφέρει εἰς μεγάλον βαθμὸν ἀπὸ τὴν σύστασιν τῶν ἀμινοξέων τοῦ σπόγγου *Spongia officinalis abliqua* τοῦ προερχομένου ἐκ τῆς περιοχῆς τῆς Florida.

Παρ' ὅλον ὅτι ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν ὡς ἄνω ἀποτελεσμάτων σχετικῶς μετὰ τὴν ποιοτικὴν σύστασιν τῶν ἀμινοξέων τῶν διαφόρων εἰδῶν σπόγγου, προκύπτουν διαφοραὶ διὰ τὰ διάφορα εἶδη, δὲν δύναται τοῦτο ν' ἀποτελέσῃ γενικὸν κανόνα, ἕως ὅτου περισσότερα εἶδη σπόγγων καὶ ἐκ διαφόρων περιοχῶν προερχομένων μελετηθοῦν.

Εἶναι ἐνδιαφέρον ἴσως, εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, νὰ ὑπομνησθῆ ὅτι ἡ σύστασις τῶν ἀμινοξέων τῶν θυρογλοβουλινῶν ποικίλλει ἐλάχιστα ἀπὸ τοῦ ἐνὸς εἶδους εἰς τὸ ἄλλο (15).

### Γενικὸν συμπέρασμα

Ἡ ἐκ τῶν σπόγγων *Euspongia officinalis*, περιοχῆς Κυρηναϊκῆς καὶ Νοτίου Αἰγαίου ἀπομονωθείσα καὶ μελετηθεῖσα ἰωδοπρωτεΐνη χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὴν παρουσίαν εἰς τὸ μόριόν της πλειστῶν ὑδροξυαμινοξέων καὶ μεγάλης σχετικῶς ποσότητος προλίνης, γνωρισμάτων χαρακτηριστικῶν τῶν κολλαγόνων.

Δεδομένου ὅτι μέχρι τοῦδε αἱ ἰωδοπρωτεΐναι τῶν σπόγγων χαρακτηρίζονται ὡς ψευδοσκληροπρωτεΐναι, βάσει τῶν ὡς ἄνω ἀποτελεσμάτων μας καὶ ἐν συνδυασμῷ πρὸς παρατηρήσεις τοῦ Gross (16), προκύπτουν λόγοι ἀναθεωρήσεως τῆς ἀπόψεως ταύτης.

Εὐχαριστοῦμεν θερμῶς τοὺς Δ. Σ. Γαλανὸν διὰ τὸν παραχωρηθέντα θάλαμον χαρτο-χρωματογραφίας (17) καὶ Γ. Πετροῦτσον διὰ τὴν παραχωρηθεῖσαν συσκευὴν ἠλεκτροφορήσεως κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς παρουσίας ἐργασίας.

### S U M M A R Y

#### *The amino acid composition of an Iodoprotein isolated from Sponges*

By D. THEODOROPOULOS and J. TSANGARIS

(From the Department of Chemistry University of Athens and the Department of Physical Chemistry of the Technical University)

A sample of an Iodoprotein isolated from Sponges (*Euspongia Officinalis*) by the method of Harnack (1), was hydrolyzed with 2:1 12N-HCl-formic acid. Paper chromatography combined by paper electrophoresis have shown the presence of the following amino acids: Aspartic, Glutamic, Lysine, Arginine, Histidine, Cystine, Glycine, Serine, Alanine, Proline, Threonine, Tyrosine, mono and diiodotyrosine, Phenylalanine and Leucine (or Isoleucine).

Paper electrophoresis of the hydrolyzate (acidic and basic) in the acetate-pyridine system  $\text{pH}: 5.6$ , has revealed one unknown acidic ninhydrin positive spot migrating faster than the glutamic acid itself. Work is under way for the isolation and establishment of the structure of that unknown acidic spot.

Characteristically this Iodoprotein contains a high percentage of proline and leucine (or isoleucine), as one could judge from the intensity of the corresponding spots on the chromatogram.

Iodoproteins from Sponges (Spongins) have been classified among the pseudokeratins. Recent

work by Gross (16) supports however the classification of Spongins among the collagens.

Our finding that a high amount of proline and that various hydroxyamino acids occur in the protein molecule of the Iodoprotein under study, suggests that revision in connection with the classification of Spongins among the pseudokeratins is necessary.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Harnack Erich: *Ztschr. für Physiol. Chem.*, **24**, 412 (1898).
2. Hausmann W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3181 (1952).
3. Fromageot C., Μπρίζας Ε.: *Advances in protein Chemistry, Vol. 8 page 4, Acad. Press Inc.*, 1953.
4. Θεοδωρόπουλος Δ.: «*Αντιβιοτικά πεπτιδικής φύσεως*», *Χημικά Χρονικά*, **21**, 290 (1956).
5. Schroeder W., Kay L., Legeite J., Honnen L. and Green F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3556 (1954).
6. Knover T., Tabroff W. and McGarr J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3356 (1955).

Έκ τῶν Ἐργαστηρίων Ὄργανικῆς Χημείας Πανεπι-  
στημίου Ἀθηνῶν καὶ Φυσικοχημείας Ε. Μ. Πολυτεχνείου

7. Θεοδωρόπουλος Δ. and Craig L. C.: *J. Org. Chem.*, **21**, 1376 (1956).
8. Pitt-Rivers R.: *Biochem. J.*, **43**, 223 (1948).
9. Roche J. and Michel R.: *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **31**, 144 (1949).
10. Abderhalden E. and Strauss E.: *Z. Physiol. Chem.*, **48**, 49 (1906).
11. Kossel A. and Kutscher F.: *Z. Physiol. Chem.*, **31**, 205 (1900).
12. Block R. and Boilling D.: *J. Biol. Chem.*, **127**, 685 (1939).
13. Low E.: *J. Marine Research*, **10**, 239 (1951).
14. Akabri S., Kazuo Satake and Hikoru Ōno: *Science (Japan)*, **20**, 132 (1950).
15. Derrien Y., Michel R., Peterson K. and Roche J.: *Biochem. et Biophys. Acta*, **3**, 436 (1949).
16. Gross: *Personal Communication*, «*The Proteins*», Vol. II, Part B, page 936, Edited by H. Neurath and K. Bailey, Academic Press Inc., 1954.
17. Γαλανός Σ. Δ.: *Χημικά Χρονικά*, **22**, 180 (1957).

(Εἰσήγησις τῇ 12ῃ Σεπτεμβρίου 1957)

## ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

### Φυσικοχημεία καὶ Πυρηνικὴ Χημεία

Περὶ τῆς ἀρχῆς τοῦ Ἀνεφίκτου τοῦ ἀπολύτου μηδενός. R. Haase. *Z. Physik. Chemie (Neue Folge)* **9**, 355 (1956).— Ἐρευνᾶται βᾶσει ἀπλῶν θερμοδυναμικῶν συλλογισμῶν ἢ ἐξάρτησις μεταξὺ τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst καὶ τῆς ἀρχῆς τοῦ Ἀνεφίκτου τοῦ ἀπολύτου μηδενός, δύο ἀρχῶν θεωρουμένων μέχρι τοῦδε ὡς ἰσοδυναμῶν. Ἐπίσης διερευνᾶται τὸ πρόβλημα τοῦ σημείου τῆς ἐντροπίας μίξεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν ἐν συνδυασμῶ μετὰ τὴν ἀρχὴν τοῦ Ἀνεφίκτου.

Ὁ ἰσχυρισμὸς τοῦ Nernst, κατὰ τὸν ὅποιον ἡ ἀρχὴ τοῦ Ἀνεφίκτου δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος μετὰ μοναδικὴν προϋπόθεσιν τὸν μηδενισμὸν τῆς θερμοχωρητικότητος εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν, ἐλέγχεται σήμερον ὡς ἀνακριβής.

Ἡ ἀρχὴ τοῦ Ἀνεφίκτου τοῦ ἀπολύτου μηδενός δύναται νὰ προκύψῃ ὡς ἀναγκαία συνέπεια τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst ὑπὸ τὴν γενικευμένην μορφήν τούτου. Ἀντιθέτως ἐκ τῆς ἀρχῆς τοῦ Ἀνεφίκτου καὶ μετὰ τὴν βοήθειαν τοῦ δευτέρου ἀξιώματος εἶναι δυνατόν νὰ παραχθῇ τὸ θεώρημα τοῦ Nernst εἰς τὴν γενικὴν διατύπωσιν  $S_0 - S_0'' \leq 0$ , χωρὶς ὅμως νὰ καθορίζεται εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις ἐὰν ἰσχύῃ ἡ ἰσότης ἢ ἡ ἀνισότης.

Ἡ κατὰ τὸν Planck ὑπόθεσις, ὅτι ἡ ἐντροπία μίξεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν, οἷοσδήποτε μικτῆς φάσεως, ἰσοῦται πρὸς τὴν ἐντροπία μίξεως ἰδανικοῦ μίγματος, δὲν ἐπικυροῦται ἀπὸ τὸ πείραμα.

Εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας παρατηροῦνται συνηθέστατα ἀποκλίσεις ἀπὸ τὴν ἰδανικὴν τιμὴν τῆς ἐντροπίας μίξεως, φθάνουσαι ἐνίοτε μέχρις ἀρνητικῶν τιμῶν.

