

Σύγκρισις μεθόδων προσδιορισμού αλκοόλης εις άποσυντεθειμένον αίμα κατά Nicloux και κατά Cordebard *

Υπό Ι. ΜΕΛΙΣΣΗΝΟΥ και Ε. ΣΚΥΛΑΚΑΚΗ

Έκ τών κατωτέρω μετρήσεων άποδεικνύεται ότι αι μακρομέθοδοι Cordebard και Nicloux δια τόν προσδιορισμόν τής αλκοόλης εις τό αίμα έπηρεάζονται έκ τών πτητικών άναγωγικών ούσιών, αίτινες σχηματίζονται κατά την άποσύνθεσιν του αίματος, ώστε να δίδουν έντελώς έσφαλμένα άποτελέσματα, άλλ' ή πρώτη έκ τούτων εις μικρότερον βαθμόν άπό την δευτέραν. Έφαρμόζεται ούτω δευτέρα άπόστασις, παρυσία άνθρακικού καλίου, ή όποία αίρει έντελώς σχεδόν την τοιαύτην επίδρασιν.

Κατά την άποσύνθεσιν του αίματος, ήτις λαμβάνει χώραν κατά την παραμονήν αυτού, σχηματίζονται έν αύτῷ πτητικάί άναγωγικάί ούσίαι, αίτινες προσδιορίζονται ώς αλκοόλη κατά την έν χρήσει μακρομέθοδον Nicloux. Η ποσότης τών ούτων σχηματιζομένων πτητικών άναγωγικών ούσιών δύναται να φθάση μέχρι του ποσοῦ τών τριών 3,0 γρ. % μετὰ παραμονήν του αίματος επί τρίμηνον περιπτου, ώς διεπίστωσε μεταξύ άλλων και ό Coniver (1).

Άντικείμενον τών μετρήσεων ήμῶν, τās όποίας παραθέτομεν κατωτέρω, άπετέλεσεν ή σύγκρισις τών μακρομεθόδων προσδιορισμού τής αλκοόλης εις άποσυντεθειμένον αίμα, ήτοι τής μακρομεθόδου Nicloux και τής μακρομεθόδου Cordebard, ίνα άποδειχθῆ ποία έκ τών άνωτέρω μεθόδων έπηρεάζεται εις μικρότερον βαθμόν έκ τής παρουσίας τών ως άνω πτητικών άναγωγικών ούσιών. Δια τήν μακρομέθοδον Nicloux ήκολουθήσαμεν την τεχνικήν την περιγραφομένην λεπτομερῶς εις τὰ *Leçons de Toxicologie* του R. Fabre, τόμ. IV, σελ. 33-35, δια δέ την μακρομέθοδον Cordebard την τεχνικήν την περιγραφομένην ύφ' ήμῶν εις τὰ *Annales des Falsifications et des Fraudes* (2).

Ούτω έλάβωμεν τὰ κάτωθι άποτελέσματα :

ΠΙΝΑΞ Ι : Πίναξ δεικνύων συγκριτικά άποτελέσματα προσδιορισμού πτητικών άναγωγικών ούσιών έκφραζομένων ως αλκοόλη.

Χρόνος παραμονής του αίματος εις συνήθη θερμοκρασίαν Ήμέραι	Μέθοδος Nicloux Γραμ. %/100	Μέθοδος Cordebard Γραμ. %/100
Αίμα No 1	0	0,12
	30	0,96
	60	1,64
	90	2,72
Αίμα No 2	0	1,20
	35	2,03
	60	3,10
Αίμα No 3	0	0,08
	28	0,90
	62	1,78

Σημειώτέον ότι, όταν τό κατά την πρώτην άπό-

σταξιν λαμβανόμενον αλκοολούχον ύγρὸν ύπεβάλλετο εις δευτέραν άπόσταξιν τῇ προσθήκη 5 γρ. ούδετέρου άνθρακικού καλίου και μετὰ προηγούμενην άραίωσιν εις 100 κ. έκ., τότε ή επίδρασις τών έκτός τής αλκοόλης πτητικών άναγωγικών ούσιών και δια τās δύο συγκρινομένας μακρομεθόδους, την του Nicloux και την του Cordebard, καθίσταται έντελώς μηδαμινή. Τοῦτο έμφαίνεται έκ τών κάτωθι μετρήσεων, μετ' έπαναπόσταξιν παρουσία άνθρακικού καλίου.

ΠΙΝΑΞ ΙΙ : Πίναξ δεικνύων την επίδρασιν τής προσθήκης του K₂CO₃ κατά την δευτέραν άπόσταξιν.

Χρόνος παραμονής του αίματος εις συνήθη θερμοκρασίαν Ήμέραι	Μέθοδος Nicloux Γραμ. %/100	Μέθοδος Cordebard Γραμ. %/100
Αίμα No 1	0	0,08
	60	0,12
	90	0,10
Αίμα No 2	0	1,20
	60	1,28
Αίμα No 3	0	0,06
	62	0,14

SOMMAIRE

Sur le dosage de l'alcool dans le sang putréfié

Par I. MELISSINOS et E. SKYLAKAKIS

Par les mesures ci-dessus on compare les résultats des deux macromethodes de dosage de l'alcool dans le sang celle de Nicloux et celle de Cordebard. On constate que les deux methodes donnent des résultats beaucoup plus élevés que la réalité au fur et à mesure de la putréfaction du sang. La méthode Cordebard donne des résultats un peu meilleurs.

Quand on procède à une deuxième distillation, en présence de carbonate de potassium, toutes les deux methodes sus-mentionnées donnent des résultats presque exacts.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

- Coniver : «Le dosage de l'alcool dans le sang», p. 49, Paris.
- I. Melissinos et E. Skylakakis : *Annales des Falsifications et des Fraudes*, 481 - 483, 33 (1949).

* Έκ του Ίδρύματος Ίατροδικαστικής και Φυσιοπαθολογίας Έργασίας Δήμου Πειραιώς.

Περὶ τῆς σκληρότητος, τοῦ προσανατολισμοῦ καὶ τῆς ἀντοχῆς μετάλλων ἀποτιθεμένων ἠλεκτρολυτικῶς ἐπὶ ἀγωγῶν καὶ γραφίτων μὴ ἀγωγῶν ἐπιφανειῶν

A. Ἀπόθεσις χαλκοῦ ἐπὶ γραφίτων μὴ ἀγωγῶν ἐπιφανειῶν

1. Λουτρόν θειικοῦ χαλκοῦ

I. Μετρήσεις συναρτήσεως τοῦ πάχους τοῦ ἐπιθέματος

ὑπὸ Θ. Ν. ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗ

Κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν (πυκνότης ρεύματος 1 A/dm²) ἀπόθεσιν χαλκοῦ, ἐξ ὀξίνου λουτροῦ θειικοῦ χαλκοῦ, ἐπὶ γραφίτων ἐπιφανείας γύψου, παρατηροῦνται τὰ ἀκόλουθα :

Διὰ πάχος χαλκοῦ κάτω τῶν 0,07 mm ἡ σκληρότης (V.D.H.) τούτου εἶναι μικρὰ (~ 30 kg/mm²). Ἄνω τοῦ πάχους τούτου ἐπέρχεται αὐξήσις ταύτης μέχρι πάχους 0,55 mm (σκληρότης ~ 80 kg/mm²), πέραν τοῦ ὁποίου παραμένει σταθερά. Δι' ἀκτίνων X (μέθοδος ἀνακλάσεως) ἀπεδείχθη, ὅτι ἀπὸ τοῦ αὐτοῦ πάχους (0,07 mm) ἄρχεται προσανατολισμὸς τοῦ χαλκοῦ, ἐντεινόμενος δι' αὐξήσεως τοῦ πάχους, μέχρι πάχους 0,55 mm, ὅτε ἀποκτᾷ τὴν μεγίστην τιμὴν του. Ἐπομένως ἡ αὐξήσις τῆς σκληρότητος ὀφείλεται εἰς τὸν αὐξήσαντα προσανατολισμὸν τοῦ μετάλλου.

Ὁ προσανατολισμὸς ἐξ ἄλλου τοῦ μετάλλου ἐπὶ ἀπροσανατολιστοῦ βάσεως, ἀποκαλυπτόμενος διὰ πρώτην φοράν (ταυτοχρόνως μὲ ἐτέραν μελέτην τοῦ Halfawy προσανατολισμοῦ ἀργύρου ἐπὶ ἀπροσανατολιστοῦ χαλκοῦ), πιθανὸν νὰ ὀφείλεται εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῆς βαρύτητος ἐπὶ τῶν ἀρχικῶς ἀποτιθεμένων κόκκων. Ἡ ἔρμηνεία αὕτη ἐβασίσθη ἐπὶ δεδομένων ἐπιθέσεως χαλκοῦ εἰς κάθετα καὶ ὀριζόντια δοκίμια. Ἡ ἄποψις αὕτη ἐνισχύεται καὶ ὑπὸ ἐτέρων δεδομένων, προκυψάντων ἐξ ἐτέρας ὑπὸ δημοσίευσιν εὐρισκομένης μελέτης μας.

