

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Τόμος 22 Α Άρ. 1

Ίανουάριος 1957

Ἡ κατάταξις τῶν νέων στοιχείων εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα

Ἰπὸ Τρ. Καραντάση καὶ Π. Σακελλαρίδη

Δὲν ἔχουν ἀκόμη παρέλθει ἑκατὸν ἔτη, ἀπὸ τῆς ἐποχῆς κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ Μενδέλιεβ ἐταξινόμησεν τὰ στοιχεῖα κατ' αὐξὸν ἀτομικὸν βάρους καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν γνωστῶν στοιχείων ὑπερέβη τὰ ἑκατὸν. Πράγματι ἐνῶ τὸ περιοδικὸν σύστημα τὸ ὁποῖον κατέστρωσε ὁ Μενδέλιεβ τὸ 1869, περιελάμβανεν 63 στοιχεῖα, σήμερον ὄλα τὰ κενά, τὰ ὁποῖα ὑπῆρχον εἰς αὐτό, συνεπληρώθησαν, ὁ δὲ συνολικὸς ἀριθμὸς τῶν στοιχείων ἀνῆλθεν εἰς 101.

Ἄπὸ τῆς ἐποχῆς τοῦ Μενδέλιεβ μέχρι σήμερον τὸ περιοδικὸν σύστημα κατέστη ὁ καταστατικὸς χάρτης τῆς Χημείας καὶ ὑπῆρξεν θέμα διαρκοῦς ἐπικαιρότητος, ἢ σπουδαιότητος τοῦ ὁποίου θὰ παραμείνῃ ἡ αὐτή, καθ' ὅσον, ὅπως σήμερον, οὕτω καὶ εἰς τὸ μέλλον δσάκις πλουτίζομεν τὰς γνώσεις μας ἢ προσπαθοῦμεν νὰ ἐμβαθύνωμεν ἐπὶ τῶν φυσικοχημικῶν ἰδιοτήτων τῶν στοιχείων θὰ ἀνατρέχωμεν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα, ἀφ' ἑνὸς μὲν, διὰ νὰ ἐλέγξωμεν τὴν ὀρθότητα τῶν νέων δεδομένων, ἀφ' ἑτέρου δέ, διὰ νὰ βοηθηθῶμεν εἰς τὴν ἐρμηνείαν αὐτῶν ἀπὸ τὴν ὀρμονίαν, ἢ ὁποῖα διέπει τὴν κατάταξιν τῶν στοιχείων εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα.

Κατὰ τὰ δέκα τελευταῖα ἔτη, λόγῳ τῆς ἀνακάλυψως τῶν νέων στοιχείων μὲ ἀτομικὸν ἀριθμὸν μεγαλύτερον ἐκεῖνου τοῦ Οὐρανίου, τὸ περιοδικὸν σύστημα παρουσίασεν σημαντικὸν ἐνδιαφέρον, καθ' ὅσον ἡ κατάταξις τῶν στοιχείων αὐτῶν ὑπῆρξε πρόβλημα δυσχερὲς, ἀποτελεῖ δὲ καὶ σήμερον ἀκόμη θέμα ἀντιθέτων ἀπόψεων. Ἐνῶ δηλαδὴ διὰ τὰ περισσότερα ἐκ τῶν 38 στοιχείων τὰ ὁποῖα ἀπὸ τοῦ 1869 ἀνεκαλύφθησαν ἢ μεμονομένως ἢ καθ' ὁμάδας (π. χ. εὐγενῆ ἀέρια, φυσικὰ ραδιενεργὰ στοιχεῖα ...), τὸ πρόβλημα τῆς κατατάξεως των εἰς τὸ περιοδικὸν

σύστημα ὑπῆρξεν ἀπλοῦν καὶ ἀντιμετωπίσθη χωρὶς μεγάλας δυσκολίας, ἀντιθέτως, ἡ ταξινόμησις τῶν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἀνακαλυφθέντων στοιχείων δὲν ὑπῆρξεν εὐχερῆς. Ἐκ τῶν στοιχείων αὐτῶν τὰ 4 δὲν ἐμφανίζουν διαφορὰς κατὰ τὰς γενικὰς τῶν ἰδιότητος ἀπὸ τὰ ἄλλα στοιχεῖα τῶν ὁμάδων εἰς τὰς ὁποίας ἀνήκουν ἐὰν τοποθετηθοῦν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα βάσει τοῦ ἀτομικοῦ των ἀριθμοῦ. Οὕτω τὸ Φράγκιον (Fr — 87), τὸ ὁποῖον ἀνήκει εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἀλκαλίων, συμπεριφέρεται κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰ ἄλλα ἀλκάλια. Τὸ Προμήθειον (Pm — 61), τὸ ὁποῖον ἀνήκει εἰς τὴν ὁμάδα τῶν σπανίων γαιῶν ἔχει τελείως ἀναλόγους ἰδιότητος μὲ αὐτάς. Τὸ Τεχνήτιον (Tc — 44) παρουσιάζει ἰδιότητος αἰ ὁποῖαι εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὰς ἰδιότητος τῶν ὁμολόγων του, Μαγγανίου καὶ Ρηνίου. Τέλος τὸ Ἄστατον (At — 85), τὸ ὁποῖον τοποθετεῖται εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἀλογόνων, συμπεριφέρεται γενικῶς ὡς τοιοῦτον καίτοι παρουσιάζει ἐντονον μεταλλικὸν χαρακτήρα, ἀλλὰ καὶ τὸ ἰώδιον ὡς γνωστὸν εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις συμπεριφέρεται ὡς μέταλλον. Κατὰ συνέπειαν, ἡ ταξινόμησις τῶν τεσσάρων αὐτῶν στοιχείων βάσει τῶν ἰδιοτήτων των, ἐπιβάλλει, τὴν τοποθέτησιν των εἰς τὰς κενὰς θέσεις τοῦ περιοδικοῦ συστήματος τὰς ἀντιστοιχοῦσας εἰς τοὺς ἀτομικοὺς ἀριθμοὺς αὐτῶν.

Ἀντιθέτως, τὸ πρόβλημα τῆς κατατάξεως τῶν λοιπῶν νέων στοιχείων μὲ ἀτομικὸν ἀριθμὸν 93 — 101, δὲν ὑπῆρξεν ἀπλοῦν. Μόνον δὲ ἡ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐπιτευχθεῖσα μελέτη τῶν χημικῶν κυρίως ἰδιοτήτων τῶν στοιχείων αὐτῶν, ἐπέτρεψεν τὴν ἱκανοποιητικὴν προώθησιν τοῦ προβλήματος τῆς ηλεκτρονικῆς των δομῆς καὶ τῆς θέσεως των εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα, καίτοι ἐξακολουθοῦν καὶ μέχρι σήμε-

ρον να υπάρχουν σοβαρά αντιθέσεις ως προς την ταξινόμηση των στοιχείων αυτών.

Ούτω πλείστα δσα πειραματικά δεδομένα οδηγούν εις τὸ συμπέρασμα, ὅτι εις τὴν περιοχὴν τῶν βαρέων αὐτῶν στοιχείων λαμβάνει χώραν προσθήκη ἠλεκτρονίων εις τὴν ὑποστιβάδα 5f καὶ οὖν: ω περί τὸ τέλος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος δημιουργεῖται μίαν νέα ὁμάς στοιχείων μεταπτώσεως ἀνάλογος μετ' ἐκείνην τῶν σπανίων γαιῶν. Συμφώνως δὲ πρὸς τὰ ὑπάρχοντα δεδομένα ἡ ὁμάς αὕτη πρέπει νὰ ἀρχίζη ἀπὸ τὸ Ἀκτίνιον (Ac—89) κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον κατὰ τὸν ὅποιον ἡ ὁμάς τῶν σπανίων γαιῶν ἀρχίζει ἀπὸ τὸ Λανθάνιον. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ὁμάς αὕτη ὀνομάσθη ὑπὸ τοῦ Seaborg «ὁμάς τοῦ ἀκτινίου» ἢ «ἀκτινίδια». Ἡ ἀποψις αὕτη περί τῆς ὑπάρξεως τῆς ὁμάδος τῶν ἀκτινιδίων, ἢ ὅποια καὶ ὑπεστηρίχθη κυρίως ὑπὸ τοῦ Seaborg, συνήντησεν εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς σημαντικὰς ἀντιρρήσεις, αἱ ὅποια διετυπώθησαν κυρίως ὑπὸ τοῦ Haissinsky κ.ά. Συμφώνως πρὸς τὰς ἀντιθέτους αὐτὰς ἀπόψεις, τὰ μέχρι τοῦδε γνωστά δεδομένα τὰ ἀφορῶντα τὰ στοιχεῖα αὐτὰ καὶ κυρίως αἱ χημικαὶ τῶν ιδιότητες, ἀποκαλύπτουν ὅτι ἡ ὁμάς τῶν στοιχείων μεταπτώσεως εις τὸ τέλος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος ἀρχίζει ὄχι ἀπὸ τὸ Ἀκτίνιον ἀλλὰ ἀπὸ τὸ Οὐράνιον, μὴ περιλαμβανούσα δηλαδὴ τὰ στοιχεῖα Ἀκτίνιον (Ac—89), Θόριον (Th—90), Πρωτακτίνιον (Pa—91) καὶ συνεπῶς ἡ ὁμάς αὕτη πρέπει νὰ ὀνομασθῆ «ὁμάς τοῦ Οὐρανίου» ἢ «Οὐρανίδια».

Τόσον ὁ Seaborg καὶ οἱ μετ' αὐτοῦ παραδεχόμενοι τὴν ὑπαρξίν τῶν ἀκτινιδίων, ὅσον καὶ οἱ ἀντιτιθέμενοι πρὸς τὴν ἀποψιν αὐτήν, συμφωνοῦν εις τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἠλεκτρονικὴ δομὴ τῶν στοιχείων αὐτῶν καὶ ἡ τοποθετήσις των εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα εἶναι δύο διαφορετικὰ προβλήματα καὶ ὅτι ὅπως ἀκριβῶς εις τὴν περίπτωσιν τῶν σπανίων γαιῶν, οὕτω καὶ τὰ νέα μετὰ τὸ Οὐράνιον στοιχεῖα πρέπει νὰ ταξινομηθοῦν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα βάσει τῶν χημικῶν κυρίως ἰδιοτήτων, ὡς μίαν ἀνεξάρτητος ὁμάς, καὶ οὐχὶ βάσει τῆς ἰδιαιτέρας ἠλεκτρονικῆς δομῆς τῶν ἀερίων ἀτόμων αὐτῶν.

Τὰ νέα στοιχεῖα ὡς ὁμάς ἀκτινίου. Ἡ ἀνακάλυψις τῶν νέων στοιχείων μετ' ἀτομικὸν ἀριθμὸν 94, 95, 96, (Pu, Am, Cm) ἀνηγγέλη διὰ πρώτην φοράν τὸ 1945 ὑπὸ τοῦ Seaborg (1,2). Ἀπὸ τῆς ἐποχῆς δὲ ἐκείνης ὁ Seaborg ἐπανῆλθεν ἐπὶ τῆς ἀπόψεως, τὴν ὁποίαν παλαιότερον ἄλλοι Φυσικοὶ εἶχαν διατυπώσει, ὅτι δηλαδὴ εἰς τὴν περιοχὴν τῶν στοιχείων, τὰ ὅποια ἀκολουθοῦν τὸ Ἀκτίνιον, λαμβάνει χώραν προσθήκη ἠλεκτρονίων εις τὴν ὑποστιβάδα 5f (Oiv).

Πρὶν ἢ ὅμως ἀναπτύξωμεν τὰ πειραματικὰ δεδομένα ἐπὶ τῶν ὁποίων ἐστηρίχθη ἡ θεμελίωσις τῆς ἀντιλήψεως ταύτης, ὅτι δηλαδὴ τὰ νέα στοιχεῖα ἀνήκουν εἰς τὴν ὁμάδα τοῦ Ἀκτινίου, πρέπει νὰ ἀναφερθῶμεν ἐν συντομίᾳ πῶς εἶχε τεθῆ τὸ θέμα τῆς κατατάξεως

τῶν τριῶν τελευταίων ἐκ τῶν ἀπαντώντων εἰς τὴν φύσιν στοιχείων τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, δηλαδὴ τοῦ Θόριου (Th—90), Πρωτακτινίου (Pa—91) καὶ Οὐρανίου (U—92), πρὸ τῆς ἀνακαλύψεως τῶν νέων μετὰ τὸ Οὐράνιον στοιχείων.

Τὰ τρία αὐτὰ στοιχεῖα ἐτοποθετοῦντο εἰς τὴν ἐβδόμην περιόδον τοῦ συστήματος καὶ εἰς τὰς ἀντιστοιχούς θέσεις ἀκριβῶς κάτω ἀπὸ τὰ στοιχεῖα μεταπτώσεως τῆς ἑκτῆς περιόδου Ἀφνιον (Hf—72), Ταντάλιον (Ta—73) καὶ Βολφράμιον (W—74), εἰς τὰ ὅποια ὡς γνωστὸν λαμβάνει χώραν συμπλήρωσις ὑπὸ τῆς ὑποστιβάδος 5d(Oiii). Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ (Hf, Ta, W) κατὰ τὰς χημικὰς τῶν ιδιότητες εἶναι ὅμοια πρὸς τὰ ἀντίστοιχα στοιχεῖα μεταπτώσεως τῆς πέμπτης περιόδου, τὰ εὐρισκόμενα ἀκριβῶς ἄνωθεν αὐτῶν, δηλαδὴ πρὸς τὸ Ζιρκόνιον (Zr—40), Νιόβιον (Nb—41) καὶ Μολυβδαίνιον (Mo—42), εἰς τὰ ὅποια συμπληροῦνται ἡ ὑποστιβάς 4d(Niii). Ἀφ' ἐτέρου ἦτο γνωστὸν, ὅτι τὸ Th καὶ Pa, εἰς μικροτέραν δὲ κλίμακα τὸ U παρουσιάζουν ὀρισμένας ὁμοιότητας πρὸς τὰ στοιχεῖα 4d καὶ 5d τῆς πέμπτης καὶ ἑκτῆς περιόδου. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν παλαιότερον ἦτο γενικῶς ἀποδεκτόν, ὅτι εἰς τὰ στοιχεῖα αὐτὰ μετ' ἀτομικὸν ἀριθμὸν 90, 91, 92 λαμβάνει χώραν συμπλήρωσις τῆς ἠλεκτρονικῆς ὑποστιβάδος 6d(Piii). Οὕτω ἡ ἠλεκτρονικὴ δομὴ τῶν μετὰ τὸ ραδόνιον στοιχείων θὰ πρέπει νὰ εἶναι τοῦ Fr (87): 7s¹ τοῦ Ra (88): 7s² τοῦ Ac (89): 6d¹ 7s², τοῦ Th (90): 6d² 7s² καὶ τοῦ U (92): 6d³ 7s².

Τὸ θέμα τῆς ἠλεκτρονικῆς δομῆς τῶν στοιχείων, ἰδίᾳ τῶν βαρέων μετάλλων, ἀπετέλεσε τὸ ἀντικείμενον πλείστων ὄσων ἐρευνητῶν μετὰ ἀπὸ τὰς θεμελιώδεις ἐργασίας τοῦ Bohr (*). Ἐκτοτε διετυπώθη τὸ πολλῶν (Rydberg) (*), ἡ ἀποψις ὅτι τὸ ἐπόμενον ὑποθετικὸν εὐγενὲς ἀέριον θὰ πρέπει νὰ ἔχη ἀτομικὸν ἀριθμὸν 118 τοποθετούμενον οὕτω 32 στοιχεῖα μετὰ τὸ τελευταῖον ἐκ τῶν γνωστῶν εὐγενῶν ἀερίων τὸ Ραδόνιον (Rn—86). Ἡ ἀποψις βεβαίως αὕτη ὁδηγεῖ εἰς τὴν παραδοχὴν προκαταβολικῶς τῆς ὑπάρξεως μιᾶς νέας σειρᾶς στοιχείων μεταπτώσεως ἀναλόγου ἐκείνης ἢ ὅποια ὑπάρχει μετὰ τῶν δύο προηγουμένων εὐγενῶν ἀερίων, δηλαδὴ τοῦ Ξένου (Xe—54) καὶ Ραδονίου (Rn—86).

Τὰ περισσότερα πάντως τῶν πειραματικῶν δεδομένων ἐδημιούργησαν ἐξ ἀρχῆς τὴν πεποίθησιν ὅτι ἡ νέα αὕτη σειρά στοιχείων μεταπτώσεως πρέπει νὰ ἀρχίζη ἀπὸ τὴν περιοχὴν τῶν στοιχείων περὶ τὸ Οὐράνιον (U—92), καίτοι δὲν ὑπῆρχεν σαφὴς γνώμη ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐσωτερικὴν στιβάδα ἢ ὅποια συμπληροῦται προοδευτικῶς εἰς τὰ ἐν λόγω στοιχεῖα μεταπτώσεως καὶ τὸ στοιχεῖον ἀκριβῶς ἀπὸ τὸ ὅποιον ἀρχίζει ἡ ὁμάς αὕτη.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ὁ μεγαλύτερος ἀριθμὸς δημοσιευμάτων παραδέχεται, ὅτι ἡ σειρά αὕτη τῶν στοιχείων μεταπτώσεως ἀφορᾷ τὴν ὑποστιβάδα 5f δημιουργουμένης οὕτω μιᾶς νέας ὁμάδος σπανίων γαιῶν, ἀναλόγου ἐκείνης τοῦ Λανθανίου (La—57)—Υτρίου (Y—71), ὅπου λαμβάνει χώραν συμπλήρωσις τῆς ἠλεκτρονικῆς ὑποστιβάδος 4f.

Εἰδικῶς διὰ τὸ ποῖον εἶναι τὸ πρῶτον στοιχεῖον τῆς νέας ὁμάδος, γεγονός δὲ τὸ ὅποιον εἶναι ἰδιαιτέ-

μας σημασίας διὰ τὴν παραδοχὴν τῆς ἀπόψεως τῆς ἀνάδοξης τοῦ ἀκτινίου, θὰ ἀναφέρωμεν ἐν συντομίᾳ πρὸς τὴν ἀνακαλύψεως τῶν μετὰ τὸ Οὐράνιον νέων στοιχείων διατυπωθείσας διαδοχικῶς ἀπόψεις. Οὕτω ὁ Bohr⁽⁵⁾ καὶ οἱ περισσότεροι τῶν ἐρευνητῶν διαπίστωσαν ἀρχικῶς τὴν γνώμην, ὅτι ἡ συμπλήρωσις τῆς ὑποστιβάδος 5f ἀρχίζει ἀπὸ τὸ Οὐράνιον (U—92) ἢ τὰ γειτονικά πρὸς αὐτὸ στοιχεῖα, εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα τὸ καταρτισθὲν ὑπὸ τῶν Bohr—Thompson θεωρεῖται τὸ ἀγνωστον τότε στοιχεῖον 94 ὡς τὸ πρῶτον μὲ ἠλεκτρόνια 5f. Βάσει τῆς παλαιᾶς ἀτομικῆς θεωρίας οἱ Sugiura καὶ Urey⁽⁶⁾ ὑπελόγησαν, ὅτι τὸ πρῶτον ἠλεκτρόνιον 5f πρέπει νὰ ἐμφανίζεται εἰς τὸ στοιχεῖον 95 ἐνῶ οἱ Wu καὶ Goudsmit⁽⁷⁾ ὑπολόγησαντες βάσει νεωτέρων μεθόδων, δι' ἐπιλύσεως τῆς ἀντιστοιχοῦ ἐξισώσεως Schrodinger, εἶδον ὅτι τὸ πρῶτον ἠλεκτρόνιον 5f πρέπει νὰ ἀπαντᾷ εἰς τὸ U (92) ἢ εἰς τὸ στοιχεῖον 93.

Κατὰ τοὺς MacLennan, MacLay καὶ Smith⁽⁸⁾, τοὺς M. Saha καὶ N. Saha⁽⁹⁾, τὸν Perrin⁽¹⁰⁾, τὸν Ruddy⁽¹¹⁾, τὸν Carranza⁽¹²⁾ καὶ Villar⁽¹³⁾, τὸ πρῶτον στοιχεῖον 5f εἶναι τὸ Th (90) ἐνῶ κατὰ τὸν Karapetoff⁽¹⁴⁾ ἢ ὑποστιβάς 5f ἀρχίζει νὰ συμπληροῦται ἀπὸ τὸ στοιχεῖον 93, κατὰ τὸν Grosse⁽¹⁵⁾ ἀπὸ τοῦ U (92), κατὰ τὸν Mayer⁽¹⁶⁾ ἀπὸ τοῦ στοιχείου U(92) ἢ Pa (91) καὶ κατὰ τὸν Quill⁽¹⁷⁾ ἀπὸ τοῦ στοιχείου (95) ἢ (99). Ἀργότερον ὁ Goldschmidt⁽¹⁸⁾, βάσει κρυσταλλογραφικῶν δεδομένων κατέληξεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ πρῶτον ἠλεκτρόνιον 5f θὰ πρέπει νὰ ἐμφανίζεται εἰς τὸ Πρωτακτίνιον (Pa—91) χωρὶς ὅμως καὶ νὰ ἀποκλεισθῇ τὸ δεδομένον ὅτι πιθανὸν νὰ εἶναι τὸ Θόριον (Th—90) ἢ τὸ Οὐράνιον (U—92) ἢ ἕνα ἀπὸ τὰ ἐπόμενα ἀγνωστα τότε στοιχεῖα, τὸ πρῶτον εἰς τὸ ὁποῖον ἀρχίζει ἢ συμπλήρωσις τῆς ὑποστιβάδος 5f. Οὗτος μάλιστα ὑπέδειξεν, ὅπως κατ' ἀνάλογον τρόπον πρὸς τὴν ὀνομασίαν «Λανθανίδαι» τὴν ὁποῖαν ὁ ἴδιος μετ' ἄλλων (Goldschmidt—Barth—Lunde)⁽¹⁹⁾ ἐπρότεινεν διὰ τὰ 14 στοιχεῖα τῶν σπανίων γαιῶν, τὰ ὁποῖα ἀκολουθοῦν τὸ Λανθάνιον (La—57), νὰ ὀνομασθῶν τὰ στοιχεῖα μεταπτώσεως τῆς νέας ομάδος «Θ ο ρ ί δ α ι» ἢ «Ἀ κ τ ι ν ί δ α ι» ἢ «Ο Ὑ ρ α ν ί δ α ι» ἀναλόγως τοῦ στοιχείου τοῦ ὁποῖου ἔπονται, δηλαδὴ ἡ ὁμάς νὰ χαρακτηρηθῇ ἀπὸ τοῦ προηγουμένου στοιχείου ἀπὸ τοῦ ὁποῖου ἄρχεται ἢ συμπλήρωσις τῆς ὑποστιβάδος 5f.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐν συντομίᾳ ἀναφερομένων καθίσταται καταφανές ὅτι, πρὸς τῆς ἀνακαλύψεως τῶν νέων στοιχείων δὲν ἦτο δυνατόν νὰ θεωρηθῇ ἡ ἠλεκτρονικὴ δομὴ τῶν βαρέων στοιχείων καὶ ἡ κατάταξις αὐτῶν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα ὡς ὀριστικῆ.

Ἡ ἀνακάλυψις ὅμως τῶν νέων, μετὰ τὸ Οὐράνιον στοιχείων καὶ ἡ μελέτη τῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν παρέσχεν πρόσθετα δεδομένα, τὰ ὁποῖα συνέβαλον εἰς τὴν διαλεύκανσιν τοῦ ὄλου προβλήματος τοῦ ἀφορῶντος τόσο τὴν ἠλεκτρονικὴν δομὴν, ὅσον καὶ τὴν τοποθέτησιν τῶν στοιχείων αὐτῶν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα. Οὕτω αἱ πρῶται σημαντικαὶ ἐνδείξεις ὅτι ἡ συμπλήρωσις τῆς ὑποστιβάδος 5f ἀρχίζει εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν τῶν βαρέων στοιχείων, προέρχεται ἀπὸ τὴν μελέτην τῶν ἰδιοτήτων τοῦ Ποσειδωνίου (Np—93) ὑπὸ

τῶν McMillan καὶ Abelson⁽²⁰⁾. Ἡ μελέτη τοῦ στοιχείου αὐτοῦ ἀπέδειξεν ὅτι τοῦτο ἀπὸ ἀπόψεως χημικῶν ἰδιοτήτων ὁμοιάζει πρὸς τὸ γειτονικὸν αὐτοῦ στοιχεῖον Οὐράνιον (U—92), ἐνῶ δὲν παρουσιάζει ὁμοιότητος πρὸς τὸ Ρήνιον (Re—75) τὸ ἀμέσως ἀνωτέρω αὐτοῦ εὐρισκόμενον στοιχεῖον εἰς τὴν αὐτὴν ὁμάδα τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Ἀνάλογοι ἐργασίαι ἐπὶ τοῦ Ποσειδωνίου (Np—93), ὠδήγησαν τοὺς μὲν Starke⁽²¹⁾ καὶ Bedreag⁽²²⁾ εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι τὸ πρῶτον ἠλεκτρόνιον 5f ἐμφανίζεται εἰς τὸ Ποσειδωνιον (Np—93), τοὺς δὲ Strassmann καὶ Hahn⁽²³⁾ εἰς τὴν διατύπωσιν τῆς ἀπόψεως, ὅτι μὲ τὰ ὑπάρχοντα δεδομένα εἶναι δύσκολον νὰ ἐξαχθῇ συμπέρασμα ἀπολύτως ὀρθὸν ἐπὶ τοῦ πρώτου στοιχείου μὲ ἠλεκτρόνια 5f.

Κατὰ τὸ 1942 ἀφ' ἑτέρου οἱ Seaborg καὶ Wahl⁽²⁴⁾ ἐκ τῆς μελέτης τῶν στοιχείων Ποσειδωνίου (Np—93) καὶ Πλουτωνίου (Pu—94), ὠδηγήθησαν εἰς τὴν ὑπόθεσιν ὅτι ἡ ὁμάς μεταπτώσεως τῶν βαρέων στοιχείων πρέπει νὰ ἀρχίζῃ ἀπὸ στοιχεῖον μικροτέρου ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ ἀπὸ τὸ Οὐράνιον καὶ ὅτι πιθανῶς τὸ Ἀκτίνιον (Ac—89) ἢ τὸ Θόριον (Th—90) θὰ πρέπει νὰ εἶναι τὸ πρῶτον στοιχεῖον τῆς ομάδος, δηλαδὴ τὸ στοιχεῖον μετὰ ἀπὸ τὸ ὁποῖον ἀρχίζει ἢ συμπλήρωσις τῆς ὑποστιβάδος 5f ὅπως ἀκριβῶς τὸ Λανθάνιον (La—57) εἰς τὰς σπανίας γαῖας.

Ἐν τῷ μεταξύ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη κατέστη δυνατὴ ἡ μελέτη τῶν φυσικοχημικῶν ἰδιοτήτων ἐπὶ ἱκανῶν ποσοτήτων τῶν νέων στοιχείων καὶ ἰδίως τῶν στοιχείων μὲ ἀτομικὸν ἀριθμὸν 93—96 ἐνῶ, ταυτοχρόνως ἐγένετο περισσότερον συστηματικὴ μελέτη τῶν ἰδιοτήτων τοῦ Θορίου, Πρωτακτινίου καὶ Οὐρανίου. Τὰ ἐκ τῆς συστηματικῆς αὐτῆς μελέτης προκύψαντα πειραματικὰ δεδομένα ὠδήγησαν τὸν Seaborg^(25,26) εἰς τὸ συγκεκριμένον πλέον συμπέρασμα, ὅτι κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰς σπανίας γαῖας, εἰς τὴν περιοχὴν τῶν βαρέων μετάλλων, περὶ τὸ τέλος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος ἀρχίζει μία νέα ὁμάς στοιχείων μεταπτώσεως, τῆς ὁποίας τὸ πρῶτον στοιχεῖον εἶναι τὸ Ἀκτίνιον (Ac—89) καὶ οὕτω ἡ ὁμάς αὕτη πρέπει νὰ ὀνομασθῇ ὁμάς τοῦ Ἀκτινίου ἢ Ἀκτινίδαι, τὸ δὲ πρῶτον ἠλεκτρόνιον 5f ἐμφανίζεται εἰς τὸ στοιχεῖον Θόριον (Th—90) καίτοι τοῦτο δὲν εἶναι τελείως ἀπαραίτητον.

Τὰ δεδομένα τὰ ὁποῖα ὠδήγησαν τὸν Seaborg εἰς τὴν διατύπωσιν τῆς ὑποθέσεως τῶν ἀκτινιδῶν καὶ τὰ ὁποῖα περιγράφομεν ἐν συντομίᾳ κατωτέρω, ἀναφέρονται εἰς τὰς χημικὰς κυρίως ἰδιότητας τοῦ συνόλου τῶν γνωστῶν στοιχείων τῆς ομάδος, εἰς τὰ φάσματα ἀπορροφήσεως τῶν ἐνώσεων των, τόσο ἐν διαλύματι ὅσον καὶ ἐν κρυσταλλικῇ καταστάσει, εἰς μετρήσεις μαγνητικῆς ἐπιδεδεικτικότητος, εἰς τὴν μελέτην τῆς κρυσταλλικῆς κατασκευῆς καὶ εἰς φασματοσκοπικὰ δεδομένα.

Οὕτω ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως διαπιστοῦται γενικῶς ὅτι τὰ μετὰ τὸ Οὐράνιον στοιχεῖα παρουσιάζουν ὁμοίας ἰδιότητας τόσο μεταξὺ των, ὅσον καὶ μὲ τὰ προηγούμενα αὐτῶν στοιχεῖα τῆς ομάδος μέχρι τοῦ Ἀκτινίου, ἐνῶ τόσο τὰ μετὰ τὸ Οὐράνιον, ὅσον αὐτὸ τοῦτο τὸ Οὐράνιον καὶ τὰ πρὸ αὐτοῦ στοιχεῖα παρουσιάζουν διαφορὰς ἀπὸ τὰ στοιχεῖα τὰ εὐρι-

σκόμμενα άνωθεν αυτών εις τας αντιστοιχους ομάδας του περιοδικου συστήματος. 'Επί παραδείγματι τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ μεταλλικοῦ Οὐρανίου ἔχει περισσοτέραν σχέσιν μετὰ τὰ γειτονικά πρὸς αὐτὸ στοιχεῖα τοῦ περιοδικοῦ συστήματος παρὰ μετὰ τὸ W καὶ τὸ Mo, τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται άνωθεν αὐτοῦ εις τὴν ἰδίαν στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. 'Επίσης τὸ U διαφέρει σημαντικῶς κατὰ τὰς χημικὰς ἰδιότητας τῶν ενώσεων του ἀπὸ τὸ W καὶ τὸ Mo. Οὕτω τὸ U^{+3} καὶ U^{+4} δὲν ἔχουν ὄξινον χαρακτήρα καὶ δὲν παρουσιάζουν τὴν τάσιν νὰ σχηματίζουν σταθερὰ σύμπλοκα ἰόντα ἐν διαλύματι ὅπως τὸ W καὶ τὸ Mo. Οὕτω τὸ W^{+3} σχηματίζει λίαν σταθερὸν σύμπλοκον χλωριούχον ἰόν, τὸ δὲ W^{+4} σταθερὰ σύμπλοκα φθοριούχα καὶ κυανιούχα ἰόντα ὅπως τὸ λίαν σταθερὸν $W(CN)_6^{-4}$ μετὰ ἠλεκτρονικὴν δομὴν 18 ἐξωτερικῶν ἠλεκτρονίων⁽²⁷⁾. Προφανῶς τὸ U^{+4} θὰ ἔπρεπε νὰ σχηματίζη παρόμοιον σύμπλοκον, ἔάν εἶχε τὴν αὐτὴν ἠλεκτρονικὴν δομὴν μετὰ τὸ W εις τὰς ἐξωτερικὰς στιβάδας. 'Αντιθέτως, τὸ U^{+3} ὁμοιάζει παρὰ πολὺ μετὰ τὰς τρισθενεῖς σπανίας γαῖας καὶ τὸ 'Ακτινίου, ἐνῶ τὸ U^{+4} ὁμοιάζει μετὰ τὸ Ce^{+4} καὶ μετὰ τὸ Th. 'Επίσης τὸ U^{+3} καὶ τὸ U^{+4} σχηματίζουν φθοριούχους καὶ διαφόρους ἄλλας ἀλογονούσους ενώσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἰσόμορφοι πρὸς τὰς φθοριούχους καὶ τὰς ἀντιστοιχους ἀλογονούσους ενώσεις τῶν σπανίων γαιῶν. 'Αφ' ἑτέρου τὸ ἐξασθενὲς Οὐράνιον U^{+6} σχηματίζει ὡς γνωστὸν τὸ χαρακτηριστικὸν ἰόν τοῦ οὐρανυλίου UO_2^{+2} ἀνάλογον τοῦ ὁποῦ δὲν σχηματίζουν τὸ W καὶ τὸ Mo. Καίτοι ἐπὶ πλέον τὸ διοξειδίου τοῦ Μολυβδαινίου καὶ τὸ διοξειδίου τοῦ Βολφραμίου εἶναι ἰσόμορφα μεταξὺ τῶν, δὲν εἶναι ἰσόμορφα πρὸς τὸ διοξειδίου τοῦ Οὐρανίου, ἐνῶ τὰ διοξειδία τοῦ Οὐρανίου, Θορίου καὶ Δημητρίου ἔχουν ἰσόμορφον κρυσταλλικὴν κατασκευήν.