Δὲν δικαιολογεῖται βεβαίως ἡ ἄρσις τῶν ἀποκλίσεων εἰς χαμηλότερας θερμοκρασίας, δεδομένου μάλιστα ὅτι μίγματα, τὰ ὅποια εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας συμπεριφέρονται ἰδανικῶς, παρουσιάζουν ἀποκλίσεις εἰς χαμηλότερας θερμοκρασίας (μῖγμα ἰσοτόπων ἡλίου). Ἀπὸ πειραματικῆς πλευρᾶς ὄχι μόνον δὲν καταρωθῶθῃ νὰ δειχθῇ ἡ δυνατότης ὑπολογισμοῦ τῆς ἐντροπίας μίξεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν ἀπὸ τὴν ἰδανικὴν σχέσιν, ἀλλὰ οὔτε καὶ νὰ καθορισθῇ τὸ σημεῖον ταύτης. Αἱ ἐπεξεργασθεῖσαι περιπτώσεις (ὕγρον ἡλίου) ἀπὸ μοριακῆς στατιστικῆς πλευρᾶς, ἔδειξαν ὅτι ἡ μίξις εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν εἶναι ἀσταθῆς ἔναντι τῆς ἀπομίξεως εἰς τὰ καθαρὰ συστατικά.

Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ μικτὴ φάσις εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν εἶναι ἀσταθῆς ἔναντι διασπάσεως εἰς τὰ καθαρὰ συστατικά της καὶ ὅτι ἡ ἀρχὴ τοῦ Ἀνεφίκτου ἰσχύει εἰς οἰανδήποτε νοητὴν διεργασίαν, προκύπτει ὅτι ἡ ἐντροπία μίξεως εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν δὲν δύναται νὰ εἶναι ἀρνητικὴ. Θ. Γιαννακόπουλος

Διαχωρισμὸς τοῦ σπανίου ἰσοτόπου  $Ne^{21}$ . P. Clusius, M. Huber, H. Hürzeler καὶ E. Schumacher. *J. Chem. Phys.* **24**, 167 (1956).— Τὸ Νέον ὡς γνωστὸν εἶναι μίγμα ἰσοτόπων τῆς ἐξῆς συνθέσεως: 90,92%  $Ne^{20}$ , 0,25%  $Ne^{21}$ , 8,82%  $Ne^{22}$ .

Ὁ διαχωρισμὸς τοῦ ἰσοτόπου  $Ne^{21}$  ἀποτελεῖ δύσκολον ἔργον ἐξ αἰτίας τῆς μικρᾶς συγκεντρώσεως αὐτοῦ καὶ τοῦ γεγονότος ὅτι τοῦτο περιορίζεται μεταξὺ ἀρτίων ἰσοτόπων, τὰ ὅποια πρέπει νὰ ἀπομακρυνθοῦν χωρὶς νὰ παρασύρουν σημαντικὴν ποσότητα  $Ne^{21}$ . Πρὸς

τόν σκοπόν αὐτόν χρησιμοποιεῖται ἡ μέθοδος τῆς θερμικῆς διαχύσεως.

Διὰ τῆς περιγραφομένης μεθόδου, ἐξ 60 λίτρων Νέου τοῦ ἐμπορίου ἀπομονοῦνται 48 λίτρα  $\text{Ne}^{20}$  καθαρότητος μέχρις 99,95% καὶ ἀπομένουν 12 λίτρα περιεκτικότητος 45%  $\text{Ne}^{22}$  καὶ 1,1%  $\text{Ne}^{21}$ . Τὸ τελευταῖον μίγμα διαχωρίζεται ἐντὸς στήλης εἰς κλάσματα 95-98%  $\text{Ne}^{20}$ , 1-2%  $\text{Ne}^{21}$  καὶ 95-98%  $\text{Ne}^{22}$ , τοῦ ὑπολοίπου ἐκάστου κλάσματος ἀποτελουμένου ἐκ τοῦ τρίτου ἰσοτόπου. Διὰ καταλλήλου ἐπεξεργασίας τῶν μιγμάτων τούτων λαμβάνονται μερικά λίτρα 99,7%  $\text{Ne}^{22}$  καὶ 99,8%  $\text{Ne}^{20}$ . Τὸ περιέχον τὸ  $\text{Ne}^{21}$  κλάσμα (110  $\text{cm}^3$ ) κατανέμεται κατὰ μήκος τῆς στήλης μὲ μέγιστη συγκέντρωσιν (13%) περὶ τὸ μέσον ταύτης. Ἡ περαιτέρω συμπύκνωσις τοῦ  $\text{Ne}^{21}$  ἐπιτυγχάνεται διὰ προσθήκης βοηθητικοῦ μίγματος δευτεριωθέντων μεθανίων εἰς τὴν συσκευὴν θερμικῆς διαχύσεως. Ὑπὸ ὀρισμένης συνθήκας πίεσεως καὶ θερμοκρασίας τὸ ἰσότοπον  $\text{Ne}^{20}$  συμπεριφέρεται ὡς ὑποθετικὸν μεθάνιον μάζης 18,4 λόγῳ

τῆς μεγαλύτερας μοριακῆς διατομῆς τοῦ τελευταίου ἔναντι τοῦ Νέου. Ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας τὸ μίγμα τῶν δευτεριωθέντων μεθανίων καὶ ἰσοτόπων τοῦ Νέου κατανέμεται ἐντὸς τῆς στήλης θερμικῆς διαχύσεως εἰς στιβάδας κατὰ τὴν ἀκόλουθον σειράν:

—  $\text{CH}_4$  —  $\text{CH}_3\text{D}$  —  $\text{CH}_2\text{D}_2$  —  $\text{Ne}^{20}$  —  $\text{CHD}_3$  —  $\text{Ne}^{21}$  —  $\text{CD}_4$  —  $\text{Ne}^{22}$ . Οὕτω διὰ παρεμβολῆς τοῦ  $\text{CHD}_3$  μεταξὺ  $\text{Ne}^{20}$  καὶ  $\text{Ne}^{21}$  καὶ τοῦ  $\text{CD}_4$  μεταξὺ  $\text{Ne}^{21}$  καὶ  $\text{Ne}^{22}$  καθίσταται εὐχερέστερος ὁ διαχωρισμός.

Μετὰ πάροδον 175 ἡμερῶν ἐλήφθησαν κλάσματα καθαρότητος μέχρις 95% εἰς  $\text{Ne}^{21}$ . Τὸ καθαρότερον ληφθὲν κλάσμα ἦτο περιεκτικότητος 99,6% εἰς  $\text{Ne}^{21}$ .

Ἡ ἴδια μέθοδος φαίνεται ὅτι δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὸν διαχωρισμὸν τοῦ ἰσοτόπου  $\text{A}^{38}$  ἐκ τῶν  $\text{A}^{36}$  καὶ  $\text{A}^{40}$  διὰ χρησιμοποίησεως ὡς βοηθητικοῦ μίγματος  $\text{DCI}$ . Εἰς προκαταρκτικὰ πειράματα ἐπετεύχθη ἐμπλουτισμὸς μέχρις 90% εἰς  $\text{A}^{38}$  ἀρχικοῦ μίγματος περιεκτικότητος 0,063% εἰς  $\text{A}^{38}$ .

Α. Φαμπρικιάνος

## Ἄνοργανος Χημεία καὶ Ἄνοργανος Βιομηχανικὴ Χημεία

**Διαχωρισμὸς τοῦ σιδήρου, κοβαλτίου καὶ νικελίου δι' ἐκχύλισεως τῶν θεικῶν τῶν ἀλάτων ὑπὸ ὀργανικῶν διαλυτῶν.** C. S. Cshlea καὶ C. J. Geankorlis. *Ind. Eng. Chem.* 49, 1056 (1957).—Ὡς γνωστὸν, ὁ σίδηρος, τὸ κοβάλτιον καὶ τὸ νικέλιον συνυπάρχουν εἰς ὄρυκτά καὶ συνήθως ὡς βιομηχανικὰ προϊόντα λαμβάνονται κράματα τῶν μετάλλων αὐτῶν μεταξύ τῶν. Ἐκ τῶν μεθόδων ἐξαγωγῆς καὶ διαχωρισμοῦ τῶν μετάλλων αὐτῶν, ἐκείνη ἡ ὁποία παρουσιάζει σημαντικὰς προοπτικὰς εἶναι ἡ ἐκχύλισις μίγματος ἀνοργάνων ἀλάτων τῶν ἐν λόγω μετάλλων ὑπὸ ὀργανικῶν διαλυτῶν.