Εἰσαγωγή

Ἡ ἠλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις μετάλλων ἐπὶ μὴ ἀγωγῶν ἐπιφανειῶν ἀποτελεῖ μίαν λίαν ἐνδιαφερόμεσαν καὶ σημαντικὴν περιοχὴν βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς. Ἡ γαλβανοπλαστικὴ στηρίζεται ἐξ ὀλοκλήρου εἰς τοιοῦτου εἶδους ἀποθέσεις. Αὕτη ἀσχολεῖται μὲ τὴν παρασκευὴν ἐκτύπων, εἴτε ταῦτα εἶναι μεταφορὰ εἰς χαλκὸν ἢ ὀρειχαλκὸν γυψίνων, ἐκ πλαστελίνης, κηροῦ ἢ πλαστικῶν ὑλῶν ἀναγλύφων ἢ ὀλοσώμων καλλιτεχνημάτων, εἴτε ταῦτα εἶναι πλάκες γραμμοφώνου ἢ τύποι κατασκευῆς χαρτονομισμάτων (κυρίως τῶν διαφανῶν ἀπεικονισῶν τῶν) ἢ φωτογραφικὰ κλισέ (1). Εἰς τὴν τεχνικὴν ταύτην τῆς τοιαύτης ἀποθέσεως περιλαμβάνονται ἢ ἐπὶ ἀναγλύφων ἢ ἀγαμάτων ἐπιθέσις χαλκοῦ καὶ ἢ ἐπιμετάλλωσις τοῦ ἀργιλίου (Μέθοδος ἀναπτυχθεῖσα ὑφ' ἡμῶν: Δίπλ. εὐρεσ. 11775/1948) (2, 3). Εἰς τὴν αὐτὴν περιοχὴν δύναται νὰ ὑπαχθῇ ἢ ἠλεκτρολυτικὴ παρασκευὴ λίαν καθαρῶν μετάλλων, ὡς χαλκοῦ ἢ σιδήρου, καὶ ἢ γαλβανοστεγία (αἱ παντὸς εἶδους ἐπιμεταλλώσεις), καθ' ὅσον πέραν τῆς ἀποθέσεως λεπτοῦ στρώματος χαλκοῦ κατὰ τὰς γαλβανοπλαστικὰς ἐργασίας, αἱ δύο αὗται σαφῶς διάφοροι περιοχαὶ ταυτίζονται εἰς πολλὰ σημεῖα.

Τὸ μέγεθος τῆς διεθνοῦς βιομηχανίας παρασκευῆς ἠλεκτρολυτικῶς καθαρῶν μετάλλων, πλακῶν γραμμοφώνου καὶ προστασίας τῆς ἐπιφανείας τῶν μετάλλων ἐκ τῆς διαβρώσεως δι' ἐπιμεταλλώσεις — τμημα

τῆς ὁποίας τελεῖται διὰ πιστολισμοῦ καὶ οὐχὶ ἠλεκτρολυτικῶς — εἶναι γνωστόν. Ἄρκει νὰ ἀναφερθῇ τὸ τεράστιον διεθνὲς ἐνδιαφέρον διὰ χαλκίνοισ ἀγωγούς, παρασκευαζομένους ἐκ καθαροῦ χαλκοῦ καὶ ἢ ἐπιτακτικὴ ἀνάγκη προστασίας τῶν μετάλλων ἐκ τῆς διαβρώσεως, προξενούσης ἐτησίως, κατὰ παλαιὰν στατιστικὴν (4), ἀπωλείας ἀνερχομένης εἰς 40% τῶν κατ' ἔτος παραγομένων μετάλλων. Ἐκ τῶν βιομηχανιῶν τούτων ὑπάρχει εἰς τὴν χώραν μας ἢ «Ἑλληνικὴ Βιομηχανία Χαλκοῦ», παραγωγῆς ἠλεκτρολυτικῶς καθαροῦ χαλκοῦ, ἢ ἔταιρία «Columbia», κατασκευῆς πλακῶν γραμμοφώνου — καθιστώσα τὸν κηρὸν, ὁ ὁποῖος φέρει τὰς ἐγγραφάς, ἀγωγὸν διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀνοδικῆς διασκορπίσεως χρυσοῦ (1) — καὶ περὶ τὰ τετρακόσια ἐργαστήρια ἐπιπικελώσεων καὶ ἐπιχρωμιώσεων.

Τὸ μέγεθος ὁμῶς τῆς βιομηχανίας παρασκευῆς ἐκτύπων δὲν εἶναι γνωστόν. Διὰ νὰ σχηματίσῃ τις γνώμην ἐπ' αὐτοῦ, ἀρκει νὰ ἀναφερθῇ, ὅτι μόνον εἰς τὴν χώραν μας ἐγένετο κατ' ἔτος ἐξαγωγὴ συναλλάγματος 4000 χρυσοῦν λιρῶν περίπου, διὰ τὴν εἰς τὸ ἐξωτερικὸν παρασκευὴν ἐκτύπων, κυρίως χυτῶν καὶ ἠλεκτρολυτικῶν, ἀγαμάτων καὶ ἀναγλύφων. Λέγομεν ἐγένετο, διότι — πλὴν τῶν ἐμφανισθεισῶν κατὰ καιροὺς καὶ ἀποτυχουσῶν προσπαθειῶν κατασκευῆς χυτῶν ἢ ἠλεκτρολυτικῶν ἐκτύπων — ἰδρῦθη ἀπὸ ἔτους βιομηχανία κατασκευῆς ἠλεκτρολυτικῶν ἐκτύπων, τῆς ὁποίας ὁ γράφων τυγχάνει τεχνικὸς σύμβουλος, τὰ ἀριστα ἀποτελέσματα τῶν κα-

τασκευών της οποίας από απόψεως πιστότητας της αντιγραφής και άντοχής του χαλκού συνείπαιαν εις την κάλυψιν μέρους τών άναγκών.

Κατόπιν όλων τών άνωτέρω αναφερθέντων τυγχάνει λίαν έκπληκτικόν τò γεγονός, ότι αί τόσον παλαιά και σημαντικά αύται βιομηχανία παραμένουν έμπειρικά. Εις την διεθνή βιβλιογραφίαν έλάχιστα πειραματικά και θεωρητικά προσπάθειαι άναφέρονται πρòς βελτίωσιν τούτων και πρòς θεωρητικήν έρμηνείαν τών επί μέρους και τών όλων φαινομένων. Πράγματι, πλήν του φαινομένου του σκεδασμού του λουτρού (1), διέποντος τò ισόπαχον της αποθέσεως του μετάλλου, της επίδράσεως της προεργασίας της επιφανείας και του προσανατολισμού τών επιθεμάτων επί προσανατολισμένων βασικών μετάλλων (5—22), ούδεμία έτέρα πειραματική και θεωρητική διερεύνησις έχει γίνει ως πρòς τās έτέρας φυσικάς σταθεράς τών αποτιθέμενων μετάλλων και ως πρòς την επίδρασιν επ' αυτών τών συνθηκών ηλεκτρολύσεως.

Έκρίναμεν όθεν σκόπιμον, συγκεντρούντες τὰ υπάρχοντα επί του θέματος έμπειρικά και θεωρητικά δεδομένα και προσθέτοντες τὰ εκ τών ιδικών μας παλαιότερων μελετών συμπεράσματα, βάσει και τών κατά την παρασκευήν ηλεκτρολυτικών εκτύπων γενομένων παρατηρήσεών μας, νά μελετήσωμεν τò θέμα πειραματικώς και θεωρητικώς, ίνα συμβάλωμεν εις την διερεύνησιν της τόσοσν ενδιαφέρον παρουσιαζούσης και άγνωστου περιοχής.

Πειραματικόν μέρος

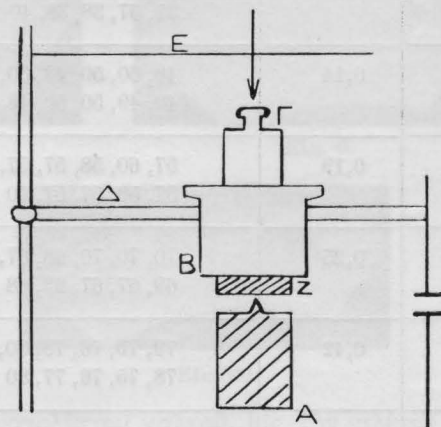
Πρωταρχικόν στάδιον διά πᾶσαν επίθεσιν χαλκού επί μη άγωγοῦ επιφανείας είναι νά καταστήται αύτη άγωγός. Τουτο επιτυγχάνεται διά τριών μεθόδων: Δι' άνοδικής διασκορπίσεως χρυσοῦ — του αντικειμένου τιθεμένου μεταξύ ηλεκτροδίων χρυσοῦ υπό τάσιν 1500 V, του όλου συστήματος εύρισκόμενου εντός ύψηλοῦ κενού —, διά πιστολισμοῦ — κατά τόν όποιον μέσω ηλεκτρικού τόξου και δι' έμφυσήσεως άδρανούς ως πρòς τò πρòς επίθεσιν μέταλλον άερίου αποτίθενται εις τò αντικείμενον λεπτά ψήγματα ή συμπυκνοῦνται άτμοι του μετάλλου — και διά λεπτομεροῦς γραφίτου περιέχοντος άργυρον εις λεπτομερή διαμερισμόν ή και φωτοπαθη έλατα άργύρου. Δέν θά ύπεισέλθωμεν εις τās λεπτομερείας της άγωγιμοποιήσεως τών αντικειμένων, επιφυλασσόμενοι νά άσχοληθώμεν μελλοντικώς με τò θέμα.