'Εκτὸς ἀπὸ τὸ Οὐράνιον, τὸ Θόριον, τὸ ὁποῖον εἶναι δεύτερον κατὰ σειρὰν εις τὴν ομάδα τοῦ 'Ακτινίου, ὁμοιάζει πρὸς τὸ δεύτερον στοιχεῖον τῆς ομάδος τοῦ Λανθανίου, τὸ Δημήτριον (Ce^{+4}) καὶ ὄχι πρὸς τὸ Hf καὶ τὸ Zr τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται άνωθεν, αὐτοῦ εις τὴν ἰδίαν στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Οὕτω ἐνῶ τὰ φθοριούχα ἄλατα τοῦ Θορίου καὶ τοῦ Ce^{+4} εἶναι δυσδιάλυτα, τὰ ἀντίστοιχα φθοριούχα τοῦ Hf καὶ Zr εἶναι εὐδιάλυτα.

Πρέπει ἐπίσης νὰ τονισθῆ ὅτι ἐνῶ τὸ Οὐράνιον δὲν ἀπαντᾷ εις ὄρυκτὰ μετὰ τοῦ W καὶ Mo ἐν τούτοις τὰ ὄρυκτὰ τοῦ Οὐρανίου καὶ Θορίου συνοδεύονται πάντοτε ἀπὸ σπανίας γαῖας καὶ ἀντιστρόφως τὰ ὄρυκτὰ σπανίων γαιῶν περιέχουν πάντοτε Οὐράνιον καὶ Θόριον.

'Ὅσον ἀφορᾷ τὸ σθένος τῶν στοιχείων τῆς ομάδος τοῦ 'Ακτινίου διεπιστώθη κατ' ἀρχὴν ὅτι, ὅπως καὶ εις τὴν περίπτωσιν τῶν σπανίων γαιῶν, ἡ σταθερὰ κατάστασις σθένους εἶναι +3. 'Εκτὸς ἀπὸ τὸ σθένος +3 παρατηροῦνται καὶ μεγαλύτερα σθένη. 'Η αὐξησις ὅμως τοῦ σθένους, αὐξανομένου τοῦ ατομικοῦ ἀριθμοῦ, εἶναι δύσκολος. Οὕτω ἀπὸ τοῦ Οὐρανίου εις τὸ Πλουτωνίου καθίσταται δυσκολωτέρα ἡ μετάβασις ἐκ τοῦ σθένους +3 εις τὸ σθένος +4 καὶ

ἐκ τοῦ σθένους +4 εις τὸ σθένος +6, εις τὴν περίπτωσιν δὲ τοῦ 'Αμερικού εἶναι ἀδύνατον νὰ ἐπιτευχθῆ ἐν διαλύματι ὀξειδωσις αὐτοῦ εις σθένος +4 καὶ +6. 'Η σταθερότης τοῦ σθένους +3 εις τὰ στοιχεῖα τῆς ομάδος ἐκδηλοῦται καὶ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι εις κρυσταλλικὴν κατάστασιν σταθερώτερα εἶναι αἱ τρισθενεῖς ενώσεις καὶ ἐξ αὐτῶν αἱ φθοριούχων, ἡ δυνατότης δὲ παρασκευῆς ἀνωτέρων φθοριούχων ενώσεων περιορίζεται αὐξανομένου τοῦ ατομικοῦ ἀριθμοῦ. Οὕτω ἐνῶ τοῦ Οὐρανίου καὶ Ποσειδωνίου ἔχουν παρασκευασθῆ τρί-, τέτρα-, πέντα- καὶ ἕξα-φθοριούχοι, ενώσεις, τοῦ Πλουτωνίου παρασκευάσθησαν μόνον τρί- καὶ τέτρα-φθοριούχοι, τοῦ δὲ 'Αμερικού μόνον ἡ τριφθοριούχος. Πράγματι εις τὴν περίπτωσιν τοῦ 'Αμερικού οἱ Fried καὶ Florin⁽²⁸⁾ τῆ κατεργασίᾳ τοῦ φθοριούχου 'Αμερικού (AmF_3) εις ὑψηλὴν θερμοκρασίαν μετὰ φθορίου δὲν ἐπέτυχον τὸν σχηματισμὸν ἀνωτέρων φθοριούχων ενώσεων αὐτοῦ. 'Η δυνατότης δὲ σχηματισμοῦ ἀνωτέρων ενώσεων εἶναι ἀκόμη περισσότερο περιορισμένη προκειμένου περὶ χλωριούχων, βρωμιούχων καὶ ἰωδιούχων. Οὕτω τοῦ Πλουτωνίου καὶ 'Αμερικού δὲν κατέστη δυνατὴ ἡ παρασκευὴ ἄλλων πλὴν τῶν τριχλωριούχων, τριβρωμιούχων καὶ τριωδιούχων ενώσεων.

Εἰς ὅτι ἀφορᾷ γενικῶς τὴν μεταβολὴν τοῦ σθένους τῶν στοιχείων τῆς 'Ομάδος τοῦ 'Ακτινίου, παρατηρεῖται μεγάλη ἀναλογία μετὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ σθένους εις τὰ στοιχεῖα τῶν σπανίων γαιῶν. Οὕτω κατ' ἀρχὴν ἀπεδείχθη πειραματικῶς ὅτι ἡ ὀξειδωσις πρὸς σθένη μεγαλύτερα τοῦ +3 εἶναι εὐκολωτέρα εις τὰς ἀκτινίδας παρ' ὅσον εις τὰς σπανίας γαῖας, δηλαδὴ τὰ ἠλεκτρόνια 5f ἀπομακρύνονται εὐκολωτερον ἀπὸ τὰ ἠλεκτρόνια 4f, γεγονός δὲ τὸ ὁποῖον ἀνεμένετο καὶ εἶχε προβλεφθῆ ἐκ τοῦ χαμηλωτέρου δυναμικοῦ ἰονισμοῦ τῶν ἠλεκτρονίων 5f ἔναντι τῶν 4f. 'Η ἀναλογία σθένους ἐμφανίζεται καὶ εις τὰ σθένη τὰ μικρότερα τοῦ +3. Οὕτω τὸ 'Αμερικίου, τὸ ὁποῖον εις τὴν σειρὰν τῶν στοιχείων τῆς ομάδος τῶν ἀκτινιδῶν ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ Εὐρώπιον τῶν σπανίων γαιῶν, δύναται νὰ μεταπέσῃ εις Am^{+2} , καθ' ὅσον εις τὴν κατάστασιν αὐτὴν ἡ 5f ὑποστιβάς περιλαμβάνει 7 ἠλεκτρόνια δηλαδὴ ἔχει σχετικῶς σταθερὰν ἠλεκτρονικὴν δομὴν καθ' ὅσον εἶναι κατὰ τὸ ἥμισυ συμπληρωμένη. 'Ὅς εἶναι γνωστὸν καὶ τὸ Eu, τὸ ὁποῖον εις τὴν ομάδα τῶν σπανίων γαιῶν προηγείται τοῦ Γαδολινίου, εἶναι δισθενὲς λόγῳ τοῦ ὅτι εις τὴν κατάστασιν αὐτὴν ἡ ὑποστιβάς 4f περιλαμβάνει 7 ἠλεκτρόνια. 'Ὅπως δὲ θὰ ἀνεμένετο, ἡ ἀναγωγὴ τοῦ Am^{+3} πρὸς Am^{+2} ἀπαιτεῖ ἰσχυρότερον ἀναγωγικὸν μέσον ἀπὸ ὅ,τι ἡ ἀναγωγὴ τοῦ Eu^{+3} πρὸς Eu^{+2} λόγῳ τῆς μεγαλυτέρας εὐκολίας μετὰ τὴν ὁποῖαν ἀπομακρύνονται τὰ ἠλεκτρόνια 5f.

Μετὰ τὸ Am, τὸ Cm ὅταν εὐρίσκεται εις τὴν κατάστασιν +3 περιλαμβάνει 7 ἠλεκτρόνια εις τὴν ὑποστιβάδα 5f, κατὰ συνέπειαν τὸ Cm θὰ πρέπει νὰ ἀπαντᾷ ἀποκλειστικῶς ὡς τρισθενὲς γεγονός, τὸ ὁποῖον ἀποδεικνύεται καὶ πειραματικῶς, καίτοι σχη-

ματίζει CmO_2 , λόγω τῆς σταθερᾶς κατασκευῆς τοῦ ηυξειδίου αὐτοῦ.

Ἀξιοσημείωτος ἐπίσης εἶναι ἡ ὁμοιότης τῶν ἀκτινιδῶν μὲ τὰς σπανίας γαίας εἰς ὅτι ἀφορᾷ τὰς μεταλλικὰς τῶν ιδιότητες. Οὕτω τὰ στοιχεῖα ἀπὸ τοῦ Ἰορίου μέχρι τοῦ Ἀμερικίου, τὰ ὁποῖα ἔχουν παρασκευασθῆ εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν, παρουσιάζουν ὁμοιότητα εἰς τὸν μεταλλικὸν χαρακτήρα μὲ τὰς σπανίας γαίας. Εἶναι ὅλα ἐξόχως ἠλεκτροθετικά καὶ μάλιστα κατὰ τὸν αὐτὸν βαθμὸν ὅπως ἀκριβῶς καὶ αἱ σπάνιαι γαίαι. Ὡς πρὸς τὸν ἠλεκτροθετικὸν δηλαδὴ χαρακτήρα τὰ στοιχεῖα τῶν ἀκτινιδῶν διαφέρουν ἀπὸ τὰ στοιχεῖα τῆς ἑκτῆς περιόδου τὰ εὐρισκόμενα ἄνωθεν αὐτῶν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα, δηλαδὴ τὸ Ἄφνιον ($Hf-72$), Ταντάλιον ($Ta-73$), Βολφράμιον ($W-74$), Ρήνιον ($Re-75$), Ὄσμιον ($Os-76$) καὶ Ἰρίδιον ($Ir-77$), εἰς τὰ ὁποῖα ὁ ἠλεκτροθετικὸς χαρακτήρ μειοῦται προοδευτικῶς ἐφ' ὅσον προστίθενται ἠλεκτρόνια $5d$ εἰς τὸ Hf πρὸς τὸ Ir .

Τὰ στοιχεῖα τῶν ἀκτινιδῶν παρουσιάζουν ἀναλογίαν πρὸς τὰς σπανίας γαίας καὶ εἰς τὰς πυκνότητάς των.

Ἄφ' ἑτέρου μεταξὺ τῶν πειραματικῶν δεδομένων, τὰ ὁποῖα ἀποκαλύπτουν κατὰ τρόπον λίαν χαρακτηριστικὸν τὴν ἀναλογίαν μεταξὺ τῶν ἀκτινιδῶν καὶ τῶν σπανίων γαιῶν, εἶναι τὰ φάσματα ἀπορροφήσεως τῶν ἐνώσεων αὐτῶν τόσον ἐν διαλύματι, ὅσον καὶ εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν. Ὡς γνωστὸν τὰ χαρακτηριστικὰ φάσματα ἀπορροφήσεως τῶν σπανίων γαιῶν ὀφείλονται εἰς τὴν παρουσίαν ἠλεκτρονίων $4f$. Ἡ μελέτη δὲ τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως τῶν στοιχείων ἀπὸ τοῦ Οὐρανίου μέχρι καὶ τοῦ Κιουρίου, ἀπέδειξεν ὅτι ὑπάρχει σημαντικὴ ἀναλογία μὲ τὰ φάσματα τῶν ἀντιστοιχῶν στοιχείων τῶν σπανίων γαιῶν. Χαρακτηριστικὸν δὲ τῶν φασμάτων αὐτῶν εἶναι τὸ γεγονός ὅτι ἡ πολυπλοκὴ κατασκευὴ τῶν καθίσταται καὶ εἰς τὰς δύο ομάδας περισσότερον ἀπλουστέρα, ἐφ' ὅσον προχωροῦμεν πρὸς τὰ στοιχεῖα τῶν δύο ομάδων τῶν ὁποίων ἡ ὑποστιβάς $4f$ καὶ $5f$ ἀντιστοιχῶς εἶναι συμπληρωμένη κατὰ τὸ ἥμισυ, ἥτοι περιλαμβάνει 7 ἠλεκτρόνια, γεγονός τὸ ὁποῖον συμβαίνει εἰς τὸ Γαδολίνιον ἄφ' ἑνὸς καὶ εἰς τὸ Κιούριον ἄφ' ἑτέρου. Ἡ μεγάλη δὲ ἀναλογία τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως εἰς τὰς δύο ομάδας ἀποτελεῖ μίαν ἐπὶ πλέον ἀπόδειξιν τῆς ὑπάρξεως ἠλεκτρονίων $5f$ εἰς τὰ στοιχεῖα τῶν ἀκτινιδῶν.

Ὅσον ἀφορᾷ τὰ πειραματικὰ δεδομένα τὰ ἔχοντα σχέσιν μὲ μετρήσεις μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητος, καίτοι, μόνον τῶν τὰ δεδομένα αὐτὰ δὲν ἐπιτρέπουν τὴν διατύπωσιν βεβαίων συμπερασμάτων ποσοτικοῦ κυρίως χαρακτήρος, ἐν τούτοις ἡ σύγκρισις τοιοῦτων ἀποτελεσμάτων ἀφορώντων τὰς δύο ομάδας σπανίων γαιῶν καὶ ἀκτινιδῶν, παρέχει μίαν ἐπὶ πλέον ἔνδειξιν ὅτι εἰς τὰ μετὰ τὸ Ἀκτίνιον στοιχεῖα περιλαμβάνονται ἠλεκτρόνια $5f$. Οὕτω ἡ μέτρησις τῆς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητος εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ Pu^{+3} , Pu^{+4} καὶ Pu^{+5} ὁδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι εἰς τὸ Pu^{+3} ὑπάρχουν πέντε ἠλεκ-

τρόνια $5f$ τὰ ὁποῖα, αὐξανομένου τοῦ σθένους τοῦ ἰόντος, ἀπομακρύνονται διαδοχικῶς. Μετρήσεις ἄφ' ἑτέρου μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητος ἐκτελεσθεῖσαι ὑπὸ τῶν Hutchison καὶ Elliott^(29,30) ἐπὶ τῶν ἐνώσεων τοῦ U^{+4} ἀπέδειξαν ὅτι τοῦτο παρουσιάζει ὁμοιότητα μὲ τὸ Pr^{+3} γεγονός τὸ ὁποῖον ὁδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι μεταξὺ τῶν στοιχείων τῶν δύο ομάδων ὑπάρχει ἀνάλογος ἠλεκτρονικὴ δομὴ καὶ ὅτι τὸ Οὐράνιον ἔχει τρία ἠλεκτρόνια $5f$ ὅπως τὸ Pr ἔχει 3 ἠλεκτρόνια $4f$. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον οἱ Howland καὶ Calvin⁽³¹⁾ διὰ μετρήσεων μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητος ἐπὶ τῶν ἰόντων τοῦ U , Np , Pu καὶ Am εἰς διαφόρους ὀξειδωτικὰς βαθμίδας, ὠδηγήθησαν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ Np^{+6} ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν δομὴν $5f^3$ τὰ U^{+4} , Np^{+5} καὶ Pu^{+6} εἰς τὴν δομὴν $5f^5$, τὸ Np^{+4} εἰς τὴν $5f^3$, τὸ Pu^{+4} εἰς τὴν $5f^4$, τὸ Pu^{+3} εἰς τὴν $5f^5$ καὶ τὸ Am^{+3} εἰς τὴν $5f^6$. Τὰ δεδομένα δὲ αὐτὰ ἀποκαλύπτουν τὴν ἀνάλογον ἠλεκτρονικὴν δομὴν τῶν ἀκτινιδῶν πρὸς τὴν δομὴν τῶν στοιχείων τῶν σπανίων γαιῶν.

Εἰς τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἠλεκτρονικὴν δομὴν τῶν στοιχείων τῆς ομάδος τοῦ Ἀκτινίου, ὁδηγοῦν καὶ διάφορα πειραματικὰ δεδομένα ἔχοντα σχέσιν μὲ τὰ ὀπτικά φάσματα καὶ φάσματα ἀκτίνων X τῶν ἐν λόγω στοιχείων.

Οὕτω ὡς διεπίστωσαν οἱ Tompkins καὶ Fred⁽³²⁾, κατόπιν ποιοτικῆς συγκρίσεως τῶν φασμάτων ἐκπομπῆς τῶν σπανίων γαιῶν καὶ τῶν ἀκτινιδῶν, ἢ ἔντασις τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ Eu καὶ Am παρουσιάζουν μεγάλην ἀναλογίαν, οὕτως ὥστε νὰ εἶναι βέβαιον, ὅτι τὰ δύο αὐτὰ στοιχεῖα ἔχουν ἀνάλογον ἠλεκτρονικὴν δομὴν, συνεπῶς ἡ ἠλεκτρονικὴ δομὴ τοῦ ἀερίου Am θὰ εἶναι $5f^2 7s^2$ δηλαδὴ ὁμοία πρὸς τὴν τοῦ Eu . Ὁ Russell⁽³³⁾ ἄφ' ἑτέρου ἐμελέτησε συστηματικῶς τὰ φάσματα X , τοῦ Ra , Th καὶ U καὶ ὠδηγήθη εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ἡ συμπλήρωσις τῆς ὑποστιβάδος $5f$ ἀρχίζει ἀπὸ τοῦ Th , γεγονός τὸ ὁποῖον συμφωνεῖ μὲ τὴν τοποθέτησιν τοῦ Th ὡς δευτέρου στοιχείου τῆς ομάδος τῶν ἀκτινιδῶν, ὅπως ἀκριβῶς τὸ Ce ἀπὸ τὸ ὁποῖον ἀρχίζει ἡ συμπλήρωσις τῆς ὑποστιβάδος $4f$, εἶναι τὸ δεύτερον κατὰ σειρὰν στοιχεῖον τῆς ομάδος τῶν σπανίων γαιῶν. Ἀναφέρομεν ἐπίσης διαφόρους ἐργασίας ἐπὶ τῶν φασμάτων τοῦ Οὐρανίου, ὡς αἱ τῶν Kiess, Humphreys καὶ Laun^(34,35), τοῦ Schuurmans⁽³⁶⁾, τῶν Schuurmans, Van Der Bosch, Dijkuel⁽³⁷⁾ καὶ τῶν McNally, Harisson⁽³⁸⁾, αἱ ὁποῖαι ὠδήγησαν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ἡ ἠλεκτρονικὴ δομὴ τοῦ οὐδετέρου ἀτόμου τοῦ Οὐρανίου εἶναι $5f^3 6d^1 7s^2$, δομὴ σύμφωνος μὲ τὴν θέσιν τοῦ Οὐρανίου ὡς τρίτου κατὰ σειρὰν στοιχείου τῆς ομάδος μετὰ τὸ Ἀκτίνιον.

Πάντως, ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων προκύπτει κατὰ τρόπον σαφῆ, ὅτι τὸ Cm ἔχει εἰς τὴν ὑποστιβάδα $5f$, 7 ἠλεκτρόνια. πιθανῶς δὲ τὸ ἄγνωστον σήμερον στοιχεῖον 103 νὰ εἶναι ἐκεῖνο εἰς τὸ ὁποῖον ἡ ὑποστιβάς $5f$ συμπληροῦται μὲ 14 ἠλεκτρόνια. Τὸ στοιχεῖον βεβαίως αὐτὸ θὰ ἀντιπροσωπεύη τὸ τελευταῖον στοιχεῖον τῆς ομάδος τῶν ἀκτινιδῶν

Τὰ νέα στοιχεία ὡς στοιχεία ὁμάδος τοῦ Οὐράνιου καὶ τοῦ Κιουρίου. Ὅπως ἀνεφέρθη καὶ ἀνωτέρω, ἡ ὑπὸ τοῦ Seaborg διατυπωθεῖσα ὑπόθεσις τῶν ἀκτινιδῶν, συνήνησεν εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς σοβαρὰς ἀντιρρήσεις ὅπως π. χ. ἐκ μέρους τῶν Haïssinsky, Bouissières⁽³⁹⁾, Haïssinsky^(40,41), Paneth^(42,43,44) κ.ά. Ἐξακολουθοῦν δὲ καὶ σήμερον διατυποῦνται σοβαρὰ ἀμφιβολία, κυρίως ὅσον ἀφορᾷ τὸ ἔαν εἶναι ὀρθόν, βάσει τῶν χημικῶν κυρίως ἰδιοτήτων, νὰ κατατάσσονται τὰ μετὰ τὸ Οὐράνιον στοιχεία 93—101 εἰς τὴν αὐτὴν ὁμάδα μὲ τὰ πρὸ τοῦ Οὐρανίου στοιχεία Ac(89), Th(90) καὶ Pa(91), ὅπως γίνεται εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἀκτινιδῶν.

Πρὶν ὅμως ἀναφερθῶμεν εἰς τὰ πειραματικὰ δεδομένα ἐπὶ τῶν ὁποίων στηρίζονται αἱ ἀντιρρήσεις αὐταί, συνοψίζομεν τὰ βασικὰ στοιχεία ἐπὶ τῶν ὁποίων στηρίζεται ἡ ὑπόθεσις τῶν ἀκτινιδῶν.

1) Ἀπὸ ἐνὸς ὠρισμένου στοιχείου εἰς τὴν 7ην περίοδον τοῦ περιοδικοῦ συστήματος τὰ ἠλεκτρόνια, τὰ ὁποῖα προστίθενται αὐξανόμενου τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ, δὲν καταλαμβάνουν τὰς ὑποστιβάδας 6d, αἱ ὁποῖαι καὶ ἀντιστοιχοῦν εἰς μίαν κανονικὴν διαδοχὴν τῶν στιβάδων, ἀλλὰ καταλαμβάνουν τὰς ὑποστιβάδας 5f, ὅπως ἀκριβῶς εἰς τὴν ἕκτην περίοδον τοῦ περιοδικοῦ συστήματος τὰ ἠλεκτρόνια σθένους ἀπὸ τοῦ Λανθανίου καὶ μετέπειτα τοποθετοῦνται εἰς τὰς ὑποστιβάδας 4f καὶ οὐχὶ τὰς 5d.

2) Τὸ στοιχεῖον τῆς ἑβδόμης περιόδου μετὰ τὸ ὁποῖον ἀρχίζει ἡ συμπλήρωσις τῆς ὑποστιβάδος 5f εἶναι τὸ Ἀκτίνιον, τὸ τρίτον δηλαδὴ στοιχεῖον τῆς ἑβδόμης περιόδου ὅπως ἀκριβῶς τὸ Λανθάνιον μετὰ ἀπὸ τὸ ὁποῖον ἀρχίζει ἡ συμπλήρωσις τῆς ὑποστιβάδος 4f, εἶναι τὸ τρίτον στοιχεῖον τῆς ἕκτης περιόδου.

3) Ἡ τοιαύτη κατανομή τῶν ἠλεκτρονίων καθορίζει μίαν ὁμοιότητα μεταξὺ τῶν στοιχείων τῆς ὁμάδος τοῦ Ἀκτινίου, ἰδίᾳ εἰς τὸ κύριον σθένος αὐτῶν, τὸ ὁποῖον εἶναι +3 ὅμοιον δηλαδὴ πρὸς τὸ σθένος τῶν στοιχείων τῶν σπανίων γαιῶν.

Ἡ πρώτη ἀντιρρησις, ἡ ὁποία διευτώθη εἰς τὰς ἀνωτέρω βασικὰς ἀπόψεις εἶναι τὸ κατὰ πόσον τὰ μέχρι σήμερον πειραματικὰ δεδομένα ἐπαρκοῦν διὰ νὰ θεωρηθῆ ὡς ὀρθὴ ἡ προτεινομένη ἠλεκτρονικὴ δομὴ τῶν ἀκτινιδῶν ἰδίᾳ τοῦ Th καὶ U καὶ κατὰ πόσον εἶναι ὀρθόν ἡ ἠλεκτρονικὴ δομὴ τῶν στοιχείων νὰ καθορίζῃ τὴν χημικὴν ἔκφρασιν αὐτῶν καὶ ἀκόμη νὰ ἐπιτρέπῃ τὴν πρόβλεψιν τῶν χημικῶν ἰδιοτήτων τῶν στοιχείων. Ἀναφέρομεν δὲ ὠρισμένα παραδείγματα, διὰ νὰ καταδείξωμεν σαφέστερον τὸ νόημα τῆς ἀντιρρήσεως αὐτῆς.

Ἔστω ὅτι ἡ ἱστορικὴ ἐξέλιξις τῶν γνώσεών μας ἐπὶ τῶν ἰδιοτήτων τῶν στοιχείων εἶναι τοιαύτη, ὥστε οἱ Φυσικοὶ νὰ εἶχον ἐπιτύχει καθορισμὸν τῆς ἠλεκτρονικῆς δομῆς τῶν στοιχείων, μόνον διὰ τῆς μελέτης τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων, δηλαδὴ μὲ τὴν βοήθειαν φασματικῶν, μαγνητικῶν καὶ ἄλλων φυσικῶν δεδομένων, προτοῦ νὰ γνωρίζουν τὰς χημικὰς ἰδιότητες αὐτῶν. Γεννᾶται τὸ ἐρώτημα: Θὰ ἦτο δυνατὴ μὲ τὰ δεδομένα αὐτά, μίᾳ χημικῇ ταξινόμησιν τῶν στοιχείων

ὅπως εἶναι τὸ περιοδικὸν σύστημα; Θὰ ἦτο δηλαδὴ δυνατόν ἐκ μόνης τῆς γνώσεως τοῦ πίνακος Bohr—Stoner, ὁ ὁποῖος παριστᾷ τὴν ἠλεκτρονικὴν δομὴν τῶν ἀτόμων, νὰ καταστρώσωμεν τὸ περιοδικὸν σύστημα τοῦ Mendéleev; Ἀσφαλῶς δὲν εἶναι ἀπολύτως βέβαιον. Πιθανῶς θὰ ἦτο δυνατόν νὰ προβλεφθῆ ὅτι τὰ εὐγενῆ ἀέρια ἔχουν σθένος μηδέν, ὅτι τὰ ἀλκάλια ἔχουν σθένος +1, αἱ ἀλκαλικαὶ γαῖαι +2 καὶ τὰ ἀλογόνα -1. Ὅμως θὰ ἦτο ἀδύνατον βάσει π.χ. τῆς ἠλεκτρονικῆς δομῆς τῶν ἀτόμων τοῦ Fe, Co, Ni, νὰ προβλεφθοῦν τὰ σθένη +2 καὶ +3 τῶν στοιχείων αὐτῶν ἢ νὰ προβλεφθῆ ὅτι τὸ Ru, τὸ ὁποῖον ἔχει 7 ἠλεκτρόνια 4d καὶ ἓνα ἠλεκτρόνιον 5s εἶναι ἱκανόν νὰ ἀποκτήσῃ ὅλα τὰ σθένη ἀπὸ +1 ἕως +8, ἐνῶ τὸ Pd μὲ 10 ἠλεκτρόνια 4d εἶναι δισθενὲς καὶ τρισθενές. Ἀκόμη δὲ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν στοιχείων τῆς ὁμάδος τῶν σπανίων γαιῶν ἡ ἠλεκτρονικὴ δομὴ ὠρισμένων ἐξ αὐτῶν δὲν εἶναι τόσο ἀπλή, ὥστε ἐκ μόνης τῆς γνώσεως αὐτῆς νὰ προκύπτῃ τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ κύριον σθένος αὐτῶν εἶναι τὸ +3.

Ἡ πρόβλεψις βεβαίως αὐτὴ καθίσταται ἀκόμη δυσκολωτέρα, προκειμένου περὶ τῶν στοιχείων τῆς 7ης περιόδου εἰς τὴν ὁποῖαν, ὅπως ἀπεδείχθη πειραματικῶς (π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ Th^{45,46,47,48}), ἡ ἐνέργεια τῶν ἠλεκτρονίων 5f εἶναι ἀνάλογος μὲ τὴν ἐνέργειαν τῶν ἠλεκτρονίων 6d καὶ συνεπῶς αἱ μεταπτώσεις ἠλεκτρονίων μεταξὺ τῶν δύο ὑποστιβάδων εὐκόλοι.

Τὸ συμπέρασμα συνεπῶς εἰς τὸ ὁποῖον καταλήγει ἡ ἀνωτέρω ἐκτεθεισα ἀποψις εἶναι τὸ ὅτι παρὰ τὴν στενὴν σχέσιν ἡ ὁποία ὑπάρχει μεταξὺ τῆς ἠλεκτρονικῆς δομῆς τοῦ στοιχείου καὶ τῶν χημικῶν ἰδιοτήτων αὐτοῦ, ἐν τούτοις μόνον τὰ δεδομένα τῆς ἠλεκτρονικῆς δομῆς δὲν ἐπαρκοῦν διὰ τὴν ταξινόμησιν τῶν στοιχείων εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα τὸ ὁποῖον εἶναι μίᾳ κατάταξις βασικῶς χημικῇ καὶ πρέπει συνεπῶς νὰ γίνῃ μὲ βάσιν τὰς χημικὰς ἰδιότητας τῶν στοιχείων. Τονίζεται ἐπίσης ὅτι ἡ περιοδικότης ὠρισμένων χημικῶν ἰδιοτήτων, ἡ ὁποία συνοδεύει τὴν περιοδικὴν κατάταξιν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα εἶναι ἀρκετὰ πολύπλοκος μὴ ἐπιτρέπουσα προβλέψεις, γεγονός τὸ ὁποῖον μᾶς ὑποχρεώνει ὅπως, κατὰ τὴν ταξινόμησιν τῶν στοιχείων, λάβωμεν ὑπ' ὄψιν μας τὰς βασικὰς χημικὰς ἰδιότητας αὐτῶν καὶ ὄχι τὰς ἄλλας δευτερευούσης σημασίας, αἱ ὁποῖαι μάλιστα δικαιολογοῦνται εὐκολώτερον ἀφοῦ προηγουμένως ἐπιτευχθῆ ἡ ταξινόμησις τῶν στοιχείων. Μεταξὺ συνεπῶς τῶν βασικῶν χημικῶν ἰδιοτήτων ἐκείνη ἡ ὁποία πρέπει νὰ ληφθῆ ὑπ' ὄψιν καὶ τὴν ὁποῖαν κυρίως ἐχρησιμοποίησεν ὁ Mendéleev κατὰ τὴν ταξινόμησιν τῶν στοιχείων εἶναι τὸ σθένος αὐτῶν καὶ μάλιστα τὸ μέγιστον σθένος τῶν στοιχείων, καθὼς ἐπίσης ἡ σταθερότης τῶν σθενῶν τῶν στοιχείων ἐν διαλύματι καὶ ἐν κρυσταλλικῇ καταστάσει. Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα ἀναγράφονται τὰ γνωστὰ σθένη τῶν στοιχείων τῆς 7ης περιόδου:

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΝ ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ (1957)

	ΟΜΑΣ I		ΟΜΑΣ II		ΟΜΑΣ III		ΟΜΑΣ IV		ΟΜΑΣ V		ΟΜΑΣ VI		ΟΜΑΣ VII		ΟΜΑΣ VIII			ΟΜΑΣ O			
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b				ΕΥΓΕΝΗ ΑΕΡΙΑ			
1	1 H 1,0080																	2 He 4,003			
2	3 Li 6,940		4 Be 9,013		5 B 10,82		6 C 12,010		7 N 14,008		8 O 16		9 F 19,00					10 Ne 20,183			
3	11 Na 22,991		12 Mg 24,32		13 Al 26,98		14 Si 28,09		15 P 30,975		16 S 32,066		17 Cl 35,457					18 A 39,944			
4	19 K 39,100		20 Ca 40,08		21 Sc 44,96		22 Ti 47,90		23 V 50,95		24 Cr 52,01		25 Mn 54,94		26 Fe 55,85		27 Co 58,94		28 Ni 58,71		36 Kr 83,80
	29 Cu 63,54		30 Zn 65,38		31 Ga 69,72		32 Ge 72,60		33 As 74,91		34 Se 78,96		35 Br 79,916								
5	37 Rb 85,48		38 Sr 87,63		39 Y 88,92		40 Zr 91,22		41 Nb 92,91		42 Mo 95,95		43 Tc [99]		44 Ru 101,1		45 Rh 102,91		46 Pd 106,4		54 Xe 131,30
	47 Ag 107,880		48 Cd 112,41		49 In 114,82		50 Sn 118,70		51 Sb 121,76		52 Te 127,61		53 I 126,91								
6	55 Cs 132,91		56 Ba 137,36		57-71 *		72 Hf 178,50		73 Ta 180,95		74 W 183,86		75 Re 186,22		76 Os 190,2		77 Ir 192,2		78 Pt 195,09		86 Rn 222
	79 Au 197		80 Hg 200,61		81 Tl 204,39		82 Pb 207,21		83 Bi 209,00		84 Po 210		85 At [210]								
7	87 Fr [223]		88 Ra 226,05		89- **																

* Σπάνια γαίαι (Λανθανίδαι)	57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm [145]	62 Sm 150,35	63 Eu 152,0	64 Gd 157,26	65 Tb 158,93	66 Dy 162,51	67 Ho 164,94	68 Er 167,27	69 Tm 168,94	70 Yb 170,04	71 Lu 174,99
--------------------------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

** Ακτινίδια	89 Ac 227	90 Th 232,05	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [245]	97 Bk [249]	98 Cf [249]	99 E [254]	100 Fm [255]	101 Mv [256]
-----------------	--------------	-----------------	--------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	---------------	-----------------	-----------------

Fr (87)	Ra (88)	Ac (89)	Th (90)	Pa (91)	U (92)	Np (93)	Pu (94)	Am (95)	Cm (96)	Bk (97)	Cf (98)
1	2	3	(3), 4	4, 5	(3),4,(5), 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	(2),3,(4),5,6	3	3, 4	3, 5;

Οί μέλανες αριθμοί παριστούν τὰ πλέον σταθερά σθένη ἐνῶ οἱ ἐντὸς τῶν παρενθέσεων τὰ πλέον ἀσταθῆ.