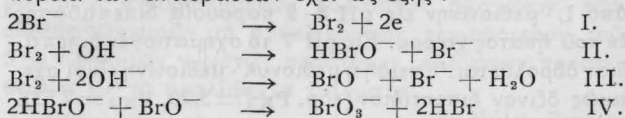
Ἡ μελέτη τοῦ προβλήματος εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν χλωριούχων καὶ διαφόρων ἄλλων (ἐκτὸς τῶν θεικῶν) ἀλάτων, ἀπέδειξεν, ὅτι ἡ ἐκχύλισις καὶ ὁ διαχωρισμὸς ὑπὸ ὀργανικῶν διαλυτῶν εὐκολύνεται λόγῳ σχηματισμοῦ συμπλόκων ἐνώσεων τῶν ἐν λόγω μετάλλων. Προκειμένου ὅμως περὶ θεικῶν ἀλάτων (συνηθεστέρα μορφή μετατροπῆς τῶν βιομηχανικῶν προϊόντων), τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν λίαν περιορισμένην ἰκανότητα σχηματισμοῦ συμπλόκων, ἡ ἐκχύλισις εἶναι κατὰ πολὺ δυσκολωτέρα.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν μελετᾶται ἡ ἐκχύλισις τῶν θεικῶν ἀλάτων τῶν ἀνωτέρω μετάλλων ὑπὸ μεγάλου ἀριθμοῦ ὀργανικῶν διαλυτῶν καὶ διαπιστοῦται ὅτι διὰ νὰ καταστῆ εὐκόλος αὕτη, εἶναι ἀπαραίτητος ἡ προσθήκη ἀντιδραστηρίων, τὰ ὁποῖα συντελοῦν εἰς τὸν σχηματισμὸν συμπλόκων ἐνώσεων τοῦ σιδήρου, κοβαλτίου καὶ νικελίου. Π. Ο. Σακελλαρίδης

**Ἡλεκτρολυτικὴ παρασκευὴ βρωμικῶν ἀλάτων.** Takasi Osuga καὶ K. Sugino, *J. Electrochem.* 104, 448 (1957).—Εἰς τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παρασκευὴν βρωμικῶν ἀλάτων τῶν ἀλκαλιμετάλλων χρησιμοποιεῖται συνήθως ὡς ἄνοδος γραφίτης. Ἡ χρῆσις ὅμως τούτου παρουσιάζει δυσκολίας εἰς τὴν συνεχῆ ἠλεκτρόλυσιν, ἐνῶ ἀφ' ἑτέρου τὰ τελικὰ προϊόντα λαμβάνονται ἐλαφρῶς κεχρωσμένα,

δυνάμενα νὰ ἀποχρωματισθοῦν δυσκόλως. Ταῦτα ἀποφεύγονται ἐὰν ἀντὶ γραφίτου χρησιμοποιηθῆ ὡς ἄνοδος ὑπεροξειδίου τοῦ μολύβδου. Τοιοῦτον ἠλεκτρόδιον παρασκευάζεται ὡς ἑξῆς: ἐπὶ τῆς ἐσωτερικῆς ἐπιφανείας κυλίνδρου ἐκ σιδήρου ἀποτίθεται ἠλεκτρολυτικῶς, ἐξ οὐδετέρου διαλύματος νιτρικοῦ μολύβδου, ὑπεροξειδίου τοῦ μολύβδου. Ἡ ἠλεκτρόλυσις συνεχίζεται μέχρις ὅτου τὸ πάχος τοῦ ἀποτιθεμένου ὑπεροξειδίου τοῦ μολύβδου φθάσῃ τὰ 8 mm, ἐνῶ τὸ pH καὶ ἡ συγκέντρωσις τῶν  $\text{Pb}^{++}$  τηροῦνται καταλλήλως σταθερά.

Διὰ τὴν εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα παρασκευὴν βρωμικῶν ἀλάτων χρησιμοποιεῖται ἠλεκτρολυτικὴ κυψέλη μὲ 90-100 λίτρα διαλύματος βρωμιούχου καλίου. Ἡ πορεία τῶν ἀντιδράσεων ἔχει ὡς ἑξῆς:



Αὗται εἶναι ὅμοιαι μὲ τὰς τῶν κατὰ τὸν σχηματισμὸν χλωρικῶν ἀλάτων, ἀλλ' ἡ ἀντίδρασις IV εἶναι 100 φορές ταχύτερα, ἐνῶ αἱ II καὶ III δὲν εἶναι πληρεῖς ἐν σχέσει πρὸς τὰς τῶν χλωρικῶν. Ὡς ἐκ τούτου ἐκρίθη σκόπιμον ὅπως τὸ pH τηρηθῆ ἐλαφρῶς ἀλκαλικὸν ἵνα εὐνοηθοῦν τὰ στάδια II καὶ III καὶ ἀύξηθῆ ἡ ἀπόδοσις.

Ἡ θερμοκρασία διατηρεῖται εἰς 65-70° C, ἡ ἀνοδικὴ πυκνότης τοῦ ρεύματος εἰς 20 Amp/dm<sup>2</sup>, ἡ κατανάλωσις ἐνεργείας ἀνέρχεται εἰς 3 kwh/kg  $\text{KBrO}_3$  καὶ ἡ ἀπόδοσις εἶναι 90-92%.

Ὡς κάθοδος χρησιμοποιεῖται ἀνοξειδωτὸς χάλυψ, Καθαρὸν κρυσταλλικὸν βρωμικὸν κάλιον ἢ νάτριον λαμβάνεται διὰ ψύξεως τοῦ λουτροῦ ἠλεκτρολύσεως (μετὰ τὸ πέρας αὐτῆς) εἰς θερμοκρασίαν 20-25° C.

Τὸ μητρικὸν ὑγρὸν διὰ προσθήκης καταλλήλου ποσότητος βρωμιούχου καλίου δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἐκ νέου. Α. Φαμπρικιάνος

## Όργανική Χημεία και Όργανική Βιομηχανική Χημεία

**Παρασκευή και μελέτη νέων φλαβυλοκυανινών και φλαβυλομεροκυανινών.** Θ. Φωτάκης. Διατριβή επί Διδασκαλίας, Πανεπιστήμιον Αθηνών, 1957.—Είς τὸ γενικὸν μέρος ἀναφέρεται ἡ νεωτέρα περὶ χρωμάτων θεωρία τῶν Diltthey - Wizinger καὶ γίνεται νέα κατὰ τάξιν τῶν χρωμάτων συμφώνως πρὸς τὴν φύσιν τῶν ἐξ ἐνὸς ἀτόμου χρωμοφόρων. Οὕτω καθίσταται σαφεστέρα ἡ κατὰ τάξιν τῶν κυανινῶν.

Ἀπὸ πειραματικῆς ἀπόψεως, ἐβελτιώθη ἡ μέθοδος παρασκευῆς τοῦ ὑπερχλωρικοῦ φλαβυλίου, τὸ ὁποῖον ἐχρησίμωσεν ὡς βάσις παρασκευῆς ἀσυμμέτρων κυανινῶν καὶ μεροκυανινῶν.

Κατὰ τὰς συμπυκνώσεις μὲ ὑπερχλωρικὸν φλαβύλιον εἶχε παρατηρηθῆ ἡ παρουσία κυανοῦ παραπροϊόντος. Τοῦτου ἐπετεύχθη ἡ ἀπομόνωσις καὶ διαπίστωσις τοῦ τύπου. Πρόκειται περὶ τῆς συμμετρικῆς διφλαβυλομονομεθίνης, ἣτις καὶ παρεσκευάσθη, πρὸς σύγκρισιν, κατὰ νέον τρόπον.

Ἀναφέρονται ἡ παρασκευὴ σειρᾶς νέων ἀσυμμέτρων φλαβυλομονομεθινῶν καὶ μεροκυανινῶν καὶ αἱ ιδιότητες αὐτῶν. Ἰδιαιτέρως ἐμελετήθη ἡ σχέση μετὰ τῆς ἀποκλίσεως τοῦ  $\lambda_{max}$ , τοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως, ἐκ τοῦ ἀριθμητικοῦ μέσου τῶν συμμετρικῶν κυανινῶν καὶ τῆς βασικότητος τῶν δύο ἑτεροδακτυλίων τῶν νέων παρασκευασθέντων χρωμάτων.

Ε. Δηλάρη

**Νέον συνεργητικὸν ἐντομοκτόνον.** J. H. Fales, O. F. Bodenstein καὶ Morton Beroza. *Soap and Chemical Specialties* 33, Τεύχος 2, 79 (1957).—Ἐμελετήθη ἡ συνεργητικὴ δράσις τῆς 2-(2-αιθοξυαιθοξυ) αιθυλο 3, 4-μεθυλενοδιοξυφαινυλακετάλης τῆς ἀκεταλδεϋδης (ENT-20871) προστιθεμένης εἰς ἐντομοκτόνους ψεκασμοὺς ἢ εἰς ἀερολύματα (aerosols) ἀλλεθρίνης, κυκλεθρίνης ἢ πυρεθρινῶν. Διὰ σειρᾶς πολυαριθμῶν πειραμάτων ἐπὶ κοινῶν μυιδῶν, κωνώπων, κατσαρίδων καὶ ἰαπωνικῶν κανθάρων, κατεδείχθη ἡ μεγίστη συνεργητικὴ δράσις τοῦ ENT-20871 συγκρινομένη πρὸς τὴν τοιαύτην τῶν ἤδη ἐν χρῆσει συνεργητικῶν, πιπεροσυλοβουτοξειδίου καὶ σουλφοξειδίου.

Ἠλέγχθη ἡ ἀποτελεσματικότης ἀερολυμάτων περιχόντων ENT-20871 μετὰ ἀπὸ ἐτήσιαν ἐναποθήκευσιν αὐτῶν ὑπὸ συνήθεις συνθήκας, ἀποδειχθείσης τῆς μεγίστης δραστικότητος καὶ τῶν παρασκευασμάτων αὐτῶν.