Έκείνο τò όποιον μάς άπησχόλησεν εις την παροῦσαν μελέτην, ήτο ή διερεύνησις τών φυσικών ιδιοτήτων (κυρίως της σκληρότητος και του προσανατολισμοῦ) του χαλκού, συναρτήσει του πάχους του, όταν οὔτος αποτίθεται ηλεκτρολυτικώς εν ψυχρῷ επί γραφιτωμένης εκ γύψου επιφανείας, εκ λουτροῦ θειικοῦ χαλκού.

Παρασκευάσθησαν πρòς τουτο δοκίμια εκ καθαράς όδοντιατρικής γύψου διαστάσεων 6×4,5×1 εκ. Η επιφάνεια τών δοκιμίων τούτων εκάλυφθη διά καθαροῦ γραφίτου, χρησιμοποιηθέντος ως συγκολλητικοῦ μέσου γόμας λάκκας. Τὰ άγωγιμοποιηθέντα δοκίμια περιεβλήθησαν υπό λεπτῶν χαλκίνων συρμά-

των μετ' έπαφών επί του γραφίτου και έτέθησαν εντός λουτροῦ θειικοῦ χαλκού, συστάσεως 200 γρ. CuSO₄.5H₂O και 30 γρ. H₂SO₄ ανά λίτρον. Ός άνοδοι έχρησιμοποiehθησαν πλάκες ηλεκτρολυτικώς καθαροῦ χαλκού. Ός πυκνότης ρεύματος εξελέγη 1 A/dm². Απόστασις ηλεκτροδίων 15 cm.

Εις διάφορα χρονικά διαστήματα εκόπτετο εκ του αποτεθέντος χαλκού 1 cm², έμετράτο έπακριβώς τò πάχος του διά παχυμέτρον και ή σκληρότης της έξωτερικής επιφανείας του εις δέκα διάφορα σημεία διά Mikrobrenell ή Vickers (23—25) (*)(**). Η μέγιστης άκριβείας συσκευή αύτη παρουσιάζει τò μέγα πλεονέκτημα έναντι της συνήθους μεθόδου Brinell, ότι καθιστᾶ δυνατήν την μέτρησιν της σκληρότητος λίαν λεπτῶν παχῶν (έως και 1 μ) μεταλλικών έλασμάτων και εις λίαν γειτονικά σημεία (άπό κόκκον εις κόκκον). Αύτη προσαρμόζεται εις μεταλλογραφικόν μικροσκόπιον, παρίσταται δέ σχηματικώς εις τò κάτωθι σχ. 1. Αποτελείται εκ της διατάξεως Δ εν είδει ζυγοῦ, επί της οποίας εύρίσκεται ή πλάξ



Σχ. 1.

B, ήτις δύναται νά κινηθῆί όριζοντίως πρòς όλας τās διευθύνσεις. Έπ' αυτης τίθεται ώρισμένον βάρος Γ (εις τās ιδικάς μας μετρήσεις έχρησιμοποiehθη βάρος 10 γρ.), τò όποιον διά της διατάξεως E τοποθετείται άκριβώς εις τò κέντρον της πλάκας. Εις τò κάτω μέρος της πλάκας προσκολλάται διά γύψου τò δοκίμιον Z. Υπό κάτω της πλάκας, όπου τò σύστημα μεγεθύνσεως του μεταλλογραφικοῦ μικροσκοπίου, προσαρτάται αντικειμενικός φακός A, φέρων εις τò κέντρον του πυραμίδα εκ άδάμαντος. Διά του συστήματος παρατηρήσεως του μικροσκοπίου προωθείται ό φακός πρòς τὰ άνω, μέχρις ότου ή άκίς της πυραμίδος, έρχομένη εις έπαφήν μετὰ του δοκιμίου, ίσορροπήσῃ τόν ζυγόν μετὰ του όλου βάρους (σβύνει καταλλήλου κυκλώματος λαμ-

(*) Έκφράζονται εύχαριστία πρòς τόν Έπιμελητήν της Μεταλλουργίας κ. Ί. Νικοσιάν διά την παραχώρησιν του όργάνου και διά την παρασχεθείσαν βοήθειαν κατά τās μετρήσεις.

(**) Βεβαίως μετὰ την εκάστοτε κοπήν του 1 cm² έρρυθμίζετο ή ένταση του ρεύματος, ώστε ή πυκνότης ρεύματος νά παραμένει ή αύτή.

πτήρ). Είτα ό φακός φέρεται εις σημείον παρατηρήσεως και διά προσοφθαλμίου μικρομετρικού κοχλίου μετρώνται αι διαγώνιοι του επί του δοκιμίου ίχνους της εξ άδάμαντος πυραμίδος των μεγεθών των αναγομένων διά καταλλήλου τύπου εις σκληρότητα V.D.H. (Vickers Diamond Hardness), έκφραζομένην εις kg/mm^2 . Εις την εικόνα 2 εμφαίνονται τοιαύτα ίχνη επί δοκιμίου.

Γενομένων των άνωτέρω άναφερθεισών μετρήσεων ελήφθησαν τά εις τον πίν. 1 περιεχόμενα άποτελέσματα.

ΠΙΝΑΞ Ι: Σκληρότης συναρτήσει του πάχους.

α/α δοκιμίου	Πάχος δοκιμίου (mm)	Σκληρότης (V.D.H.) (kg/mm^2)
1 (*)	0,005 (**)	36, 36, 36, 35, 34,5, 36, 35, 35, 34, 34,5
2	0,10	40, 41, 38, 40, 36, 39, 37, 38, 38, 40
3	0,14	48, 50, 50, 48, 50, 49, 49, 50, 50, 48
4	0,19	57, 60, 58, 57, 57, 57, 58, 57, 57, 60
5	0,25	70, 70, 70, 68, 67, 69, 67, 67, 68, 68
6	0,42	79, 75, 76, 78, 80, 78, 75, 76, 77, 80
7	0,55	85, 82, 82, 82, 83, 80, 82, 80, 81, 80
8	0,75	78, 81, 80, 84, 78, 79, 82, 83, 82, 84
9	0,95	80, 83, 79, 82, 84, 82, 78, 81, 80, 82
10	1,20	82, 79, 78, 83, 80, 82, 81, 82, 80, 81

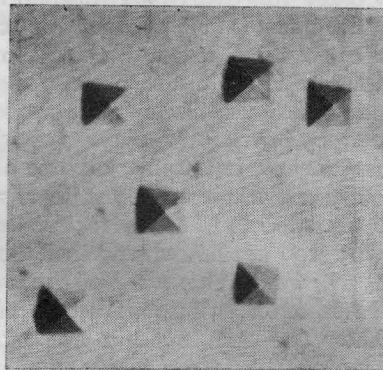
Έκ του άνωτέρω πίνακος προκύπτει τó κάτωθι διάγραμμα, σχ. 3.

Ός έκ του διαγράμματος εμφαίνεται, η σκληρότης του ηλεκτρολυτικώς άποτεθέντος, υπό τας άναφερθείσας συνθήκας, χαλκού αύξάνει μετά του πάχους του μέχρι πάχους 0,55 mm, πέραν του όποιου

(*) Η μέτρησης αύτη έγένετο επί της όπισθίας όψεως του δοκιμίου, δηλ. επί της έπιφανείας, η όποία τó πρώτον έδημιουργήθη επί του γραφίτου.

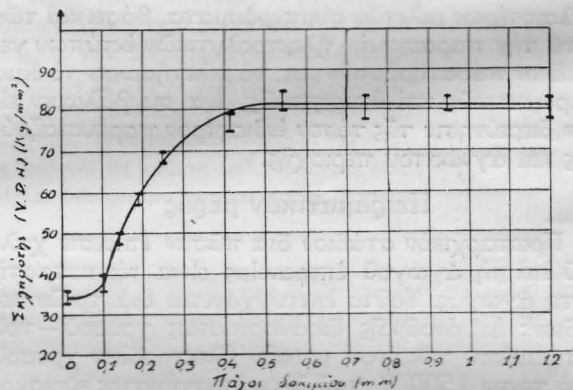
(**) Τó πάχος τουτο ελήφθη ίσον πρós τó βάθος του ίχνους, όντος του 1/10 της διαγώνιου του.

και μέχρι πάχους 1,20 mm, όπου προωθήθησαν αι μετρήσεις, παραμένει σταθερά, (της σκληρότητας κυμαινόμενης μεταξύ 35 kg/mm^2 και 82 kg/mm^2) (*).



Εικ. 2. Μεγέθυνσις X 400.

Πρós διερεύνησιν του τόσον ενδιαφέροντος εύρήματος της αύξήσεως της σκληρότητας συναρτήσει του πάχους του χαλκού έγέγοντο επί των αύτών



Σχ. 3. Σκληρότης συναρτήσει του πάχους.

δοκιμίων άκτιναναλύσεις διά της μεθόδου της άνακλάσεως (29—32).

Εις τας εικόνας 4—11 εμφαίνονται τά άποτελέσματα των άκτιναναλύσεων (αι εικόνας 4—11 ελήφθησαν επί των δοκιμίων 1—8 του πίνακος I). Από πάχους 0,10 mm (εικ. 5) εμφαίνεται σαφής έναρξις προσανατολισμού, όστις έντεινεται δι' αύξήσεως του πάχους του χαλκού μέχρι 0,55 mm, ότε και άποκτᾶ την μεγίστην δυνατήν τιμήν του, παραμένων έκτοτε άμετάβλητος.