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ ἀνωτέρω πίνακος τὰ στοιχεῖα τῆς 7ης περιόδου δυνάμεθα νὰ τὰ διακρίνωμεν εἰς τρεῖς ομάδας. Ἡ πρώτη ἐξ αὐτῶν περιλαμβάνει τὰ στοιχεῖα ἀπὸ τοῦ Fr (87) μέχρι τοῦ U (92) εἰς τὰ ὁποῖα τὸ σταθερὸν σθένος ἀυξάνει ἀπὸ τὸ +1 εἰς τὸ +6. Συνεπῶς βάσει τοῦ σθένους τῶν εἶναι πολὺ δύσκολον νὰ ἀπομακρύνῃ κανεὶς τὰ στοιχεῖα αὐτὰ ἀπὸ τὰς ἀντιστοίχους ομάδας I—VI τοῦ περιοδικοῦ συστήματος εἰς τὰς ὁποίας καὶ ἀνήκουν. Ἐπὶ πλέον εἰς πλείστας ὄσας περιπτώσεις αἱ χημικαὶ ιδιότητες τῶν στοιχείων Ac (89), Th (90), Pa (91) καὶ U (92) εἶναι τὸσον διαφορετικαὶ ὥστε τὰ στοιχεῖα αὐτὰ νὰ δύνανται εὐκόλως νὰ διαχωρισθοῦν μεταξύ τῶν, γεγονός τὸ ὁποῖον δὲν συμβαίνει εἰς τὰ ἀντίστοιχα στοιχεῖα τῶν σπανίων γαιῶν ἀπὸ τοῦ La (57) ἕως τοῦ Nd (60). Τὸ συμπέρασμα δηλαδὴ εἰς τὸ ὁποῖον μᾶς ὀδηγεῖ ἡ μελέτη τοῦ σθένους καὶ ὀρισμένων χημικῶν ιδιοτήτων τῶν πρὸ τοῦ Οὐρανίου στοιχείων, δὲν δύναται νὰ μεταβληθῇ οἰαδιῆποτε καὶ ἀνεῖναι αἱ ιδιότητες τῶν μετὰ τὸ Οὐράνιον ἀνακαλυφθέντων τῶν νέων στοιχείων. Δηλαδὴ ἡ μελέτη τῶν στοιχείων μὲ ἀτομικὸν ἀριθμὸν μεγαλύτερον τοῦ Οὐρανίου δὲν εἶναι δυνατόν νὰ παράσῃ ἐπιχειρήματα ὑπὲρ μιᾶς ὑποθέσεως, ἡ ὁποία ἀποβλέπει εἰς τὸ νὰ συμπεριλάβῃ τὰ τρία πρὸ τοῦ Οὐρανίου στοιχεῖα (Ac-Th-Pa) εἰς τὴν αὐτὴν ομάδα μὲ τὰ νέα στοιχεῖα τὰ μετὰ τὸ Οὐράνιον, ὅπως συμβαίνει μὲ τὴν ὑπόθεσιν τῶν ἀκτινιδῶν.

Ἡ δευτέρα ὁμὰς εἰς τὴν ἑβδόμην περίοδον πρέπει νὰ περιλάβῃ τὰ στοιχεῖα ἀπὸ τοῦ U (92) μέχρι τοῦ Am (95), τὰ ὁποῖα καὶ παρουσιάζουν τὰ αὐτὰ σθένη, ἐνῶ ταυτοχρόνως εἰς τὰ στοιχεῖα αὐτὰ ἡ σταθερότης τῶν μικροτέρων τῶν σθενῶν ἀυξάνει μετὰ τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ. Ἡ μεταβολὴ δὲ τοῦ σθένους εἰς τὰ στοιχεῖα αὐτὰ ἐμφανίζεται σαφέστερον εἰς τὰς στερεὰς τῶν ἐνώσεις, φαινόμενον τὸ ὁποῖον εἶναι ἀνάλογον ἐκείνου τὸ ὁποῖον ἐμφανίζεται καὶ εἰς τὰ στοιχεῖα τῶν τριάδων π.χ. Ru—Rh—Pd καὶ Os—Ir—Pt. Ἐπὶ πλέον τὰ τέσσαρα στοιχεῖα U (92), Np (93), Pu (94) καὶ Am (95) ἔχοντα τὸ ἴδιον σθένος παρουσιάζουν ἀναλόγους χημικὰς ιδιότητας. Τὰ γεγονότα αὐτὰ ὤδηγησαν τὸν Haissinsky εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὰ τέσσαρα αὐτὰ στοιχεῖα πρέπει νὰ ταξινομηθοῦν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα ὡς μία τετράς ὑπὸ τὸ ὄνομα O u r a n i d a i.

Μίαν τρίτην ὁμὰδα τῆς ἑβδόμης περιόδου πρέπει νὰ ἀποτελέσουν τὰ στοιχεῖα Cm (96), Bk (97) καὶ Cf (98), τὰ ὁποῖα χαρακτηρίζονται ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀπὸ τὸ αὐτὸ σθένος +3 ἀφ' ἑτέρου δὲ ἀπὸ ἔλλειψιν δυνατότητος νὰ ἀποκοῦν περισσότερα σθένη. Εἰς τὸ σημεῖον δὲ

αὐτὸ πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι εἶναι λίαν περιεργον τὸ γεγονὸς ὅτι ἐκ τοῦ Am (95) μὲ τὰ πέντε διαφορετικὰ σθένη, μεταπίπτομεν ἀποτόμως εἰς τὸ Cm (96) μὲ ἓνα μόνον σθένος τὸ +3, εἰς τὸ Bk (97) μὲ σθένη +3 καὶ +4, ἐκ τῶν ὁποίων μόνον τὸ πρῶτον εἶναι σταθερὸν (49) καὶ τὸ Cf (98) μὲ κύριον σθένος +3 πιθανῶς δὲ καὶ δευτερον σθένος +5, ἀσταθῆς (50). Ἡ σημαντικὴ αὐτὴ διαφορὰ, εἰς ὅτι ἀφορᾷ τὸ σθένος τῶν στοιχείων αὐτῶν, ἀποτελεῖ μίαν δικαιολογίαν διακρίσεως τῶν ἀπὸ τὰ προηγούμενα αὐτῶν στοιχεῖα. Ἀφ' ἑτέρου τὰ τελευταῖα τρία αὐτὰ στοιχεῖα εἰς πλείστας ιδιότητάς τῶν παρουσιάζουν ἀναλογίαν πρὸς τὰ ἀντίστοιχα στοιχεῖα τῶν σπανίων γαιῶν Gd (64)—Tb (65) καὶ Dy (66).

Ἡ ἀναλογία δηλαδὴ τῶν νέων στοιχείων πρὸς τὰς σπανίας γαίας, ὅσον ἀφορᾷ τὰς χημικὰς ιδιότητάς ἐμφανίζεται μόλις ἀπὸ τοῦ Cm καὶ μετέπειτα. Τοῦτο ὅμως δὲν σημαίνει ὅτι πρέπει ἡ ὁμοιότης αὐτὴ νὰ ἐπεκταθῇ καὶ εἰς τὰ πρὸ τοῦ Cm (96) στοιχεῖα μέχρι τοῦ Ac (89) ὥστε νὰ θεωροῦνται αὐτὰ ἀνάλογα πρὸς τὰ πρὸ τοῦ Gd (64) ἀντίστοιχα στοιχεῖα τῶν σπανίων γαιῶν.

Συμφώνως πάντοτε πρὸς τὰς ἀντιθέτους τῆς ὑποθέσεως τῶν ἀκτινιδῶν ἀπόψεις, τὰ ἀνωτέρω ἀναφερόμενα χημικὰ δεδομένα ὀδηγοῦν καὶ εἰς συγκεκριμένα συμπεράσματα ἀφορῶντα τὴν ἠλεκτρονικὴν δομὴν τῶν στοιχείων τῆς 7ης περιόδου. Οὕτω τὰ μετὰ τὴν ἠλεκτρονικὴν δομὴν τοῦ εὐγενοῦς ἀερίου Rn (86) προστιθέμενα ἠλεκτρόνια, καταλαμβάνουν ἀπὸ τοῦ Fr (87) μέχρι Pa (91) τὰς ὑποστιβάδας 7s καὶ 6d. Εἰς τὰ στοιχεῖα τῆς ὁμάδος τῶν Οὐρανιδῶν δύο ἐκ τῶν ἠλεκτρονίων αὐτῶν καταλαμβάνουν τὴν ὑποστιβάδα 7s, τὰ δὲ ὑπόλοιπα παρουσιάζουν μικτὸν χαρακτήρα 6d καὶ 5f. Τέλος εἰς τὰ μετὰ τὸ Cm (96) στοιχεῖα τὰ δύο μὲν ἐκ τῶν ἠλεκτρονίων αὐτῶν παραμένουν εἰς τὴν στιβάδα 7s, εἰς δὲ τὰ ὑπόλοιπα ἐπικρατεῖ ὁ χαρακτήρ 5f. Χαρακτηριστικὸν εἶναι ἐπίσης τὸ γεγονὸς ὅτι ὁ Dawson (51) κατέληξεν εἰς ἀνάλογα συμπεράσματα βάσει μετρήσεων μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητος, τὸσον τοῦ ἴδιου ὅσον καὶ ἄλλων ἐρευνητῶν. Ἀφ' ἑτέρου κρυσταλλογραφικαὶ μετρήσεις ἐκτελεσθεῖσαι ὑπὸ τοῦ Zachariasen ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ Th (90), Pa (91) καὶ U (92) ὤδηγησαν αὐτὸν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι εἰς τὰ στοιχεῖα αὐτὰ πρέπει νὰ ἀποκλείεται ἡ παρουσία ἠλεκτρονίων 5f.

Ἐν συμπεράσματι, κατὰ τὰς ἀντιθέτους πρὸς τὴν ὑπόθεσιν τῶν ἀκτινιδῶν ἀπόψεις δὲν ὑπάρχει καμμία δυσκολία διὰ τὴν κατάταξιν τῶν στοιχείων ἀπὸ τοῦ Fr (87) μέχρι τοῦ U (92). Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ πρέπει νὰ παραμείνουν εἰς τὰς ἀντιστοίχους ομάδας τοῦ περιοδικοῦ συστήματος I ἕως VI.

Ἀφ' ἑτέρου λόγῳ τῆς ὁμοιότητος τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν τὰ στοιχεῖα U (92), Np (93), Pu (94), Am (95)

ταῦτα πρέπει γὰρ τοποθετηθῶν εἰς τὴν IVα στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, ὡς μία τετρὰς ὑπὸ τὸ ὄνομα οὐρανίδαι, ὅπως ἀκριβῶς συμβαίνει μὲ τὰς τριάδας τῶν στοιχείων, αἱ ὁποῖαι τοποθετοῦνται εἰς τὴν VIII στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Τέλος, τὰ στοιχεία Cm(96), Bk(97), Cf(98) τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν ὁμοιότητας μεταξύ των καὶ ἀναλογίας πρὸς τὰς σπανίας γαίας, δύνανται νὰ ἀποτελέσουν μίαν ἄλλην τριάδα ὑπὸ τὸ ὄνομα κιοουρίδαι.

Ὅσον ἀφορᾷ τὰ τρία τελευταῖα γνωστὰ στοιχεία τοῦ περιοδικοῦ συστήματος E(99), Fm(100), Mn(101) δὲν εἶναι δυνατόν νὰ διατυπωθῶν συμπεράσματα ἐπὶ τῆς κατατάξεώς των, δοθέντος ὅτι δὲν ἔχουν ἀκόμη μελετηθῆ αἱ χημικαὶ τῶν ιδιότητες.

Συμπεράσματα : Ἡ λεπτομερὴς μελέτη καὶ σύγκρισις των ἀναφερθεισῶν ἀπόψεων σχετικῶς πρὸς τὴν ταξινόμησιν τῶν στοιχείων τῆς 7ης περιόδου καὶ ἰδιαίτερος τῶν στοιχείων ἀπὸ τοῦ Ac(89) μέχρι τοῦ Cf(98) ὁδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι αἱ ἀπόψεις αὐταὶ παρουσιάζουν πλεῖστα ὅσα κοινὰ σημεῖα ἐνῶ αἱ περισσότεραι τῶν διατυπωμένων ἀντιθέσεων ἀνάγονται εἰς πειραματικὰ δεδομένα τὰ ὁποῖα, μέχρι σήμερον, δὲν εἶναι ἐπαρκῆ διὰ τὴν διατύπωσιν ὀριστικῶν συμπερασμάτων. Ἄφ' ἑτέρου πλεῖστα ἐπιχειρήματα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται πρὸς ὑποστήριξιν τῶν ἀντιθέτων ἀπόψεων ἀφοροῦν περιπτώσεις παρόμοιαι τῶν ὁποίων ἀπαντοῦν ὡς ἀνωμαλῖαι καὶ εἰς τὰς ἄλλας ὁμάδας τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Ἐπὶ παραδείγματι πρὸς ὑποστήριξιν τῆς ἀπόψεως, ὅτι τὸ U δὲν παρουσιάζει ἀναλογίας πρὸς τὰ ὁμόλογα αὐτοῦ W καὶ Mo, ἀναφέρεται τὸ γεγονός ὅτι τὸ U δὲν σχηματίζει πολυοξέα (ἕτερο—καὶ ἴσο—) ὅπως σχηματίζουν τὸ W καὶ τὸ Mo. Εἶναι ὅμως γνωστὸν ὅτι τὴν ιδιότητα αὐτὴν κέκτηται εἰς μέγα βαθμὸν καὶ τὸ V, ἐνῶ δὲν σχηματίζουν ἀναλόγως ἐνώσεις τὰ ὁμόλογα αὐτοῦ Nb καὶ Ta. Ταυτοχρόνως διὰ νὰ καταδειχθῆ ἡ ὁμοιότης τοῦ U πρὸς τὰς σπανίας γαίας, ἀναφέρεται τὸ γεγονός ὅτι αὐτὸ ἀπαντοῦν εἰς τὰ ὄρυκτά τοῦ Οὐρανίου. Εἶναι ὅμως γνωστὸν ὅτι τὰ ὄρυκτά τοῦ Οὐρανίου ἐκτὸς ἀπὸ σπανίας γαίας περιέχουν καὶ Nb, Ta, Ti, ἐνῶ αἱ σπάνιαι γαῖαι ἀπαντοῦν εἰς τὰ ὄρυκτά τοῦ Zr καὶ W, τὰ ὁποῖα οὐδεμίαν σχέσιν ἔχουν μὲ αὐτάς.

Ἄφ' ἑτέρου διὰ νὰ καταδειχθῆ ἡ διαφορὰ τῶν μετὰ τὸ Οὐράνιον στοιχείων πρὸς τὰ πρὸ αὐτοῦ στοιχεία Ac καὶ Th, ἐπικαλεῖται κυρίως τὸ γεγονός ὅτι τὸ U, Np, Pu, Am παρουσιάζουν περισσότερα καὶ διαφορετικῆς σταθερότητος σθένη ἀπὸ τὰ Ac καὶ Th.

Παρὰ τὸ γεγονός ὅμως αὐτὸ τὰ πρὸ καὶ μετὰ τὸ Οὐράνιον στοιχεία παρουσιάζουν πλεῖστας ὅσας ὁμοιότητας μεταξύ των, ἰδίᾳ ὅταν εὐρίσκονται εἰς τὸ αὐτὸ σθένος. Οὕτω U^{+3} καὶ Cm^{+3} εἶναι ἀνάλογα τοῦ Ac^{+3} ἐνῶ τὰ U^{+4} , Np^{+4} καὶ Pu^{+4} εἶναι ἀνάλογα τοῦ Th^{+4} .

Γενικῶς τὰ μετὰ τὸ Ac στοιχεία παρουσιάζουν μὲν ἀρκετὰς ὁμοιότητας μεταξύ των, ἀλλὰ καὶ πλεί-

στας ὅσας διαφορὰς. Παρόμοιαι ὅμως διαφοραὶ ἀπαντοῦν καὶ εἰς ἄλλας ὁμάδας τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Εἰδικῶς εἰς ὅτι ἀφορᾷ τὴν ἠλεκτρονικὴν δομὴν τῶν στοιχείων αὐτῶν, εἶναι κατὰ γενικὸν τρόπον ἀποδεκτὸν ὅτι τὰ στοιχεία ἀπὸ τοῦ U(92) καὶ μετέπειτα περιλαμβάνουν ἠλεκτρόνια 5f ἐνῶ διατυποῦνται ἀντίθετοι γνῶμαι διὰ τὴν ὑπαρξιν τοιοῦτων ἠλεκτρονίων εἰς τὸ Th(90) καὶ Pa(91). Ἐπὶ τοῦ σημείου αὐτοῦ νεώτερα πειραματικὰ δεδομένα ἀφορῶντα τὰ φάσματα τῶν ἀκτίνων X (Y. Cauchois)⁽¹²⁾ ὁδηγοῦν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι εἰς τὸ μεταλλικὸν Th(90) ὑπάρχουν ἠλεκτρόνια 5f γεγονὸς τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ μίαν ἐπὶ πλέον ἀπόδειξιν τῆς ἠλεκτρονικῆς δομῆς ἐπὶ τῆς ὁποίας στηρίζεται ἡ κατάταξις των στοιχείων αὐτῶν ὡς ὁμάδος ἀκτινιδῶν.

Πρέπει πάντως νὰ τονισθῆ ὅτι παραδεχόμενοι τὴν ὑπαρξιν ἀπὸ τοῦ Ac(89) καὶ μετέπειτα μιᾶς ὁμάδος στοιχείων μεταπτώσεως 5f, ἀναλόγου ἐκείνης τῶν σπανίων γαιῶν 4f, δὲν θὰ πρέπει ἀπαραιτήτως νὰ ἀναμένωμεν ὅτι τὰ στοιχεία αὐτὰ πρέπει νὰ παρουσιάζουν μεταξύ των τόσας πολλὰς ὁμοιότητας ὅπως ἀκριβῶς συμβαίνει μεταξύ τῶν στοιχείων τῶν σπανίων γαιῶν. Πράγματι τὰ πειραματικὰ δεδομένα ἀποκαλύπτουν ὅτι ἡ ἐπίδρασις τῆς ἠλεκτρονικῆς δομῆς 5f ἐπὶ τῶν χημικῶν ιδιοτήτων των στοιχείων δὲν εἶναι ἡ ἴδια μὲ τὴν ἐπίδρασιν των ἠλεκτρονίων 4f.

Ἐν συμπεράσματι, παρὰ τὰς διαφορὰς, εἰς ὠρισμένας χημικὰς ἰδιότητας τὰς ὁποίας παρουσιάζουν μεταξύ των τὰ μετὰ τὸ Ac(89) στοιχεία, ἡ κατάταξις των βάσει τοῦ γενικοῦ των χαρακτήρος 5f εἰς ὁμάδα ἀκτινιδῶν ἀποτελεῖ λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν μέχρι σήμερον πειραματικῶν δεδομένων, τὴν πλέον ἱκανοποιητικὴν ταξινόμησιν των εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα.

R É S U M É

LA PLACE DES NOUVEAUX
ÉLÉMENTS DANS LE SYSTÈME PÉRIODIQUE
par T. KARANTASSIS et P. SAKELLARIDIS

La classification périodique des éléments de nombre atomique supérieur à 89, continue, à constituer sujet de controverses. Dans le présent article se résument les principales données théoriques et expérimentales qui conduisirent d'une part Seaborg à l'hypothèse des actinides, et d'autre part Haïssinsky à la classification des éléments après l'Uranium en uraniumes et curides.

L'étude systématique et la comparaison de ces données montre que sur certains points essentiels, l'hypothèse des actinides ne diffère pas beaucoup de la classification des nouveaux éléments en uraniumes et curides, tandis que la plupart des points de vue opposés se rapportent à des données expérimentales, qui, jusqu'à présent ne sont pas suffisantes pour des conclusions définitives.

D'autre part un grand nombre des arguments utilisés pour ces points de vue opposés concernent des cas, semblables à ceux que l'on rencontre comme ano-

malies dans d'autres groupes du système périodique. En ce qui concerne la configuration électronique de ces éléments, la plupart des données expérimentales à l'heure actuelle sont en faveur de la configuration électronique que prévoit l'hypothèse des actinides.

En somme, malgré les différences qu'ils présentent entre eux dans certaines propriétés chimiques, la classification des nouveaux éléments d'après leur caractère 5f au groupe des actinides, présente à l'heure actuelle (si l'on prend en considération toutes les données expérimentales connues), la classification la plus satisfaisante dans le système périodique.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

- 1) **G.T. Seaborg** : Chem. Eng. News. 1945, p. 2190.
- 2) » » Science. **104**, 379, (1946).
- 3) **N. Bohr** : Phil. Mag. **26**, 1 and 476, (1913).
- 4) **J.R. Rydberg** : Lunds Univ. Arsskr **2**, No 18, 9 (1913).
- 5) **N. Bohr** : Nature **112**, 30, (1923).
- 6) **Y. Suguira, H.C. Urey** : Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat-fus. Medd. **7**, No 13, 3, (1926).
- 7) **T.Y. Wu, S. Goudsmit** : Phys. Rev. **43**, 496, (1933). **T.Y. Wu** : Phys. Rev. **44**, 727, (1926).
- 8) **T.C. McLennan, A.B. McLay, H.G. Smith** : Proc. Roy. Soc. (London) **A 112**, 76, (1926).
- 9) **M.N. Saha, N.K. Saha** : «Treatise on modern Physics» p.p. 583-588. (The Indian Press, Ltd. Calcuta 1934).
- 10) **J. Perrin** : «Grains de Matière et de Lumière II, 30» (Herman-Paris 1935).
- 11) **R. Rudy** : Rev. Gén. Sci. **38**, 671, (1927).
- 12) **M. Carranza** : Bol. Soc. quim. Peru I No 6, 41, (1935).
- 13) **G.E. Villar** : J. Chem. Educ. **19**, 329, 1942. Ann. Acad. Brasil, Science **12**, 51, (1940).
- 14) **V. Karapetoff** : J. Franklin Inst. **210**, 609, (1930).
- 15) **A.V. Grosse** : J. Am. Chem. Soc. **57**, 440, (1935). Ber. **61**, 233, (1928). J. Am. Chem. Soc. **52**, 1742, (1930).
- 16) **M.G. Mayer** : Phys. Rev. **60**, 184, (1941).
- 17) **L.L. Quill** : Chem. Rev. **23**, 87, (1938).
- 18) **V.M. Goldschmidt** : «Travaux du Congrès Jubilaire Mendélèev». II, 387, (1937).
- 19) **V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde** : Norske videnskaps Acad. I. Mat.-Naturv. Klasse No **7**, 10, (1925).
- 20) **E.M. Mc Millan P.H. Abelson** : Phys. Rev. **57**, 1185, (1940).
- 21) **K. Starke** : Z. anorg. U. allgem. Chem. **251**, 251, (1943).
- 22) **C.G. Bedreag** : Naturwissenschaften **31**, 490, (1943).
- 23) **F. Strassmann, O. Hahn** : Naturwissenschaften **30**, 256, (1942).
- 24) **G.T. Seaborg, A.C. Wahl** : Plutonium Project Report A-135 (March 19, 1942) Paper No 1.6, Plutonium Project Record, Vol. 14 B, «The Transuranium Elements : Research Papers». J. Am. Chem. Soc. **70**, 1128, (1948).
- 25) **G.T. Seaborg** : Manhattan Project Metallurgical Laboratory Report MUC-GTS-858 and CK-1968 (A-2845) p. 55. (July 17, 1944).
- 26) **G.T. Seaborg** : Chem. Eng. News. **23**, 2190, (1945). Science **104**, 379, (1946).
- 27) **G.S. Thompson** : Private Communication (October 1947).
- 28) **S. Fried, A.E. Florin** : Private Communication (October 1947). **S. Fried** : AECD - 1930 (March, 1948).
- 29) **C.A. Hutchison, N. Elliott** : Phys. Rev. **73**, 1229, (1948). J. Chem. Phys. **16**, 920, (1948).
- 30) **C.A. Hutchison, N. Elliott** : Reported at symposium on Chemistry of Transuranium Elements, 1948 Spring Meeting Am. Chem. Soc. Chicago Ill.
- 31) **J.J. Howland, M. Calvin** : Reported at Symposium on Chemistry of Transuranium Elements, 1948 Spring Meeting Am. Chem. Soc. Chicago Ill.
- 32) **F.S. Tompkins, M. Fred** : J. Optical Soc. Am. **39**, 357, (1949).
- 33) **H. Russell** : Manhattan Project Los Alamos Laboratory Report LA-145 (Sept. 24, 1944) MDDC-406 (October 22, 1946).
- 34) **C. C. Kiess, C. J. Humphreys, D. D. Laun** : Manhattan Project Report (A-1747) National Bureau of Standards (Febr. 7, 1944). «Preliminary Description and Analysis of the Spectrum of Neutral Uranium Atoms.
- 35) **C.C. Kiess, C.J. Humphreys, D.D. Laun** : J. Research Nat. Bur. Standards **37**, 57, (1945). J. Optical Soc. Am. **36**, 357, (1946).
- 36) **P. Schuurmans** : Physica **11**, 419, (1946).
- 37) **P. Schuurmans, J. C. Van Der Bosch, N. Dijkuel** : Physica **13**, 117, (1947).
- 38) **J.R. McNally, G.R. Harisson** : Carbide and Carbon Chemicals Corp. (Y-12 plant). U.S. Atom. En. Com. Unclas. Rep. Y-340 (Febr. 11, 1949).
- 39) **Bouissières, Haïssinsky** : XIe Cong. Internat. Chimie. Juillet 1947, Londres.
- 40) **Haïssinsky** : J. Chem. Soc. London 1949, p. S 241.
- 41) **Haïssinsky** : Bul. Soc. Chim. France **16**, 668, (1949).
- 42) **Paneth** : Congrès Solvay, Les Isotopes, Bruxelles, Sept. 1947.
- 43) **Paneth** : Discovery, **9**, 286, (1948).
- 44) **Paneth** : Nature, **165**, 748, (1950).
- 45) **J.R. McNally** : J. Optical Soc. Am. **35**, 390, (1945).
- 46) **J.R. McNally, G.R. Harrison, H.B. Park** : J. Opt. Soc. Am. **32**, 334, (1942).
- 47) **T.L. De Bruin, P.F.A. Klinkenberg, P. Schuurmans** : Z. Physik. **121**, 667, (1943).
- 48) **T.L. De Bruin, P.F.A. Klinkenberg, P. Schuurmans** : Z. Physik. **122**, 23, (1944).
- 49) **S. Thompson, B. Cunningham, G. Seaborg** : J. Am. Chem. Soc. **72**, 2798, (1950).
- 50) **K. Street, S. Thompson, G. Seaborg** : J. Am. Chem. Soc. **72**, 4832, (1950).
- 51) **J. Dawson** : Nucleonics **10**, 39, (1952).
- 52) **Y. Cauchois** : Compt. Rend. de la Soc. Fran. Phys. Seance November 21, (1952).

Ο φωτοσυνθετικός κύκλος του άνθρακος

Υπό Ειρήνης Παπαδημητρίου - Δηλάρη

Ένα από τα πλέον σημαντικά επιστημονικά γεγονότα κατά την τελευταίαν διετίαν είναι και τὸ ὅτι ἀπεκαλύφθη ὁ χημικὸς μηχανισμὸς τοῦ φαινομένου τῆς ἀφομοίωσης. Μία ὁμάς ἐπιστημόνων ἐκ τοῦ Παν/μίου τῆς Καλλιφορνίας, ὁ Μ. Calvin καὶ οἱ συνεργάται του ἀνεκκοίνωσαν ὅτι, σήμερον, γνωρίζομεν πλέον θετικὰ ποῖος εἶναι ὁ φωτοσυνθετικὸς κύκλος τοῦ ἀνθρακος καὶ ὅτι διεξήχθη οὗτος καθ' ὅλοκληρίαν ἀπουσία ζώντων συστατικῶν ἢ ἐμμόρφων μερῶν ζώντων κυττάρων. Ὁ πλήρης κύκλος τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν ἐπετεύχθη μὲ ἕνα σύνολον διαλυτῶν χημικῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν, ὥστε νὰ εἴμεθα βέβαιοι ἐντελῶς ποῖος εἶναι οὗτος καὶ νὰ δυνάμεθα νὰ ὀμιλῶμεν περὶ τοῦ γεγονότος αὐτοῦ μὲ μεγάλην βεβαιότητα.

Ἡ ἀφομοίωσις τῶν φυτῶν, ὡς βιολογικὸν φαινόμενον, εἶναι πολὺ μεγάλης σημασίας δι' αὐτὴν καθ' ἑαυτὴν τὴν ζωὴν ἐπὶ τῆς γῆς καὶ λαμβάνει χώραν κατὰ διάφορα στάδια. Κατ' ἀρχὰς λαμβάνει χώραν ἢ ἀπορρόφησης ὑπὸ τῶν πρασίνων μερῶν τῶν φυτῶν, τῆς ἀκτινοβολουμένης ἠλιακῆς ἐνεργείας κατόπιν ἢ σταθεροποίησις αὐτῆς τῆς ἐνεργείας μετατρεπομένης εἰς χημικὴν καὶ τέλος ἢ μεταφορά τῆς δι' ἀναγωγὴν τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος πρὸς ὀργανικὰς ἐνώσεις.

Πολὺ ἐνωρὶς τὸ φαινόμενον τῆς ἀφομοίωσης ἀπετέλεσε ἕνα τεράστιον πρόβλημα ἐρεύνης διὰ τοὺς ἐπιστήμονας. Ἀπὸ τῆς ἐποχῆς τοῦ Lavoisier τοῦ ἐπαναστάτου χημικοῦ, ὁ ὁποῖος κατάρθωσε νὰ κάμῃ τὴν Χημείαν ἀνεξάρτητον ἐπιστήμην καθ' ὃν χρόνον αὕτη εὐρίσκετο εἰς τὴν ὀμίχλην τῆς ἄλλημείας καὶ ὑπὸ τὴν κηδεμονίαν ἄλλων ἐπιστημῶν, ἢ φωτοσύνθεσις ἤρχισε ν' ἀπασχολῆ σοβαρῶς τοὺς χημικοὺς εἰς τὸ πειραματικὸν πεδίον. Τὸ πρόβλημα αὐτό, δηλαδὴ τῆς βιοσυνθέσεως τῶν ὕδατανθράκων ἀπὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ἦτο ἐξ ἀρχῆς τὸ ἀποκλειστικὸν πεδίον τῶν ὀργανικῶν χημικῶν. Φυσικὰ οἱ ἐρευνηταὶ τῆς Ὀργανικῆς Χημείας ἠσχολήθησαν πολὺ ἐνωρὶς εἰς τὸ νὰ περιγράψουν τὸν βιοσυνθετικὸν τοῦτον μηχανισμόν. Τὰ ὀνόματα τῶν Liebig, Fischer, Willstätter, Stoll καὶ ἄλλων εἶναι πολὺ στενὰ συνδεδεμένα μὲ τὴν ἔρευναν αὐτῶν τῶν προβλημάτων. Αἱ διάφοροι θεωρίαι τὰς ὁποίας διετύπωσαν οὗτοι, ἐστηρίζοντο συμφώνως μὲ τὸ πνεῦμα καὶ τὰς δυνατότητας τῆς ἐποχῆς ἐκείνης ἐπὶ τῶν συντακτικῶν ἀναλογιῶν, αἱ ὁποῖαι προέκυπτον ἀπὸ τοὺς συντακτικοὺς τύπους τῶν σακχάρων. Ἐπίσης δὲ ἐστηρίζοντο αὗται καὶ ἐπὶ τῆς φύσεως τῶν ἀντιδράσεων τῶν σακχάρων τὰς ὁποίας ὁ χημικὸς ἐκείνης τῆς ἐποχῆς ἠδύνατο νὰ γνωρίζῃ καὶ νὰ ἐκτελῇ εἰς τὸ ἐργαστήριόν του. Καμμία ὅμως θεωρία ἀπὸ τὰς διατυπωθείσας ὑπὸ τῶν ἐρευνητῶν αὐτῶν ἔχει τελικῶς ἀποδειχθῆ διὰ πειραμάτων. Εἰς τὴν θέσιν αὐτῶν ἀπεκαλύφθη σήμερον, ὅτι ὁ φυσικὸς δρόμος

τὸν ὁποῖον ὁ ἀνθραξ ἀκολουθεῖ διὰ νὰ μετατραπῇ ἀπὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος πρὸς ὕδατάνθρακα εἶναι, ἀπὸ μίαν ἀποψιν, ἀπλούστερος τῶν προταθέντων ὑπὸ τῶν παλαιῶν χημικῶν καὶ ἀπὸ ἄλλην ἀποψιν περισσότερον πολὺπλοκος. Οὕτω αἱ θεωρίαι τῶν χημικῶν μετασχηματισμῶν εἶναι ἀπλούστεραι, ἀλλὰ αἱ πραγματικαὶ λεπτομέρειαι τούτων περισσότερον πολὺπλοκοι.