Οἱ ἐρευνῆται συνεπλήρωσαν τὴν μελέτην των διὰ πειραμάτων πρὸς καθορισμὸν τῆς ἐντομοκτόνου δραστικότητος αὐτοῦ τοῦ ENT-20871 ἄνευ ἄλλων προσθηκῶν. Ἐκ τῶν πειραμάτων αὐτῶν προέκυψεν ὅτι ἡ ἐν λόγω οὐσία ἔχει λίαν ἀσθενεῖς ἐντομοκτόνους ιδιότητας.

Τὸ δημοσίευμα συνοδεύεται ὑπὸ ἐπτὰ ἐν συνόλῳ πινάκων εἰς τοὺς ὁποίους ἐμφαίνονται τὰ λεπτομερῆ ἀποτελέσματα τῶν ὡς ἄνω ἐρευνῶν. Σ. Βασιλόπουλος

## Βιολογική Χημεία

**Ἐνζυματικὴ σύνθεσις L-μεθιονυλ-L-μεθιονίνης ἐξ L-μεθιονίνης.** M. Brenner, A. Veterli. *Helv. Chim. Acta* 40, 937 (1957).—Διεπιστώθη χαρτο-χρωματογραφικῶς ἡ σύνθεσις τοῦ διπεπτιδίου L-μεθιονυλ-L-μεθιονίνης ἀπὸ L-μεθιονίνης εἰς pH 8-9 παρουσία διπεπτιδάσης ἐκ τοῦ ἥπατος χοίρου. Εἰς pH 7 τὸ σχηματισθὲν διπεπτιδίου ὑδρολύεται. Ἐπειδὴ ἡ μεθιονυλ-μεθιονίνη εἶναι σχετικῶς δξινον διπεπτιδίου (εὐρ.  $R_{K'1} = 3,20$ ,  $R_{K'2} = 7,53$ ), ἡ θερμοδυναμικὴ ἰσορροπία μετὰ αὐτοῦ καὶ τῆς μεθιονίνης ἐπηρεάζεται ἰσχυρῶς ἐκ τῆς ἀλλαγῆς τοῦ pH, ἐν ἀντιθέσει πρὸς ἄλλα ἀμινοξέα καὶ τὰ ἐξ αὐτῶν διπεπτιδία, εἰς τὰ ὁποῖα καὶ δὲν ἔχει παρατηρηθῆ τοιαύτη σύνθεσις. Τὸ διπεπτιδίου ἀπεμονώθη παρασκευαστικῶς καὶ διεπιστώθη ἡ ταυτότης του μὲ συνθετικὸν προϊόν.

I. Φωτάκη

**Προσδιορισμὸς τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος εἰς τὸ αἷμα.** S. Segal, A.E. Blair καὶ J.B. Wyngaarden. *J. Lab. clin. Med.* 48, 137 (1956), ἐκ τοῦ *J. Pharm. Pharmacol.* 9, 73 (1957).—Περιγράφεται μία φουραμακτικὴ φασματοφωτομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος εἰς τὸ αἷμα. Ἡ μέθοδος αὕτη βασιζέται εἰς τὴν μέτρησιν τῆς ὀξειδώσεως τοῦ ἀναχθέντος διφωσφοπυριδινουκλεοτιδίου (DPNH) ὑπὸ τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος παρουσία τῆς γαλακτικῆς ἀφυδρογονάσεως. 5 κ. ἐκ. αἵματος προστίθενται εἰς 5 κ. ἐκ. 7% ὑπερχλωρικοῦ ὀξέος εἰς σωλῆνα φυγοκέντρου φέροντα

πῶμα ἐξ ἐλαστικοῦ. Φυγοκεντροῦνται δις καὶ 2 κ. ἐκ. ἐκ τοῦ ὑπερκειμένου ὕγρου τοποθετοῦνται εἰς ποτήριον ἐπὶ πάγου. Τὸ pH τοῦ διαλύματος ρυθμίζεται εἰς 3-4 μὲ 5N KOH. Τὸ ἴζημα τοῦ χλωρικοῦ καλίου ἀποχωρίζεται διὰ φυγοκεντρήσεως. Ἐν κ. ἐκ. τοῦ ὑπερκειμένου ὕγρου τοποθετεῖται ἐντὸς κυβέτας ἐκ χαλαζίου. Εἰς αὐτὸ προστίθενται 1 κ. ἐκ. φωσφορικοῦ ρυθμιστικοῦ διαλύματος pH 7.0-7.4, 0.1 ἕως 0.2 μM διφωσφοπυριδινουκλεοτιδίου (περίπου 0.05 ἕως 0.1 κ. ἐκ. διαλύματος παρασκευασθέντος δι' ἀναγωγῆς τοῦ DPN δι' ὑποθειώδους) καὶ συμπληροῦνται εἰς τὰ 3 κ. ἐκ. δι' ὕδατος. Ἡ ὀπτική πυκνότης μετρεῖται εἰς τὰ 340 mμ ὡς πρὸς ὕδωρ. Κατόπιν προστίθεται γαλακτικὴ ἀφυδρογονάση εἰς ποσότητα τοιαύτην ὥστε ἡ ἀντίδρασις νὰ περατωθῆ εἰς 4-7 λεπτά. Συγχρόνως μετρεῖται καὶ ἡ ὀπτικὴ πυκνότης τοῦ τυφλοῦ τοῦ περιέχοντος μόνον τὸ φύραμα. Ἡ δι' αὐτῆς τῆς μεθόδου ἀνάκτησις προστιθεμένου πυροσταφυλικοῦ κυμαίνεται ἀπὸ 97-104%. Τὸ περιεχόμενον εἰς τὸ αἷμα πυροσταφυλικὸν εἶναι 0.39-0.86 mg % διὰ ὑγιεῖς νήστες ἀνθρώπους. Μεγάλαι μεταβολαὶ παρατηροῦνται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἡμέρας. Ἀναφέρονται μετρήσεις εἰς διαφόρους ἀσθενείας εἰς τὰς ὁποίας παρατηρεῖται αὐξησις τοῦ πυροσταφυλικοῦ, ὅπως εἰς περιπτώσεις ρευματοειδοῦς ἀρθρίτιδος, ἀσθενείας τοῦ ἥπατος, διαβήτου κτλ.

A. Δέφνερ



## Χημεία Τροφίμων και Φαρμακευτική Χημεία

Περί ενός γλυκο-πολυπεπτιδίου άποσπώμενου εκ της καζεΐνης κατά την πήξιν του γάλακτος δια του ενζύμου της πυτίας. H. Nitschmann, H. Wissmann, και R. Henzi. *Chimia* 11, 76 (1957) εκ του *Chemical Abstracts* 51, 8155 i (1957).— Έκ των άποτελεσμάτων προηγουμένων έρευνών [(Alais, 14th International Congress of Milk Industries, Rome 2, 823 (1956)], ήτο γνωστόν ότι κατά την ένζυματικήν φάσιν του φαινομένου της πήξεως του γάλακτος δια του ενζύμου της πυτίας (βλ. προηγούμενον τεύχος, σελ. 197, περίληψιν υπό τον τίτλον: *Κινητική της ένζυματικής φάσεως του φαινομένου της πήξεως του γάλακτος δια του ενζύμου της πυτίας*), άποσπάται εκ της καζεΐνης έν γλυκο-πολυπεπτιδιον (glyco-macropепtide).

Τό έν λόγω γλυκο-πολυπεπτιδιον έμελετήθη λεπτομερώς υπό των συγγραφέων.

Είς τό παρόν άρθρον δίδονται στοιχεία άφορώντα είς την σύστασιν και τό μοριακόν βάρος της μελετηθείσης ουσίας και άναφέρεται συμπέρασμα των συγγραφέων κατά τό όποιον ή έλάττωσις της διαλυτότητος του μετ' άσβεστίου άλατος της καζεΐνης και έπομένως ή δια του ενζύμου της πυτίας έπερχομένη πήξις του γάλακτος όφείλεται είς την άπόσπασιν του άναφερθέντος γλυκο-πολυπεπτιδίου εκ της καζεΐνης.

Όσον άφορᾷ είς την σύστασιν και τό μοριακόν βάρος του μελετηθέντος γλυκο-πολυπεπτιδίου, άναφέρεται ότι: α) έπιστοποιήθη τό είδος και ό αριθμός των είς αυτό περιεχομένων άμινοξέων, β) ή τιμή του μοριακού βάρους αυτού εύρίσκεται μεταξύ 6000 και 8000 (προσδιορισθεί-

σα δια της μεθόδου της ύπερφυγοκεντρήσεως) και γ) τοúτο περιέχει 11,4% όλικόν άζωτον, 1,83% άζωτον υπό άμιδικήν μορφήν, 60% άμινοξέα πεπτιδικώς ήνωμένα, 15,2% γαλακτόζην, 4,3% γλυκοζαμίην, 11,4% νευραμινικόν όξύ (neuraminic acid) και 0,57% φωσφόρον. Δ. Σ. Γαλανός

**Μία νέα σειρά ισχυρών άναλγητικών.** P. Jansen και J. Jansen. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3862 (1956).— Άνω των 100 νέων βασικών άμιδίων, συνθέσασαν και έξήτασαν φαρμακολογικώς οι συγγραφείς μέχρις ότου δυνηθούν να πιστοποιήσουν ούτοι ότι τό παράγωγον υπό αύξοντα συμβολικόν αριθμόν R 875, έχει όλως ιδιαιτέρως άναλγητικās ιδιότητες.