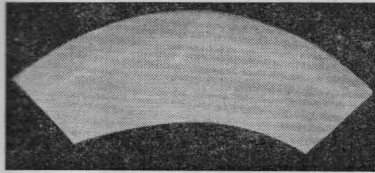
Έκ της ταυτότητος των σημείων (πάχος 0,10 mm) άποτόμου αύξήσεως της σκληρότητος και ένάρξεως του προσανατολισμού, της μεγίστης τιμής ταύτης (0,55 mm) και του μεγίστου προσανατολι-

(*) Ένδιαφέρον παρουσιάζει κατά ταύτα η ύπό εκτέλεσιν εύρισκομένη εξέτασις των καταλυτικών ιδιοτήτων τόσον μαλακού και τόσον σκληρού χαλκού, ως τουτο δύναται να έξαχθῆ έκ της μέχρι τουδε γενομένης συσχετίσεως των καταλυτικών ιδιοτήτων κραμάτων συναρτήσει της σκληρότητος των (26—28), ως και της πιθανότητος έν τοιούτον έλασμα χαλκού να δρᾷ ως transistor.

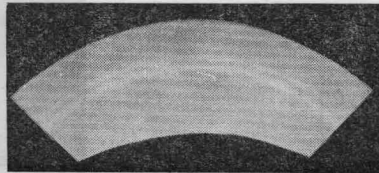
σμού συμπεραίνεται, ότι αίτιον τῆς αὐξήσεως τῆς σκληρότητος εἶναι ὁ ἐπερχόμενος συναρτήσει τοῦ πάχους τοῦ μετάλλου προσανατολισμὸς τῶν κόκκων του, πρῶγμα τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὰ ὑπάρχοντα δεδομένα, ἀρκεῖ νὰ ὑπομνησθῆ ἡ διαφορά σκληρότητος χυτοῦ καὶ ἐξηλασμένου (προσανατολισμένου) χαλκοῦ (25).

Διὰ τῶν ἀκτιναναλύσεων τούτων εὐρέθη μὲν τὸ αίτιον τῆς συναρτήσει τοῦ πάχους αὐξήσεως τῆς

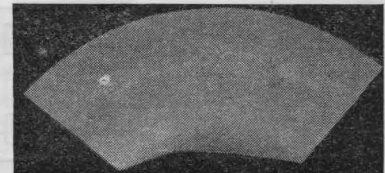
θεμα ἀποτίθεται εὐθύς ἐξ ἀρχῆς προσανατολισμένον. Οὐδεμία περίπτωσις ἀναφέρεται προσανατολισμοῦ ἐπὶ μὴ προσανατολισμένης βάσεως, ὡς ἡ παροῦσα περίπτωσις βαθμιαίας προσανατολισμένης ἐπιθέσεως ἐπὶ ἀπροσανατολιστοῦ στρώματος γραφίτου. Μόνον εἰς μίαν μελέτην (22) ὑπὸ ἐκτύπωσιν εὐρισκομένην καὶ ἐκτελεσθεῖσαν συγχρόνως καὶ ἀνεξαρτήτως πρὸς τὰ ἰδικὰ μας πειράματα, ἀναφέρεται προσανατολισμὸς ἀποτιθέμενου ἀργύρου ἐπὶ ἀ-



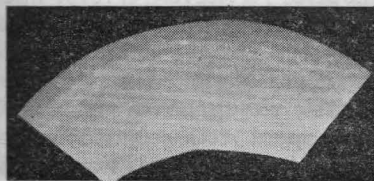
Εἰκ. 4.



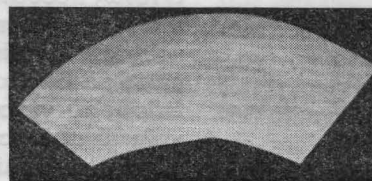
Εἰκ. 5.



Εἰκ. 6.



Εἰκ. 7.



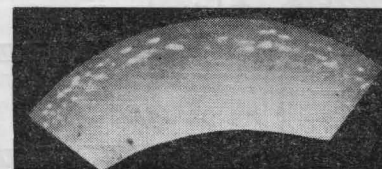
Εἰκ. 8.



Εἰκ. 9.



Εἰκ. 10.



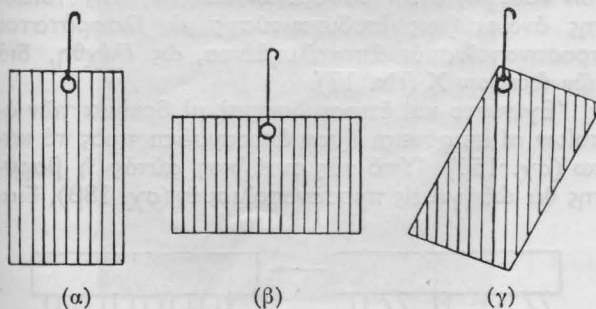
Εἰκ. 11.

σκληρότητος, ἐδημιουργήθη ὁμως νέον πρὸς ἐπίλυσιν πρόβλημα: διατί γίνεται ὁ προσανατολισμός.

Ὡς ἐκ τῆς διεθνούς βιβλιογραφίας εἶναι γνωστόν, πρωταρχικὴ προϋπόθεσις διὰ νὰ δημιουργηθῆ προσανατολισμένον ἐπιθεμα εἶναι, ἡ βᾶσις ἐπὶ τῆς ὁποίας γίνεται ἡ ἐπίθεσις νὰ εἶναι προσανατο-

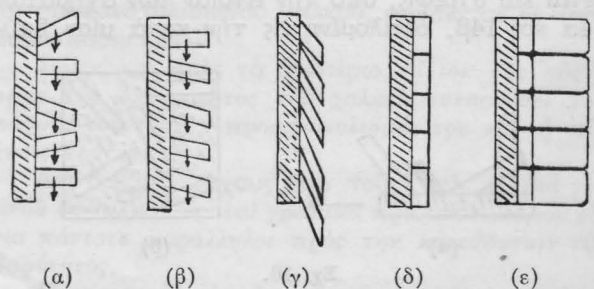
προσανατολιστοῦ χαλκοῦ. Εἰς τὴν μελέτην ταύτην ὁ προσανατολισμὸς ἀποδίδεται ἀορίστως εἰς τὰς συνθήκας τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ τοῦ λουτροῦ.

Βασιζόμενοι ἐπὶ παρατηρήσεων γραμμῶν προσανατολισμοῦ, δυναμένων νὰ γίνουιν διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ, ὅταν τὸ πάχος τοῦ ἐπιθέματος ὑπερβαίη



Σχ. 12. Σχηματικὴ παράστασις γραμμῶν προσανατολισμοῦ.

λισμένη ἢ μονοκρυσταλλικὴ, ἡ δὲ ἀπόθεσις νὰ μὴ γίνεταὶ αὐτομάτως (ἐπὶ μεταλλικῆς βάσεως) (21). Πέραν αὐτῆς τῆς προϋποθέσεως, ὁ προσανατολισμὸς τοῦ ἐπιθέματος ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας, τῆς πυκνότητος τοῦ λουτροῦ καὶ τῆς πυκνότητος τοῦ ρεύματος. Ὑπὸ συνθήκας προσανατολισμοῦ τὸ ἐπί-



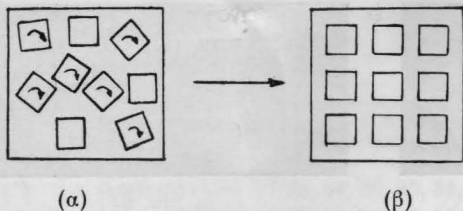
Σχ. 13. Σχηματικὴ παράστασις διαδοχικῶν κάμψεων λόγῳ βαρύτητος.

τὸ 1 mm, ἀπεκαλύψαμεν τὸ πιθανὸν αίτιον τοῦ προσανατολισμοῦ.

Ἐὰν παρατηρηθοῦν αἱ γραμμαὶ προσανατολισμοῦ ἐπὶ τριῶν καθέτως καὶ εἰς διαφόρους θέσεις τιθεμένων δοκιμῶν πιστοποιεῖται ὅτι αὗται εἶναι πα-

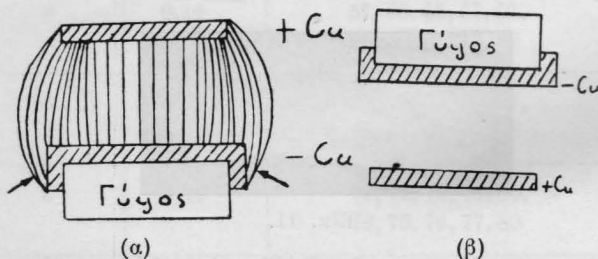
ράλληλοι μεταξύ των και προς την κατεύθυνση της βαρύτητας, ως σχηματικώς εμφανίζεται εις το σχ. 12.