Ἀπὸ ἀπόψεως ἐρευνητικοῦ ἐνδιαφέροντος ὁ φωτοσυνθετικὸς κύκλος δύνανται νὰ διαιρεθῇ εἰς δύο κύρια μέρη: Τὸ πρῶτον μέρος περιλαμβάνει τὴν περιγραφὴν τοῦ συνόλου τῶν χημικῶν μετασχηματισμῶν τὰς ὁποίας ὑφίσταται ὁ ἀνθραξ, τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, διὰ νὰ μετατραπῇ ἀπὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος πρὸς ὕδατάνθρακα. Τὸ δεύτερον μέρος περιλαμβάνει τὰς μέχρι τοῦδε γνώσεις μας ἐν σχέσει πρὸς τὴν χρησιμοποίησιν τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἐνεργείας, ἢ ὁποῖα αἰχμαλωτίζεται ἀπὸ τὰ πράσινα μέρη τοῦ φυτοῦ πρὸς ἐκπλήρωσιν τῶν ὡς ἄνω χημικῶν μετασχηματισμῶν. Ἡ ἐνέργεια αὕτη προέρχεται, ὡς γνωστόν, ἀπὸ τὴν ἠλιακὴν ἀκτινοβολίαν, ἀπορροφουμένην ὑπὸ τῆς χλωροφύλλης τῶν φυτῶν.

Τὸ πρῶτον μέρος ἔχει κατορθωθῆ πλήρως, μὲ τὰς τελευταίας κλασσικὰς πλέον ἐργασίας τοῦ Μ. Calvin καὶ τῶν συνεργατῶν του. Τὸ δεύτερον μέρος, ἦτοι τὸ πρόβλημα τῆς χρησιμοποίησεως τῆς ἠλιακῆς ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον εἶναι συνδεδεμένον μὲ τὸ πρόβλημα «πορεία τοῦ ὀξυγόνου» εἰς τὰ φυτὰ, ἔχει ἐν μέρει διαλευκανθῆ. Πρὸς πλήρη λύσιν ἀπασχολεῖ τοῦτο ἐντατικὰ πολλοὺς ἐπιστήμονας εἰς ὅλον τὸν κόσμον. Οὗτοι ἀναγγέλλουν συνεχῶς νέα ἀποτελέσματα τὰ ὁποῖα θὰ ὀδηγήσουν, ὡς διαβλέπεται, ταχέως εἰς τὴν τελικὴν λύσιν.

Εἶναι γενογὸς ὅτι, ὅταν κανεὶς ἀνατρέξῃ εἰς τὴν βιβλιογραφίαν, μένει κατάπληκτος ἀπὸ τὸν φόρτον τῆς ἐπιπόνου καὶ συστηματικῆς ἐργασίας τῆς ἀνακοινωθείσης ἐπὶ τῶν θεμάτων αὐτῶν. Μὲ τὴν βοήθειαν τῆς ἐξελιξέως τῆς ἐπιστήμης, κυρίως τῶν ραδιενεργῶν στοιχείων καὶ τῆς χαρτο—χρωματογραφίας, ἀπεδείχθη διὰ μίαν ἀκόμη φοράν ἡ σημασία τῆς καθαρᾶς πειραματικῆς ἐργασίας, ἢ ὁποῖα καθιστᾷ σαφῆ καὶ τὰ πλέον πολὺπλοκα χημικὰ φαινόμενα. Ἐξ ἄλλου ἡ ὄλη ἀναλυτικὴ μέθοδος, ἢ χρησιμοποιηθεῖσα πρὸς τοῦτο, κατέστη πλέον μίαν πρότυπος μέθοδος δυναμένη νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ εἰς ἄλλας παρομοίας ἐρεῦνας.

Λόγω τοῦ ἐξαιρετικοῦ ἐνδιαφέροντος τοῦ ὄλου θέματος ἐθεωρήθη σκόπιμον ν' ἀναπτυχθῇ, ἐν γενικαῖς γραμμαῖς, τὸ φαινόμενον τοῦ φωτοσυνθετικοῦ κύκλου ὑπὸ τὰς σημερινὰς ἀπόψεις. Ἐπὶ τῇ βᾶσει τῶν τελευταίων ἐργασιῶν καὶ κυρίως ἐπὶ τῇ βάσει τῆς πολὺ ἐνδιαφερούσης διαλέξεως τοῦ Malvin Calvin, ἑνὸς τῶν σημαντικωτέρων ἐρευνητῶν εἰς τὸ πεδίον αὐτό, γενομένης πρὸ τῆς Chemical Society of

London την 20ήν Ὀκτωβρίου 1955, δίδεται ἡ κατωτέρω εἰκὼν τοῦ φαινομένου τῆς φωτοσύνθεσως. Ἐλπίζεται δὲ ὅτι θὰ ἀποδοθῆ αὕτη κατὰ τὸ δυνατόν σαφῶς καθὼς ἐπίσης καὶ ὅτι θὰ παρουσιασθῆ ἐπαξίως ἡ καταβληθεῖσα ὑπὸ τῶν ἐρευνητῶν πρὸς τοῦτο ἐπίπονος προσπάθεια.

Χαρακτηριστικά, ὁ M. Calvin κάνει ἔναρξιν τῆς τῆς ὀμίλιας του ὡς ἐξῆς: "Ὅταν ἤρχισα τὴν προετοιμασίαν τῆς παρούσης διαλέξεως, εἶχα ἀποφασίσει νὰ θέσω ὡς ἐπικεφαλίδα «ἡ πορεία τοῦ ἀνθρακός εἰς τὴν φωτοσύνθεσιν». Αὕτη σημαίνει μίαν περίπου γενικὴν περιγραφὴν τοῦ πῶς ὁ ἀνθραξ εἰς τὰ φυτὰ, περνᾷ ἀπὸ τὴν κατάστασιν τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός εἰς τὴν κατάστασιν τῶν ὕδατανθράκων. Πράγματι τὴν ἐποχὴν τῆς ἐκλογῆς τοῦ τίτλου δὲν ἐγνωρίζαμεν ποῖον εἶδος διαδοχῆς χημικῶν μεταβολῶν θὰ περιλαμβάνοντο τελικὰ εἰς τὴν φωτοσύνθεσιν. Μία ἀπὸ τὰς αἰτίας ἀλλαγῆς τοῦ τίτλου «ἡ πορεία τοῦ ἀνθρακός» πρὸς «ὁ φωτοσυνθετικὸς κύκλος» εἶναι, ὅτι ἤδη γνωρίζομεν μετὰ βεβαιότητος, ὅτι ἡ φωτοσύνθεσις εἶναι μία κυκλικὴ λειτουργία καὶ ὅτι δυνάμεθα νὰ καθορίσωμεν ἀκριβῶς τὰς οὐσίας, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν μέρος εἰς αὐτήν.

Σήμερον εἴμεθα περισσότερο τυχεροὶ ἔναντι τῶν παλαιῶν ἐρευνητῶν—δυστυχῶς 40 χρόνια ἀργότερον—ἐπειδὴ ἔχομεν εἰς χεῖρας μας μίαν μέθοδον ἐρεύνης τῶν ἐπὶ μέρους σταδίων τοῦ μετασχηματισμοῦ, ἡ ὁποία εἶναι ἀνεξάρτητος τῶν συντακτικῶν ἀναλογιῶν. Ἡ μέθοδος αὕτη στηρίζεται εἰς τὴν χρῆσιν τοῦ ἰχνηθέντος ἀνθρακός, ὁ ὁποῖος εἶναι ραδιενεργὸς ἀνθραξ, ^{14}C , μὲ ἡμιπερίοδον 5000 ἐτῶν. Ἡ μέθοδος εἰς τὴν θεωρίαν εἶναι ἀπλή. Ἐγνωρίζαμεν ὅτι τὰ πράσινα μέρη τοῦ φυτοῦ ἀπορροφοῦν διοξείδιον τοῦ ἀνθρακός, τὸ ὁποῖον τῆ ἐνεργείᾳ τοῦ ἀπορροφουμένου φωτός ἀντιδρᾷ μὲ ὕδωρ ἢ μὲ τὰ στοιχεῖα τοῦ ὕδατος καὶ τελικῶς παράγει ὕδατάνθρακα. Αὐτὸ τὸ ἐγνωρίζαμεν ἀρκετὰ! Ἀλλὰ δὲν ἐγνωρίζαμεν τι συμβαίνει μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν ἄκρων. Ἐθεωρήθη δὲ ὡς πρῶτον βῆμα, ὅτι ἦτο ἀπαραίτητον νὰ τροφοδοτηθῆ τὸ φυτὸν μὲ ἐπισημασμένον διοξείδιον τοῦ ἀνθρακός, ὡς $^{14}\text{CO}_2$, καὶ νὰ παρακολουθηθῆ ἡ πορεία τοῦ ἀνθρακός διὰ μέσου ὄλων τῶν χημικῶν μεταβολῶν εἰς τὸ φυτὸν, μέχρις ὅτου φθάσῃ εἰς τοὺς ὕδατάνθρακας. Εἶναι φανερόν ὅτι ὑπάρχει μία σειρά ἐνδιαμέσων προϊόντων, ἐκ τῶν ὁποίων τὰ μὲν πρῶτον ἐμφανιζόμενα θὰ ἐπισημανθοῦν ταχύτερον, ἐνῶ τὰ κατόπιν ἐμφανιζόμενα θὰ ἐπισημανθοῦν βραδύτερον καὶ τελικὰ ὁ ραδιενεργὸς ἀνθραξ θὰ ἐμφανισθῆ εἰς τοὺς ὕδατάνθρακας. Τοιοῦτου εἶδους πειράματα, ὀνομαζόμενα «πειράματα ταχύτητος ἐμφανίσεως», εἶναι καὶ τὰ ὑφ' ἡμῶν κατὰ πρῶτον χρησιμοποιηθέντα.

Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν λαμβάνομεν πρὸς πειραματισμὸν ἓνα φυτὸν, τὸ ὁποῖον δυνάμεθα νὰ ὀνομάσωμεν «σταθερὴ κατάστασις τῆς φωτοσύνθεσως», δηλαδὴ ἓνα φυτὸν τὸ ὁποῖον ἄφ' ἐνός ἀπορροφᾷ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακός, φῶς καὶ ὕδωρ, ἐνδιαμέσως ἀποβάλλει ὀξυγόνον καὶ ἄφ' ἐτέρου ἀποταμιεύει ὕδατάνθρακα.

Εἰς δεδομένην στιγμὴν τροφοδοτοῦμεν, τὸ εἰσερχόμενον εἰς τὸ φυτὸν ρεῦμα τοῦ ἀνθρακός, μὲ ἄτομα ἐπισημασμένα ὑπὸ μορφήν $^{14}\text{CO}_2$. Ἀμέσως μετὰ λαμβάνομεν σειρὰν φωτογραφιῶν, ὡς κατωτέρω θὰ ἐξηγησῶμεν κατὰ τὸν χρόνον τῶν χημικῶν κατανομῶν, τὰς ὁποίας ὑφίσταται ὁ ραδιενεργὸς ἀνθραξ ἐν ᾧ οὗτος διέρχεται διὰ μέσου τοῦ φυτοῦ. Μὲ αὐτὸν τὸν τρόπον θὰ ἔχομεν ἐκτελέσει, κατ' οὐσίαν, τὸ βασικὸν πείραμα διὰ τὴν δυνατότητα παραγωγῆς μιᾶς καμπύλης, ὀνομαζομένης «καμπύλη ταχύτητος ἐμφανίσεως».

Τὸ πρόβλημα φυσικὰ, κατ' ἀρχὴν, ἦτο νὰ ἐκλεγῶν τὰ κατάλληλα βιολογικὰ ὕλικά. Κατόπιν δὲ νὰ ἐπινοηθῆ μία μέθοδος, ἡ ὁποία θὰ ἔδιδε τὴν πραγματικὴν εἰκὼνα τῶν χημικῶν κατανομῶν τὰς ὁποίας ὑφίσταται ὁ ραδιενεργὸς ἀνθραξ μέσα εἰς τὰ φυτὰ.

Διὰ πολλοὺς λόγους ἐκρίθησαν ὡς κατάλληλα βιολογικὰ ὕλικά τὰ φύκη (algae), τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποιήθησαν ὡς γνωστὸν, εἰς πολλὰ παλαιὰ πειράματα, καὶ συνεπῶς ἦτο εἰς ἡμᾶς γνωστὴ, ἡ γενικὴ τεχνικὴ τῆς καλλιέργειας αὐτῶν εἰς μικρὰν κλίμακα. Ἐνας ἄλλος λόγος πολὺ σοβαρὸς εἶναι ἡ ἐπιθυμία μας νὰ ἔχομεν βιολογικὸν ὕλικόν, τὸ ὁποῖον νὰ δυνάμεθα νὰ τὸ χρησιμοποιώμεν, κατὰ τὸ δυνατόν, καθ' ὅμοιον τρόπον μὲ τὰ χημικὰ ἀντιδραστήρια. Αὐτὸ δὲν εἶναι δυνατόν μὲ ἓνα τέλειον φυτὸν, ἀλλὰ εἶναι δυνατόν μὲ μίαν φιάλην ἐξ αἰωρήματος φυκῶν. Καὶ τοῦτο σημαίνει ὅτι τὸ φυτὸν αὐτὸ κατέστη δυνατόν νὰ καλλιερῆθῆ καταλλήλως ὥστε τὰ, καθ' ἐκάστην λαμβανόμενα, δείγματα—αἰωρήματα φυκῶν νὰ ἔχουν τὴν ἴδιαν συμπεριφορὰν καθ' ἐκάστην ἡμέραν. Τοῦτο βεβαίως ἀποτελεῖ μίαν στοιχειώδη ἐπιστημονικὴν ἀπαίτησιν, δηλαδὴ νὰ ἔχη κανεὶς μίαν φιάλην—δείγμα καὶ νὰ πιστεῦῃ ὅτι εἶναι ὁμοία μὲ μίαν ἄλλην καὶ πράγματι νὰ εἶναι. Τὸ ἀνωτέρω κατωρθώθη μόνον μετὰ συστηματικῆν, αὐστηρῶς ἐλεγχομένην, παρακολούθησιν τῆς καλλιέργειας πολλῶν ποικιλιῶν φυκῶν. Οὕτω τὰ ὑφ' ἡμῶν ἐκλεγέντα φυτικὰ ὕλικά, τὰ φύκη, κατόπιν ἐπιμόνου συστηματικῆς παρακολουθήσεως τῆς, ὑπὸ ἐλεγχόμενας συνθήκας, ἀναπτύξεώς των, ἦτο σχετικῶς εὐκόλον νὰ τεθοῦν εἰς τὴν «σταθερὰν κατάστασιν τῆς φωτοσύνθεσως» καὶ νὰ τροφοδοτηθοῦν μὲ ἐπισημασμένον ἀνθρακα. Κατόπιν, ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν καὶ εἰς καθωρισμένα χρονικὰ διαστήματα, ἐλαμβάνοντο ἐκ τοῦ φυτοῦ μικρὰ δείγματα. Ταῦτα ἐβαπτίζοντο εἰς ζέουσαν ἀλκοόλην μὲ σκοπὸν νὰ διακοποῦν ὅλαι αἱ βιολογικαὶ ἀντιδράσεις διὰ καταστρόφῆς τῆς δράσεως τῶν ἐνζύμων, τὰ ὁποῖα λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν φωτοσύνθεσιν.

Ἐν συνεχείᾳ προέκυψεν ἡ ἀνάγκη νὰ εὑρεθῆ μία μέθοδος ἀναλύσεως τῶν οὕτως ληφθέντων ἐκχυλισμάτων, τὰ ὁποῖα εἶναι μίγμα ἐκχυλισμάτων μὲ ἀλκοόλην 80% καὶ μὲ ἀλκοόλην 20%. Κατ' ἀρχὰς ἐχρησιμοποιήσαμεν τὰς κλασσικὰς μεθόδους τῆς ὀργανικῆς ἀναλύσεως, αἱ ὁποῖαι ὅμως ἀπαιτοῦν χρόνον πρὸς διαχωρισμὸν καὶ καθαρισμὸν τῶν ἐνώσεων. Τὸ ἀποτέλεσμα ἦτο νὰ διαπιστώσωμεν δύο ἔτι ἀργότερον ὅτι αἱ ἀπομονωθείσαι οὕτω οὐσίαι μόνον κλάσματα ἐκ τοῦ ἰσοτόπου ἀνθρακός περιείχον. Διὰ τὸν λόγον

αυτών, έσκέφθημεν και έπεξεργάσθημεν νέας ταχυτέρας μεθόδους, αι οποίαι έν συνδυασμῶ με την χρωματογραφίαν επί χάρτου έχρησιμοποιήθησαν έπιτυχῶς εις την εξέτασιν της ραδιενεργείας τῶν έκχυλισμάτων. Κατά την πορείαν αυτῶν τῶν πειραμάτων ένδιεφέρθημεν βεβαίως μόνον διά τὰς ένώσεις, αι οποίαι περιείχον ραδιενεργόν άνθρακα. Πρέπει, ὡς έκ τούτου, νά τονισθῆ ὅτι εἴμεθα ὑποχρεωμένοι νά εργαζώμεθα με τὰς ελαχίστας ποσότητας τῶν διαφόρων ραδιενεργῶν ένδιαμέσων προϊόντων. Συνεπῶς δέν ἦτο δυνατόν νά χρησιμοποιήσωμεν πρὸς διάκρισιν αυτῶν, ὡς συνήθως εις άλλας χάρτο-χρωματογραφήσεις, τὰς χρωστικές των αντιδράσεις επί του λαμβανομένου χάρτο-χρωματογραφήματος. Ὡς έκ τούτου απέμενε εις ἡμᾶς, ὡς μόνον μέσον, ἡ έπισήμανσις τῶν θέσεων εις τὰς οποίας εὐρίσκονται απορροφημένα ὑπὸ του χάρτου τὰ ραδιενεργὰ ένδιάμεσα τὰ ποία άλλωστε και μᾶς ένδιαφέρουν. Αυτό βεβαίως άπλοποίησεν σημαντικῶς τὴν εργασίαν μας.

Πρὸς τὸν σκοπὸν αυτόν, δηλαδή της έπισημάνσεως τῶν θέσεων τῶν ραδιενεργῶν περιοχῶν επί του χάρτου, ὑπάρχουν δύο τρόποι εργασίας. Ὁ πρῶτος τρόπος είναι, νά έλεγχθῆ με μεγάλην ὑπομονήν και προσοχήν με μετρητὴν Geiger, σημεῖον πρὸς σημεῖον ὄλο τὸ χρωματογράφημα επί του χάρτου. Ὁ άλλος τρόπος και ὁ πλέον απλούστερος και ακριβέστερος, είναι ἡ χρησιμοποίησις ευαίσθητων πλακῶν εις ακτίνας X. Αἱ πλακάαι αυταί, αι οποίαι πρέπει νά είναι ἴσης ακριβῶς έπιφανείας με τὸν χάρτην του χρωματογραφήματος, έρχόμεναι εις έπαφήν μετ' αυτου μετὰ από ὠρισμένα χρονικά διαστήματα, έμφανίζουν μαύρας κηλίδας, ακριβῶς εις τὰς θέσεις ὅπου εὐρίσκονται απορροφημένα αι επί μερους ραδιενεργαί ένώσεις. Κατόπιν δέν μένει παρὰ νά πιστοποιηθῆ ὁ χημικὸς χαρακτήρ μίαις έκάστης ραδιενεργου περιοχῆς του χάρτου της οὕτω έπισημανθείσης.

Ὡς πρώτην προσέγγισιν εις τὴν λύσιν του προβλήματος τούτου έχρησιμοποιήθη ἡ έφαρμογή τῶν γνώσεών μας, περὶ της σχέσεως μεταξὺ της χημικῆς συντάξεως διαφόρων οὐσιῶν και του τρόπου κατά τὸν ὁποῖον αυταί μετακινουνται επί του χάρτου. Ἐν συνεχείαι έχρησιμοποιήσαμεν μίαν γενικωτέραν τακτικὴν ἣτοι, της αποκοπῆς τῶν ραδιενεργῶν περιοχῶν του χάρτου και έν συνεχείαι της έκχυλίσεως αυτῶν με κατάλληλα διαλυτικά μέσα, της έφαρμογῆς χημικῶν κατεργασιῶν επί του προκύπτοντος έκχυλισματος (0,2—0,3 κ.έκ.) και τέλος της επαναχρωματογραφείσεως επί χάρτου εις δύο διαστάσεις. Ἀπὸ τὴν συμπεριφορὰν, πρὶν και μετὰ τὴν χημικὴν κατεργασίαν και τὴν περίπου χημικὴν κατάταξιν της οὐσίας εις κάθε περίπτωσιν, δυνάμεθα τέλος νά πλησιάσωμεν αρκετὰ εις τὸν χημικὸν χαρακτήρα ταύτης.

Ἡ τελικὴ πιστοποίησις κατορθοῦται δι' ἀνάμειξεως της ραδιενεργου, απομονωθείσης οὕτω οὐσίας έκ του φυτου, με ποσότητα τινὰ οὐσίας τὴν ὁποίαν θεωροῦμεν ὡς ὁμοίαν χημικῶς, και χρωματογραφείσεως του μίγματος. Ἡ ποσότης βεβαίως της προστιθέμενης οὐσίας πρέπει νά είναι τοιαύτη, ὥστε νά είναι ικανὴ νά δώσῃ χρωστικὴν αντίδρασιν με τὰ

ὕφ' ἡμῶν έκλεγέντα ὡς κατάλληλα χρωστικά αντιδραστήρια. Εἰς περίπτωσιν ταυτότητος τῶν δύο αυτῶν οὐσιῶν, ἡ έμφανιζόμενη χρωματισμένη κηλὶς επί του χάρτο—χρωματογραφήματος θά περιέχη πρὸς τούτοις και τὸν ραδιενεργόν άνθρακα, τὸν περιεχόμενον εις τὴν απομονωθείσαν έκ του φυτου ραδιενεργὸν ένωσιν, πιστοποιούμενον βεβαίως με τὸν μετρητὴν Geiger.

Πρέπει νά τονισθῆ ὅτι, ἡ ποσότης της ραδιενεργου ένώσεως της έκχυλισθείσης έκ του φυτου, είναι πολὺ ελαχίστη συγκρινομένη με τὴν έξωθεν προστιθέμενην ποσότητα δια τὴν χρωματογράφησιν. Ὡστε ὡς φυσικόν, τὸ προκύπτον χρῶμα δίδεται μόνον από τὴν τελευταίαν αυτὴν οὐσίαν. Ἀντιθέτως ἡ ραδιενεργεια επί της κηλίδος ὀφείλεται μόνον εις τὴν οὐσίαν ἡ ὁποία προῆλθεν έκ της έκχυλίσεως του φυτου. Αἱ δύο αυταί ιδιότητες συμπίπτουν τελείως εις περίπτωσιν ταυτότητος, έντὸς του σχήματος της κηλίδος τὸ ὁποῖον είναι συνήθως άκανόνιστον.

Γενικῶς αυτὴ είναι ἡ ἀναλυτικὴ τεχνικὴ τὴν ὁποίαν έχρησιμοποιήσαμεν και ἡ ὁποία περικλείει πολλὰς δυσκολίας, έπίπονον και μακροχρόνιον εργασίαν. Πάντως ἔχομεν εις χείρας μας σειρὰν τοιούτων φωτογραφιῶν, εις διάφορα χρονικά διαστήματα κατά τὴν φωτοσύνθεσιν και έπίσης σειρὰν χάρτο—χρωματογραφημάτων έπεξεργασθέντων ὡς άνωτέρω, πιστοποιηθεισῶν τῶν χημικῶν οὐσιῶν, αι ὁποία αντιστοιχοῦν εις τὰς ληφθείσας κηλίδας.

Παρόμοια πειράματα έγιναν βεβαίως, έν συνεχείαι, πρὸς έπαλήθευσιν και εις άλλα 20 δείγματα—φυτά. Ἀπεδείχθη οὕτω κατόπιν σκληρῶς εργασίας, ὅτι ἔχομεν ἀποτελέσματα διαφέροντα μόνον ποσοτικῶς, πιστοποιηθείσης της ποιοτικῆς ὁμοιότητος πλήρως, δι' απομονώσεως ὁμοίων ένδιαμέσων προϊόντων.

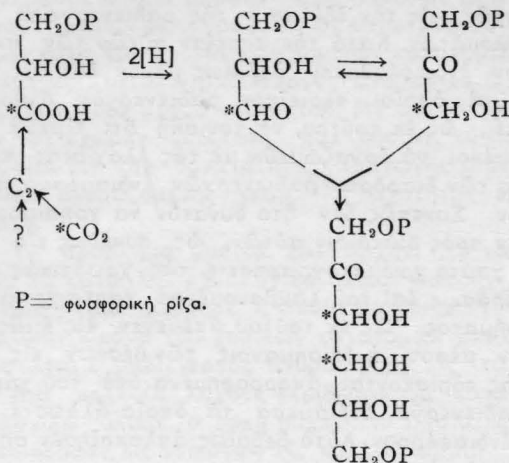
Ἀπὸ ὅλα τ' άνωτέρω σπεδείχθη μετὰ βεβαιότητος από χάρτο—χρωματογραφήματα έκχυλισθεισῶν οὐσιῶν έκ τῶν φυτῶν, έντὸς διαφόρων χρονικῶν διαστημάτων π.χ. έντὸς 10' και 20' ὅτι, ὡς πρώτη οὐσία έμφανιζομένη κατά τὴν φωτοσύνθεσιν, είναι τὸ φωσφορο-γλυκερινικὸν δξέυ, (P.G.A). Ὡς φυσικόν, ἀμέσως, έγεννήθη ἡ ἀπορία εις ποῖον έκ τῶν τριῶν ατόμων άνθρακος του δξέος αυτου, αντιστοιχεῖ ὁ τροφοδοτηθεῖς ραδιενεργὸς άνθραξ του διοξειδίου του άνθρακος. Με βάσιν τὸ φυτὸν κριθὴ και τῆ βοθηεία πολλῶν καταλλήλων πειραμάτων, έκ χημικῶν μετασχηματισμῶν αποικοδομήσεως, εὐρέθη ὅτι ὁ ραδιενεργὸς άνθραξ αντιστοιχεῖ κυρίως εις τὸν άνθρακα του καρβοξυλίου, του ὑπολοιπου ελαχίστου ποσοστου κατανεμημένου έξ ἴσου εις τὰ ὑπόλοιπα α και β άτομα άνθρακος του γλυκερινικοῦ δξέος.

Μία άλλη οὐσία, παρομοίως πιστοποιηθείσα εις τὰ πρῶτα στάδια της φωτοσυνθέσεως, είναι μία έξόζη, ἡ διφωσφορο—φρουκτόζη. Εἰς τὴν περίπτωσιν αυτὴν ἡ κατανομή του ραδιενεργου άνθρακος εὐρέθη, ὅτι αντιστοιχεῖ εις τὰ δύο μεσαία άτομα άνθρακος ἣτοι εις τὰς θέσεις 3 και 4. Τοῦτο σημαίνει ὅτι προῆλθον ταῦτα από τὸς άνθρακας του καρβοξυλίου του γλυκερινικοῦ δξέος και τὰ ὑπόλοιπα τέσσαρα, από τὰ α και β άτομα άνθρακος του δξέος. Ὁ σχηματισμὸς της έξόζης αυτῆς από τὸ P.G.A. διευκρινίσθη ἥδη

καί παρίσταται εις τὸ παραπλευρῶς σχῆμα 1. Εἰς τοῦτο φαίνεται ὅτι τὸ φωσφορο—γλυκερινικὸν ὄξύ, κατ' ἄρχάς, ἀνάγεται μὲ τὴν ἐπίδρασιν δύο ἰσοδυνάμων ἀναγωγικοῦ μέσου πρὸς σχηματισμὸν φωσφορο—γλυκεριναλδεύδης, φυσικὰ ἐπίσης ἐπισημασμένης εἰς τὸν ἄνθρακα τῆς ἀλδεύδομάδος. Ἐν συνεχείᾳ αὕτη ἰσομερίζεται πρὸς τὴν ἀντίστοιχον κετοτριόζην, εὐρισκομένην μετ' αὐτῆς ἐν ἰσορροπία, μὲ τὴν ὁποίαν τέλος ἐνοῦται κεφαλὴ πρὸς κεφαλὴν, πρὸς σχηματισμὸν τῆς διφωσφορο—φρουκτόζης. Εἶναι φανερόν, ὅτι ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι ἡ ἀντίστροφος πορεία τῆς γνωστῆς ὡς σχάσις τῆς διφωσφορο—φρουκτόζης λαμβάνουσα χώραν κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν.

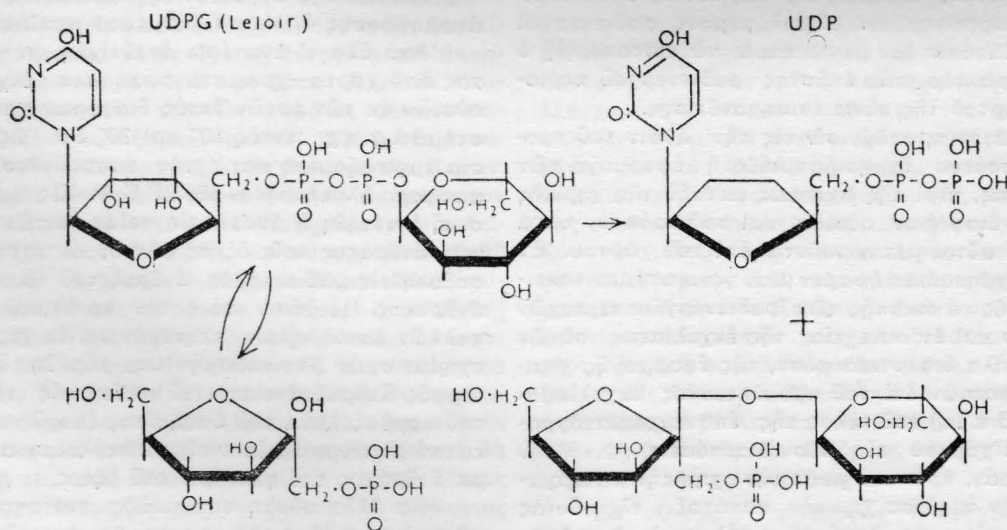
Ἐν συνεχείᾳ προέκυψεν τὸ ἐνδιαφέρον νὰ ἐξακριβωθῇ καὶ ὁ μετέπειτα ρόλος τῆς διφωσφορο—φρουκτόζης εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν τελικῶν, δηλαδὴ τῶν ἀποταμιευομένων σακχάρων. Εἰς τὰ περισσότερα φυτὰ ἐξηκριβώθη διὰ παρομοίων πειραμάτων, ὅτι τὸ πρῶτον μὴ φωσφορυλιωμένον σάκχαρον, δηλαδὴ σάκχαρον ἀποταμιεύσεως, ἦτο ἡ σακχαρόζη. Ἀμέσως ἐγεννήθη ἡ ἀπορία τῆς προελεύσεως αὐτοῦ τοῦ σακχάρου καὶ ἐάν εἰς τὸν σχηματισμὸν του παίξει ρόλον ἡ διφωσφορο—φρουκτόζη. Ἀπεδείχθη ὅτι δὲν ἦτο δύσκολον νὰ δοθῇ ἡ ἀπάντησις, ὅταν ἐξηκριβώθη ὁ χημικὸς χαρακτήρ καὶ τῶν ὑπολοίπων κηλίδων τῶν ἐμφανισθεισῶν εἰς τὰ αὐτὰ χαρτοχρωματογραφήματα. Μία ἐξ αὐτῶν εὐρέθη, ὅτι ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν διφωσφορο—γλυκόζο—οὐριδίνη, (U.D.P.G.), καὶ αὐτῆς ὁ ρόλος ἀπεδείχθη μεγάλης σπουδαιότητος. Κατὰ τὴν πιστοποίησιν τῆς βεβαίως τὸ μόνον

Σχῆμα 1. Πορεία τοῦ ἄνθρακος, ἐκ τοῦ CO₂ πρὸς τὴν ἐξέζην, κατὰ τὴν φωτοσύνθεσιν. (Οἱ ἀστερίσκοι δεῖκνύουν τὸν ραδιενεργὸν ἄνθρακα).