Άπό χημικής άπόψεως τό R 875 είναι έν άμιδικόν ύποκατεστημένον παράγωγον του βουτυρικού όξέος, ήτοι ή D-μορφή της 2,2, διφαινυλο-3-μεθυλο-4-μορφολινο-βουτυρυλ-N-πυρρολιδίνης.

Ός παυσίπονον, διεπιστώθη ότι τό R 875 είναι 60—100 φορές ισχυρότερον της μεπυριδίνης, 10—44 φορές της μορφίνης και 5—20 φορές της διακετυλ-μορφίνης (ήρωίνης).

Η σύγκρισις της άναλγητικής ένεργείας του R 875 με τά ως άνω γνωστά παυσίπονα, έλαβε χώραν υπό διαφόρους πειραματικές συνθήκας.

Τά άναφερθέντα άποτελέσματα άφορουν είς πειράματα τά όποια έγιναν επί πειραματοζώων.

E. Δηλάρη

## Άναλυτική Χημεία και Συσκευαί

**Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός χλωρίου, βρωμίου και ιωδίου.** F.W. Chapman, Jr. και R.M. Sherwood. *Anal. Chem.* 29, 172 (1957).— Ό προσδιορισμός των άλογόνων των άνευρισκομένων είς ίχνη είς άκάθαρτον πετρέλαιον έσωτερικής κάυσεως και καταλύτας καθίσταται όλόν μεγαλυτέρας σημασίας, λόγω της καταστρεπτικής έπιδράσεως αυτών επί διαφόρων καταλυτικών κατεργασιών.

Κατά την δημοσιευομένην μέθοδον, τά άλογόνα τά περιεχόμενα είς τό δείγμα μετατρέπονται είς ύδατοδιαλυτά άνόργανα άλογονίδια δια άντιδραστήριου διφαινυλο-δι-νατρίου. Είς τό ύδατικόν διάλυμα αυτών προστίθεται θεικόν παλλάδιον, λαμβανομένων ούτω ως προϊόντων άντιδράσεως σταθερών συμπλόκων, άτινα παρέχουν χαρακτηριστικά φάσματα άπορροφήσεως είς την περιοχήν του ύπεριώδους φάσματος και μετρείται ή άπορρόφησις των συμπλόκων αυτών είς ώρισμένον μήκος κύματος.

Είς περίπτωσηιν συνυπάρξεως και των τριών άλογονιδίων, ταύτα άποχωρίζονται άπ' άλλήλων δι' έκλεκτικής όξειδώσεως αυτών και προσδιορίζονται έν έκαστον κχωρισμένως.

Ίόντα παρέχοντα έντονον φάσμα άπορροφήσεως είς την περιοχήν του ύπεριώδους άπομακρύνονται του προσδιορισμού, τά μέν άνιόντα δια συντήξεως μετ' άνθρακικού νατρίου, τά δέ κατιόντα δια κατιονανταλλακτικής ρητίνης.

Η μέθοδος έφηρμόσθη έπιτυχώς προς προσδιορισμόν των είς άκάθαρτον πετρέλαιον και καταλύτας πυρολύσεως άνευρισκομένων ποσοτήτων άλογόνων, των εύρεθεισών τιμών μη άποκλινουσών περισσότερο του 5% των τιμών γνωστών ποσοτήτων άλογόνων προστεθεισών είς τά άναλυθέντα δείγματα.

Z. Μήλα · Ξενάκη

**Νέα συσκευή κονιοποίησης.** H. P. Tanner. *Ind. Eng. Chem.* 49, 170 (1957).— Περιγράφεται συσκευή δια την κονιοποίησιν ύλικών, της διαμέτρου των κόκκων δυναμένης να μειωθῆ είς 1—5 μ.

Η νέα αυτή συσκευή πλεονεκτεί των παλαιότερων, διότι δι' αυτής άποφεύγεται ή «μόλυνσις» του κονιοποιουμένου σώματος δια ξένων ύλών.

Η συσκευή άποτελείται έξ ενός κυλίνδρου περιστρεφόμενου έντός έτέρου, ένω δια του μεταξύ των δύο κυλίνδρων διακένου (1 mm) διαβιβάζεται ρεϋμα άερίου άναμιχθέντος προηγουμένως μετ' του προς κονιοποίησιν ύλικού (κόκκοι 40 mesh). Τό μίγμα άερίου-κόνεως όδηγείται μετ' την έξοδόν του εκ της συσκευής είς είδικήν παγίδα, όπου άποχωρίζονται τά 80% του στερεού, και έν συνεχείᾳ διηθείται δια καταλλήλου φίλτρου. Η όλη συσκευή περιβάλλεται υπό μανδύου προς ψύξιν.

Η κονιοποίησις του ύλικού κατά τον άνωτέρω περιγραφέντα τρόπον άποδίδεται υπό του συγγραφέως είς

την δημιουργίαν άπειραρίθμων μικροστροβίλων εις τόν μεταξύ των δύο κυλίνδρων χώρον, έντός των όποιών οί άποκεκλεισμένοι κόκκοι έξαναγκάζονται εις περιστροφήν. Λόγω της περιστροφής αύτης προκαλείται τά-

σις εις τό έσωτερικόν του κόκκου, ευθύς δέ ώς ή τάσις ύπερβή την άντοχήν του ύλικου, ό κόκκος «έκρήγνυται», δημιουργουμένης ούτω λεπτοτάτης κόνεως.

A. Βασιλειάδης

## ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

**Διατί φθίνουν αί ίνες κυτταρίνης μετά την βαφήν;** *Chem. and Eng. News.* 10 'Ιουνίου, 26 (1957).—“Εν έκ των σοβαρωτέρων προβλημάτων, τά όποια αντιμετώπιζει ή βιομηχανία τών ύφανσίμων ύλών, είναι τό πρόβλημα της «φωτοευαισθητοποίησης», ήτοι της λόγω της επίδράσεως του φωτός και του άέρος χειροτερεύσεως της ποιότητος των βαμμένων έκ κυτταρίνης ύφανσίμων ύλών. Μία κατ' άρχήν προσέγγισις πρός την λύσιν του προβλήματος τούτου περιλαμβάνει μελέτην φωτοοξειδώσεων άπλων ένώσεων ανάλογου χημικής συντάξεως πρός την κυτταρίνην.

Η ευαισθητοποίησις άρχίζει, όταν έν φωτοδιηγερέμενον μόριον χρώματος άποσπάση έν άτομον ύδρογόνου από τό μόριον της κυτταρίνης. Τότε ευκόλως προστίθεται όξυγόνον εις τό μόριον της κυτταρίνης με άποτέλεσμα τόν σχηματισμόν μιās ύπερόξυ-ρίζης.

Η θέσις της άρχικής προσβολής καθορίζει ποία έκ των δύο κάτωθι άντιδράσεων θ' άκολουθήση. Εις την μίαν περίπτωση ή διάσπασις της ύπερόξυ-ρίζης θα έχη ώς συνέπειαν τό άμεσον σπάσιμον της άλύσου της κυτταρίνης, εις δέ την άλλην τόν σχηματισμόν μιās καρβονυλομάδος έντός της κυτταρίνης, ή όποία ούτω άποκτᾶ ένα ευπρόσβλητον δεσμόν. Έάν άργότερον ή κυτταρίνη αύτη εύρεθῆ εις άλκαλικόν περιβάλλον, ώς π.χ. παρουσίᾳ σάπωνος ή συνθετικών άπορρυπαντικών, ή άλλους διακόπτεται εις αυτό άκριβώς τό σημείον.

Συμφώνως πρός τάς άπόψεις του Lock M. V., αί προσπάθειαι διά την ύπερνίκησιν της «φωτοευαισθητοποίησης» διακρίνονται :

α) εις την εύρεσιν τρόπου άποφυγής του σχηματισμοῦ διηγερέμενων μορίων χρώματος,

β) εις την εύρεσιν τρόπων διά των όποιών τά διηγερέμενα μόρια νά χάνουν την ένέργειάν των δι' άλλης όδοῦ και ὄχι δι' επίδράσεως επί των μορίων της κυτταρίνης.

Κατά τά πειράματα επί των φωτοευαισθητοποιημένων όξειδώσεων έχρησιμοποιήθησαν ώς πρότυποι ένώσεις, άπλαῖ πρωτοταγεῖς και δευτεροταγεῖς άλκοόλαι, γλυκοζῖται και δισακχαρίται ώς και πολυσακχαρίται.

Η πρώτη έργασία επί της αθανόλης έγινεν ύπό των S. L. Bolland και H. R. Cooper εις την British Rayon Research Association, εῦρον δέ οὔτοι ότι τό άνθρακίνονο-2, 6-δισουλφονικόν νάτριον, είναι έξαιρετικῶς κατάλληλον ώς ευαισθητοποιητής διά την όξείδωσιν της αθανόλης.