Κατόπιν τούτου μία πιθανή έρμηνεία είναι η έξης: ή αύξησης των κόκκων είναι, ως γνωστόν, ταχύτερα κατά την διεύθυνση των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου του άποκαθισταμένου κατά την ηλεκτρόλυση. Τοῦτο εις την παρούσαν περίπτωση συμβαίνει μετά την πλήρη διά λεπτοῦ στρώματος κάλυψιν του γραφίτου. Λόγω τής βα-



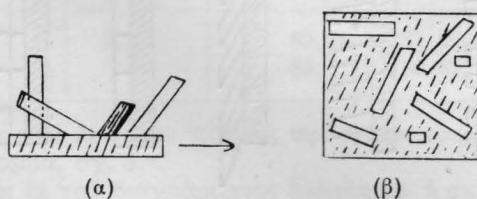
Σχ. 14.

ρύτητος ή συν τῶ χρόνῳ αύξησης του βάρους έκαστου κόκκου οδηγεί εις κάμψιν τούτων συντρέχοντος και του γεγονότος ὅτι το κέντρον βάρους των μετατίθεται συνεχῶς μακρύτερον τής αρχικῆς βάσεως των, δημιουργουμένης οὕτω μεγαλυτέρας ροπῆς, ως σχηματικῶς εμφανίζεται εις το σχῆμα 13.



Σχ. 15.

Ἡ μικρά σκληρότης του πρώτου στρώματος, εμφανιζουσα χαλαρόν πλέγμα, συνηγορεί υπέρ τής δυνατότητας τοιαύτης παραμορφώσεως. Είναι έξ άλλου γνωστόν (33), ὅτι κατά τον έλκυσμόν ή την συμπίεσιν (ή κάμψιν ισοδυναμεί προς ταῦτα) έπέρχεται και στρέψιν, υπό την έννοιαν των σχημάτων 14α και 14β, ὀφειλομένη εις την κατά μίαν διεύ-

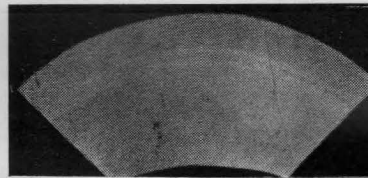


Σχ. 16.

θυνσιν εύχέρειαν ὀλισθήσεως των κρυσταλλικῶν επιπέδων. Ἐάν τοῦτο είναι ἀληθές, δοκίμιον τιθέμενον ὀριζοντίως και με έστραμμένην προς τα άνω την επιφάνειάν του (σχῆμ. 15α), δέν θα παρουσιάζεν αίσθητόν προσανατολισμόν, διότι τῆ έπενεργεία τής βαρύτητος οί κόκκοι θα έκάμπτοντο προς διαφόρους διευθύνσεις (σχ. 16), ενώ οί τυχαίως καθέτως

ἀναπτυσσόμενοι κόκκοι οὐδὲλως θα έκάμπτοντο, συντελοῦντες αὐτοί μόνον εις την ύπαρξιν μικροῦ προσανατολισμοῦ του ὄλου δοκιμίου.

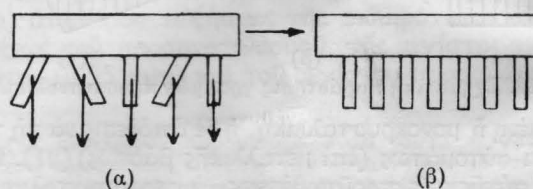
Πράγματι δοκίμια παρασκευασθέντα διά τοιαύτης διατάξεως και υπό τās αὐτάς ἀκριβῶς συνθήκας ηλεκτρολύσεως ως και τὰ προηγούμενα, παρουσιάζουν ελάχιστον προσανατολισμόν ως δι' ἀκτίνων Χ ήλέγχθη (εἰκ. 17) εις πάχη 0,25-0,35 mm, διά τὰ ὅποια εις καθέτους ήλεκτρολύσεις τὰ δοκίμια είναι



Εἰκ. 17.

έντόνως προσανατολισμένα. Ἀντιθέτως, έντονον προσανατολισμόν παρουσιάζουν τὰ τμήματα του χαλκοῦ τὰ διά των βελῶν εις το σχ. 15α ὑποδεικνυόμενα, τὰ ὅποια είναι κάθετα. Χαρακτηριστικόν είναι επίσης τὸ γεγονός ὅτι εις τὰ τμήματα ταῦτα του χαλκοῦ αἱ δυναμικαί γραμμαι του ρεύματος οὐδέμیان παραλληλίαν ἔχουν (σχ. 15α) και παρά ταῦτα παρουσιάζεται έντονος προσανατολισμός, ενώ ἀντιθέτως είναι αὐταί ἀπολύτως παράλληλοι μεταξύ καθόδου και ὀριζοντίου τμήματος του δοκιμίου, εις τὸ ὅποιον παρά ταῦτα δέν παρουσιάζεται έντονος προσανατολισμός. Ἐπομένως διά τόν προσανατολισμόν οὐδένα ρόλον παίζουν αἱ δυναμικαί γραμμαι του ρεύματος και ή μορφή των. Ἀφ' έτέρου ή σκληρότης τοιούτων ὀριζοντίων δοκιμίων: 38-40 kg/mm², είναι αίσθητῶς μικρότερα δι' ἀντίστοιχον πάχος (0,25 mm) καθέτων δοκιμίων, των ὁποίων ή σκληρότης είναι 67-70 kg/mm² (βλέπε διάγραμμα 3). Τοῦτο ἀποδεικνύει έκ νέου την στενήν σχέσηιν μεταξύ προσανατολισμοῦ και σκληρότητας. Ἡ ελαφρῶς ηὔξημένη κατά 3-5 kg/mm² τιμή τής σκληρότητας των δοκιμίων τούτων έναντι του ἀπροσανατολιστου χαλκοῦ ἀποδίδεται εις τὸ ποσοστόν των καθέτως ἀναπτυσσομένων κόκκων, τής τοιαύτης ἀναπτύξεως ισοδυναμούσης με ελαφρότατον προσανατολισμόν ἀποκαλυφθέντα, ως έλέχθη, διά των ἀκτίνων Χ (εἰκ. 17).

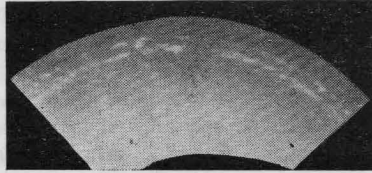
Ἐγένοντο και έτεραί δοκιμαί με δοκίμια των ὁποίων αἱ επιφάνειαι ήσαν έστραμμένηι προς τὰ κάτω (σχ. 15β). Ὑπό τās συνθήκας αὐτάς ή βαρύτης θα ὠδήγει εις προσανατολισμόν (σχ. 18β), δια-



Σχ. 18.

φορητικοῦ ὁμως εἶδους, ως ήδύνατο νά προβλεφθῆ. Πράγματι τὸ ἀποτέλεσμα τής ἀκτιναναλύσεως διά

πάχος 0,20 mm είναι άπολύτως σαφές: παρουσιάζεται και ένταυθα έντονος προσανατολισμός (είκ. 19), ή δε τιμή τῆς σκληρότητας είναι 46–49 kg/mm², ἀντὶ 60 kg/mm² τοῦ αὐτοῦ πάχους καθέτου δοκιμίου (διάγρ. 3). Τοῦτο, ὡς προεβλέπετο, καὶ ὡς μονοσημάντως προκύπτει δι' ὑπολογισμοῦ (β1) μέσω τῶν ἀκτινογραφημάτων, σημαίνει ὅτι ὁ μὲν προσανατολισμός τῶν καθέτων δοκιμίων εἶναι ὡς πρὸς τὴν πλευρὰν (111) τῶν στοιχειωδῶν κύβων τοῦ χαλκοῦ, ὁ δὲ προσανατολισμός τῶν ὀριζοντίων

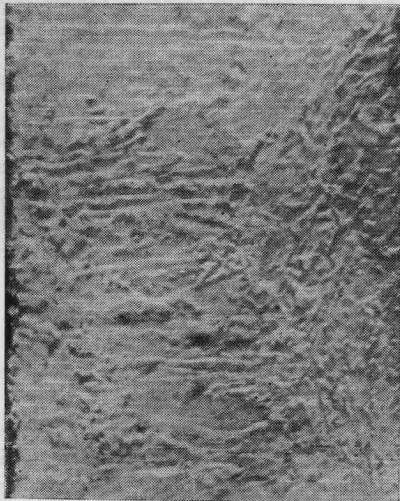


Είκ. 19.

μὲ ἐστραμμένην πρὸς τὰ κάτω πλευρὰν (σχ. 15β) δοκιμίων εἶναι πρὸς τὴν πλευρὰν (001), κατὰ τὴν διεύθυνσιν τῆς ὁποίας ὑπάρχει μικροτέρα πυκνότης ἰόντων χαλκοῦ καὶ διὰ τοῦτο καὶ ἡ παρουσιαζομένη σκληρότης εἶναι μικροτέρα, διὰ τὸ αὐτὸ πάχος καθέτων δοκιμίων.

Βάσει ὄλων τῶν ἀνωτέρω λεχθέντων προκύπτει ὅτι, ὡς ἐξ ἀρχῆς ὑπετέθη, τὸ αἷτιον τοῦ προσανατολισμοῦ δυνατὸν νὰ εἶναι ἡ βαρύτης.

Πρὸς ἀπόκτησιν ἀκόμη σαφεστέρας εἰκόνας τῶν εὐρημάτων τούτων, ἐγένοντο καὶ παρατηρήσεις εἰς μεταλλογραφικὸν μικροσκόπιον ἐπὶ τομῶν δοκιμίων καθέτων διαφόρου πάχους, κατόπιν ἐγκυβωτισμοῦ τῶν εἰς πλαστικὴν ὕλην. Ἀποτέλεσμα τοιούτων παρατηρήσεων ἐμφαίνεται εἰς τὴν κάτωθι εἰκόνα 20.