ποῦ ἐξηκριβώθη ἦτο, ὅτι εἶναι μία ἀπὸ τὰς ἐνωρῆς ἐμφανιζομένας ἐπισημασμένας ἐνδιαμέσους ἐνώσεις καὶ μάλιστα ὅτι ὁ ραδιενεργὸς ἄνθραξ εὐρίσκεται ὅλος εἰς τὸ μέρος τοῦ μορίου τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν γλυκόζην. Παρέμενεν, ὡς ἐκ τούτου, τὸ ἐρώτημα πῶς αὕτη ἐσχηματίσθη καὶ τί ρόλον παίξει ὡς ἐνδιάμεσον προϊόν. Ἐδώσαμεν μίαν ἀπάντησιν, ἡ ὁποία ἐπεβεβαιώθη ἤδη καὶ μὲ τὰ ἐνζυματικά πειράματα τοῦ Leloir καὶ ἡ ὁποία παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 2.

Σχῆμα 2. Ἀντίδρασις διφωσφορο—γλυκόζο—οὐριδίνης μετὰ τῆς διφωσφορο—φρουκτόζης. (Leloir).



Ὡς καὶ ἐκ τοῦ ἀνωτέρου σχήματος φαίνεται, ὁ ἐπινοηθεὶς ὑφ' ἡμῶν δρόμος καὶ ὁ ἐπιβεβαιωθεὶς ὑπὸ τοῦ Leloir εἶναι ἡ ἀπ' εὐθείας παρασκευὴ τῆς σακχαρόζης ἀπὸ φωσφορικὴν φρουκτόζην.

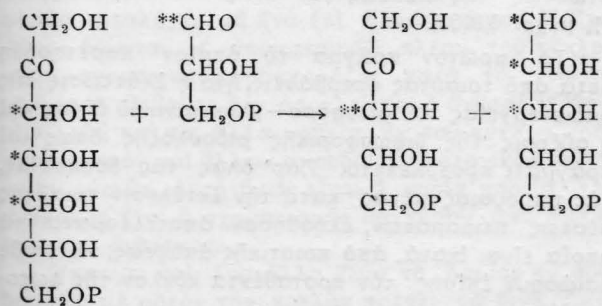
Τὸ ἀπομονωθὲν ἐνδιάμεσον προϊόν, U.D.P.G. εἶναι μία ἔνωσις πολὺ ἀσταθῆ καὶ εὐκόλως ὑδρολύεται πρὸς ἐλευθέραν γλυκόζην. Εἶναι δὲ αὕτη ἀπὸ

τὰς ὀλίγας ἐνώσεις τῆς γλυκόζης αἱ ὁποῖαι ὑδρολύονται ταχύτερον τῆς 1, φωσφορο—γλυκόζης. Κατὰ τὰ πειράματά μας ὁμως δὲν εὐρωμεν ἐλευθέραν, δηλαδὴ μὴ φωσφορυλιωμένην, ἐπισημασμένην γλυκόζην. Ὑπεθέσαμεν ὡς ἐκ τούτου ἐπιτυχῶς, ὅτι ἡ σακχαρόζη εἶναι ἓνα προϊόν ἀντιδράσεως ἀναλλαγῆς τοῦ τμήματος τῆς γλυκόζης τῆς U.D.P.G. καὶ τοῦ πρωτονίου τῆς

2OH—ομάδος της 1, φωσφορο—φρουκτόζης με άπο τέλεσμα να προκύψη διφωσφορο—ουριδίνη (U.D.P.) και φωσφορο—σακχαρόζη. ‘Η φωσφορική ομάδα εις την τελευταίαν ταύτην ένωσιν εύρσκεται ήδη εις την θέσιν 1— της φρουκτόζης, όπερ σημαίνει, ότι εύκόλως άπομακρύνεται δι’ ύδρολύσεως όποτε και παραμένει ή σακχαρόζη έλευθέρα φωσφορικών.

‘Επανερχόμεθα εις τό πρόβλημα σχηματισμού του φωσφορο—γλυκερινικού όξέος, ίδε σχήμα 1. Με έδλα τά γνωστά δεδομένα, έπιστεύσαμεν ότι εις τας έρεύνας μας έπρεπε να άνεύρωμεν, ως πρόδρομον ένωσιν, μίαν ένωσιν με δύο άτομα άνθρακος ή μίαν άλλην με περισσότερα, ίκανήν όμως να προσφέρη δύο άτομα άνθρακος. Ταύτα ένούμεια με τό προσφερόμενον έξωθεν, διοξειδίου του άνθρακος θά έδιδον τό μόριον του γλυκερινικού όξέος. Παρά τας προσδοκίας μας, άντ’ αυτών άπεμονώσαμεν ένα σάκχαρον, με πέντε άτομα άνθρακος, την διφωσφορο—ριβουλόζη (R.D.P.) καθώς έπίσης και ένα αριθμόν σχετικών σακχάρων με πέντε άτομα άνθρακος π.χ. φωσφορο—ριβουλόζη και φωσφορο—ριβόζη. Τό καταπληκτικώτερον όλων, άπεμονώθη έπίσης ένα σάκχαρον με έπτά άτομα άνθρακος, ό μονοφωσφορικός έστήρ της έπτουλόζης (S.M.P.). ‘Επίσης άνευρέθησαν ό διφωσφορικός έστήρ αυτής, πάντως εις πολύ μικροτέρας ποσότητας, καθώς και ό μονοφωσφορικός έστήρ της φρουκτόζης, της μαννόζης και της γλυκόζης. ‘Αλλά ουδαμού δεν ένεφανίσθη μία ένωσις με δύο άτομα άνθρακος δυναμένη να θεωρηθής, ως ή μητρική ένωσις, του φωσφορο—γλυκερινικού όξέος.

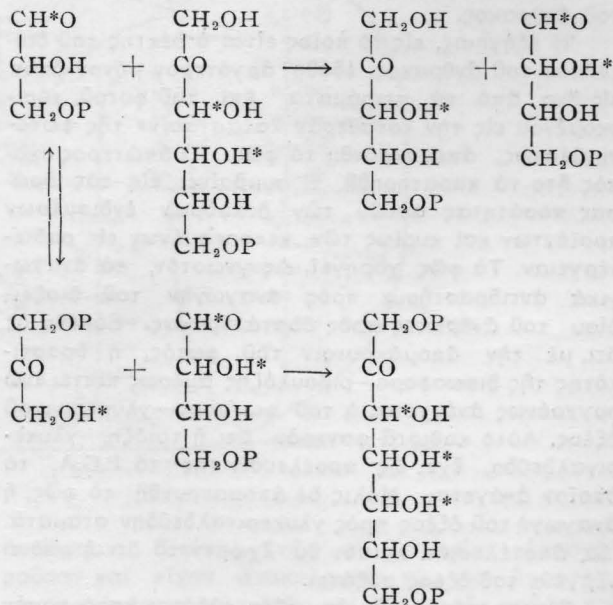
Μετά τας παρατηρήσεις αυτάς, ως ήτο φυσικόν προέκυψεν ή ανάγκη έκτός της πιστοποιήσεως αυτών των ένώσεων και της άποδείξεως των μεταξύ των σχέσεων. Πράγματι με σειράν όλην πειραμάτων, έπιπόνων και μακροχρονίων, έξ άποικοδομητικών χημικών μετασχηματισμών, εύρέθη ότι τά σάκχαρα αυτά, κατά τόν σχηματισμόν τους, άλληλοεξαρτώνται. Κατέστη δε δυνατόν να εύρεθής και να έπιβεβαιωθής ή σχέσις μεταξύ των έξοζών, πεντοζών και έπτοζών. ‘Εν συνεχεία άπεδείχθη ότι ή έπτόζη διδει δύο άτομα άνθρακος εις την τριόζην με άποτέλεσμα τόν σχηματισμόν δύο μορίων πεντοζών.



Σχηματισμός πεντοζών από έπτουλόζη.

‘Επίσης είναι γεγονός πλέον ότι μία τριόζη ένούται με μίαν τετρόζη πρós σχηματισμόν μιās έπτόζης και ότι μία έξόζη ένούται με μίαν τριόζη πρός

σχηματισμόν μιās τετρόζης και μιās πεντόζης. ‘Η σχέσις μεταξύ αυτών των σακχάρων δεν είναι άπλη, διότι έκτός των άποδειχθέντων δρόμων ύάρχει και ένας μεγάλος αριθμός μηχανισμών οι όποιοι οδηγούν εις τά ίδια άποτελέσματα. Κατόπιν όμως πολλών προσεκτικών πειραμάτων, ήδυνήθημεν να καταλήξω-



Σχηματισμός έπτουλόζης από τριόζη και έξόζη.

μεν εις τας σταθεράς πλέον σχέσεις μεταξύ των ένδιαμέσων αυτών προϊόντων των έμφανιζομένων κατά την άφομοίωσιν. Πολύ άργότερον αυτά τά πειράματά μας έπεβεβαιώθησαν και από τους ένζυμολόγους. ‘Ανηγγέλη δε και τό σημαντικόν γεγονός ότι τό σάκχαρον έπτουλόζη εύρέθη εις όλα τά φυτά και ότι άπεμονώθη τοúτο από ζωϊκούς ιστούς. ‘Ολοι αυται αι άντιδράσεις της παραγωγής των διαφόρων σακχάρων έχουν λάβη χώραν, ως μεμονωμένα άντιδράσεις, με τά κατάλληλα εκάστοτε ένζυμα, ληφθέντα από φύλλα του φυτού σπανάκι.

Παρ’ όλα αυτά τά ένδιαφέροντα πειράματα δεν ήδυνήθημεν ούτω ν’ άνεύρωμεν τόν δέκτην του έξωθεν προσφερομένου διοξειδίου του άνθρακος, δηλαδή τόν πρόδρομον του γλυκερινικού όξέος. Διά τόν λόγον αυτόν κατεφύγαμεν εις άλλου είδους πειράματα.

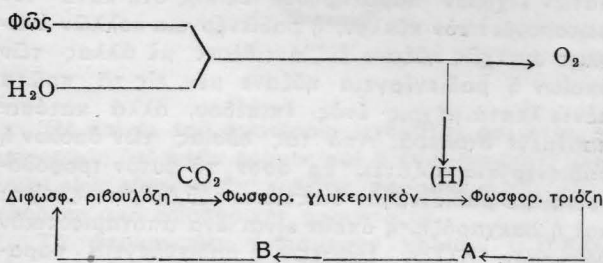
Κατά την διεξαγωγήν προηγουμένων πειραμάτων είχομεν παρατηρήσει έπίσης ότι, κατά τόν φωτοσυνθετικόν κύκλον, ή ραδιενέργεια πολλών ένώσεων συνεχώς ηύξανεν έν άντιθέσει με άλλας των όποιων ή ραδιενέργεια ηύξανεν μέν, εις τά πρώτα πέντε λεπτά μέχρις ενός έπιπέδου, αλλά κατόπιν παρέμενε σταθερά. ‘Από τας ούσις των όποιων ή ραδιενέργεια αυξάνει, έφ’ όσον τό φυτόν τροφοδοτείται με ραδιενεργόν διοξειδίου του άνθρακος, είναι και ή σακχαρόζη, ή όποία είναι ένα άποταμειυτικόν σάκχαρον. ‘Αλλων ένώσεων, ή ραδιενέργεια παραμένει σταθερά και δεν μεταβάλλεται όσον και άν διαβιβάζεται ραδιενεργός άνθραξ, έπερχομένου ού-

τως είπειν ένός κορεσμού. Είναι γεγονός λοιπόν, ότι ό ραδιενεργός άνθραξ άποταμιεύεται εις τό τελικόν σάκχαρον δηλαδή εις τήν σακχαρόζην. Αυτό τό γεγονός όσον και σημαντικόν να είναι δέν άποτελεί παρά ένα ακόμη τεκμήριον διά τήν κυκλικήν φύσιν του φαινομένου τής άφομοιώσεως. Άλλά όμως τουτο δέν εξηγεί ποίος είναι ό δέκτης του διοξειδίου του άνθρακος.

Η εξήγησις, εις τό ποίος είναι ό δέκτης του διοξειδίου του άνθρακος, έδόθη άργότερον μόνον όταν, εις ένα από τά πειράματα επί του φυτου, εύρισκομένου εις τήν «σταθεράν κατάστασιν» τής φωτοσυνθέσεως, άπεμακρύνθη τό φώς. Ό άπώτερος σκοπός ητο να παρατηρηθί τι συμβαίνει εις τās δρώσας ποσότητας αυτών των διαφόρων ένδιαμέσων προϊόντων και κυρίως των κεκορεσμένων εις ραδιενέργειαν. Τό φώς χορηγεί, ως γνωστόν, τά αναγωγικά αντιδραστήρια προς αναγωγήν του διοξειδίου του άνθρακος προς ύδατάνθρακα. Εύρέθη δέ ότι, με τήν άπομάκρυνσιν του φωτός, ή δραστηκότης τής διφωσφορο—ριβουλόζης άμέσως πίπτει ένω συγχρόνως άνέρχεται ή του φωσφορο—γλυκερινικού όξέος. Αυτό καθιστά φανερόν ότι ή τριόζη, γλυκεριναλδεϋδη, έχει ως προέλευσίν της* τό P.G.A. τό όποιον άνάγεται. Μόλις δέ άπομακρυνθί τό φώς, ή αναγωγή του όξέος προς γλυκεριναλδεϋδην σταματά. Ός άποτέλεσμα λοιπόν θα έχωμεν τό ότι ή ραδιενέργεια του όξέος αυξάνει.

Η παρατήρησις δέ ότι αυτη αυξάνει κατά ποσόν άνάλογον τής πτώσεως τής ραδιενεργείας τής διφωσφορο—ριβουλόζης ειχεν ως άποτέλεσμα να δειχθί ότι και αυταί αι δύο ουσίαι εύρίσκονται εις άμεσον σχέσιν μεταξύ των. Ητο φυσικόν λοιπόν να παραδεχθί κανείς ως δυνατήν έκδοχήν ότι, ή πηγή των δύο άτόμων άνθρακος διά τό φωσφορο—γλυκερινικόν όξύ είναι ή διφωσφορο—ριβουλόζη. Δηλαδή μία δυνατή πορεία σχηματισμού του όξέος είναι, να θεωρηθί ως ό δέκτης του διοξειδίου του άνθρακος ή διφωσφορο—ριβουλόζη όποτε τά πέντε άτομα άνθρακος αυτης συν τό του διοξειδίου του άνθρακος να δίδουν δύο μόρια φωσφορο—γλυκερινικού όξέος. Ούτω συμπληρώνεται ή κυκλική έπιβεβαιωθείσα ήδη διαδοχή των χημικων μετασχηματισμών κατά τήν φωτοσύνθεσιν. Τό κατωτέρω σχήμα δεικνύει διαγραμματικώς τόν κύκλον τής φωτοσυνθέσεως, ό όποιος διεξήχθη και έργαστηριακώς.

Σχήμα 3. Ό φωτοσυνθετικός κύκλος του άνθρακος.



Είναι φανερόν ότι τό P.G.A. άνάγεται προς

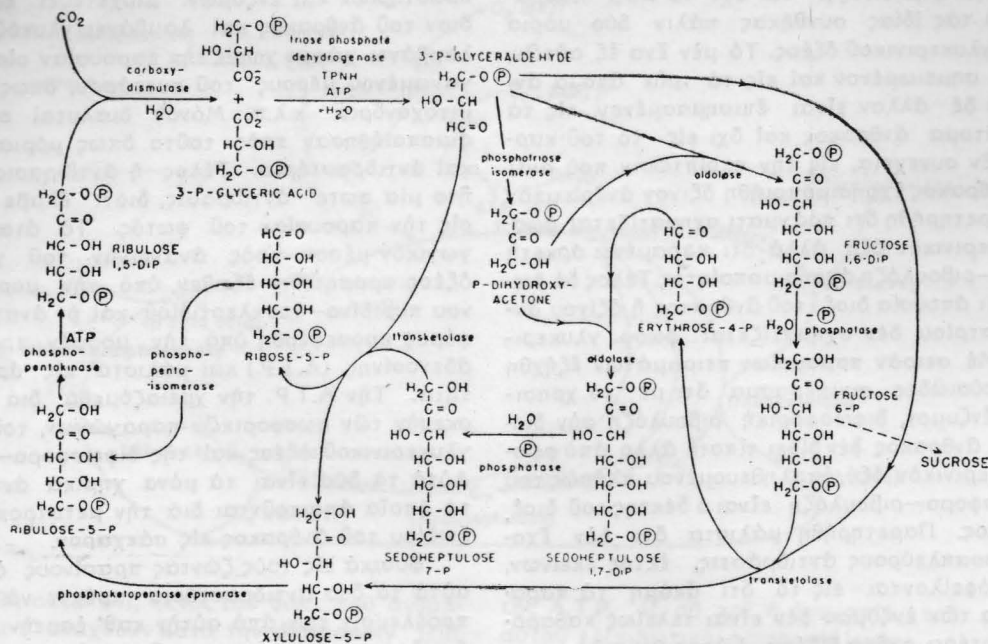
φωσφορυλιωμένην τριόζην υπό τήν επίδρασιν αναγωγικού μέσου έχοντος άμεσον σχέση με τό φώς. Τό φώς φωτολύει, κατά κάποιον τρόπον, τό ύδαρ προς παραγωγήν ένός αναγωγικού μέσου παριστανόμενου εις τό σχήμα ως [H] και ένός οξειδωτικού μέσου, τό όποιον εις τό τέλος καταλήγει εις μοριακόν όξυγόνον. Τό αναγωγικόν μέσον χρησιμοποιείται προς αναγωγήν του φωσφορυλιωμένου γλυκερινικού όξέος προς τήν τριόζην. Έν συνεχεία ή τριόζη, ή όποια εύρίσκεται ήδη εις τό επίπεδον των σακχαρών, ύφίσταται μίαν σειράν χημικων μετασχηματισμών προς παραγωγήν πεντοζων, έξοζων έπτοζων κλπ. ως ήδη έχομεν αναφέρει προηγουμένως. Παρίστανται δέ τά σάκχαρα αυτα εις τό σχήμα 3 με τά γράμματα A και B, τά όποια και τελικώς οδηγούν εις τόν σχηματισμόν τής διφωσφορο—ριβουλόζης. Ό κάθε τοιοϋτος μετασχηματισμός οδηγεί ούτω εις τήν διφωσφορο—ριβουλόζην, ή όποια διά καρβοξυλιώσεως με τό διοξειδίου του άνθρακος μετατρέπεται εις φωσφορο—γλυκερινικόν όξύ. Είναι φανερόν ότι, τό πείραμα κατά τό όποιον διακόπτεται ή επίδρασις του φωτός, σημαίνει διακοπήν παραγωγής του αναγωγικού μέσου του κύκλου. Ός συνέπειαν δέ θα έχωμεν πτώσιν τής παραγωγής διφωσφορυλιωμένης ριβουλόζης, διότι φυσικά τό φωσφορο—γλυκερινικόν όξύ δέν άνάγεται έν συνεχεία. Επί πλέον ή διφωσφορική ριβουλόζη εξακολουθεί και καρβοξυλιούται προς παραγωγήν φωσφορο—γλυκερινικού όξέος. Με τό πείραμα αυτό δεικνύεται ότι δυνάμεθα να έπιδράσωμεν εις τόν κύκλον τής φωτοσυνθέσεως μεταβάλλοντες τό επίπεδον των αναγωγικων αντιδραστηριων.

Προς έπαλήθευσιν τής ορθότητος του κύκλου αυτού ύπάρχει ακόμη και ένας άλλος δρόμος, δηλαδή να εκτελεσθί ένα νέον πείραμα, τό όποιον είναι και αρκετά δύσκολον εις τήν εφαρμογήν του. Κατά τό πείραμα αυτό έπιδρώμεν εις ένα άλλο σημείον του κύκλου, μεταβάλλοντες πάλιν μίαν από τās έξωτερικās συνθήκας ητοι μεταβάλλοντες τήν στήθμην του διοξειδίου του άνθρακος. Εις τήν περίπτωσιν αυτην θα πρέπη ή δραστηκότης τής διφωσφορικής ριβουλόζης ν' αυξάνεται ένω ή του φωσφορο—γλυκερινικού να έλαττωται. Προς τόν σκοπόν αυτόν εξετελέσθησαν πειράματα εις τά όποια έμελετήθησαν αι έπιδράσεις τής πτώσεως τής πιέσεως του διοξ. του άνθρακος από 1% μέχρι 0,003%.

Τό πρώτον πράγμα τό όποιον παρατηρήθη μετά από τοιαύτας έπεμβάσεις, ητο ή έλάττωσις τής ραδιενεργείας του φωσφορο—γλυκερινικού όξέος και ή αυξήσις τής διφωσφορικής ριβουλόζης όπως και πράγματι προεβλέπετο. Παρ' όλας τās δυσκολίαι, τās παρουσιαζόμενας κατά τήν εκτέλεσιν τοιαύτης φύσεως πειραμάτων, έλήφθησαν άποτελέσματα τά όποια είναι ικανά, από ποιοτικής άπόψεως, να έπιβεβαιώσουν επίσης τόν προταθέντα κύκλον τής φωτοσυνθέσεως.

Κατωτέρω δίδεται ένα σχήμα του φωτοσυνθετικού κύκλου του άνθρακος, τό όποιον περιέχει λεπτομερώς όλους τούς μετασχηματισμούς των σακχαρων προς διφωσφορο—ριβουλόζην με τās όποιαις ήδη ήσυχλήθημεν.

Σχήμα 4. Λεπτομερής φωτοσυνθετικός κύκλος του άνθρακος



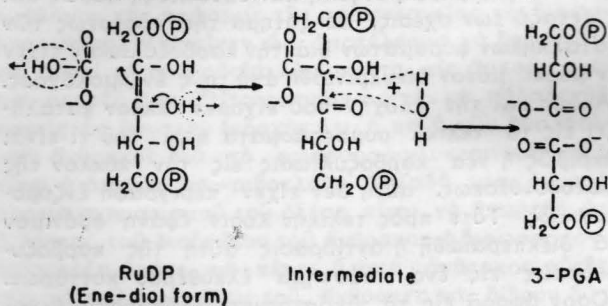
Το σχήμα 4 περιέχει τον σχηματισμό του φωσφο-γλυκερινικού οξέος από την διφωσφο-ριβουλόζη και το διοξειδίου του άνθρακος, καθώς και την αναγωγή του τούτου προς φωσφο-γλυκεριναλδεϋδη. Έν συνεχεία δίδει τās αντίδρασεις ταύτης, προς τέσσαρας έν παραλλήλως κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των ήδη αναφερθέντων σακχάρων. Ταύτα πάλιν διά πολλών δυνατών μετασχηματισμών οδεύουν προς την διφωσφο-ριβουλόζη και συνεπώς διά καρβοξυλίωσης προς φωσφο-γλυκερινικό οξύ. Ός απέδειχθη δέ ή φωσφο-ριβουλόζη προέρχεται μέσω της φωσφο-έπτόζης. Όλοι αύται αι αντίδρασεις έχουν ως αποτέλεσμα έναν τέλειον κύκλον, τον φωτοσυνθετικό κύκλον του άνθρακος! Είναι φανερόν ότι κατά την πορείαν αυτήν παράγεται άποταμιευτικόν σάκχαρον π. χ. σακχαρόζη ως έξης: Αρχίζει κανείς τον κύκλον με έν έκαστον από τά μόρια αύτά και άφοϋ διατρέξει αυτόν έξ φοράς καταλήγει με ένα επί πλέον μόριον έξόζης. Αύτη δύναται ν' άπομακρυνθί πλέον του κύκλου προς σχηματισμόν σακχαρόζης κατά τά γνωστά (σχήμα 2). Βεβαίως δέν άποκλείεται ό άνθραξ ν' άπομακρυνθί και εις άλλα σημεία έκ του κύκλου προς σχηματισμόν και άλλων σπουδαίων βιολογικών οργανικών ούσιων. Αύτη όμως είναι ή κυρία πορεία του άνθρακος ήτοι ό σχηματισμός σακχάρου από διοξειδίου του άνθρακος.

Υπάρχει και ένα άλλο θέμα το όποιον έν συνδυασμῶ με αυτόν τον κύκλον πρέπει να θιγί, ώστε το όλον θέμα να συμπληρωθί, ήτοι ό μηχανισμός της καρβοξυλίωσης. Ός ήδη αναφέρθη ή εις το σχήμα 4, άλδολάση-άντιδρασις, ήτο ήδη γνωστή πριν δέκα-δεκαπέντε χρόνια έν σχέσει βεβαίως με την αντίστροφον πορείαν ήτοι της διασπάσεως των έξοζών. Συνεπώς αύτη ήτο γνωστή ως μεμονωμένη

άντιδρασις. Επίσης ένῶ αι έργασίαι έπροχωρούσαν και είχαν ανακαλυφθί τά νέα ύποστρώματα-σάκχαρα, ριβουλόζη και έπτουλόζη καθώς και ή μεταξύ των σχέσις, το ζήτημα της εύρέσεως των καταλλήλων φυραμάτων διά την καρβοξυλίωσιν είχαν έν μέροςί μόνον διευκρινισθί από τους ένζυμολόγους. Ακόμη και την έποχην που είχομεν πλέον καταλήξει εις τά τελικά συμπεράσματα περι του τι είναι άκριβῶς ή νέα καρβοξυλίωσις εις τον κύκλον της φωτοσυνθέσεως, αύτη δέν είχαν περιγραφί ένζυμολογικῶς. Τότε προς τελικήν λύσιν έφάνη φρόνιμον να διεκπεραιωθί ή αντίδρασις αύτη της καρβοξυλίωσης εις ένα σύστημα έλευθέρου κυττάρων. Όσον άφορᾷ εις το ύπόστρωμα, έλήφθησαν έκχυλίσματα από φύκη και σπανάκι και έξ αυτών παρελήφθη ή διφωσφορική-ριβουλόζη με την βοήθειαν της χρωματογραφίας επί χάρτου, δι' άποκόψεως και έκχυλίσεως δηλαδή της περιοχής του χάρτου εις την όποιαν εύρίσκετο αύτη άπορροφημένη. Δηλαδή διά ν' άποκτηθί το ύπόστρωμα διφωσφορική ριβουλόζη, έθεωρήθη ό δρόμος αυτός ως ό καταλληλότερος και ταχύτερος παρᾷ να παρασκευασθί συνθετικῶς. Ός γνωστόν ή ένωσις αύτη δέν έχει άκόμη συντεθί. Δι' έφαρμογής έν συνεχεία της νέας τεχνικής, ήτοι της χρωματογραφίας επί χάρτου έν συνδυασμῶ με την ραδιο-αυτογραφίαν, έμελετήθη τι άκριβῶς συμβαίνει κατά την καρβοξυλίωσιν όταν έχομεν έπισημασμένον διοξ. του άνθρακος και μη έπισημασμένην διφωσφορικήν-ριβουλόζην καθώς επίσης και εις την άντίστροφον περίπτωσιν. Ούτω από μίγμα της πρώτης περιπτώσεως, άφοϋ προσετέθη το θεωρηθέν ως κατάλληλον ένζυμον, απέδειχθη ότι λαμβάνεται καθ' όλοκληρίαν έπισημασμένον εις το καρβοξύλιον, φωσφορυλιωμένον γλυκερινικό οξύ. Εις την αντίθετον περίπτωσιν, όπου δηλαδή έχομεν έπισημασμένην

ομοιομόρφως και εις τὰ πέντε άτομα άνθρακος, τήν διφωσφορικήν—ριβουλόζην και ὄχι τὸ CO₂, λαμβάνονται ὑπὸ τὰς ἰδίας συνθήκας πάλιν δύο μόρια φωσφορο—γλυκερινικοῦ ὀξέος. Τὸ μὲν ἓνα ἐξ αὐτῶν, ὅμως, εἶναι σημειωμένον και εις τὰ τρία άτομα άνθρακος, τὸ δὲ ἄλλον εἶναι ἐπισημασμένον εις τὰ δύο κάτω άτομα άνθρακος και ὄχι εις τὸ τοῦ καρβοξυλίου. Ἐν συνεχείᾳ, εις τήν περίπτωσιν ποῦ ἀντιδιοξ. τοῦ άνθρακος ἐχρησιμοποιήθη ὀξινον άνθρακικόν νάτριον, παρατηρήθη ὅτι πράγματι σχηματίζεται φωσφορο—γλυκερινικόν ὀξύ ἀλλά ὅτι παραμένει ἀρκετὴ διφωσφορο—ριβουλόζη ἀχρησιμοποίητος. Τέλος δὲ διεπιστώθη, ὅτι ἀπουσία διοξ. τοῦ άνθρακος ἢ ὀξίνου άνθρακικοῦ νατρίου δὲν σχηματίζεται φωσφ. γλυκερινικόν ὀξύ. Μὲ σειρὰν παρομοίων πειραμάτων ἐξήχηθη οὕτω τὸ οὐσιώδες συμπέρασμα ὅτι μὲ τὸ χρησιμοποιηθὲν ἔνζυμον, διφωσφορικὴ ριβουλόζη σὺν διοξειδίον τοῦ άνθρακος δὲν δίδει τίποτε ἄλλο ἀπὸ φωσφορο—γλυκερινικόν ὀξύ, ἐπαληθευομένου πλήρως τοῦ ὅτι ἡ διφωσφορο—ριβουλόζη εἶναι ὁ δέκτης τοῦ διοξ. τοῦ άνθρακος. Παρατηρήθη μάλιστα ὅτι δὲν ἔχομεν και παραπλεύρους ἀντιδράσεις, ἐκτὸς ἐκείνων, αἱ ὁποῖαι ὀφείλονται εις τὸ ὅτι ἀκόμη τὰ παρασκευάσματα τῶν ἔνζυμων δὲν εἶναι τελειῶς καθάραι. Εἰς τὸ κατωτέρω σχῆμα δίδεται ὁ ὑποτιθέμενος μηχανισμὸς τῆς καρβοξυλιώσεως.

Σχῆμα 5. Μηχανισμὸς τῆς καρβοξυλιώσεως.



Ἡ διφωσφορικὴ ριβουλόζη οὕτω, ὑπὸ τὴν ἐνε—διοξικήν μορφήν, δύναται νὰ προσλάβῃ τὸ ἰδὸν τοῦ ὀξίνου άνθρακικοῦ ὀξέος, μὲ ἀπόσπασιν ἑνὸς μορίου ὕδατος. Παράγεται οὕτω τὸ α—ὑδρόξυ—β—κετο—ὀξύ, τὸ ὁποῖον ὑδρολυόμενον μεταξὺ α και β ἀτόμων άνθρακος δίδει δύο μόρια φωσφορο—γλυκερινικοῦ ὀξέος. Βεβαίως πρέπει νὰ τονισθῇ, ὅτι ποτὲ δὲν ἀπεμονώθη αὐτὸ τὸ ἐνδιάμεσον προϊόν. Νομίζω δὲ ὅτι δὲν πρόκειται ποτὲ και νὰ κατορθωθῇ αὐτὸ ὑπὸ τὰς συνθήκας ἀπομονώσεως ὑπὸ τὰς ὁποῖας σήμερον ἐργαζόμεθα. Αὐτὸ τὸ ἐνδιάμεσον προϊόν εἴτε ἀποκαρβοξυλιούται πάλιν πρὸς διφωσφορο—ριβουλόζην ὡς α—ὑδρόξυ—β—κετο—ὀξύ, εἴτε ὑδρολύεται αὐθορμητικῶς και δίδει φωσφορο—γλυκερινικόν ὀξύ. Αὐτὰ εἶναι ὅλα τὰ ὁποῖα εἶναι γνωστὰ δι' αὐτὸ τὸ ὀξύ.