Έξηκρίβωσαν δέ ότι έν φωτοδιηγερέμενον μόριον άνθρακίνονης, άποσπᾶ έν άτομον ύδρογόνου από την αθανόλην και σχηματίζει μίαν ρίζαν ήμικίνουνης, ή όποία πάλιν ταχέως μετατρέπεται εις την άρχικήν κίνουνην τῆ επίδράσει μοριακοῦ όξυγόνου. Κατόπιν τό φῶς δύναται νά επαναδιεγείρη τό μόριον του χρώματος και ούτω, λόγω του κυκλικου τούτου μηχανισμοῦ, έν μόριον χρώματος δύνατον νά καταλύση την όξείδωσιν 50 — 100 μορίων αθανόλης.

“Άλλοι έρευνηταί έμελέτησαν μηχανισμούς περισσότερον πολυπλόκων ένώσεων, χρησιμοποιήσαντες τούς γνωστούς άνθρακίνοειδεῖς ευαισθητοποιητάς.

Γενικῶς ή πορεία των πειραμάτων ήτο ή έξῆς: ‘Υδατικά διαλύματα της ύπό δοκιμήν ένώσεως τά όποια περιέχουν άνθρακίνονοδισουλφονικόν νάτριον ύφίστανται επίδρασιν ύπεριώδους άκτινοβολίας 3500 — 4200 Å παρουσίᾳ όξυγόνου. ‘Ο δέ όγκος του όξυγόνου ό όποῖος άπορροφᾶται κατά την διάρκειαν της άντιδράσεως διδεται τό μέτρον της όξειδώσεως.

Νέαι έργασίαι με αθανόλην και δευτεροταγεῖς άλκοόλας (αί όποια δίδουν κετόνας) έγινοντο διά την μελέτην του μηχανισμοῦ της άντιδράσεως. ‘Ο Lock και οί άλλοι ήθέλησαν νά μάθουν πῶς προχωρεῖ ή πραγματική άποικοδόμησις. Αί μελέται έδιδον ένδειξεις, ότι ή άποικοδόμησις της κυτταρίνης διά «φωτοευαισθητοποίησης» προχωρεῖ μάλλον δι' όξειδώσεως των αίθερικῶν δεσμών παρά δι' άπ' ευθείας όξειδώσεως των —C—OH, ώς γίνεται εις τάς άλκοόλας. Εις τούς γλυκοζῖτας και τούς δισακχαρίτας είναι δυνατόν νά γίνη :

1) ‘Άληθῆς άποικοδομητική επίδρασις με σπάσιμον γλυκοζιτικῶν δεσμών.

2) ‘Οξειδωτική επίδρασις επί των δακτυλίων των σακχάρων.

Η δευτέρα αύτη πορεία δυνατόν νά συγκριθῆ πρός την φωτοοξειδωσιν των άλκοολων, ή όποια έμελετήθη άνωτέρω. Η άπόδοσις εις γλυκόζην, ή όποια προέρχεται από τό σπάσιμον των γλυκοζιτικῶν δεσμών, δυνατόν νά μετρηθῆ έμμέσως. “Εν ένζυμον, ή δεϋδρογενάση της γλυκόζης, καταλύει την αερόβιον όξείδωσιν της D-γλυκόζης, τό δέ άπορροφώμενον όξυγόνον κατά την ένζυμικήν ταύτην άντίδρασιν δίδει τό μέτρον της γλυκόζης, ή όποία εύρίσκεται εις ένα μίγμα φωτοοξειδώσεως.

*Μελέται με άμυλόζην :* Η φωτοαποικοδόμησις του δακτυλίου του σακχάρου εις την κυτταρίνην σχηματίζει καρβονυλομάδας, ήτοι ευπροσβλήτους δεσμούς, οί όποιοι υπόκεινται εις περαιτέρω προσβολήν δι' άλκαλίον. Διά την έρευραν των άντιδράσεων τούτων οί Lock, G. A. Gilbert και H. Baum όξειδωσαν άμυλόζην διά φωτοχημικών μεθόδων. Έξέλεξαν δέ την άμυλόζην και έξακολουθοῦν νά χρησιμοποιοῦν ταύτην, διότι ή χημική της σύνταξις είναι σχεδόν όμοία με εκείνην της κυτταρίνης, έκτός τούτου έχει καλήν διαλυτότητα και σχηματίζει διαυγή ύδατικά διαλύματα, αῖ χημικά της δέ ιδιότητες πρέπει νά αναμένωνται λίαν όμοια με αυτάς της κυτταρίνης. Αῖ μεταβολαί του ίξώδους των διαλυμάτων της άμυλόζης εις διαφόρους διαλύτας κατά την διάρκειαν της φωτοοξειδώσεως, έπίσης δέ και τό ποσόν του άπορροφώμενου όξυγόνου, εύρίσκονται εις στενήν σχέσιν με τόν αριθμόν των γλυκοζιτικῶν δεσμών που σπάζουν.

‘Ως συμπέρασμα έκ της έργασίας του Lock έξῆ-

χθη, ότι φωτοσποικιοδόμησις σημαίνει προσβολήν του δακτυλίου του σακχάρου της κυτταρίνης με σχηματισμόν καρβονυλομάδος. Ἡ καρβονυλομάς εἶναι ἡ θέσις διὰ περαιτέρω ἀποικοδόμησιν παρουσίᾳ ἀλάλεως. Δὲν ἀποκλείεται ὁμως ἡ φωτοσποικιοδόμησις νὰ προχωρήσῃ καὶ διὰ σπασίματος τοῦ γλυκοζιτικού δεσμοῦ.

Α. Τσόλης

**Παρασκευὴ κόνεως φυσικοῦ χυμοῦ πορτοκαλλιῶν.** *Food Engineering* 27, 71 καὶ 164 (1955), 28, 76 (1956) *Food* 25, 134 (1956), *Lebensmittel und Ernährung* 8, 10 (1955).—Εἰς τὰς Η.Π. τῆς Ἀμερικῆς τὰ τελευταῖα ἔτη διεμορφώθη μία νέα μέθοδος παρασκευῆς συμπεπικνωμένων χυμῶν τῶν ἐσπεριδοειδῶν, ἡ ὁποία παρουσιάζει ἐνδιαφέρον καὶ διὰ τὴν Ἑλλάδα. Ἐπετεύχθη ἡ παρασκευὴ κόνεως φυσικοῦ χυμοῦ πορτοκαλλιῶν, ἡ ὁποία διαλύεται εὐκόλως καὶ ἀμέσως εἰς παγωμένον ὕδωρ καὶ δίδει χυμὸν πορτοκαλλιῶν, ὁ ὁποῖος ὡς πρὸς τὴν γεῦσιν καὶ τὴν περιεκτικότητα εἰς βιταμίνας καὶ θρεπτικὰς ὕλας δὲν ὑστερεῖ τῶν κατεψυγμένων συμπεπικνωμένων χυμῶν (βλ. περὶ αὐτῶν εἰς Χημικὰ Χρονικά 22, 122 (1957)). Τὸ ἰδιαιτέρον προσὸν τῶν ξηρῶν τούτων συμπεπικνωμάτων ἔγκειται εἰς τὸ ἐλάχιστον βᾶρος αὐτῶν. Ἐτερον σημαντικὸν προσὸν εἶναι ἡ δυνατότης νὰ διατηρηθῇ ἡ κόνις αὕτη τοῦ φυσικοῦ χυμοῦ πορτοκαλλιῶν εἰς θερμοκρασίαν δωματίου ἐπὶ ἔν ἔτος χωρὶς αἰσθητὴν μεταβολὴν τῆς ποιότητος.

Ἡ μέθοδος παρασκευῆς χωρίζεται εἰς δύο στάδια. Κατ' ἀρχὰς συμπεπικνοῦται ὁ νωπὸς χυμὸς εἰς ἑξαμί-στατς κενὸν μέχρι περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ 60% περίπου. Τὸ προσυμπύκνωμα τοῦτο ἐκτίθεται ἐντὸς ρηχῶν ἀνοικτῶν καψῶν ἢ ἄλλων καταλλήλων συστημάτων εἰς θερμοκρασίας 65—70° C καὶ κενὸν 1—4 mm στήλης ὕδραργύρου, ὅποτε σχηματίζεται, λόγω τοῦ ἐκτονουμένου ὕδρατμοῦ, εἰς ὀγκώδης στερεοποιούμενος ἀφρός, ὁ ὁποῖος περαιτέρω ψύχεται καὶ τεμαχίζεται. Συνήθως προστίθεται πρὸ τῆς ξηράνσεως εἰς τὸ προσυμπύκνωμα καὶ 0,05% ὄξινον θειῶδες νάτριον. Διὰ τῆς προσθήκης ταύτης δύνανται ν' ἀξηθῇ ἡ θερμοκρασία ξηράνσεως καὶ ἐπομένως ἐλαττοῦται ὁ χρόνος ξηράνσεως.

Αἱ κατὰ τὴν συμπύκνωσιν καὶ ξήρανσιν ἐπερχόμεναι ἀπώλειαι εἰς ἀρωματικὰς οὐσίας διορθώνονται διὰ τῆς προσθήκης 1% κοκκοποιηθέντος σορβίτου, εἰς τὸν ὁποῖον ἔχουν προστεθῆ καὶ σταθεροποιηθῆ αἰθέρια ἔλαια ἐσπεριδοειδῶν ληφθέντα διὰ ψυχρὰς συμπίεσεως.