Προσανατολισμένον | Ἀπροσανατόλιστον

Είκ. 20. Μεγέθυνσις X 600.

Εἰς αὐτὴν ἐμφαίνεται ἐν τομῇ δοκίμιον παρασκευασθὲν μὲ ἠλεκτρόδιον κάθετον. Τὸ δεξιὸν τμήμα τοῦ χαλκοῦ εἶναι τὸ καὶ πρῶτον ἀποτεθὲν ἐπὶ τοῦ γραφίτου, τὸ ὁποῖον, ὡς καὶ διὰ τῶν ἀκτίνων X ἀπεκαλύφθη, εἶναι ἀπροσανατόλιστον. Μέτρησις τοῦ πά-

χους τοῦ ἀπροσανατολιστοῦ τούτου τμήματος ἐδωσεν ὡς μέσον ὄρον δέκα μετρήσεων, γενομένων ἐπὶ διαφόρων δοκιμίων, τιμὴν 0,07 mm. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ὁ προσανατολισμὸς ἄρχεται διὰ πάχος 0,07 mm ὡς ἄλλωστε καὶ ἐκ τῆς καμπύλης τοῦ σχήματος 3 ἡδύνατο νὰ ἐξαχθῆ, δηλ. δι' ὀλίγον μικρότερον πάχος τοῦ 0,1 mm εἰς τὸ ὁποῖον (εἰκ. 5) ὑπάρχει σαφὴς ἔναρξις προσανατολισμοῦ, πιστοποιουμένη διὰ τῶν ἀκτίνων X. Τὸ ἀριστερὸν τμήμα τῆς εἰκόνας εἶναι προσανατολισμένον ὡς εἶχεν ἀποδειχθῆ καὶ ἐκ τῶν ἀκτινογραφημάτων.

Παρ' ὄλην τὴν σαφήνειαν τῶν ἀποτελεσμάτων, ἡ δοθεῖσα ἐρμηνεία περὶ ἐπιδράσεως τῆς βαρύτητος ἐπὶ τόσον μικροῦ βάρους κόκκων δὲν εἶναι ἀφ' ἑαυτῆς φανερά, εἶναι ὅμως πρὸς τὸ παρὸν ἡ μοναδικὴ δυνατὴ ἐρμηνεία.

Εἰς τὰς ὑπὸ ἐκτέλεσιν νέας σειρὰς μετρήσεων ἐλπίζεται ὅτι αὕτη θὰ ἐνισχυθῆ ὑπὸ νέων πειραματικῶν δεδομένων καὶ νέων θεωρητικῶν ἐπιχειρημάτων.

Συμπεράσματα

Κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν ἀπόθεσιν χαλκοῦ, ἐν ψυχρῷ καὶ ἐκ λουτροῦ θεικοῦ χαλκοῦ, ἐπὶ ἀγωγιμοποιηθείσης διὰ γραφίτου ἐπιφανείας γύψου, παρατηροῦνται τὰ κάτωθι:

Ἡ σκληρότης τοῦ ἀποτιθεμένου χαλκοῦ, μετρηθεῖσα διὰ Mikrobrinell, αὐξάνει αὐξανόμενον τοῦ πάχους του, μέχρι πάχους 0,55 χιλ., πέραν τοῦ ὁποῖου αὕτη παραμένει σταθερὰ (σκληρότης V.D.H. 35 kg/mm²–82 kg/mm²).

Παράλληλος πρὸς τὴν αὐξάνσιν τῆς σκληρότητας εἶναι ἡ ἔναρξις καὶ αὐξήσις τοῦ προσανατολισμοῦ τοῦ χαλκοῦ, ἐλεγχθέντος διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀνακλάσεως (Rückstrahlverfahren) τῶν ἀκτίνων X. Ἡ ἀπότομος αὐξήσις τῆς σκληρότητας συμπίπτει μὲ τὴν ἔναρξιν τοῦ προσανατολισμοῦ καὶ τὸ σημείον, πέραν τοῦ ὁποῖου ἡ σκληρότης δὲν αὐξάνει, μὲ τὸν πλήρη προσανατολισμόν. Τὸ παράδειγμα τοῦτο, προσανατολισμοῦ ἠλεκτρολυτικῶς ἀποτιθεμένου μετάλλου ἐπὶ μὴ προσανατολισμένης βάσεως, εἶναι τὸ δεύτερον, τὸ ὁποῖον ἀποκαλύπτεται διεθνῶς. [Τὸ πρῶτον ἀφορᾷ προσανατολισμόν ἀργύρου ἐπὶ μὴ προσανατολισμένου χαλκοῦ, εὐρίσκεται δὲ ὑπὸ δημοσίευσιν (22)].

Συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω, αἷτιον τῆς αὐξήσεως τῆς σκληρότητας τοῦ χαλκοῦ συναρτῆσει τοῦ πάχους του εἶναι ὁ προσανατολισμὸς του καὶ ἡ αὐξήσις τούτου.

Διὰ δοκίμια πάχους ἄνω τοῦ 1 χιλ. αἰ διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ ὄραται γραμμαὶ προσανατολισμοῦ εἶναι πάντοτε παράλληλοι πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς βαρύτητος.

Προσανατολισμὸς έντονος παρουσιάζεται μόνον εἰς δοκίμια κάθετα καὶ ὀριζόντια μὲ τὴν πλευρὰν ἐστραμμένην πρὸς τὰ κάτω. Ἐλάχιστος προσανατολισμὸς παρουσιάζεται διὰ δοκίμια ὀριζόντια μὲ τὴν πλευρὰν ἐστραμμένην πρὸς τὰ ἄνω.

Συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω, πιθανὸν αἷτιον τοῦ προσανατολισμοῦ εἶναι ἡ βαρύτης, ἥτις δρῶσα εἰς τοὺς πρῶτους ἀποτιθεμένους κρυστάλλους, ἐπιφέρει

κάμψιν καὶ στρέψιν τούτων κατὰ τὴν κατεύθυνσίν της, ὑποβοηθούσης πρὸς τοῦτο τῆς χαλαρᾶς ἀρχικῆς ἀποθέσεως τοῦ χαλκοῦ, ἐμφαινομένης διὰ τῆς μικρᾶς τιμῆς τῆς σκληρότητός του (35 kg/mm^2).

ZUSAMMENFASSUNG

Ueber die Härte und die Orientierung von electrolytisch gewonennem Kupfer auf grafitierte Gipsoberfläche

Von TH. SKULIKIDIS

Bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer (Stromdichte: 1 A/dm^2) auf einer grafitierten Gipsoberfläche aus einem sauren Kupfersulfatbad wurde folgendes festgestellt:

Für eine Kupferdicke von $0,07 \text{ mm}$ ist die Härte der Oberfläche klein ($V.D.H. \sim 30 \text{ kg/mm}^2$), wächst bei zunehmender Dicke bis zu $0,55 \text{ mm}$ ($\sim 80 \text{ kg/mm}^2$) und bleibt darüber hinaus konstant. Durch Röntgen aufnahmen (Rückstrahlverfahren) wurde festgestellt, dass bei Beginn der Härtezunahme auch eine Orientierung des Metalls beginnt, die wie die Härte bei wachsender Dicke bis zu $0,55 \text{ mm}$ auch zunimmt und darüber hinaus auch konstant bleibt. Die Härtezunahme ist auf diese Orientierung zurückzuführen. Diese Orientierung von Metall auf einer nicht orientierten Oberfläche, ist zum ersten Mal festgestellt worden (gleichzeitig mit der Arbeit von Halfawy über die Orientierung von Silber auf nicht orientiertem Kupfer, Z. phys. Chem. im Druck), und ist wahrscheinlich eine Folge der Gravitationswirkung auf die ersten niederschlagenden Kupferkristalle. Diese Erklärung stützt auf die verschiedenen experimentellen Ergebnisse der Kupferelektrolyse mit senkrechten und horizontalen Elektroden. Die gegebene Erklärung wird auch durch andere Ergebnisse (Elektrolyse bei verschiedener Stromdichte) verstärkt.

Zur Zeit werden versuche bezüglich der katalytischen Eigenschaften von weichem und hartem Kupfer durchgeführt, sowie bezüglich der Möglichkeit, ob solcher Kupferbleche, die von der einen Seite hart und von der anderen weich sind, Transistor eigenschaften besitzen, da bekanntlich die harten Metalle leichter als die weichen Flektroden abgeben.

Aus dem Laboratorium für physikalischen Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Θ. Ν. Σκουλικίδης: «Θεωρητική καὶ Ἐφαρμοσμένη Ἡλεκτροχημεία Ε. Μ. Π.

Ἐργαστήρια Φυσικοχημείας καὶ Ἐφαρμοσμένης Ἡλεκτροχημείας Ε. Μ. Π.

προχημεία», κατὰ τὰς παραδόσεις τοῦ Καθ. Γ. Σβάμπ, ἔκδοσις Ε. Μ. Π., 1951.