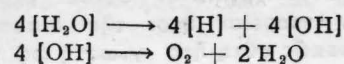
Γνωρίζομεν οὕτω κάθε βῆμα τοῦ κύκλου τοῦ άνθρακος και σήμερον δύναται νὰ προστεθῇ ὅτι ὁ πλήρης αὐτὸς κύκλος ἔχει ἐπιτευχθῇ εις ἓνα διαλυτὸν σύστημα. Δηλαδή, τρόπος τοῦ λέγειν, ἔχει γίνει

μέσα εις μίαν φιάλην μὲ ἓνα μίγμα διαλυτῶν ἀντιδραστηρίων και ἔνζυμων. Διοχετεύει κανεὶς διοξείδιον τοῦ άνθρακος και λαμβάνει γλυκόζη. Αὐτὸ δὲ λαμβάνει χώραν χωρὶς τὴν παρουσίαν οἰουδήποτε ὀργανωμένου μέρους τοῦ κυττάρου, ὅπως πλαστίδια, μιτοχόνδρια κ.λ.π. Μόνον διαλυταὶ οὐσίαι ἐχρησιμοποιήθησαν πρὸς τοῦτο ὅπως μόρια πρωτεϊνῶν και ἀντιδραστήρια. Τέλος ἡ ἀντίδρασις αὐτὴ δὲν ἦτο μία φωτο—ἀντίδρασις, διότι ἔλαβε χώραν χωρὶς τὴν παρουσίαν τοῦ φωτός. Τὸ ἀναγκαῖον ἀναγωγικὸν μέσον πρὸς ἀναγωγήν τοῦ γλυκερινικοῦ ὀξέος προσετέθη ἔξωθεν, ὑπὸ τὴν μορφήν ἀνηγμένου πυριδίνου—νουκλεοτιδίου και ὁ ἀναγκαῖος φωσφόρος προσεφέρθη ὑπὸ τὴν μορφήν τριφωσφορικῆς ἀδενωσίνης. (Α.Τ.Ρ.) και μάλιστα εις ἀρκετὴν ποσότητα. Τὴν Α.Τ.Ρ. τὴν χρειαζόμεθα διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν φωσφορικῶν παραγῶγων, τοῦ φωσφορο—γλυκερινικοῦ ὀξέος και τῆς διφωσφορο—ριβουλόζης. Αὐτὰ τὰ δύο εἶναι τὰ μόνα χημικὰ ἀντιδραστήρια, τὰ ὁποῖα ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ διοξειδίου τοῦ άνθρακος εις σάκχαρον.

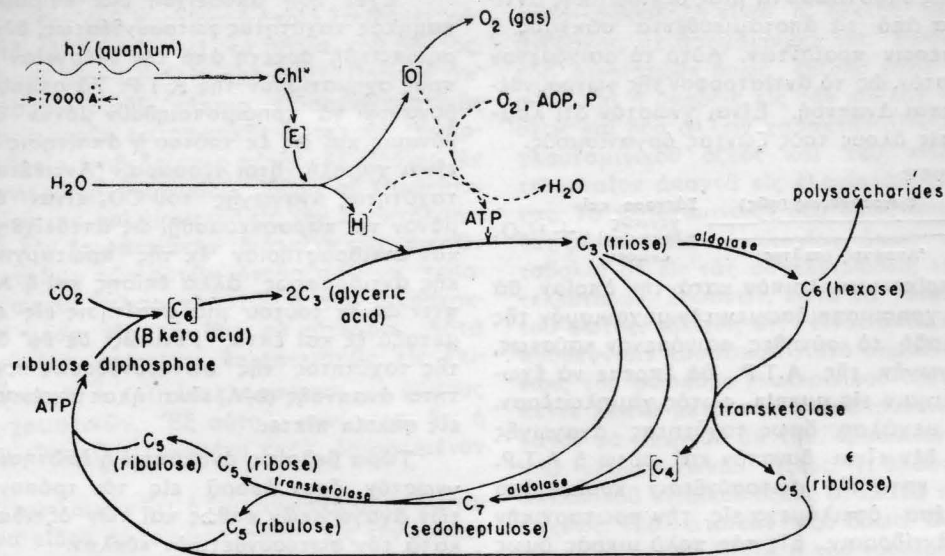
Φυσικὰ εις τοὺς ζῶντας πράσινους ὀργανισμοὺς, αὐτὰ τὰ δύο ἀντιδραστήρια πρέπει νὰ ἔλκουν τὴν προέλευσίν των ἀπὸ αὐτὴν καθ' ἑαυτὴν τὴν φωτο—ἀντίδρασιν. Διαγραμματικῶς τοῦτο παρίσταται εις τὸ κατωτέρω σχῆμα 6 μὲ τὸ ὁποῖον εἰσερχόμεθα πλέον εις τὸ δεύτερον πρόβλημα, ἦτοι τῆς χρησιμοποίησεως τῆς ἐνεργείας τοῦ ἡλιακοῦ φωτός.

Ὁ μηχανισμὸς τῆς μεταφορᾶς τῆς ἐνεργείας εις τὰ πράσινα μέρη τῶν φυτῶν ἔχει ἀποδειχθῇ ὅτι εἶναι ὁ μηχανισμὸς τοῦ συντονισμοῦ ἐξ ἐπαγωγῆς (inductive resonance). Εἶναι, σήμερον, γνωστὸν πλέον ὅτι, διὰ τὴν μεταφορὰν τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας εις τὴν χλωροφύλλην, παίζουν ρόλον και διάφοραι ἄλλαι χρωστικαὶ τῶν φυτῶν, αἱ ὁποῖαι παρουσιάζουν ἓνα μέγιστον ἀπορροφήσεως εις φῶς μεγάλων μηκῶν κύματος.

Τὸ quantum, προερχόμενον ἐκ τῆς ἀκτινοβολίας φωτὸς περίπου 7000 Å, ἀπορροφᾶται τέλος ἀπὸ τὴν χλωροφύλλην και μετατρέπει αὐτὴν εις εὐαίσθητον χλωροφύλλην. Ἡ εὐαίσθητος αὐτὴ χλωροφύλλη ὑφίσταται ἓνα εἶδος ἐνεργειακοῦ μετασχηματισμοῦ, ὁ ὁποῖος βεβαίως εἶναι ἀκόμη ἀγνωστος εις τὰς λεπτομερείας του. Καταλήγει οὕτω εις μίαν ἐνεργειακὴν κατάσταση [E] ἢ ὁποῖα χρησιμοποιεῖ αὐτὴν τὴν ἀπορροφηθεῖσαν ἐνέργειαν πρὸς διάσπασιν τοῦ μορίου τοῦ ὕδατος, πρὸς τὸ ἀναγωγικὸν μέσον [H] και πρὸς τὸ ὀξειδωτικὸν μέσον [O]. Τὸ τελευταῖον τοῦτον δύναται νὰ μετασχηματισθῇ περαιτέρω και ν' ἀπομακρυνθῇ τελικῶς, ὡς μοριακὸν ὀξυγόνον, πρὸς τὸ περιβάλλον. Τὸ ἀναγωγικὸν μέσον καταναλίσκεται διὰ τὴν ἀναγωγήν τοῦ γλυκερινικοῦ ὀξέος. Αὐτὸ τὸ φαινόμενον εἶναι γνωστὸν ὡς «ἀντίδρασις χλωροπλάστων ἢ ἀντίδρασις Hill». Μὲ πολλὰ πειράματα ὁ R. Hill ἔδειξεν ὅτι οἱ χλωροπλάσται ἢ και τεμαχίδια ἐξ αὐτῶν δροῦν ἀπλῶς ὡς φωτοκαλύται, διὰ τὴν διάσπασιν τοῦ μορίου τοῦ ὕδατος:



Σχήμα 6. Προτεινόμενος κύκλος διά την άναγωγήν του άνθρακος κατά την φωτοσύνθεσιν.



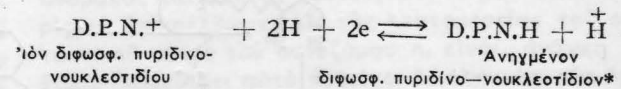
Απεδείχθη ούτω ότι, εκτός του διοξ. του άνθρακος, δύνανται ν' αναχθούν κατά την αντίδρασιν Hill, και άλλαι ουσίαι εύκολότερον αναγόμεναι όπως π.χ. άλατα τρισθενούς σιδήρου, κινόνη κλπ. Έπιπροσθέτως όμως είναι άναγκαία ή παρουσία της τριφωσφορικής άδενσοίνης.

Σήμερον είμεθα εις θέσιν νά προσδιορίσωμεν έπακριβώς την άπαιτουμένην ποσότητα άναγωγικού μέσου προς άναγωγήν ένός μορίου διοξ. του άνθρακος. Ούτω δυνάμεθα νά όρίσωμεν, ότι γενικώς άπαιτούνται τέσσαρα άναγωγικά άτομα ύδρογόνου και έπί πλέον τουλάχιστον τρία μόρια τριφωσφ. άδενσοίνης (A.T.P.). Έάν τώρα κατά την διεξαγωγήν του κύκλου της φωτοσύνθεσεως είναι γεγονός ότι άπαιτούνται αυτά τά αντίδραστήρια και αυτά τά αντίδραστήρια έχουν την βασικήν τους προέλευσιν από μίαν φωτοχημικήν αντίδρασιν, άμέσως γεννάται ή άπορία του τρόπου της προελεύσεως των έξ αυτής της αντίδράσεως.

Γενικώς τά φωσφορικά παράγωγα, τά όποια είναι ύψηλου ένεργειακού περιεχομένου, δύνανται νά παραχθούν και είναι γνωστοί μάλιστα άρκετοί τοιοῦτοι τρόποι παρασκευής των, από τόν συνδυασμόν διαφόρων όξειδωτικῶν αντιδράσεων. Τό κυρίως πρόβλημα της παρασκευής τῶν, ύψηλου ένεργειακού περιεχομένου, τριῶν άνυδριτικῶν φωσφορικῶν δεσμῶν της A.T.P. άν και από κινητικής άπόψεως δέν έχει ακόμη διευκρινισθῆ, από θερμοδυναμικής πλευρᾶς έχει μελετηθῆ. Οί φωσφορικοί δεσμοί αυτοί άπαιτούν προς σχηματισμόν των 36.000 cal. Συνεπώς λύεται τό ζήτημα αυτό, θερμοδυναμικῶς, εάν ό σχηματισμός των συνδυασθῆ με μίαν αντίδρασιν κατά την όποιαν εκλύεται ένέργεια ήτοι, όταν συνδυασθῆ αὕτη με μίαν όξειδωτικήν αντίδρασιν. Κατά την όξειδωσιν π.χ. του άνηγμένου πυριδίνου—νουκλεοτιδίου με όξυγόνον εκλύονται—50.000 cal. Τοῦτο σημαίνει ότι αὕτη είναι ένα κατάλληλον φαινόμενον νά συνδυασθῆ με τόν σχηματισμόν τῶν φωσφορ. δεσμῶν

της A.T.P. έξ οἱ και ή όνομασία του μηχανισμού αὐτου «όξειδωτική φωσφορυλίωσις».

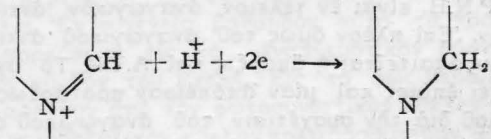
Τό άνηγμένο πυριδίνου—νουκλεοτιδίου, τό όποιον συμβάλλει εις την διεξαγωγήν του φωτοσυνθετικού κύκλου, είναι ένα τέλειον άναγωγικόν αντίδραστήριον και είναι συνδεδεμένο με ένα από τά σπουδαιότερα βιολογικά όξειδο—άναγωγικά συστήματα, τό κάτωθι :



Είναι φανερόν ότι, τά άτομα του ύδρογόνου και τά ηλεκτρόνια τά παραγόμενα κατά την όξειδωσιν του D.P.N.H. δύνανται νά χρησιμοποιηθοῦν ως άναγωγικά μέσα κατά τόν φωτοσυνθετικόν κύκλον.

Εις μίαν όξειδωσιν δύναται λοιπόν νά χρησιμοποιηθῆ, ως ύπόστρωμα, τό άνηγμένο πυριδίνου—νουκλεοτιδίου (D.P.N.H.) και ως όξειδωτικόν μέσον τό μοριακόν όξυγόνον ή ένα όξειδωτικόν ένδιάμεσον προϊόν. Η όξειδωτική δέ αὕτη αντίδρασις δύναται νά συνδυασθῆ με την όξειδωτικήν φωσφορυλίωσιν προς παραγωγήν A.T.P.

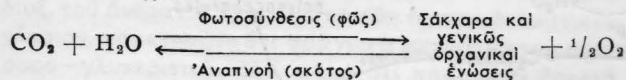
*Ός γνωστόν τό D.P.N. περιέχει τόν δακτύλιον του νικοτινο—αμιδίου, ό όποτος και άνάγεται ως κατωτέρω :



Είναι φανερόν ότι εις την άναγωγήν αὕτην παίζουν ρόλον δύο ηλεκτρόνια και ένα ίόν ύδρογόνου. Άπαιτείται δέ ένα ακόμη ίόν ύδρογόνου, ως κατιονικόν ίσοδύναμον της άρνητικής φωσφορικής ρίζης του μορίου του D.P.N.H. Άνεπιτυχώς, ως έκ τούτου εις την διάλυση (Warburg) άπαντά ή άνηγμένη μορφή ως διϋδρπυριδίνη και συμβολίζεται ως D.P.N.H₂. Εις την καθ' έαυτήν άναγωγήν ένα μόνον άτομον ύδρογόνου λαμβάνει μέρος και ό σωστός συμβολισμός είναι D.P.N.H.

Θά υπεθέταμεν επίσης ὅτι θά ἠδύναντο νά χρησιμοποιηθοῦν ὡς ὑποστρώματα μιᾶς ὀξειδωτικῆς ἀντιδράσεως ὀλίγα ἀπὸ τὰ ἀποταμιευθέντα σάκχαρα ἢ ἐκ τῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων. Αὐτὸ τὸ φαινόμενον εἶναι ἤδη γνωστὸν, ὡς τὸ ἀντίστροφον τῆς φωτοσυνθέσεως καὶ λέγεται ἀναπνοή. Εἶναι γνωστὸν ὅτι λαμβάνει χώραν εἰς ὄλους τοὺς ζῶντας ὀργανισμοὺς.

Οὕτω ἔχομεν:



Εἰς τὴν περίπτωσιν λοιπὸν κατὰ τὴν ὁποίαν θά ἠδυνάμεθα νά χρησιμοποιήσωμεν τὸν μηχανισμόν τῆς ἀναπνοῆς, δηλαδὴ τὸ σύνηθες φαινόμενον καύσεως, διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς Α.Τ.Ρ. θά ἔπρεπε νά ἔχωμεν μίαν ἀπαίτησιν εἰς quanta φωτὸς χαμηλωτέραν.

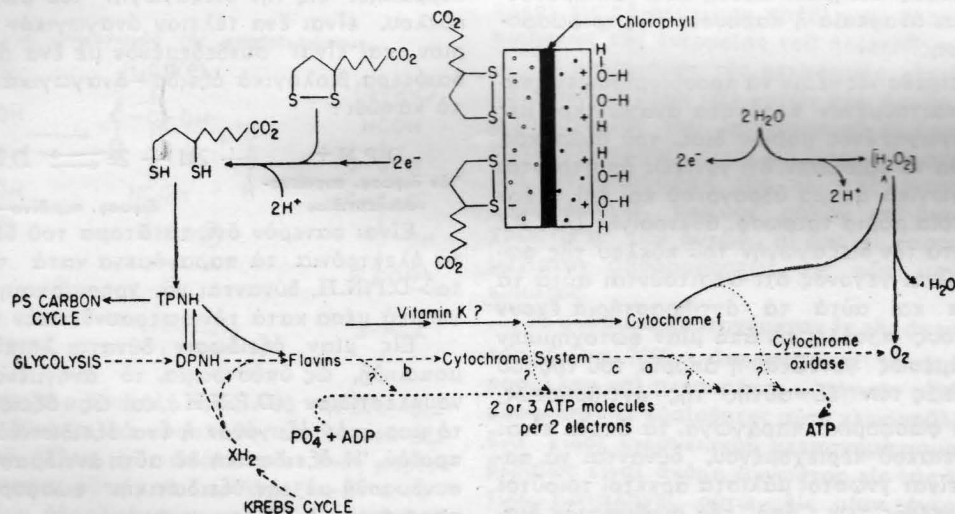
Εἰς πολὺ μεγάλας ὅμως ταχύτητας ἀναγωγῆς τοῦ CO₂ αὐτὸ δὲν εἶναι δυνατόν καὶ οὕτω ἡ Α.Τ.Ρ. θά παράγεται κατὰ τὴν φωτοσύνθεσιν κυρίως ἀπὸ ὀξειδωτικὰ μέσα ὀφειλόμενα εἰς τὴν πρωταρχικὴν φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν. Εἰς τὰς πολὺ μικρὰς ὅμως ταχύτητας ἀναγωγῆς θά εἶναι δυνατόν ἡ ἀπαιτούμενη Α.Τ.Ρ. νά παράγεται ἐκ τῆς ἀναπνοῆς ἀκόμη καὶ εἰς κάποιαν ἄλλην θέσιν τοῦ κύκλου καὶ

νά μεταφέρεται κατόπιν ἐκεῖ ὅπου χρειάζεται αὕτη. Ἐχει ἤδη ἀποδειχθῆ διὰ πειραμάτων ὅτι, εἰς χαμηλὰς ταχύτητας φωτοσυνθέσεως, δύναται νά χρησιμοποιηθῆ ἀρκετὴ ἀπὸ τὴν ἐνέργειαν τῆς ἀναπνοῆς πρὸς σχηματισμὸν τῆς Α.Τ.Ρ. Τὰ quanta φωτὸς οὕτω δύναται νά χρησιμοποιηθοῦν μόνον ὡς ἀναγωγικὴ δύναμις καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀπαίτησις εἰς quanta θά εἶναι χαμηλὴ, ἤτοι τέσσαρα. Ἀντιθέτως εἰς ὑψηλὰς ταχύτητας ἀναγωγῆς τοῦ CO₂ εἶναι ἀναγκαῖον ὄχι μόνον νά παρασκευασθῆ, ὡς ἀπεδείχθη, τὸ ἀναγωγικὸν ἀντιδραστήριον ἐκ τῆς πρωταρχικῆς φωτοχημικῆς ἀντιδράσεως ἀλλὰ ἐπίσης καὶ ἡ Α.Τ.Ρ. Προκύπτει ὡς ἐκ τούτου μία ἀπαίτησις εἰς quanta ὑψηλὴ, μεταξὺ ἕξι καὶ ἑπτὰ. Γενικῶς δὲ ἐφ' ὅσον ὁ λόγος τῆς ταχύτητος τῆς φωτοσυνθέσεως πρὸς τὴν ταχύτητα ἀναπνοῆς (Φ/Α) εἶναι ἡλαττωμένος, ἡ ἀπαίτησις εἰς quanta πίπτει.

Τώρα βεβαίως ἀνακύπτει ἡ ἐρώτησις τοῦ τί εἶναι γνωστὸν ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν τρόπον παραγωγῆς τῶν ἀναγωγικῶν καθὼς καὶ τῶν ὀξειδωτικῶν μέσων, κατὰ τὸν φωτοσυνθετικὸν κύκλον.

Παραθέτομεν τὸ κατωτέρω σχῆμα 7, τὸ ὁποῖον περιλαμβάνει τὴν περιγραφὴν τῶν μέχρι σήμερον γνώσεων διὰ τὴν παραγωγὴν αὐτῶν τῶν οὐσιῶν.

Σχῆμα 7. Ὑποτιθεμένη φύσις τῆς φωτοχημικῆς συσκευῆς καὶ σχέσις αὐτῆς μετ' ἄλλους παράγοντας.



Τὸ σχῆμα αὐτὸ περιλαμβάνει τὸ ἀνηγμένον πυριδίνιο—νουκλεοτίδιον (D.P.N.H.), τὸ ὁποῖον συμβάλλει εἰς τὴν διεξαγωγὴν τοῦ φωτοσυνθετικοῦ κύκλου. Τὸ D.P.N.H. εἶναι ἕν τέλειον ἀναγωγικὸν ἀντιδραστήριον. Ἐπὶ πλέον ὅμως τοῦ ἀναγωγικοῦ ἀντιδραστήριου ἀπαιτεῖται ἡ ὑπαρξίς καὶ Α.Τ.Ρ. Τὸ σχῆμα περιέχει ἐπίσης καὶ μίαν ἀπόπειραν προτάσεως μηχανισμοῦ διὰ τὴν συσχέτισιν τοῦ ἀναγωγικοῦ ἀντιδραστήριου D.P.N.H. καὶ τοῦ ἐνδιαμέσου ὀξειδωτικοῦ, τὸ ὁποῖον παρίσταται ἐν παρενθέσει ὡς [H₂O₂] ἂν καὶ ἡ φύσις αὐτοῦ πράγματι εἶναι ἀκόμη ἄγνωστος. Δυνάμεθα νά συνδυάσωμεν αὐτὰ τὰ δύο ἀντιδραστήρια διὰ μιᾶς σειρᾶς ἀντιδράσεων πολὺ ὁμοίας μετ' τὴν τῆς ἀναπνοῆς. Αὕτη περιλαμβάνει, ὡς γνωστὸν, φλαβίνες, κυτοχρώματα, κυτόχρωμα—ὀξειδάση καὶ

μοριακὸν ὀξυγόνον ἀλλὰ καὶ κυτόχρωμα f. Τὸ τελευταῖον εἶναι μία ἔνωσις σιδήρου καὶ αἵμας καὶ ἀπαντᾷ αὕτη εἰς τοὺς ζῳικοὺς ἰστούς. Εἶναι δὲ τοῦτο πολὺ χαρακτηριστικὸν καὶ τῶν πρασίνων φυτικῶν ὀλικῶν. Ὑποθέτομεν λοιπὸν ὅτι μέσω κάποιας παρομοίας σειρᾶς ἀντιδράσεων, ὁμοίας δηλαδὴ μετ' τὴν τοῦ ἀναπνευστικοῦ συστήματος, ὀνομαζομένης «ὀξειδωτικὸν φωσφορυλιωτικὸν σύστημα», θά παράγεται ἡ Α.Τ.Ρ. Τοῦτο γίνεται διὰ ἐπανασυνδυασμοῦ τῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα ἔχουν φθάσει εἰς τοιοῦτον ἀναγωγικὸν ἐπίπεδον ὡς τῆς ἀνηγμένης D.P.N.H. ἢ T.P.N.H., μετ' τὰ ἐνδιαμέσως παραχθέντα ὀξειδωτικὰ προϊόντα. Ἐπίσης εἰς τὸ ἄνω ἀριστερὰ μέρος τοῦ σχήματος 7, παρίσταται ἡ ἀντίδρασις τῶν φωτο—διεγερμένων ἠλεκτρονίων, ἡ ὁποῖα λαμβάνει χώραν

εις αυτό το σημείον με μίαν θειο—ένωση. Είς το άνω δε δεξιόν μέρος παρίσταται ή αντίδρασις του παραμένοντος θετικού φορτίου, ή όποια λαμβάνει χώραν εις αυτό το σημείον με τά μόρια του ύδατος. Έδω ήδη έγινε μία μεγάλη πρόοδος! Πρώτον άπ' όλα, έχει προσδιορισθή κάποιον είδος σχηματικής μορφής, πρωτογενούς φωτοχημικής συσκευής. Υπάρχει δε μία ευρεία επιβεβαίωσις αυτής. Αί εικόνες, έκ του ήλεκτρονικού μικροσκοπίου, ίδίως αί ληφθεισαι ύπό των Steinmann και Sjostrand εις την Στοκχόλμην, έχουν δείξει την επιφανειακήν διάταξιν των μικρών πρασίνων μονάδων των φυτών ονομαζομένων τεμαχιδίων (fragments) χλωροπλαστών ή των μικροκοκκίων (grana) μέσα εις τά ίδια τά κύτταρα. Αυτά είναι διαταγμένα πράγματι επιφανειακώς, εις επιφάνειαν πάχους 60 Å και έναλλάσσονται με χώρους έλευθέρους χρωστικών. Έξ αυτού συνάγεται ότι ή χλωροφύλλη είναι διατεταγμένη κατά οργανωμένον τρόπον.

Υποτίθεται λοιπόν ότι, ή επιφανειακή αυτή διάταξις, είναι ένα είδος φωτο—μπαταρίας, εις την όποιαν ή ενέργεια έκ του ήλιακού φωτός απορροφάται άπό την στοιβάδα της χλωροφύλλης. Έν συνεχεία οδηγεί αυτή το διεγερθέν ύπό του φωτός ήλεκτρόνιον κατά τρόπον, ώστε αυτό να κατευθύνεται προς την μίαν πλευράν της στοιβάδος. Το παραμένον δε θετικόν φορτίον είναι διατεταγμένον αντίθετως, προς την άλλην πλευράν της στοιβάδος. Έκεϊ τοίτο έξουδετεροῦται ύπό προσφοράς ήλεκτρονίων όπως π.χ. των προερχομένων έκ μορίων ύδατος. Αυτή ή αντίδρασις, λαμβάνει χώραν εις τό άκρον της στοιβάδος, με άποτέλεσμα την παραγωγήν άρκετών ένδιαμέσων όξειδωτικών προϊόντων τά όποια παρίστανται εις τό σχήμα, ως ύπεροξειδιον ύδρογόνου. Η πιστοποίησις της φύσεως αυτών άκόμη εύρίσκεται εις τό στάδιον του πειραματισμού, με χρησιμοποίησιν καταλλήλως σημειωμένων άτόμων όξυγόνου. Ένω τώρα τό θετικόν φορτίον παγιδεύεται οὔτω εις την μίαν πλευράν, τά ήλεκτρόνια άπό την άλλην πλευράν, της στοιβάδος, δέν δύνανται ν' αλλάξουν θέσιν. Συνεπώς δύνανται να παραμείνουν έκει δι' ένα σχετικώς άρκετόν χρονικόν διάστημα έν άναμονή κάποιας ούσίας διά να τ' άποσπάση έκ της θέσεως ταύτης. Υπετέθη ότι ή ούσία αυτή, ή όποια άποσπά τά ήλεκτρόνια, είναι μία θειοένωσις, ένα πεντακυκλικόν δισουλφίδιον, και αυτό λόγω των ειδικών ιδιοτήτων της ένώσεως ταύτης. Το άποτέλεσμα είναι να προκύψη μία διθειόλη, ή όποια δύνανται έν συνεχεία ν' άνάγη τό D.P.N. προς D.P.N.H. τό όποιον και θα διεξαγάγη περαιτέρω την άναγωγήν.

Διά την άνωτέρω άναγωγήν προτιμάται αυτή ή θειοένωσις διά πολλάς αίτίας. Η θειοένωσις αυτή έχει ένα δυναμικόν άναγωγής έλαφρώς περισσότερον άναγωγικόν του της D.P.N.H. και ως έκ τούτου αυτή δύνανται μόν ν' άνάγη τό D.P.N. αλλά τό αντίστροφον δέν θα λάβη χώραν εύκόλως. Επί πλέον υπάρχει και μία άλλη αίτία, ή όποια έπιστά την προσοχήν μας εις αυτήν την θειο—ένωση. Αυτή προήλθεν άπό τάς πειραματικάς μελέτας επί του κύκλου του άνθρακος.

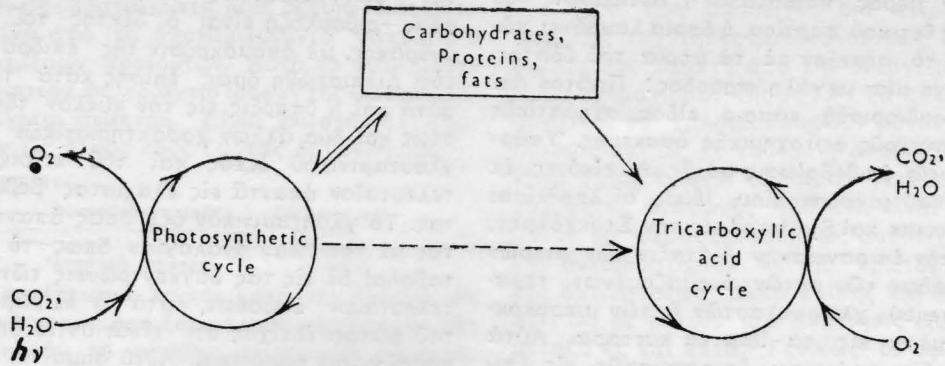
Είς τά πειράματα «σταθεράς καταστάσεως της φωτοσυνθέσεως» άπεκαλύφθη ότι, ή διωσφορο—ριβουλόζη είναι ό δέκτης του διοξειδ. του άνθρακος, με άπομάκρυσιν της επιδράσεως του φωτός. Διεπιστώθη όμως έπίσης κατά τά πειράματα αυτά και ή ύπαρξις εις τόν κύκλον της φωτοσυνθέσεως και δύο άλλων χαρακτηριστικών ούσιών. Του γλουταμινικού όξέος και του κιτρικού όξέος. Το τελευταίον άπαντά εις έλαχίστας βεβαίως ποσότητες. Το γλουταμινικόν όξύ όμως άπαντά εις ποσότητα με την ίδίαν άναλογίαν όπως τό P.G.A. Αί μεταβολαί δε εις τάς συγκεντρώσεις των δύο τούτων τελευταίων ένώσεων, κατά τά πειράματα άπουσία του φωτός, έδείχθη ότι είναι αντίστοιχοι και κατά προσέγγισιν ποσοτικά. Αυτό σημαίνει ότι, ή εξαφάνισις του φωσφορο—γλυκερινικού όξέος εις τά πρώτα πέντε λεπτά μετά την άπομάκρυσιν του φωτός, δυνάτον να μετρηθή με την εμφάνισιν του ραδιενεργού γλουταμινικού όξέος. Η δραστική ποσότης έξ άλλου του κιτρικού όξέος σταματά ν' άνέρχεται πολύ ταχέως. Το κιτρικόν όξύ όμως, ως άπεδείχθη εις τόν κύκλον του Krebs ή του τρικαρβοξυλικού όξέος, είναι ένα ένδιάμεσον προϊόν κατά την καύσιν των σακχάρων διά μέσου του πυροσταφυλικού όξέος.

Βεβαίως είναι γνωστόν ότι ό μόνος τρόπος διά να φέρωμεν τόν άνθρακα άπό τό φωσφορο—γλυκερινικόν όξύ μέσα εις τόν κύκλον αυτόν είναι διά μέσου του πυροσταφυλικού όξέος και του συστήματος όξειδάση—πυροσταφυλικόν όξύ. Όξειδάση—πυροσταφυλικόν όξύ είναι τό σύστημα, τό όποιον μετατρέπει τό πυροσταφυλικόν όξύ εις διοξειδιον του άνθρακος και άκετύλ—συνένζυμον A (Ac—CoA). Χωρίς να ύπεισέλθωμεν εις τάς λεπτομερείας του συντακτικού τύπου του συνεζύμου A, είναι άνάγκη να ένθυμηθώμεν ότι αυτό περιέχει θειόλην ως μία δραστικήν ομάδα και ότι είναι ό μεταφορέυς της άκετύλο—ομάδος του πυροσταφυλικού όξέος.

Άς τονισθή και πάλιν ότι, ό μόνος δρόμος άπό τό φωσφορο—γλυκερινικόν όξύ προς τόν κύκλον του Krebs, είναι διά του άκετύλ—συνενζύμου A, μέσω του συστήματος όξειδάση—πυροσταφυλικόν όξύ. Είς τό σχήμα 8, δεικνύεται διαγραμματικώς αυτή ή σχέσις εις τό φώς και εις τό σκότος.

Ό φωτοσυνθετικός κύκλος άνοικοδομεί σάκχαρα και φωσφορο—γλυκερινικόν όξύ. Γνωρίζομεν ότι εις τό φώς τό διοξειδιον του άνθρακος και τό ύδωρ άντιδρούν, ένφ' έκλύεται όξυγόνον και γενικώς ότι παράγεται άνηγμένος άνθραξ ό όποιος, εις τά φυτά μετατρέπεται εις ύδατόνθρακα, λίπη, πρωτεΐνας κ.λ.π. Έν συνεχεία, βαθμιδόν, αυτά τά προϊόντα θα διαρρέυσουν εις τό άναπνευστικόν σύστημα, εις τόν κύκλον του Krebs. Είς τό φώς βεβαίως αυτά διαρρέουν άπό τόν φωτοσυνθετικόν κύκλον προς τόν τρικαρβοξυλικόν κύκλον πολύ βραδύτερον. Τά ως άνω προϊόντα όφείλουν να περάσουν διά μέσου όλων των άποταμιευτικών δεξαμενών του φυτού κατά την πορείαν τους. Άλλά εάν τό φώς έλαττωθή, μέσα σε 30—60 δευτερόλεπτα, μία πολύ μεγάλη άναλογία έκ των ούσιών του φωτοσυνθετικού κύκλου, ειδικώς τό φωσφορο—γλυκερινικόν όξύ, περνά κατ' ευθείαν εις

Σχήμα 8. Σχηματική σχέσις μεταξύ του φωτοσυνθετικού κύκλου, τρικαρβοξυλικού κύκλου και άποταμειωτικών προϊόντων εις τὰ φυτά.