Ἡ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον λαμβανομένη κόνις χυμοῦ πορτοκαλλιῶν, ἡ ὁποία περιέχει εἰσέτι 3% ὕδωρ συσκευάζεται εἰς δοχεῖα. Συνήθως ἐντὸς τοῦ δοχείου τοποθετεῖται καὶ ἓνα ἀποξηραντικὸν μέσον, ὅπως εἶναι π.χ. ἡ κεκαυμένη ἄσβεστος, ἐντὸς σακκιδίου ἐξ ὑλικοῦ ἀφήνοντος νὰ διέλθῃ ὁ ἀήρ, τὸ ὁποῖον ἐλαττώνει περαιτέρω τὴν περιεκτικότητα εἰς ὑγρασίαν τῆς κόνεως τοῦ χυμοῦ τῶν πορτοκαλλιῶν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἐναποθηκείσεως μέχρις 1% περίπου.

Τὰ νέα αὐτὰ μέσα προφυλακτικῆς ξηράνσεως ἐπιτρέπουν τὴν διατήρησιν τῆς βιταμίνης C τοῦ νωποῦ χυμοῦ εἰς τὸν τελικῶς λαμβανόμενον χυμὸν μέχρι τοῦ ποσοστοῦ 96%.

Μ. Ο. Δέφνερ

**Ἀπεξηραμένον διατηρήσιμον ἐμβόλιον εὐλογίας. The**

*Lancet* 272, 446, (1957).—Τὸ σύνθηρες με γλυκερίνην ἐμβόλιον εὐλογίας δὲν εἶναι καλῶς διατηρήσιμον εἰς θερμοκρασίαν δωματίου καὶ ὡς ἐκ τούτου παρουσιάζονται πάντοτε δυσκολία κατὰ τὴν ἀποστολὴν καὶ ἀποθήκευσιν εἰς τροπικὰς καὶ γενικῶς θερμὰς χώρας. Ἐν τούτοις εἰς τὰς χώρας αὐτὰς εἶναι ἀναγκαῖα ἡ ἐναποθήκευσις μεγάλων ποσοτήτων ἐμβολίου λόγω τοῦ κινδύνου μιᾶς αἰφνιδίως ἐκδηλουμένης ἐπιδημίας.

Ἐπετεύχθη ἡ κατασκευὴ ἐνός ξηροῦ ἐμβολίου εὐλογίας τὸ ὁποῖον διατηρεῖται λίαν καλῶς. Κατὰ τὰς ἐρεῦνας τοῦ Cross καὶ τῶν συνεργατῶν αὐτοῦ δείγματα τοῦ ξηροῦ τούτου ἐμβολίου τὰ ὁποῖα διετηρήθησαν ἐπὶ διετίαν εἰς θερμοκρασίας 37° C καὶ 45° C ἦσαν 100% δραστικὰ δι' ἐμβολιασμούς. Ἀκόμη καὶ με ἀκριβεῖς ἐργαστηριακὰς ἐρεῦνας δὲν κατωρθώθη νὰ παρατηρηθῇ παρὰ μόνον μία ἀσήμαντος ἐλάττωσις τῆς δραστικότητος τῶν ἐμβολίων τούτων.

Μ. Ο. Δέφνερ

**Ἡ ἐνδοφασικὴ συμπεριφορὰ τῆς καρβομεθοξυκελλουλόξης ἐπὶ τῶν ὑφανσίμων ἰνῶν.** J. Stawitz, W. Klor, H. Kramer. *Kolloid-Z.* 150, (I), 39-44 (1957), ἐκ *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 34, 419 (1957).—Διαυγῆ, ραδιενεργὰ διαλύματα καρβομεθοξυκελλουλόξης (CMC) με εἰδικὴν ραδιενέργειαν 0,075 mC/gr ἐχρησιμοποίηθησαν διὰ τὴν μελέτην τῆς προσροφῆσεως τῆς CMC ἐξ ὕδατικῶν διαλυμάτων αὐτῆς ἐπὶ ὑφανσίμων ἰνῶν, κυρίως δὲ τοιοῦτων ἐκ βάμβακος. Διὰ μετρήσεως τῶν μεταβολῶν τῆς συγκεντρώσεως τῶν διαλυμάτων τῆς CMC τῶν περιεχόντων τὰς Ἴνας δὲν διεπιστώθη προσρόφησης. Δι' ἀναμίξεως τῶν ἰνῶν τοῦ βάμβακος μετὰ τῶν διαλυμάτων τῆς CMC καὶ ἐξαμίσεως τοῦ διαλύματος παρατηρήθη σημαντικὴ ἐναπόθεσις CMC ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς στιβάδος τῶν ἰνῶν, ἀκόμη καὶ εἰς συγκεντρώσεις εἰς τὰς ὁποίας ἡ CMC δὲν ἦτο ἀρκετὴ νὰ καλύψῃ, εἰς μονομοριακὴν στιβάδα, εἰ μὴ μόνον κλάσμα τῆς «ἐξωτερικῆς» ἐπιφανείας τῶν ἰνῶν. Τοῦτο ἐθεωρήθη ὡς ἀπόδειξις ὅτι δὲν λαμβάνει χώραν προσρόφησης ἐπὶ τοῦ βάμβακος. Τὸ γεγονός ὅτι ποσότης CMC περίπου 10 γ ἀνὰ 1 gr βάμβακος δὲν ἀπομακρύνεται δι' ἐπανειλημμένων ἐκπλύσεων ἀποδίδεται εἰς τὸ ὅτι αὕτη συγκρατεῖται ὑπὸ μορφήν ἐγκλείσματος. Τὰ αὐτὰ ὡς ἄνω ἀποτελέσματα ἐλήφθησαν καὶ δι' Ἴνας ἐξ ὀλικῆς κυτταρίνης, ἐκ perlon καὶ ἐξ ἐρίου.

Δ. Γ. Μαρκέτος

**Σκεῦασμα ἀντισηπτικοῦ σάπωνος.** R.S. Shumard. (*Monsanto Chem. Co.*), U.S., 2.795.555, ἐκ *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 34, 420 (1957).—Ἐν δραστικὸν σκεῦασμα ἀντισηπτικοῦ ἀπορρυπαντικοῦ συνίσταται ἐξ ἀπορρυπαντικοῦ σάπωνος περιέχοντος 1-3% κατὰ βᾶρος ἐκ τινος 2-νιτρο-αἰθυλενο-ἐνώσεως, ὡς π.χ. 2-νιτρο-στυρολίου ἢ 2-νιτρο-πυλωρο-στυρολίου. Οἱ ἀντισηπτικοὶ παράγοντες ἐνσωματοῦνται ταχέως τόσο εἰς τὰ ὑγρά ὅσον καὶ εἰς τὰ στερεὰ ἀπορρυπαντικὰ σκευάσματα. Οἱ νέοι οὔτοι παράγοντες εἶναι μὴ πτητικοὶ καὶ παραμένουν μονίμως ἐντὸς τῶν σκευασμάτων. Δὲν ἐπηρεάζουν τὸν ἀφρισμὸν ἢ τὰς καθαριστικὰς καὶ γενικῶς τὰς φυσικὰς ιδιότητας τοῦ ἀπορρυπαντικοῦ ὡς ἐπίσης δὲν μεταδίδουν εἰς τὸ ἀπορρυπαντικὸν σκεῦασμα δυσἀρέτους ὀσμάς καὶ δὲν ἐπιδροῦν ἐπὶ τοῦ χρωματισμοῦ του.

Δ. Γ. Μαρκέτος

## BIBΛIOKPIΣIA - NEAI EKΔOΣEIS

Εἰς τὴν παροῦσαν στήλην θὰ κρίνονται ἢ θ' ἀναγγέλλονται βιβλία, μονογραφίαι καὶ περιοδικὰ τὰ ὁποῖα ἐστάλησαν πρὸς τὰ «Χημικὰ Χρονικά». Τὰ βιβλία καὶ τὰ περιοδικὰ αὐτὰ θὰ ἐδρίσκονται εἰς τὴν βιβλιοθήκην τῆς Ε. Ε. Χημικῶν εἰς τὴν διάθεσιν τῶν ἐνδιαφερομένων.

Ἐκτὸς τούτων θὰ ἀναγγέλλονται εἰς τὴν στήλην αὐτὴν καὶ ξενόγλωσσα βιβλία τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν ἐνδιαφέρον διὰ τοὺς Ἑλληνας Χημικούς. Οἱ τίτλοι τῶν βιβλίων τούτων θὰ σημειοῦνται δι' ἄστερίσκον, ἐφ' ὅσον δὲν θὰ ὑπάρχουν εἰς τὴν βιβλιοθήκην τῆς Ε. Ε. Χ.

### Βιβλιοκρισία

*Fundamentals of Chromatography*. Ὑπὸ Harold G. Omes Cassidy. Interscience Publishers, New York, London 1957, σελ. 448, \$ 9,75. Πανόδετον.