2. Θ. Ν. Σκουλικίδης: «Χημικαὶ καὶ ἠλεκτροχημικαὶ κατεργασίαι τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀργύρου καὶ τῶν κραμάτων αὐτοῦ. Ἐπιμετάλλωσις — Ἀνοδικὴ ὀξειδωσις — Βαφή», 1950.
3. Θ. Ν. Σκουλικίδης: *Τεχν. Χρον.*, **28**, 96 (1951).
4. K. Fischbeck: *Z. Elek.*, **39**, 316 (1933).
5. G. Tompson: *Proc. Roy. Soc.*, **128**, 649 (1930).
6. G. Finch, A. Quarrel καὶ J. Roebuck: *Proc. Roy. Soc.*, **145**, 670 (1934).
7. W. Wood: *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1248 (1935).
8. G. Finch, A. Quarrel καὶ H. Wilman: *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1051 (1935).
9. G. Finch καὶ C. Sun: *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 852 (1936).
10. P. Jacquet: *Trans. Elec. Soc.*, **69**, 629 (1936).
11. G. Finch καὶ A. Williams: *Trans. Farad. Soc.*, **33**, 564 (1937).
12. G. Finch καὶ H. Wilman: *Erg. exakt. Naturw.*, **16**, 353 (1937).
13. Hume, W. Rothery καὶ M. Wyllie: *Proc. Roy. Soc.*, **181**, 331 (1943).
14. G. Clark, G. Pish καὶ L. Weed: *J. Appl. Phys.*, **15**, 193 (1944).
15. G. Finch, H. Wilman καὶ L. Yang: *Far. Soc. Συζήτησις περὶ τῶν δράσεων εἰς τὰ ἠλεκτροόδια*, **144**, (1947).
16. H. Raether: *Metaux et Corrosion*, **22**, 2 (1947).
17. P. Jacquet: *Metal Finishing*, Σεπτέμβριος 60 (1950).
18. M. Halfawy: *Τρίτον Διεθνὲς Συνέδριον Ἐπιμεταλλώσεων, Λονδίνον*, 1947, *Revue de Metallurgie*, **48**, 787 (1951).
19. M. Halfawy: *Experimentia*, **5**, 175 (1951).
20. Γ. Σβάμπ, Δ. Παλάσκα καὶ Κ. Σεφεριάδης: (*Μὴ δημοσιευθεῖσα Διπλωματικὴ ἐργασία*), (1953).
21. Γ. Σβάμπ, Χ. Μακρυγιώργου καὶ Ι. Μπουρλαντσένκο: *Τεχν. Χρον.*, **33**, 111 (1956).
22. M. Halfawy: *Z. Phys. Chem.* (ὕπὸ ἐκτύπωσιν).
23. *Metals Handbook*, 1948.
24. Cooke, Troughton καὶ Simm L.T.D.: *Vickers Projection Microscope*, 1950.
25. D. Tabor: «*The Hardness of Metals*», Oxford, 1951.
26. G. M. Schwab: *Trans. Farad. Soc.*, **42**, 689 (1946).
27. G. M. Schwab: *Trans. Farad. Soc.*, **45**, 385 (1948).
28. G. M. Schwab: *Z. Elek.*, **53**, 274 (1949).
29. J. Bijvoet καὶ Kolmeijer: «*Röntgenanalyse von Kristallen*», 1940.
30. R. Gloker: «*Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*», Berlin, 1948.
31. C. Barret: «*Structure of Metals*», N.Y., London, 1943.
32. K. Andress, K. Fischer καὶ B. Sansoni: «*Einführung in die Auswertung von Röntgendiagramme*», Chem. Lab. Univ., München, 1948.
33. R. Hultgren: «*Physical Metallurgy*», London, 1953.

(Εἰσήχθη τῇ 6 Ἀπριλίου 1957)

Γενικαὶ ἀπόψεις περὶ Βιοκαταλυτῶν

*Υπὸ ΔΗΜ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ

Τὰ ἔνζυμα ἢ βιοκαταλύται ἀποτελοῦν τὰ κύρια χημικὰ ἀντιδραστήρια τοῦ ζῶντος κυττάρου καὶ αἱ οὐσίαι ἐπὶ τῶν ὁποίων δροῦν γενικῶς ἀναφέρονται ὡς ὑποστρώματα.

Ὡς γνωστὸν, εἰς μίαν θερμοδυναμικῶς ἐπιτρεπτήν ἀντίδρασιν ὁ καταλύτης δὲν μεταβάλλει τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας τῆς ἀντιστρεπτῆς ἀντιδράσεως, ἀλλὰ ἀπλῶς ἐπηρεάζει τὸν χρόνον ἀποκαταστάσεως τῆς ἰσορροπίας αὐτῆς. Τὸ ἰδιαίτερον χαρακτηριστικὸν τῶν ἐνζύμων, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς καταλύτας, εἶναι ὅτι δροῦν ὄχι ἀπλῶς ὡς ἐπιταχυνταὶ τῶν βιολογικῶν ἀντιδράσεων, ἀλλὰ δύνανται ἐπίσης νὰ καταλύσουν ἐκλεκτικῶς μίαν ἀντίδρασιν μεταξύ πολλῶν θερμοδυναμικῶς ἐπιτρεπτῶν.

Τὰ μέχρι τοῦδε γνωστὰ ἔνζυμα εἶναι πρωτεϊνικῆς φύσεως καὶ πλείστα ὅσα γεγονότα συνηγοροῦν ὑπὲρ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς, ὡς π.χ. ἡ συμπεριφορὰ διαλυμάτων ἐνζύμων εἰς τὴν ὑπερφυγόκεντρον, εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου, ἢ μετουσίωσις αὐτῶν, ἢ ἐπίδρασις τῶν πρωτεολυτικῶν ἐνζύμων κλπ. Δύναται ἐπίσης νὰ ὑπομνησθῇ ὅτι ἔνζυμα ὅταν ἐνίονται εἰς τὰ ζῶα προκαλοῦν τὸν σχηματισμὸν ἀντισωμάτων. Τὸ γεγονὸς αὐτὸ δὲν ἀποδεικνύει βεβαίως τὴν πρωτεϊνικὴν φύσιν τῶν ἐνζύμων, διότι ὡς ἔχει διαπιστωθῆ, ἀντισώματα προκαλοῦν καὶ ἐνώσεις μὴ πρωτεϊνικῆς φύσεως, ἐν τούτοις ὁμως συνηγορεῖ ὑπὲρ τῆς ὡς ἄνω ἀπόψεως. Εἰς μερικὰς μάλιστα περιπτώσεις διεπιστώθη καὶ ὁ σχηματισμὸς ἀντισώματος, τὸ ὁποῖον δρᾷ ὡς εἰδικὸς ἀδρανοποιητῆς τοῦ ἐνζύμου, τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποιήθη ὡς ἀντιγόνον. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν οἱ Kirk καὶ Summer (1) ἐπέτυχον τὸν σχηματισμὸν ἀντιουρεάσης.

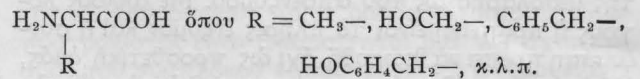
Πλείστα ἔνζυμα, πλὴν τοῦ πρωτεϊνικοῦ τμήματος, φέρουν καὶ προσθετικὰς ομάδας συνδεδεμένας μετ' αὐτοῦ. Αἱ προσθετικαὶ αὐταὶ ομάδες ἀποτελοῦν καὶ τὰ καταλυτικῶς ἐνεργὰ κέντρα τοῦ μορίου.

Τὸ πρωτεϊνικὸν τμήμα τοῦ μορίου καλεῖται «ἀ-

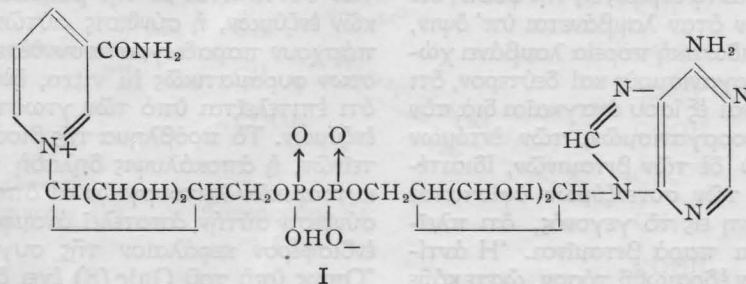
τος. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν ἡ ὑπαρξίς προσθετικῆς ομάδος καθίσταται ἀμφίβολος.

Περίπου εἴκοσι τέσσαρα ἔνζυμα ἔχουν ἀπομονωθῆ μέχρι τοῦδε εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ ἡ ἀνάλυσις αὐτῶν δεικνύει, ὅτι μερικῶν ἐξ αὐτῶν, ὡς π.χ. τῆς οὐρεάσης καὶ διαφόρων πρωτεολυτικῶν ἐνζύμων, οἱ δομικοὶ τῶν λίθου ἀποτελοῦνται ἀποκλειστικῶς ἀπὸ ἀμινοξέα. Μὲ ἄλλους λόγους δὲν ὑπάρχει εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἔνδειξις ὑπάρξεως προσθετικῆς ομάδος μετ' τὴν προηγουμένως διατυπωθεῖσαν ἔννοιαν.

Εἶναι ὁμως γνωστὸν, ὅτι τὰ ἀπαντῶντα εἰς τὴν φύσιν ἀμινοξέα διαφέρουν μεταξύ τῶν εἰς τὴν πλευρικήν ἄλυσον R.