τόν τρικαρβοξυλικόν κύκλον. Ὑπάρχει πιθανότης ὅτι αὐτὴ ἡ μεταβολὴ θὰ ἠδύνατο νὰ γίνῃ διὰ μιᾶς ἀναστροφῆς, διὰ διαχύσεως δηλαδὴ τοῦ P.G.A. ἀπὸ τὰς φωτοσυνθετικὰς κυψελίδας πρὸς τὸ κυτόπλασμα ἐπειδὴ τὸ δέξυ δὲν ἀνάγεται περαιτέρω λόγω τῆς διακοπῆς τῆς ἐπιδράσεως τοῦ φωτός. Ἔχει ἐξετασθῆ αὐτὴ ἡ δυνατότης, ἀλλὰ ἔχει ἀποβληθῆ αὐτὴ ὡς ἀπίθανη. Ἡ μεταβολὴ εἰς τὴν ταχύτητα ἐμφανίσεως τοῦ ραδιενεργοῦ ἀνθρακός π.χ. εἰς τὸ κιτρικόν ὄξύ, ἀπὸ τὸ φῶς εἰς τὸ σκοτάδι εἶναι τοῦλάχιστον 20 φορές μεγαλύτερα τῆς μεγίστης μεταβολῆς εἰς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ φωτοσυνθετικοῦ, ἐπισημασμένου φωσφορο-γλυκερινικοῦ ὄξεος. Συνεπῶς περισσότερο ἀπὸ 20 φορές μεγαλύτερα θὰ πρέπει νὰ εἶναι ἡ μεταβολὴ εἰς τὴν διαφορὰν τῆς συγκεντρώσεως μεταξὺ τῶν κυψελίδων τοῦ φωτοσυνθετικοῦ κύκλου καὶ τῆς κυτοπλασματικῆς κυψελίδος τοῦ κύκλου τοῦ Krebs. Μία κατ' ἀναλογίαν μεγάλη

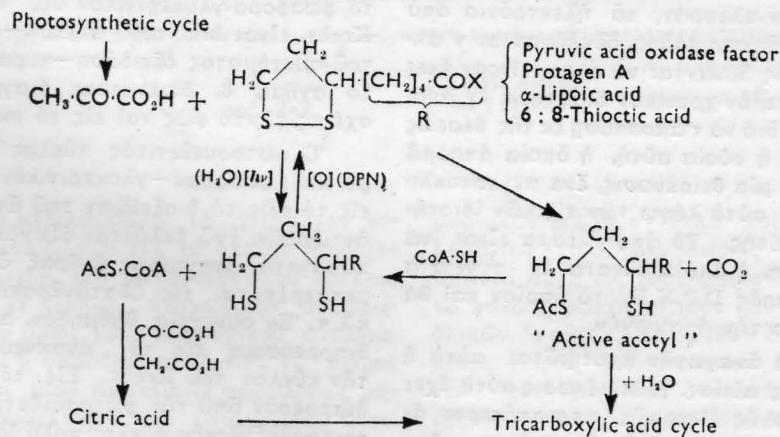
διαφορὰ μεταβολῆς συγκεντρώσεως ἀπαιτεῖται διὰ νὰ μεταβάλλῃ τὴν ταχύτητα διαχύσεως ἀπὸ τὴν μίαν κυψελίδα εἰς τὴν ἄλλην.

Φαίνεται ὅτι, ὑπάρχει εἰς τὴν φύσιν κάποιον εἶδος συστήματος—βαλβίδος μεταξὺ τῶν δύο κύκλων καὶ ὅτι ἡ βαλβὶς αὕτη εἰς τόφῳς μὲν εἶναι κλειστὴ εἰς τὸ σκοτός δὲ ἀνοικτὴ. Αὐτὸ εἶναι ἕνα συμπέρασμα εἰς τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ καταλήξωμεν. Ὁ μοναδικὸς δρόμος τῶρα διὰ νὰ εἰσέλθουν τὰ ἐνδιάμεσα προϊόντα τῆς ἀναπνοῆς εἰς τὸν φωτοσυνθετικόν κύκλον εἶναι διὰ τοῦ P.G.A. Τὸ φῶς κατὰ κάποιον τρόπον ἐλέγχει γενικῶς αὐτὴν τὴν ἀντίδρασιν.

Περίπου δύο χρόνια πρὶν, ὅταν ἀπεκαλύφθη ἡ φύσις τοῦ συστήματος ὀξειδάση—πυροσταφυλικόν ὄξύ, ἀπεδείχθη ὅτι τοῦτο ἦτο ἕνα πεντα-κυκλικόν ὄξύ, τὸ θειοκτικόν ἢ λιποϊκόν ὄξύ καὶ ὅτι τὸ κυκλικόν αὐτὸ δισουλφίδιον εἶχε πολὺ περιέργους ιδιότητας.

Τὸ κατωτέρω σχῆμα 9 δεικνύει ἀκριβῶς πῶς ἐργάζεται αὐτὸ τὸ σύστημα—βαλβίς.

Σχήμα 9. Μηχανισμὸς τοῦ φωτοχημικοῦ ἐλέγχου τῶν σχέσεων μεταξὺ τοῦ φωτοσυνθετικοῦ κύκλου καὶ τοῦ κύκλου τοῦ τρικαρβοξυλικοῦ ὄξεος.



Τὸ συνένζυμον, διὰ τὸ σύστημα ὀξειδάση—πυροσταφυλικόν ὄξύ, ἔχει ἀποδειχθῆ ὅτι εἶναι ἕνας πεντακυκλικὸς δακτύλιος μὲ πλευρικὴν ἐξ ἀνθρακός ἄλυσον, ἐνὸς τμήματος αὐτῆς παριστανομένου εἰς τὸ σχῆμα ὡς X. Ἡ ἀπόδειξις δὲ τῆς ἀκριβοῦς

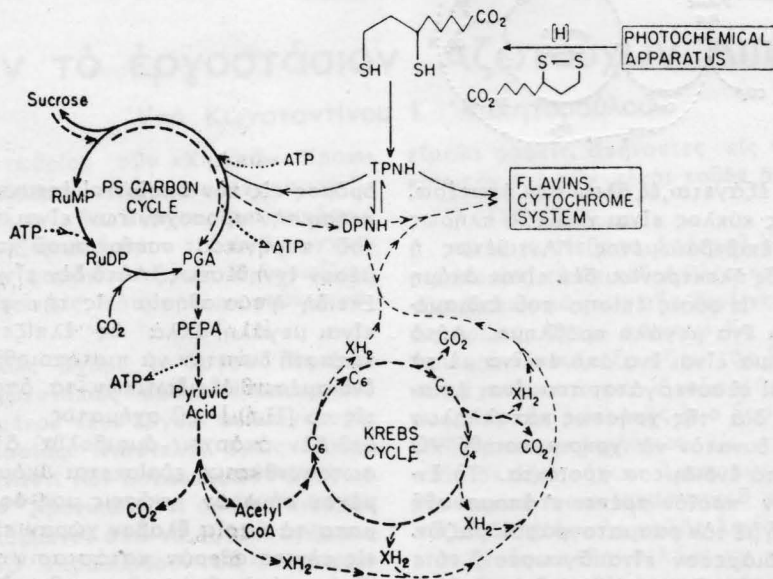
φύσεως τοῦ X εὑρίσκεται εἰς τὸ στάδιον τοῦ πειραματισμοῦ. Φαίνεται ὅτι δύναται νὰ εἶναι τοῦτο ἕνα εἶδος γλυκεριδίου, ἀλλὰ ἀκόμη δὲν ἔχει ἐπιβεβαιωθῆ, ἂν καὶ αὐτὸ δὲν ἔχει σημασίαν διὰ τὸ παρὸν θέμα. Τὸ σπουδαῖον γεγονός εἶναι,

νά τονισθῆ ὅτι, διὰ τὸν σκοπὸν νά δοθοῦν τὰ δύο α καὶ β άτομα ἀνθρακός ἐκ τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος πρὸς τὸ συνένζυμον Α, ἀπεδείχθη ὅτι ὀφείλωμεν νά ἔχωμεν τὴν δισουλφιδικὴν μορφήν τοῦ θειοκτικοῦ ἢ λιποϊκοῦ ὀξέος. Ἡ ἔνωση αὐτὴ εἶναι ἕνα ὀξειδωτικὸν ἀντιδραστήριον, τὸ ὁποῖον ὀξειδώνει τὸ πυροσταφυλικὸν ὀξύ πρὸς τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός καὶ ἀκετύλο—λιποϊκὸν ὀξύ. Κατόπιν τὸ ἀκετύλο—λιποϊκὸν ὀξύ, ὑφίσταται ἀντίδρασιν ἀνταλλαγῆς μεταξὺ τοῦ ὑδρογόνου τῆς —SH— ὁμάδος τοῦ συνένζυμου A(CoA) πρὸς παρασκευὴν τῆς διθειολικῆς μορφῆς τοῦ ὀξέος καὶ τοῦ ἀκετύλ—συνένζυμου Α. Τοῦτο κατόπιν ἀντιδρᾷ μὲ τὸ ὀξαλοξικὸν ὀξύ πρὸς παρασκευὴν κιτρικοῦ ὀξέος. Οὕτω τὸ P.G.A. μέσῳ τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος διέρχεται εἰς τὸν κύκλον τοῦ τρικαρβοξυλικοῦ ὀξέος. Ἡ διθειόλη, τότε πρέπει νά ἐπανοξειδωθῆ ἀπὸ κάποιον μέσον, συνήθως πυριδίνου—νουκλεοτίδιον, ὁπότε δίδει πάλιν δισουλφίδιον τὸ ὁποῖον δύναται νά δράσῃ ἐκ νέου.

Τὸ φῶς προλαμβάνει τὴν διαφυγὴν τῶν προϊόντων τῆς φωτοσυνθέσεως πρὸς τὸν κύκλον τοῦ Krebs. Πιθανὸν ὅτι τὸ φῶς τὸ κατορθώνει αὐτὸ διὰ ἀναγωγῆς τοῦ δισουλφιδίου. Μηχανεύεται δηλαδὴ τὴν ἰσορροπίαν ἀπὸ τὸ δισουλφίδιον πρὸς τὴν διθειόλην καὶ ἔαν ἡ ἔνωση εὐρίσκειται πρὸς τὴν μορφήν τῆς διθειόλης τότε αὕτη δὲν δύναται νά ἐκτελέσῃ τὴν ὀξειδωτικὴν δράσιν τῆς. Οὕτω διακόπτεται ὁ σύνδεσμος μεταξὺ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος καὶ κύκλου τοῦ τρικαρβοξυλικοῦ ὀξέος.

Ἡ τελευταία παραδοχὴ εἶναι ὅτι τὸ φῶς, τὸ κατορθώνει αὐτὸ κατ' εὐθείαν δηλαδὴ ὅτι δὲν ὑπάρχει τίποτε μεταξὺ τοῦ διεγερμένου ἠλεκτρονίου ἐκ τοῦ φωτός, εἰς τὰς στοιβάδας τῆς χλωροφύλλης καὶ τοῦ δισουλφιδίου. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὸ φῶς εἶναι ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον ἀποσπᾷ τὰ ἠλεκτρόνια ἀπὸ τὴν στοιβάδα τῆς χλωροφύλλης (ἴδε σχῆμα 7). Δοκιμασία, διὰ ν' ἀπο-

δειχθῆ αὐτό, δὲν εἶναι καὶ εὐκόλον νά γίνῃ. Τὸ φαινόμενον ὑπάγεται εἰς τὴν τάξιν τῶν κολλοειδῶν φαινομένων εἰς τὰ βιολογικὰ συστήματα εἰς τὰ ὁποῖα περιλαμβάνεται ἕνα πολὺ πολὺπλοκον συντακτικῶς συστατικόν. Ἡ δραστικότης δὲ τοῦ φαινομένου αὐτοῦ ἐξαρτᾶται ἀκριβῶς ἀπὸ τὴν ὑπαρξίν τοῦ τοιοῦτου πολυπλόκου συστατικοῦ. Κατέστη δυνατόν νά ἐπιβεβαιωθῆ π.χ. ὅτι ἡ προσθήκη ἑξῶθεν λιποϊκοῦ ὀξέος εἰς ἕνα κατάλληλον σύστημα, ἀληθῶς θ' αὐξήσῃ τὴν ἔντασιν μὲ τὴν ὁποῖαν ἐκλύεται τὸ ὀξυγόνον. Ἐπὶ προσθέτως ἐδείχθη ὅτι ἡ προσθήκη τοῦ λιποϊκοῦ ὀξέος ἐλαττώνει τὸν χρόνον ζωῆς τῶν εὐαισθητοποιημένων ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα ἀναμένουν ἕναν μετατροπέαν. Ὡς ἐτονίσθη εἰς ἄλλο μέρος, τὸ θετικὸν φορτίον καλύπτεται ἀμέσως, ἐνῶ τὸ ἠλεκτρόνιον παραμένει. Εἴμεθα δὲ εἰς θέσιν ν' ἀποδείξωμεν καὶ μὲ πειράματα εἰς τὰ ὁποῖα τὸ φῶς δίδεται ὡσάν ἀστραπὴ ὅτι, ὅταν δοθῆ λιποϊκὸν ὀξύ ἢ διάρκεια ζωῆς κατὰ τὴν ὁποῖαν τὸ ἠλεκτρόνιον παραμένει ἐν ἀναμονῇ, ἐλαττοῦται. Ἄλλὰ ἀπ' εὐθείας παραδοχῆ, ὅτι τὸ λιποϊκὸν ὀξύ ἢ μία παρομοία θείο—ἔνωση εἶναι ὁ ἀπ' εὐθείας δέκτης τοῦ φωτο—εὐαισθητοῦ ἠλεκτρονίου, εἶναι ἐξαιρετικῶς δύσκολος. Ἐν τούτοις, ὅπως ἦδη ἀνεφέρθη, ὑπάρχουν πολλοὶ ἐνδείξεις, αἱ ὁποῖαι τείνουν πρὸς παραδοχὴν αὐτῆς τῆς ἀρχῆς. Εἶναι δυνατόν ν' ἀποδειχθῆ τελικῶς, ὅτι δὲν εἶναι αὐτὸ καθ' ἑαυτὸ τὸ λιποϊκὸν ὀξύ ἀλλὰ κάποιον παράγωγον αὐτοῦ ἢ δύναται ν' ἀποδειχθῆ ὅτι ὑπάρχει μία ἔνωση κειμένη μεταξὺ τοῦ φωτο—εὐαισθητοῦ ἠλεκτρονίου καὶ τοῦ θείου τοῦ λιποϊκοῦ ὀξέος ἀλλὰ αὐτὸ δὲν φαίνεται καὶ τόσον πιθανόν. Τὸ πρόβλημα τοῦτο εἶναι ἕνα ἀπὸ τὰ μεγαλύτερα, τὰ ὁποῖα παραμένουν ἄλυτα. Ἐν ἄλλοις προβλήματι εἶναι ἡ φύσις τῶν ἐνδιάμεσων ὀξειδωτικῶν τὰ ὁποῖα ἀνεφέρθησαν ἐνωρίτερον.



Τὸ ἄνω σχῆμα 10 παριστᾷ ἕνα σύστημα εἰς τὸ ὁποῖον δεῖκνύονται εἰς λεπτομερείας, αἱ διάφορα αὐτὰ ἀπόψεις εἰδικῶς τονισμέναι.

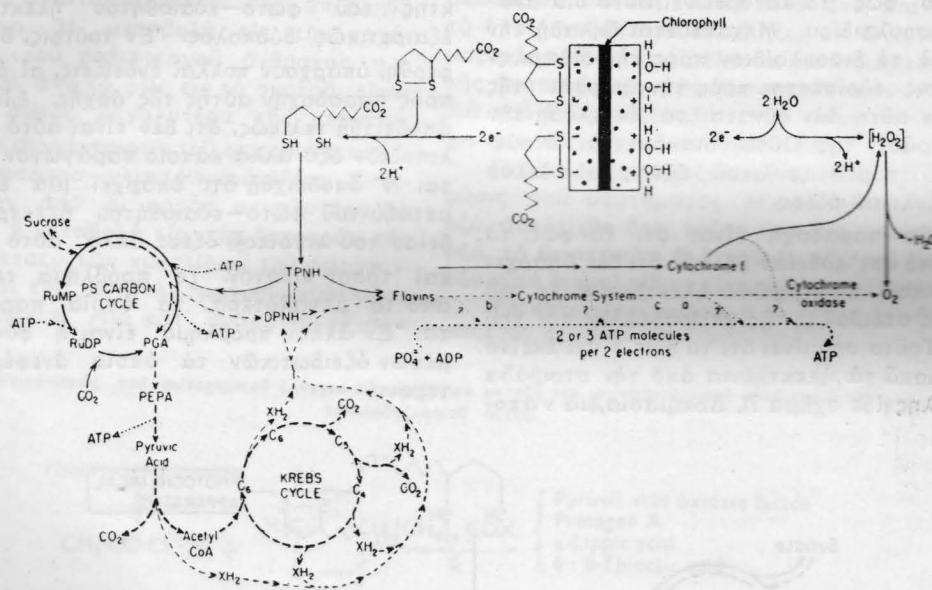
Ἡ φωτοχημικὴ—συσκευή παράγει ἀνηγμένον δισουλφίδιον, τὸ ὁποῖον κατόπιν ἀνάγει τὸ πυριδίνου—νουκλεοτίδιον πρὸς T.P.N.H. καὶ D.P.N.H. τὸ ὁποῖον

καί διεξάγει τόν φωτοσυνθετικόν κύκλον. Ἀρκετόν ὄμως ἀπό αὐτό τὸ ἀνηγγέμενον πυριδίνου—νουκλεοτιδίου χρησιμοποιεῖται, διὰ μέσου τοῦ συστήματος φλαβίνης—κυτόχρωμα, διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς τριφωσφορικῆς ἀδενοσίνης, ἢ ὁποῖα ἀπαιτεῖται ἐπίσης διὰ τὴν διεξαγωγὴν τοῦ φωτοσυνθετικοῦ κύκλου. Οὕτω μόνον τὸ ὑπόλοιπον ἐξ αὐτοῦ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν καθ' ἑαυτὴν ἀναγωγὴν. Ἡ σχέσις μεταξὺ τοῦ φωτοσυνθετικοῦ κύκλου καὶ τοῦ κύκλου τοῦ Krebs ἢ τοῦ κύκλου τοῦ τρικαρβοξυλικοῦ ὀξέος εἶναι εἰς τὸ σχῆμα αὐτὸ περισσότερον καθαρὰ τονισμένη. Ἐπίσης δεικνύεται καὶ ὁ δρόμος διὰ τοῦ ὁποῖου δύναται νὰ παραχθῇ Α.Τ.Ρ., εἰς τὸ σκότος ἢ εἰς πολλὰ χαμηλάς ἐντάσεις τοῦ φωτός, διὰ χρησιμοποίησεως ὀλίγων ἐκ τῶν ἀποταμιευτικῶν σακχάρων εἰς τὸν κύκλον τοῦ Krebs. Τὸ ἄνω ἀριστερὸν μέρος τοῦ σχήματος δεικνύει, ὅτι τὸ σάκχαρον δύναται νὰ παράγῃ πυροσταφυλικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ συσχετισθῇ διὰ τοῦ συστήματος κυτόχρωμα, μὲ τὸ δευγόνον πρὸς

παραγωγὴν Α.Τ.Ρ. Ἡ περίπτωσις αὕτη θὰ ἐπιτρέπῃ μίαν χαμηλὴν ἀπαίτησιν εἰς quantia φωτός ἢτοι τέσσαρα. Ἀρκετὴ ποσότης ἀπὸ τὴν Α.Τ.Ρ. δύναται πράγματι νὰ προέρχεται ἀπὸ αὐτὸν τὸν δρόμον, οὕτως ὥστε ἡ μεγαλυτέρα ποσότης ἐκ τῆς πρωταρχικῆς ἀναγωγικῆς δυνάμεως νὰ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ ἀνθρακος. Οὕτω καὶ δικαιολογεῖται ἡ χαμηλὴ ἀπαίτησις εἰς quantia. Ὅταν ὄμως ἡ ἀνάγκη εἰς Α.Τ.Ρ., ἐντὸς μικροῦ χρονικοῦ διαστήματος, εἶναι τόσο μεγάλη, ὥστε πρὸς τοῦτο ὑποχρεοῦται νὰ ὀξειδωθῇ ἀρκετόν ἀπὸ τὸ ἀνηγγέμενον πυριδίνου—νουκλεοτιδίου, τότε ἔχομεν ὑψηλὴν ἀπαίτησιν εἰς quantia ἢτοι ἐξ ἕως ἑπτὰ.

Τέλος τὸ σχῆμα 11, παριστᾷ τὸ πλήρες φαινόμενον ἢτοι τὴν φωτοχημικὴν συσκευὴν, τὸν φωτοσυνθετικὸν κύκλον τοῦ ἀνθρακος καὶ τὸν κύκλον τοῦ Krebs. Ἐπίσης παρίσταται καὶ ὁ ὀξειδωτικὸς κύκλος, ὁ ὁποῖος παράγει Α. Τ. Ρ., ἐκεῖνος τοῦλάχιστον ὁ ὁποῖος μέχρι σήμερον εἶναι γνωστός.

Σχῆμα 11. Ὁ πλήρης φωτοσυνθετικὸς κύκλος.



Ἐν συμπεράσματι ἐξάγεται, ἐξ ὄλων τῶν ἀνωτέρω, ὅτι ὁ φωτοσυνθετικὸς κύκλος εἶναι χημικῶς πλήρως ἐξακριβωμένος καὶ ἐπιβεβαιωμένος. Ἀντιθέτως ἡ φύσις τοῦ πρωτογενοῦς ἠλεκτρονίου δὲν εἶναι ἀκόμη καλῶς ἐξακριβωμένη. Ἡ φύσις ἐπίσης τοῦ ἐνδιάμεσου ὀξειδωτικοῦ εἶναι ἓνα μεγάλο πρόβλημα. Αὐτὸ τὸ τελευταῖον πρόβλημα εἶναι ἓνα ἀπὸ ἐκεῖνα μὲ τὰ ὁποῖα ὁ M. Calvin καὶ οἱ συνεργάται του εἶναι ἐντατικῶς ἀπασχολημένοι διὰ τῆς χρήσεως καταλλήλων ἰχνηθετῶν. Δὲν εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῇ ^{18}O διότι εἶναι ἄγνωστα τὰ ἐνδιάμεσα προϊόντα. Τὸ ἐνδιάμεσον ὀξειδωμένον προϊόν πρέπει ν' ἀπομονωθῇ πρῶτα καὶ νὰ ἐρευνηθῇ μὲ τὸν φασματογράφον μαζῶν. Διότι ἐὰν αὐτὸ τὸ ἐνδιάμεσον εἶναι ἄγνωστον, τότε εἶναι δύσκολον ν' ἀνταπεξέλθῃ κανεὶς τοιαῦτα προβλήματα. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἐπενοήθη ἄλλος τρόπος ἰχνηθέσεως αὐτοῦ τοῦ ἐνδιάμεσου προϊόντος. Ὁ

δρόμος εἰς τὸν ὁποῖον οἱ ἐρευνηταὶ ἔχουν τώρα ἐπιστήσῃ τὴν προσοχὴν των εἶναι ἡ χρῆσις τοῦ ^{17}O καὶ τοῦ πυρηνικοῦ συντονισμοῦ (nuclear resonance) ὡς μέσον ἰχνηθέσεως. Αὐτὸ δὲν εἶναι καὶ πολὺ εὐκόλον ἐπειδὴ ἡ εὐαισθησία εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δὲν εἶναι μεγάλη, ἀλλὰ ὡς ἐλπίζεται εἰς τὸ τέλος θὰ καταστῇ δυνατόν νὰ πιστοποιηθῇ ἡ φύσις αὐτῶν τῶν ἐνδιάμεσων ὀξειδωτικῶν, τὰ ὁποῖα περιλαμβάνονται εἰς τὸ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ τοῦ σχήματος.

Δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι τὸ ὄλον θέμα τῆς φωτοσυνθέσεως εὐρίσκεται ἀκόμη ὑπὸ μελέτην. Αἱ μέχρι σήμερον γνώσεις μας ὀφείλονται εἰς πειράματα τὰ ὁποῖα ἔλαβον χώραν εἰς φυτὰ εὐρισκόμενα εἰς τὴν «σταθερὰν κατάστασιν τῆς φωτοσυνθέσεως». Ἐπίσης ὁ ἀριθμὸς τῶν φυτῶν—δειγμάτων εἶναι ἀκόμη περιορισμένος. Εἶναι γνωστὸν ἐξ ἄλλου ὅτι πολλὰὶ διαφοραὶ παρουσιάζονται ἀπὸ φυτὸν εἰς

φυτών όπως π.χ. εις τὸ εἶδος τῶν ἀποταμιευτικῶν προϊόντων. Εἰς πολλὰ φυτὰ ὡς ἀποταμιευτικὸς ὑδατάνθραξ εἶναι, ἢ σακχαρόζη, εἰς ἄλλα τὸ ἄμυλον. Μερικὰ φυτὰ ἀποταμιεύουν λίπη ἢ ἄλλα πρωτεΐνας. Ἴσως ἀκόμη νὰ ὑπάρχη καὶ ἕνας ἄλλος ἀριθμὸς ἐνδιαμέσων προϊόντων, κατὰ τὴν φωτοσύνθεσιν, τῶν ὁποίων ἡ ἀπομόνωσις καὶ ἡ πιστοποίησις δὲν κατέστη δυνατή. Τὰ προϊόντα αὐτὰ εἶναι δυνατὸν νὰ παράγονται ἐνδιαμέσως εἰς ἐλαχίστας ποσότητας. Πάντως γίνεται μία ἐντατικὴ ἔρευνα ἀπὸ πολλοὺς ἐπιστήμονας εἰς ὅλα αὐτὰ τὰ πεδία. Εὐρύνεται οὕτω ὁλοὲν ὁ ἀριθμὸς τῶν φυτῶν—δειγμάτων καὶ διεξάγονται πειράματα μὲ φυτὰ ὄχι πλέον εἰς τὴν «σταθερὰν κατάστασιν φωτοσυνθέσεως». Μελετᾶται π.χ. ἡ βιοσύνθεσις τῶν σακχάρων ἀπὸ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ὑπὸ τὸ σκότος καὶ ἀεροβίους συνθήκας. Ἐπίσης μελετᾶται ἐντατικὰ καὶ ὁ μηχανισμὸς τῆς χρησιμοποίησης τῆς ἠλιακῆς ἐνεργείας καὶ ὁ ρόλος τῶν χρωστικῶν τῶν φυτῶν.

Πάντως αἱ νεώτεροι ἐπιτεύξεις, αἱ ὁποῖαι ἀνεφέρθησαν εἰς τὸ παρὸν ἄρθρον, καθιστοῦν φανερὸν ὅτι ἡ φωτοσύνθεσις δὲν εἶναι ἀναγκαίως συνδεδεμένη μὲ τὰ πράσινα φυτὰ.

Ἡ φωτοσύνθεσις ἔλαβεν πλέον τὴν θέσιν τῆς εἰς τὸ γενικὸν πεδίου ἐρεύνης τῆς βιοχημείας.

SUMMARY

THE PHOTOSYNTHETIC CARBON CYCLE by IRENE DILARIS

The preceding article is a discussion of the process of Photosynthesis in the light of scientific views of the past five years. Particular reference is made to the work of M. Calvin and coworkers on the chemical changes that carbon dioxide undergoes in plants (algae) for the production of carbohydrates.

Now the cyclic mechanism of photosynthesis is proved by experiments performed paper chromatography and radioautography by using compounds label

led with radioactive carbon (¹⁴C). Special emphasis is given to the experimental work dealing with the intermediary radioactive products, and it is shown that the use of these analytical methods is also possible for the detection and study of other biosynthetic mechanisms.

Furthermore, an explanation is given concerning the carboxylation of diphospho-ribulose to two molecules of phospho-glyceric acid.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

- 1) Bassham J., Benson A. καὶ Calvin M. : J. Chem. Ed. **30**, 274 (1953).
- 2) Bassham J., Benson A., Kay L., Harris A., Wilson A. καὶ Calvin M. : J. Am. Chem. Soc. **76**, 1760 (1954).
- 3) Wilson A., Calvin M. : J. Am. Chem. Soc. **77**, 5453 (1955).
- 4) Goodman M., Benson A., Calvin M. : J. Am. Chem. Soc. **77**, 4257 (1955).
- 5) Bassham J., Shibata K., Steenberg K., Bourdon J., Calvin M., : J. Am. Chem. Soc. **78**, 4120 (1956).
- 6) Calvin M., Massini A. : Experientia **8**, 445. (1952).
- 7) Racker J. : Nature **175**, 249 (1955).
- 8) Calvin M. : J. Chem. Soc. 1895 (1956).
- 9) Whittingham C. : Endeavour, 173 (1955).
- 10) Warburg O. : Angew. Chem. **66**, 493 (1954).
- 11) Benson A. : J. Chem. Ed. **31**, 484 (1954).
- 12) Daniel A., Allem M., Whatley F. : Nature, **174**, 394 (1954).
- 13) Brown A., Good N. : Arch. Biochem. and Biophys. **57**, 340 (1955).
- 14) Good N., Hill R. : Arch. Biochem. and Biophys. **57**, 355 (1955).
- 15) Hill R., Scarisbrick R. : Proc. Roy. B. **129**, 238 (1940).
- 16) Advances in Enzymology, Nord F. New York Vol. XII (1951).
- 17) The Nucleic Acids, Chargaff E. and Davidson J. Academic Press. New York (1955).
- 18) General Biochemistry, Fruton J. and Simmonds S. Wiley and Sons, New York (1953).

Καὶ πάλιν τὸ ἐργοστάσιον Ἀζωτούχων Λιπασμάτων

Ἰ. Κωνσταντίνου καὶ Α. Ἀσκητοπούλου

Εἰς τὸ τεύχος Ὀκτωβρίου τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» ἐδημοσιεύθη ἄρθρον τοῦ συναδέλφου κ. Κ. Νεύρου ὑπὸ τὸν τίτλον «Τὸ ἄζωτον, διευκρινήσεις καὶ ἀποκατάστασις». Εἰς τὸ ἄρθρον τοῦτο ὁ συγγραφεὺς διὰ μίαν ἀκόμη φοράν ἐπιζητεῖ, διευκρινίζων, τὴν ἀποκατάστασιν του εἰς τὸν κύκλον τῶν συναδέλφων.

Εἶναι ἀπελπιστικῶς ἄχαρι τὸ ἔργον τῆς ἀνασκευῆς σειρᾶς στερεοτύπως ἐπαναλαμβανομένων ἀνακριβειῶν, προκειμένου περὶ ἔργου ἀνασυγκροτήσεως τοιαύτης σημασίας. Ἀποτελεῖ ὅμως τοῦτο ὑποχρέωσιν δι' ἐμὲ ἔναντι τῶν συναδέλφων—ἀναγνωστῶν τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν», οἱ ὅποιοι πιθανῶς θὰ ἐκινδύνευσον, ἐλκυσόμενοι ἀπὸ τὰ εὐφυολογήματα τοῦ κ. Κ. Νεύρου, νὰ παρασυρθοῦν εἰς ἔωλα συμπεράσματα.

Ἀκολουθοῦντες ἐν τοῖς ἐπομένοις τὴν σειρὰν τῶν ὑποτίτλων τοῦ ἄρθρου, θὰ προσπαθῶμεν νὰ

εἴμεθα σαφεῖς, ἀφήνοντας εἰς τοὺς ἀναγνώστας τὴν κριτικὴν ἐπὶ τῶν μέχρι τοῦδε δημοσιευθέντων.

1. Ὑγραέρια.

Ὁ κ. Κ. Νεύρος, ἀπὸ τοῦ 1954, ἐπιδιώκει νὰ χρησιμοποίησιν τὰ ἐκ τοῦ Διϋλιστηρίου ὡς παραπροϊόντα τῆς ἀναμορφώσεως τῆς βενζίνης προκύπτοντα ἀέρια ὡς πρώτην ὕλην παραγωγῆς ἀζωτούχων λιπασμάτων καὶ νὰ συζεύξη οὕτω τὰς δύο ταύτας βιομηχανικὰς ἐγκαταστάσεις. Ἀνεξαρτήτως ὅμως τῆς σκοπιμότητος τῆς ἐμπλοκῆς δύο βασικῶν ἔργων τῆς ἐλληνικῆς ἀνασυγκροτήσεως εἰς τρόπον, ὥστε τὸ ἐργοστάσιον ἀζωτούχων λιπασμάτων νὰ ἐξαρτᾶται διὰ τὴν πρόσκτησιν σημαντικοῦ ποσοστοῦ τῆς πρώτης αὐτοῦ ὕλης ἐκ τῆς καλῆς λειτουργίας τοῦ Διϋλιστηρίου ἢ τῆς καλῆς θελήσεως τοῦ μέλλοντος ἀναδόχου τῆς ἐκμεταλλεύσεως αὐτοῦ, δημιουργεῖται ἐν προκειμένῳ ἕν βασικὸν ἐρώτημα: Εἰς ποίαν τιμὴν θὰ ἀγοράζῃ τὸ ἔργοστάσιον λιπασμάτων τὰ ἀέρια

έκ του Διύλιστηρίου; Ο κ. Νεϋρος έπιμένει εις την αντίστοιχον θερμικώς τιμήν του μαζούτ, ό μέλλων ανάδοχος άσφαλώς θα άπαιτη την διεθνή τιμήν των άερίων τούτων.