Τὸ βιβλίον τοῦτο εἶναι ὁ X τόμος τῆς σειρᾶς τοῦ *Technique of Organic Chemistry* ἐκδιδόμενον ὑπὸ τοῦ Arnold Weissberger. Ἐγράφη ὑπὸ τοῦ ἰδίου ποῦ συνέγραψε καὶ τὸν V τόμον *Adsorption and Chromatography* τῆς ἰδίας σειρᾶς καὶ ἐξετάζει τὴν χρωματογραφίαν ὑπὸ νέον πρῖσμα ὅπως διεμορφώθη αὕτη μετὰ τὰς νεωτέρας ἐξελίξεις. Ὁ συγγραφεὺς ἀσχολεῖται μὲ τὴν χρωματογραφίαν ἀπὸ θεωρητικῆς κυρίως ἀπόψεως, χωρὶς νὰ προσπαθῇ νὰ δώσῃ λεπτομερεῖς περιγραφὰς μεθόδων, ὅπως ἄλλωστε συνάγεται καὶ ἐκ τοῦ τίτλου τοῦ βιβλίου καὶ ὅπως ἀναφέρει ὁ συγγραφεὺς εἰς τὴν εἰσαγωγὴν. Περιλαμβάνει ὁμοῦ μετὰ τῶν ἀπαραιτήτων ὀρισμῶν καὶ κατάταξιν τῆς χρωματογραφίας<sup>1)</sup> εἰς τὸ πεδῖον τῶν μεθόδων διαχωρισμοῦ οὐσιῶν, μίαν σύντομον ἀνασκόπῃσιν τῶν εἰδῶν τῶν δεσμῶν καὶ τῶν ἀλληλοεπιδράσεων μεταξύ τῶν μορίων καὶ μίαν γενικὴν θεωρίαν τῆς χρωματογραφίας. Ἡ τελευταία αὕτη σκοπὸν ἔχει τὴν ἐξέτασιν τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν οὐσιῶν ἐν συναρτήσει μὲ τὴν καταλληλοτέραν συγκέντρωσιν, τὸ ποσοῦν τῆς κινητῆς καὶ ἀκινήτου φάσεως καὶ τοὺς συντελεστὰς κατανομῆς τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος. Ἰδιαίτερα κεφάλαια πραγματεύονται τὰς εἰδικὰς μεθόδους χρωματογραφίας, ὅπως τὴν χρωματογραφίαν διὰ κατανομῆς μεταξύ ἀερίου - ὑγροῦ, κατανομῆς εἰς στήλην, κατανομῆς ἐπὶ χάρτου, χρωματογραφίαν προσροφήσεως, τὴν ἀνταλλαγὴν ἰόντων, τὰ ἠλεκτρονιοανταλλακτικὰ πολυμερῆ καὶ τὴν κλασμάτωσιν δι' ἀφροῦ ἢ γαλακτώματος. Ἐν κεφάλαιον πραγματεύεται τὸ νέον καὶ σημαντικὸν πεδῖον τῆς χρωματογραφικῆς ἐρεύνης, τὴν σχέσιν μεταξύ  $R_F$  καὶ μοριακῆς δομῆς. Εἰς τὰ τελευταία κεφάλαια τοῦ βιβλίου ὁ συγγραφεὺς ἀσχολεῖται μὲ τὸ πῶς δεῖν νὰ ἐκλέγονται αἱ κινηταὶ καὶ ἀκίνητοι φάσεις καὶ τὸ πῶς νὰ χρησιμοποιῆται ἡ χρωματογραφία. Τέλος εἰς τὸν τόμον τοῦτον περιλαμβάνεται ἐκτεταμένη βιβλιογραφία καὶ συμπλήρωμα μὲ πληροφορίας διὰ πηγὰς χρωματογραφικῶν συσκευῶν, ὑλικῶν κτλ. καὶ διευθύνσεις οἰκῶν οἱ ὁποῖοι τὰ προμηθεύουν κυρίως εἰς Ἀμερικὴν καὶ Ἀγγλίαν.

A. Δέφνερ

*Ἐργασίαι τοῦ Ἰνστιτούτου Οἴνου ἐπὶ ἐλληνικῶν γλευκῶν καὶ οἴνων*. Σελ. 90, Ἀθήναι, 1957.

Τὸ ὑπὸ τὸν ὡς ἄνω τίτλον κυκλοφορήσαν τεύχος τῆς

Διευθύνσεως Γεωργικῶν Ἐρευνῶν τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας, περιλαμβάνει ἐνδιαφερούσας μελέτας τῶν Γ. Γεωργακοπούλου, Β. Κουράκου, Ν. Λυδάκη καὶ Π. Δημοτάκη ἀφορῶσας τοὺς οἴνους τῆς Μακεδονίας καὶ τῆς Ἀττικῆς, τὴν δξύτητα καὶ τέφραν τῶν ἐλληνικῶν οἴνων καὶ τὴν ἐπίδρασιν τῶν πηκτικῶν ἐπὶ τῶν ὀργανοληπτικῶν ἰδιοτήτων τῶν ἐλληνικῶν οἴνων. Τέλος παρατίθενται μέθοδοι ταχύτερου καὶ ἀκριβεστέρου προσδιορισμοῦ διαφόρων συστατικῶν τοῦ γλεύκους καὶ οἴνου, ὡς χλωριόντων, ὀλικοῦ φωσφόρου, καλίου, ἀλκαλικῶν γαιῶν, ἠλεκτρικοῦ ὀξέος, κιτρικοῦ ὀξέος καὶ ὀλικοῦ ἀζώτου.

Θ. Γιανακόπουλος

### Νέαι ἐκδόσεις

*Ἡ προέλευσις τῆς ζωῆς*. Ὑπὸ Α. Ὁπάριν, τῆς Ἀκαδημίας Ἐπιστημῶν τῆς Ε. Σ. Σ. Δ. Μετάφρασις ἐκ τῆς γαλλικῆς ἐκδόσεως ὑπὸ Ε. Ι. Μπιτσάκη. Ἐκδόσεις «Μάθησις». Σελ. 136, Ἀθήναι 1956.

Εἰς τὸ βιβλίον αὐτὸ ἀναπτύσσονται αἱ σύγχρονοι ἀντιλήψεις περὶ τῆς προελεύσεως τῆς ζωῆς συμφῶνως πρὸς τὰς διαφόρους θεωρίας τῆς σοβιετικῆς βιολογίας. Εἰς τὸ τέλος παρατίθεται καὶ παλαιότερον ὁμώνυμον ἄρθρον τοῦ Ὁπάριν.

*The Condensed Chemical Dictionary*. Ὑπὸ Α. καὶ Ε. Rose. Σελ. XIX + 1200 (δίστηλον). Ἐκδότης Chapman & Hall, London 1956. Τιμὴ 100 σελ. Reinhold Publishing Corporation. New York. Τιμὴ 12,50 \$. Χημικὸν λεξικὸν περιέχον περισσοτέρους τῶν 30.000 ὄρων.

*Einführung in die Lebensmittelchemie*. Ὑπὸ Prof. Dr. A. Beythien, 4η ἐκδοσις ἐπεξεργασθεῖσα ὑπὸ τοῦ Prof. Dr. W. Heimann. Ἐκδότης Verlag Theodor Steinkopff. Dresden καὶ Leipzig 1956, σελ. 443. Τιμὴ δέμ. 20 D. M. Εἰσαγωγή εἰς τὴν Χημείαν τῶν τροφίμων. Σύντομον καὶ εὔχρηστον.

*A Textbook of Pharmakognosy*. Ὑπὸ Ν. Μ. Ferguson σελ. VII + 374. Ἐκδότης The Macmillan Company, New York καὶ London. 1956. Τιμὴ 42 σελ. ἀγγλ.

*Technical Data on Plastics*. Ἐκδοθὲν ὑπὸ τῆς Manufacturing Chemist Association. 5η ἐκδοσις ἀναθεωρηθεῖσα καὶ διευρυνθεῖσα.

Συμπεριλαμβάνει τὰς ἰδιότητες ἐμπορικῶς διατιθεμένων πλαστικῶν. Τὸ βιβλίον παρέχει γραφικῶς καὶ εἰς πίνακας δεδομένα ἐπὶ τῆς κατασκευῆς, τῆς διάρκειας καὶ τῶν ἠλεκτρικῶν καὶ μηχανικῶν ἰδιοτήτων 25 διαφόρων τύπων πλαστικῶν καὶ ἀποβλέπει εἰς τὸ νὰ συγκεντρώσῃ τὴν προσοχὴν τῶν σχεδιαστῶν, μηχανικῶν, τυποποιῶν καὶ κατασκευαστῶν ἐπὶ τῶν τιμῶν τῶν ἰδιοτήτων τῶν ὑλικῶν αὐτῶν καὶ τῶν μεταβλητῶν αἴτινες τὰ ἐπηρεάζουν. Ἐπίσης περιέχει κεφάλαιον «Σχέδιον διὰ πλαστικὰ ἀντοχής», ὅπου συζητεῖται ἡ διαφορὰ μεταξύ σχεδίου διὰ πλαστικὰ καὶ ἄλλα ὑλικά, ὡς τὸ ξύλον, μπετόν καὶ ἄλλα. Τὸ βιβλίον διατίθεται ὑπὸ τῆς M.C.A. (Manufacturing Chemists' Association) D.C. ἀντὶ \$ 3,25.