Η σημασία των άερίων τούτων εις την παγκόσμιον οικονομίαν είναι τεραστία, ή δέ κατανάλωσις και έφαρμογή αυτών αυξάνεται άλματωδώς από έτους εις έτος (πρβλ. LP—Gas Blossoms Forth, Chem. & Eng. News 1956, σελ. 4136 κ. έ.). Η μέση ευρωπαϊκή τιμή των γυμνών υγραερίων έκυμαίνετο πρό των γεγονότων του Σουέξ περίξ των \$ 50 κατά τόννον, ή δέ κρατική Ιταλική AGIP προσφέρεται να άγοράσχη παρὰ του έλληνικού Διύλιστηρίου οίανδήποτε ποσότητα των άερίων εις την τιμήν ταύτην μειωμένην κατά τὰ ξξοδα μεταφορὰς μέχρις Ιταλικού λιμένος δι' ειδικών πλοίων. Υπάρχει άλλως τε και παρ' ήμιν δεσμευτική προσφορά διά την άγοράν αυτών εις την τιμήν των \$ 36 κατά τόννον. Και έπα' ναλαμβάνομεν, κατά ποίαν λογικήν τó έλληνικόν Διύλιστήριον, άνεξάρτητος και αυτοδύναμος τεχνική και οικονομική μονάς, θα ύποχρεούται εις συνεχή σημαντικήν ζημίαν, παρέχον έν των προϊόντων του εις συγκαταβατικήν τιμήν, διά να έχη την ευχαρίστησιν ό κ. Νεϋρος να είσηγηται την έξ αυτού παραγωγήν λιπασμάτων;

Άλλά και ή ποσότης των παραχθησομένων άερίων δέν είναι έπακριβώς γνωστή, θα καθορισθί δέ κατά την λειτουργίαν του Διύλιστηρίου και αναλόγως των συνθηκών έργασίας έν τή μονάδι της καταλυτικής άναμορφώσεως. Οι μάλλον έπί του προκειμένου δυνάμενοι να έχουν έγκυρον γνώμην, οι έκπρόσωποι της Έταιρείας Kali—Chemie, ή όποία διά συμβάσεως άνέλαβε την παραγωγήν και συνεχή προμήθειαν του καταλύτου, έδήλωσαν άδυσμίαν παροχής συγκεκριμένων άριθμών. Συμφέρον πάντως έκάστου Διύλιστηρίου είναι ή υπό ήπίας συνθήκας λειτουργία της μονάδος άναμορφώσεως, ίνα ή ζωή του καταλύτου είναι μακροτέρα, όποτε όμως μειούται ή άπόδοσις άερίων.

Δέν θα ήτο ίσως άσκοπον να αναφερθί εις τó σημείον τουτο τó έξής γεγονός. Έν Wesseling της Γερμανίας, παρὰ την Κολωνίαν, λειτουργεί μεγίστη βιομηχανική έγκατάστασις της Union Rheinische Braunkohlen—Kraftstoff A. G., ή όποία έν τῷ αυτῷ περιβόλῳ περιλαμβάνει πλήρες συγχρονισμένον Διύλιστήριον και μεγάλην μονάδα συνθέσεως άμμωνίας. Και ένῶ τó Διύλιστήριον παράγει έκ των μονάδων αυτου της θερμικής και της καταλυτικής άναμορφώσεως και έκ της έγκαταστάσεως πυρολύσεως (Cracking) μεγάλας ποσότητας άερίων, ταύτα διατίθενται ως τοιαύτα εις τó έμπόριον και εις έτέρας βιομηχανίας, τó δέ διά την σύνθεσιν της άμμωνίας άπαιτούμενον υδρογόνον παράγεται έκ του λιγνίτου της περιοχής διά της χρησιμοποίησεως συγχρόνου τύπου άεριογόνου συστήματος Winkler. Έπομένως, είτε ή σύζευξις των δύο τμημάτων έθεωρήθη ως μη ένδεικνυομένη είτε δέν ύφίσταται έν Γερμανία «Ένωσις Χημικών», ώστε ό Πρόεδρος αυτης να ύποδειξη εις την Έταιρείαν ταύτην την τόσον παρ' ήμιν διαφημιζομένην λύσιν.

2. Άποθείωσις.

Εις 9 Διύλιστήρια της Ιταλίας, Γερμανίας, Γαλλίας και Βελγίου, τὰ όποία έπεσκέφθημεν τόν παρελθόντα μήνα, λειτουργεί ή εύρίσκειται υπό άνεγερσιν έγκατάστασις άποθειώσεως του καυσίμου Diesel εις τρόπον, ώστε έντός βραχέος χρονικού διαστήματος δέν θα κυκλοφορή πλέον έν Ευρώπη καύσιμον Diesel μεγαλύτερας εις θεϊον περιεκτικότητος του 0.2—0.4%. Τουτο έπεβλήθη πλέον διεθνώς διά λόγους άποφυγής της ρυπάνσεως της περίξ των Διύλιστηρίων άτμοσφαιρας, μειώσεως της δυσσομίας των άερίων καύσεως των δηζελοκινήτων αυτοκινήτων, προστασίας των κινητήρων από την έκ του διοξειδίου του θεϊου διάβρωσιν, άλλ' έπίσης και έκ λόγων έμπορικού συναγωνισμού. Πώς λοιπόν θα ήτο δυνατόν να άνθέξη τó έλληνικόν Διύλιστήριον, παράγον καύσιμον Diesel περιεκτικότητος 1.0—1.25% εις θεϊον, εις τόν διεθνή συναγωνισμόν ποιότητος και εις την κατασκευοφάντησιν των προϊόντων αυτου υπό των ξένων Έταιρειών πρός τους Έλληνας καταναλωτάς; Έκτός όμως της άδηρίτου διά την ύπόστασιν του Διύλιστηρίου άνάγκης άποθειώσεως, έκ ταύτης θα άπολαμβάνωνται περί τους 3000 τόννοι έτησίως στοιχειακού θεϊου εις καθαρωτάτην κατάστασιν, άνω των 99.6%, τόσον άπαραιτήτου διά τας άνάγκας της γεωργίας. Η άποθείωσις, συνεπώς, του καυσίμου Diesel και του φωτιστικού πετρελαίου θα έπιβληθί μοιραίως έκ των πραγμάτων, έστω και έάν ένοχλή αυτη τόν κ. Νεϋρον διότι καταναλίσκει τó έν τοίς άερίοις του Διύλιστηρίου υδρογόνον, τó όποϊον θα ήθελεν ούτος να μετατρέψη εις άζωτοϋχα λιπάσματα.

3. Άνευ ύποτίτλου.

Εις τó άβάπτιστον τουτο τμήμα του άρθρου ύποκρύπτεται λίαν τεχνηέντως ή υπό του κ. Νεϋρου άδιστάκτως ύποστηρικθεισα γνώμη, ότι διά της ίδρύσεως, άντι ένός πλήρους δυναμικότητος Έργοστασίου, δύο της ήμισείας έκατέρου παραγωγής, «όχι μόνον δέν θα χρειασθί να δαπανήσωμεν κεφάλαια περισσότερα, αλλά θα έξοικονομήσωμε 3.000.000 δολάρια, όση είναι ή έπί έλαττον διαφορά κόστους κατασκευής του έργοστασίου της Νοτίου Έλλάδος με βάσιν τὰ άθρία του Διύλιστηρίου σὺν μαζούτ ή μόνον μαζούτ ως πρώτης ύλης». Εις την πρωτότυπον ταύτην τεχνικήν άποψιν άπηγήσαμεν ήδη διά μακρών, ήδη όμως, προκαλούμενοι, θα συμπληρώσωμε τὰς άπόψεις μας.

Έν πρώτοις εις την Έπιτροπήν Άζώτου δέν «έδιδάσθησαν» αί γνώμαι των τεχνικών, αλλά εις μόνον διεφώνησεν, ό κ. Νεϋρος. Κατά την σύσκεψιν της Έπιτροπής, παρουσία των άρμοδίων Υπουργών υπό την προεδρείαν του κ. Πρωθυπουργου, ό γράφων, έχων εις χειράς του τó κείμενον της τότε πρό δύο ώρων ληφθείσης εις τó Υπουργείον της Βιομηχανίας έπιστολής του Οίκου Korppers—Γερμανίας, άνέγνωσε τουτο δις εύκρινώς και μεγαλοφώνως γερμανιστί και προέβη εις πρόχειρον αυτου μετάφρασιν εις την Έλληνικήν διά να μη άπομείνη και ή έλαχίστη άμφιβολία περί του περιεχομένου ταύτης. Έάν ό κ. Νεϋρος, γνωρίζων την Γερμανικήν και την Έλληνικήν, «έμεινε με την έντύπωσιν ότι αί δοθει-

σαι τιμαί ανεφέροντο εις άζωτον» και όχι εις άμμωνία, τοϋτο άσφαλώς όφείλεται εις την ικανότητά του άφομοιώσεως τών έκτιθεμένων φράσεων και άριθμών, διά την όποιαν δέν ευθύνονται άλλοι διά νά δώσουν άπάντησιν εις τό έρώτημά του, πώς ένεφυλλοχώρησεν εις τόν έγκέφαλόν του αυτή ή πλάνη.

Ήμείς ευχαρίστως δεχόμεθα ώς έλαφρυντικόν την δικαιολογημένην ταραχήν του κ. Νεύρου κατά την άνάγνωσιν της άπαντήσεως του Οίκου Korpers, διά της όποιας βάσει συγκεκριμένων στοιχείων καταρρίπτεται ή σοβαρότης τών γνωστών έπιχειρημάτων του. Έννοείται ότι ή γινομένη σύγκρισις και άντιπαραβολή τών άριθμητικών δεδομένων ισχύει είτε πρόκειται περι άναγωγής εις τόνους άμμωνίας είτε εις τόνους στοιχειακού άζώτου.

4. Τό ύδατικόν ζήτημα.

Είναι κοινόν μυστικόν, ότι τό Διϋλιστήριον Άσπροπύργου έπρογραμματίσθη ώστε νά καλύπτη τάς εις γλυκό ύδωρ άνάγκας του έκ της λίμνης του Μαραθώνος. Συμπληρωματικώς άπεφασίσθη όπως έκτελεσθούν εις την έγγυσ περιοχήν γεωτρήσεις πρός άνακάλυψιν ύπογειων ύδάτων, ικανών νά άντιμετωπίσουν τοϋλάχιστον τάς αιχμάς της καταναλώσεως και νά μειώσουν κατά τό δυνατόν τόν έκ του δικτύου της πόλεως έφοδιασμόν. Τά άποτελέσματα της πρώτης γεωτρήσεως δέν ύπήρξαν ικανοποιητικά, συνεχίζεται δέ ή έρευνα και εις έτερα σημεία. Καί διερωτώμαι, πώς ό κ. Νεύρος δέν διστάζει νά αποδίδη εις άλλους την μομφήν της φοβίας, χωρίς νά άναλογίζεσθαι ότι οί μόν φοβούμενοι τελικώς δύναται νά δικαιωθούν—ώς και πράγματι συνέβη—αυτός δέ έκτίθεται εις γελοιοποίησιν ύποστηρίζων ότι τό ύδωρ της περιοχής Άσπροπύργου θά ήδύνατο νά καλύψη τάς άνάγκας ούχι μόνον του Διϋλιστηρίου, αλλά και του επίσης λίαν ύδροχαρούς Έργοστασίου άζωτούχων λιπασμάτων.

Τό θέμα της ύδρευσεως της Πτολεμαίδος, άφ' έτέρου, μελετάται σοβαρώς υπό τών ύπηρεσιών τών Ύπουργείων Συντονισμού, Βιομηχανίας και Γεωργίας και υπό τών ένδιαφερομένων ξένων Έταιρειών, άντιμετωπίζεται δέ έκ τών μεγάλων άποθεμάτων τών παρακειμένων λιμνών. Την δαπάνην όμως μεταφοράς του ύδατος εις Πτολεμαίδα δέν περιέλαβεν ή προκήρυξις άνεγέρσεως Έργοστασίου άζωτούχων λιπασμάτων, διότι αυτή πρόκειται νά κατανεμηθί μεταξύ αυτού και τών Έργοστασίων λιγνιτοπλίνθων, ήμικώκ και της θερμοληκτρικής μονάδος παραγωγής της Δ.Ε.Η.

5. Ύδρογόνον και λοιπά.

Την 24ην Οκτωβρίου 1954, συντάσσω ώς άρμοδιώτερον μέλος την έκθεσιν της Έπιτροπής κρίσεως τών προσφορών διά την άνέγερσιν του Διϋλιστηρίου και έχων πρό έμού την διακήρυξιν της Κυβερνήσεως, δι' ης άπεκλείετο πάσα δέσμευσις αυτού πρός οίανδήποτε έτέραν βιομηχανίαν δυναμένην νά ιδρυθί και χρησιμοποίησιν τά προϊόντα ή ύποπροϊόντα του Διϋλιστηρίου, ύπεστήριξα ότι, προκειμένου τά έκ της άναμορφώσεως της βενζίνης πολύτιμα άέρια νά καίονται—ώς άπαιτεί ή διακήρυξις—πρός θέρμανσιν τών εγκαταστάσεων, προτιμώτερον θά ήτο νά χρησιμεύσουν διά την παραγωγήν άζωτούχων λιπασμάτων.

Σήμερον, μετά πάροδον 2 έτών και 3 μηνών, άδέσμευτος έκ του όρου τούτου της διακήρυξεως και έγκρατέστερος εις τά της βιομηχανίας του πετρελαίου, ύποστηρίζω ευθέως ότι σκοπιμώτερον και οικονομικώς ώφελιμώτερον είναι όπως τά άέρια ταύτα, περιέχοντα 8% ύδρογόνον κατά βάρος, χρησιμοποιούνται διά τόν δι' άποθειώσεως έξευγενισμόν του φωτιστικού πετρελαίου και του καυσίμου Diesel

και τά έν αυτοίς ύγραέρια (προπάνιον—βουτάνιον) διατίθενται γυμνά εις την τιμήν τών \$ 36 τοϋλάχιστον κατά τόνον και ούχι εις την τιμήν του μαζούτ διά την παραγωγήν άζωτούχων λιπασμάτων, ως έπιθυμεί ό κ. Νεύρος.

Περαιτέρω εις τό άρθρον του ό κ. Νεύρος προβαίνει εις παράθεσιν σειράς άριθμών, βασιζόμενος εις στοιχεία έπιστολής του τεχνικού Συμβούλου της Κυβερνήσεως από 28-5-1956, ένώ ένώ τό 1954 είχαν εις χείρας μου μόνον τάς προσφοράς τών Έργοστασίων (έκ τών όποιών πράγματι προκύπτουν έξ ύπολογισμού 11.530 τόννοι άμμωνίας κατ' έτος), και προσπαθεί νά άποδείξη την ύπ' έμού δοθεισαν άπόδοσιν εις θεϊκήν άμμωνίαν ως ύπερβολικήν. Διά νά μη έπανερχόμεθα έκ τρίτου έπί του σημείου τούτου, τελείως δευτερευούσης σημασίας διά τό όλον θέμα, δέν διστάζω νά του όμολογήσω χάριτας, διότι έκ τών δημοσιευμάτων του έπληροφορήθην—τέλος πάντων—την διαφοράν μεταξύ άζώτου και άμμωνίας, την περιεκτικότητα της άμμωνίας εις άζωτον, τόν τρόπον ύπολογισμού της περιεκτικότητας τών λιπασμάτων και τόσα άλλα ένδιαφέροντα και χρήσιμα πράγματα.

Γενικαί παρατηρήσεις.

Έξ όσων γνωρίζω, διά πρώτην φοράν εις την ιστορίαν της «Ένώσεως Έλλήνων Χημικών» έκλήθη ό Πρόεδρος αυτής νά μετάσχη Έπιτροπής έπί άνωτάτου έπιπέδου διά νά διερμηνεύσθ έν αυτήν τάς γνώμας και άντιλήψεις του κλάδου έπί τόσον κεφαλαιώδους διά την έκβιομηχανοποίησιν της Χώρας έργου, τό όποιον και σημαντικόν άριθμόν χημικών θά άπασχολήσθ και την τεχνικήν στάθμην έν Έλλάδι θά έξυψώσθ.

Η έμφάνισις όμως του κ. Νεύρου υπό την ιδιότητα του Προέδρου της Ε.Ε.Χ. έν τη Έπιτροπή ύπήρξεν άκρως άπογοητευτική, διότι μόνος συνεχώς διαφανών και μειοψηφών προεκάλεσε σοβαράν παρέλκυσιν του όλου θέματος. Συζητούμένης της ίδρύσεως Έργοστασίου άζωτούχων λιπασμάτων έπετέθη κατά της έπεκτάσεως της άζωτούχου λίπάνσεως, την όποιαν έχαρακτήρισεν ως «άζωτομανίαν», έπεζήτησε τόν κλονισμόν της έμπιστοσύνης πρός τόν έθνικόν μας πλούτον του λιγνίτου της Πτολεμαίδος, προσεπάθησε νά έπιβάλλη την ούρίαν, παρά την γνώμη τών ειδικών και την αντίδρασιν τών άγορωτών, ως πανάκειαν άζωτούχου λιπάνσεως, και τοϋτο διά νά έπιτύχη έμφάνισιν έντυπωσιακών άριθμών κόστους τών λιπασμάτων.

Ύπεστήριξε, περαιτέρω, α) την πρωτοφανή τεχνικήν άποψιν, ότι δύο Έργοστάσια άζωτούχων λιπασμάτων, έκάτερου παραγωγής 37.000 τόνων άζώτου έτησίως, με τάς δαπάνας άγοράς γηπέδου, διαμορφώσεως του έδάφους, άνεγέρσεως κτιρίων, έγκαταστάσεως μηχανημάτων, διανοίξεως όδών προσπελάσεως, παροχής και άποχευέσεως ύδατος κλπ. θά στοιχίσουν κατά 3.000.000 δολλάρια όλιγώτερον από την άνέγερσιν ένός μόνον Έργοστασίου διπλάσιας δυναμικότητας παραγωγής, και β) τόν άληθή παραλογισμόν, όπως ή Έλλάς διαχωρισθί εις δύο λιπασματικάς ζώνας και ή μόν Β. Έλλάς λιπαίνεται μόνον διά νιτρικής άμμωνίας παραγομένης εις τό Έργοστάσιον Πτολεμαίδος, ή δέ Ν. Έλλάς διά θεϊκής άμμωνίας έξ Έργοστασίου ίδρυθησομένου παρά τόν Άσπρόπυργον.

Και ένώ ταύτα πάντα, διά τό κύρος του αξιωματος του Προέδρου της Ε.Ε.Χ., θά παρέμενον έντός τών κόλπων της Έπιτροπής, ό κ. Νεύρος έσπευσε νά τά διασαλπίσθ διά του τύπου πρός τόν σκοπόν προφανώς όπως έπισύρθ την προσοχήν του κοινού έπί τών ρηζικελεύθων τεχνικώς άπόψεών του.

Ήμείς πάντως θεωρούμεν την άποκατάστασιν τών πραγμάτων και της άληθείας ως έπιβεβλημένον καθήκον.

ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

Ἀπεστάλησαν εἰς Χημικά Χρονικά τὰ κάτωθι βιβλία :

Chain Reactions, An Introduction.

Ἰπὸ F.S. Dainton. Ἐκδότης Methuen & Co (London), Wiley & Sons (N.Y.). Σελ. 183, τιμὴ 15 σελλίνια.

Εἰς τὸν καθηγητὴν S. Dainton ἀνετέθη ἡ μονογραφία ἐπὶ τοῦ ὄλως ἐνδιαφέροντος ἐν ἐπικεφαλίδι θέματος, ἐντὸς φυσικῶν τῶν πλαισίων τῶν καθοριζομένων εἰς τὰς μονογραφίας «ἐπὶ χημικῶν δεμάτων» τοῦ ἐκδοτικοῦ οἴκου Methuen. Ἡ μόνη ἀξιολόγος μονογραφία ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου, τουλάχιστον εἰς ἀγγλικὴν γλῶσσαν, ἦτο ἡ τοῦ καθηγητοῦ Semenov (βλ. Χημικά Χρονικά **21**, 279 (1956), βραβεῖον Nobel Χημείας).

Ὁ συγγραφεὺς, μὲ προσωπικὴν πείραν καὶ σημαντικὴν συμβολὴν εἰς τὸ χειριζόμενον θέμα, ἐνδιαφέρεται νὰ τονίσῃ μᾶλλον τὰς βασικὰς ἀρχὰς ἐπὶ τῶν ἀλυσωτῶν ἀντιδράσεων, ἀποφεύγων τὴν περιγραφὴν τῶν διαφορῶν ὑποθετικῶν σχημάτων, τῶν ὁποίων τελευταίως γίνονται ἐντατικῆ ἰσχύϊ διὰ τὴν λεπτομερῆ ἀπόδοσιν τοῦ μηχανισμοῦ τούτων.

Ἀπευθύνεται κυρίως εἰς ἐκείνους οἱ ὅποιοι προτίθενται νὰ ἐνδιαφερθῶν στενώτερον μὲ τὸ θέμα τοῦτο καὶ οἱ ὅποιοι ἔχουν ἤδη κάποιαν ἐξοικείωσιν μὲ τὰς γενικὰς ἀρχὰς τῆς χημικῆς κινητικῆς.

Ἐν ἀρχῇ ἀνακεφαλαιοῦνται αἱ βασικαὶ ἀρχαὶ τῶν συνήθων, μὴ ἀλυσωτῶν ἀντιδράσεων, τὸσον ἀπὸ πλευρᾶς τῆς ἀπλῆς θεωρίας τῶν συγκρούσεων ὅσον καὶ κατὰ τὴν μέθοδον London (ἐνεργοποιημένον συμπλόκων).

Εἰς τὸ ἐπόμενον κεφάλαιον ἀναφέρονται συντόμως, ἀλλὰ κατὰ τρόπον σαφῆ καὶ ἰδιαίτερος εὐληπτον, τὰ ἰδιαίτερα χαρακτηριστικὰ καὶ κριτήρια τῶν ἀλυσωτῶν ἀντιδράσεων ἐναντι τῶν ὁμοιογενῶν συνήθων τοιούτων ὡς καὶ αἱ εἰδικαὶ μέθοδοι ἐρεῦνης αὐτῶν. Τὸ ἐν συνεχείᾳ κεφάλαιον ἀφιεροῦται εἰς τὸν χημικὸν μηχανισμόν τῶν ἐπὶ μέρους βαθμίδων καὶ περιλαμβάνει τὰ γενικὰ σχήματα καὶ χαρακτηριστικὰ τῆς ἐνάρξεως, διαδόσεως, διακλαδώσεως καὶ διακοπῆς τῆς ἀλύσου. Τὰ IV καὶ V κεφάλαια συνηθῶς τὴν μαθηματικὴν ἐπεξεργασίαν τῶν ἀλυσωτῶν ἀντιδράσεων, ὑπὸ συνθήκας μονίμου καὶ μὴ μονίμου καταστάσεως.

Εἰς τὰ δύο τελευταῖα κεφάλαια (πρὸς πληρεστέραν κατανόησιν τῶν πειραματικῶν καὶ θεωρητικῶν μεθόδων) περιγράφονται λεπτομερέστερον μερικὰ ἐνδιαφέρουσα ὁμάδες ἀντιδράσεων. Τὰ παραδείγματα ἀναφέρονται εἰς ἀλυσωτὰς ἰσοδέρμους ἐκρήξεις, ὡς ἡ δξιδωσις τοῦ ὕδρογόνου κ.λ.π. Τέλος ὁ διὰ προσθήκης πολυμερισμός, ὡς παράδειγμα μὴ διακλαδομένης ἀλυσωτῆς ἀντιδράσεως, περιγράφεται ἄρκετὰ λεπτομερῶς.

Ἐκαστον τῶν προαναφερθέντων κεφαλαίων κλείει μὲ ἱκανοποιητικὴν βιβλιογραφικὴν ἐνημέρωσιν τοῦ περιλαμβανομένου θέματος, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον καθιστᾷ ἰδιαίτερος ἐξυπηρετικὴν τὴν μονογραφίαν ταύτην δι' ὅσους δὲ ἐπεδύμουν πληρεστέραν κατανόησιν τῶν περιεχομένων δεμάτων.

Εἶναι βέβαιον ὅτι ὁ ὄλως ἐνδιαφέρον καὶ λίαν ἐκτεταμένος κλάδος τῶν ἀλυσωτῶν ἀντιδράσεων δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἐξαντληθῇ ἐπὶ τῶν διακοσίων περίπου σελίδων τῆς μονογραφίας ταύτης. Εἶναι ὁμως βέβαιον ὅτι, παρὰ τὴν δυσκολίαν χειρισμοῦ ἐνός τοιούτου πολυπλόκου θέματος, ὁ συγγραφεὺς κατορθώνει νὰ διαρθρῶσιν τὸ ὕλικόν κατὰ μίαν λογικὴν σειρὰν καὶ νὰ τονίσῃ τὰς δεμελιώδεις ἀρχὰς τῶν ἀλυσωτῶν ἀντιδράσεων. Πρέπει ἐπομένως νὰ θεωρηθῇ ὡς μία ἐνδιαφέρουσα συμβολὴ τοῦ καθηγητοῦ Dainton εἰς τὸν τομέα τοῦτον.

Θ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ

Organo — Metallic Compounds

Ἰπὸ G. E. Coates. Ἐκδοσις Methuen, Λονδίνον 1956 Σελ. 197, τιμὴ 12 σελλίνια 6 πέννες.

Ἡ μονογραφία αὕτη περιλαμβάνει τὴν μελέτην τῶν ὀργανομεταλλικῶν ἐνώσεων αἵτινες περιέχουν ἀπ' εὐθείας δεσμὸν μεταξὺ μετάλλου καὶ ἀνθρακός. Τὰ

μεταλλακυλοξειδία, αἱ ἐνώσεις εἰς τὰς ὁποίας τὸ μέταλλον συνδέεται μὲ τὸν ἀνθρακὰ μὲσω O, N ἢ S καθὼς καὶ αἱ ὀργανομεταλλικαὶ αἱ σχηματιζόμεναι δι' ἡμιπολικὸν δεσμοῦ, δὲν ἐξετάζονται.

Τὸ βιβλίον ἐγράφη μὲ ἰδιαίτεραν ἐπιμέλειαν ὅσον ἀφορᾷ τὸν παρασκευαστικὸν τομέα, παρέχει δὲ εἰς ἕκαστον κεφάλαιον ἄφθονον βιβλιογραφίαν ἀναφερομένην εἰς προσφάτους καὶ ἱκανοποιητικῆς ἀποδόσεως παρασκευαστικὰς μεθόδους.

Εἰς τὸ 1ον Κεφ. ἐξετάζονται αἱ ὀργανομεταλλικαὶ ἐνώσεις τῶν ἀλκαλίων.

Εἰς τὸ 2ον Κεφ. ἐκτίθενται αἱ μέθοδοι παρασκευῆς καθὼς καὶ αἱ φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ἰδιότητες τῶν ὀργανομεταλλικῶν ἐνώσεων τῶν στοιχείων τῆς δευτέρας ὁμάδος. Εἰς τὸ κεφάλαιον αὐτὸ ἀναφέρονται αἱ τελευταῖαι ἀπόψεις σχετικὰ μὲ τὴν σύνταξιν καὶ τὴν ἐν διαλύματι καταστάσιν, τῶν μεγάλης συνθετικῆς σημασίας ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων (ἀντιδραστήρια Grignard).

Εἰς τὸ 3ον Κεφ. ἀναφέρονται αἱ ὀργανομεταλλικαὶ ἐνώσεις τῶν στοιχείων τῆς ὁμάδος III β τοῦ περιοδικοῦ συστήματος ἦτοι B, Al, In, Ga, Tl, καθ' ὅσον τὰ στοιχεῖα τῆς III α δὲν σχηματίζουν ἐνώσεις τοῦ τύπου αὐτοῦ ἐκτός τῶν κυκλοπενταδιενυλίων. Τὸ κεφάλαιον τοῦτο εἶναι καὶ τὸ ἐκτενέστερον λόγῳ τῆς ἰδιαίτερας σημασίας ποὺ ἐδόθη ἐσχάτως εἰς τὰ παράγωγα τοῦ B καὶ τοῦ Al. Οὕτω τὰ μὲν παράγωγα τοῦ B ἔδωσαν τὴν δυνατότητα ἐπεκτάσεως τῆς μελέτης τῶν ἠλεκτρονικῶν φαινομένων καὶ φαινομένων στερεοχημικῆς παρεμποδίσεως, τὰ δὲ παράγωγα τοῦ Al ἐχρησιμοποιήθησαν προσφάτως τὸσον διὰ θεωρητικῶν ὅσον καὶ διὰ βιομηχανικῶν σκοπῶν.

Τὸ 4ον Κεφ. περιλαμβάνει τὰς μεθόδους παρασκευῆς, τὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς ἰδιότητας τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων τῶν στοιχείων τῆς IV ὁμάδος Ge, Sn καὶ Pb. Τὰ ὀργανικὰ παράγωγα τοῦ Ge ἐνεφανίσθησαν εἰς τὴν διεθνή βιβλιογραφίαν ἀπὸ τὸν Ἰανουάριον τοῦ 1950. Τὰ παράγωγα τοῦ Pb εἶναι ἤδη γνωστὰ τὸσον ἀπὸ παρασκευαστικῆς πλευρᾶς ὅσον καὶ ἀπὸ τῆς πλευρᾶς τῶν ἐφαρμογῶν (ἐργαστηριακῶν καὶ τεχνικῶν).

Τὰ σημαντικώτερα σημεῖα τῆς Ὀργανικῆς Χημείας τοῦ Sn εἶναι ὁ ἰοντισμὸς μερικῶν παραγῶγων τοῦ τύπου R₂Sn καὶ R₃Sn καὶ ἡ ὑπαρξίς παραγῶγων εἰς τὰ ὁποῖα ἀπαντᾷται ἄλλοις ἐκ 5 ἀτόμων Sn.

Εἰς τὸ 5ον Κεφ. ἀναπτύσσονται αἱ μέθοδοι παρασκευῆς τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων Sb καὶ Bi καθὼς καὶ αἱ φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ἰδιότητες αὐτῶν.

Ἐκ τῶν παραγῶγων αὐτῶν παρασκευάσθη ἐσχάτως μέγας ἀριθμὸς φαρμακολογικῶς ἐνεργῶν οὐσιῶν ἀναλόγων τοῦ As.

Εἰς τὸ 6ον Κεφ. ἐξετάζονται τὰ ὀργανικὰ παράγωγα τῶν στοιχείων μεταπτώσεως Ti, Cr, Mn, Re, Co, Pt, Cu, Ag καὶ Au καθ' ὅσον δὲν σχηματίζουν ὀργανικὰς ἐνώσεις ὅλα τὰ στοιχεῖα μεταπτώσεως. Τὰ παράγωγα αὐτὰ παρουσιάζουν σημαντικὰς διακυμάνσεις ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν σταθερότητα καὶ χημικὴν δραστηριότητά των.

Τέλος ἐξετάζονται τὰ κυκλοπενταδιενυλία τῶν στοιχείων μεταπτώσεως παρουσιάζοντα σημαντικὸν θεωρητικὸν ἐνδιαφέρον, καὶ ἀναφέρεται εἰς τὴν ἠλεκτρονικὴν σύνταξιν αὐτῶν.

Τὸ ὅλον βιβλίον διακρίνεται διὰ τὴν μεθοδικότητά του καὶ τὴν συστηματικὴν κατάταξιν τῶν πραγματευομένων δεμάτων.

K. ΜΠΕΖΑΣ

ΟΡΟΛΟΓΙΚΗ ΣΤΗΛΗ

Λόγω τοῦ μικροῦ χρονικοῦ διαστήματος τοῦ μεσολαβήσαντος ἀπὸ τῆς κυκλοφορίας τοῦ προηγουμένου τεύχους, μικρὸς μόνον ἀριθμὸς συνεργασιῶν ἐπὶ τῆς στήλης αὐτῆς ἐλήφθη. Ἐνομίσαμεν διὰ τοῦτο σκόπιμον νὰ καθυστερήσωμεν τὰς ἀποδόσεις τῶν ἤδη δημοσιευθέντων ὄρων μέχρι τοῦ ἐπομένου τεύχους μὲ τὴν ἐλπίδα ὅτι θὰ ἔχωμεν ἔως τότε τὰς γνώμας περισσοτέρων συναδέλφων.

Δ.Ε. τῶν Χ.Χ.