Δυνάμεθα συνεπῶς νὰ θεωρήσωμεν τοὺς ὑποκαταστάτας τῆς ομάδος R ὡς ἰσοδύναμους πρὸς τὰς προσθετικὰς ομάδας, δεδομένου ὅτι, ὡς ἔχει δειχθῆ, μερικαὶ πλευρικαὶ ομάδες ἀμινοξέων περιεχομένων εἰς τὸ πρωτεϊνικὸν μόριον τοῦ ἐνζύμου, εἶναι ἀπαραίτητο διὰ τὴν ἐμφάνισιν τῆς ἐνζυματικῆς δράσεως. Συνεπῶς αἱ πλευρικαὶ αὐταὶ ομάδες ἀποτελοῦν τμήμα τοῦ λεγομένου «ἐνεργοῦ κέντρου» τοῦ μορίου. Τοιοῦτοτρόπως, ἀκετυλίωσις τῶν ὑδροξυλίων τῆς τυροσίνης τῆς περιεχομένης εἰς τὸ μόριον τοῦ ἐνζύμου πεψίνης, ἐπιφέρει ἀδρανοποίησιν αὐτοῦ, ἐνῶ ἀκετυλίωσις τῶν ἐλευθέρων ἀμινομάδων ἢ τῆς ε-ἀμινομάδος τῆς λυσίνης (2) δὲν ἐπηρεάζει τὴν δραστηκότητα τοῦ ἐνζύμου. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἐπίσης τῆς χυμοθρυψίνης, ἐνὸς ἄλλου πρωτεολυτικοῦ ἐνζύμου, ἡ ἱμιδαζολικὴ ὁμάς τῆς ἰστιδίνης φαίνεται νὰ ἀποτελῇ τμήμα τοῦ ἐνεργοῦ κέντρου τοῦ μορίου. Τοιοῦτοτρόπως, 2 : 4, δι-νιτροφθοροβενζόλιον (3, 4) ἢ ὄργανοφωσφορικαὶ ἐνώσεις (5), ἀντιδρῶσαι μετ' τὸν ἱμιδαζολικὸν δακτύλιον τῆς εἰς τὸ πρωτεϊνικὸν



ποένζυμον», ἢ προσθετικὴ ὁμάς «συνένζυμον» καὶ τὸ ὅλον ἔνζυμον «ὀλοένζυμον». Ἡ σύνδεσις ἀποενζύμου καὶ συνενζύμου δύναται νὰ εἶναι τὸσον χαλαρὰ, ὥστε ὁ διαχωρισμὸς αὐτῶν ἐπιτυγχάνεται ἀκόμη καὶ διὰ διαπιδύσεως. Εἶναι δυνατὸν ὁμως ἢ σύνδεσις αὐτῶν νὰ εἶναι σταθερὰ καὶ ὁ διαχωρισμὸς ἀποενζύμου καὶ συνενζύμου νὰ εἶναι δύσκολος ἢ ἀδύνα-

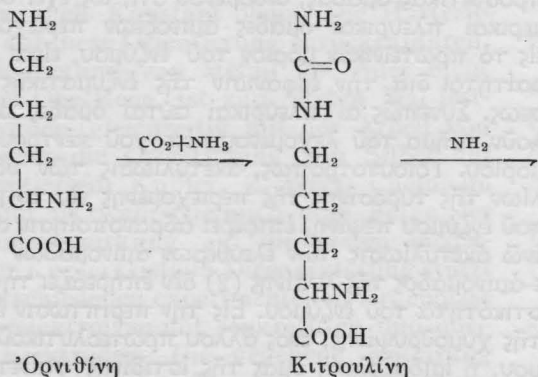
τόν περιεχομένης ἰστιδίνης, προκαλοῦν ἀδρανοποίησιν τοῦ ἐνζύμου. Εἰς τὴν τελευταίαν μάλιστα περίπτωσιν, ὡς εἰκάζεται, ἡ φωσφορικὴ ὁμάς ἀντιδρᾷ κατ' ἀρχὰς μετ' τὴν ἱμιδαζολικὴν ὁμάδα καὶ ἀκολούθως μετατίθεται εἰς τὸ ὑδροξύλιον τῆς περιεχομένης ἐπίσης εἰς τὸ μόριον σερίνης. Εἶναι ἴσως ἐνδιαφέρον νὰ τονισθῇ, ὅτι ὅλαι αἱ μέχρι τοῦδε γνωσταὶ

φώσφορο-πρωτεΐναι κατά την πλήρη υδρόλυσιν με όξεα δίδουν Ο-φωσφορο-σερίνην.

Η σχέσις ύποστρώματος και προσθετικής όμάδος έχει μελετηθή ύπό τών Dixon και Zerfas (6) εις τό σύστημα τών άφυδρογονασών και ειδικώς εις την άλκοολικήν και μηλικήν άφυδρογονάσιν, αι όποιαί άπεχωρίσθησαν άπό την ζύμην. Αι ως άνω άφυδρογονάσαι περιέχουν εις τό μόριόν των συνζυμάσιν (I) και έξητάσθη ή δυνατότης άντικαταστάσεως τής συνζυμάσης δι' άλλων ένώσεων, ως δεκτών υδρογόνου. Εύρέθη δέ ότι ή άλλοξάνη, τό ίδιον, τό ύπεροξειδιον του υδρογόνου κλπ. δύνανται να άντικαταστήσουν επιτυχώς την συνζυμάσιν κατά την ένζυματικήν άφυδρογόνωσιν.

Αποδεικνύεται τοιουτοτρόπως ότι ή συνζυμάση δέν είναι παρά μία άπό τας ένώσεις, αι όποιαί δρούν ως άποδέκται υδρογόνου και αι όποιαί αντιδρούν με τό ύπόστρωμα, τό όποιον άφυδρογονούται, δια τής μεσολαβήσεως του άποενζύμου. Με άλλους λόγους ή πρωτεΐνη είναι τό πλήρες ένζυμον και ή συνζυμάση πρέπει να θεωρηθή όχι ως προσθετική όμάς, άλλα ως ένα είδος ύποστρώματος δια την ειδικήν πρωτεΐνην.

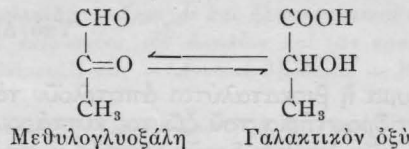
Πολλά ένζυμα συμβαίνει να έχουν τό αυτό συ-



νένζυμον, διαφέρουν δέ κατά τό πρωτεϊνικόν τμήμα, τό άποένζυμον, τό όποιον και καθορίζει την ειδίκευσιν του ένζύμου. Τό γεγονός ότι ένα άπλό συνένζυμον δύναται να άπαντξ εύρέως εις την φύσιν, δέν είναι καθόλου παράδοξον όταν λαμβάνεται ύπ' όψιν, πρώτον, ότι ή αύτή όξειδωτική πορεία λαμβάνει χώραν εις τους διαφόρους οργανισμούς και δεύτερον, ότι αι διάφοροι βιταμΐναι είναι έξ ίσου άναγκαΐαι δια τόν μεταβολισμόν τών μικροοργανισμών, τών έντόμων και τών ζώων. Μεταξύ δέ τών βιταμινών, ιδιαιτέρως τής όμάδος Β, και τών συνενζύμων ύφίσταται στενή σχέσις, όφειλομένη εις τό γεγονός, ότι πλείστα συνένζυμα δέν είναι παρά βιταμΐναι. Η αντίληψις αύτή έχει σήμεραν έδραιωθή τόσο, ώστε κάθε νέον συνένζυμον έξετάζεται δια βιταμινικήν δράσιν.

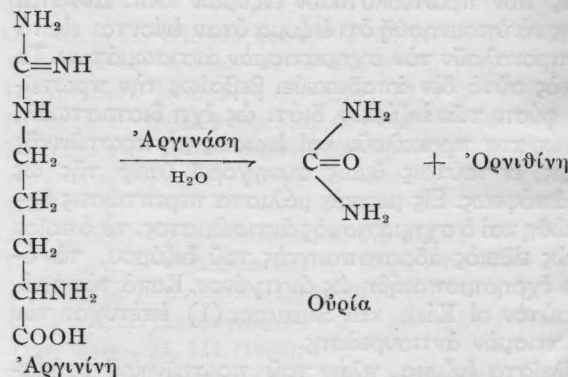
Αλλοι άπλοί παράγοντες άναπτύξεως (Growth Factors) οι όποιοι δέν κατατάσσονται εις τας βιταμΐνας, δύνανται να παίξουν επίσης τόν ρόλον του συνενζύμου, και ως παράδειγμα σχετικόν μνημονεύω τό γλουταθειόν, τό όποιον πλην τών άλλων λειτουργιών του, άποτελεί και τό συνένζυμον τής

γλυοξαλάσης (7). Ός γνωστόν ή γλυοξαλάση μετατρέπει την μεθυλογλυοξάλην εις γαλακτικόν όξύ.



Αι ένζυματικαί αντιδράσεις θεωρητικώς είναι άντιστρεπταί και πρακτικώς ύπάρχουν περι τούτου πλείστα άποδείξεις, ως ή ένζυματική έστεροποίησης τών άλκοολών, ή ένζυματική σύνθεσις του άμύλου κλπ. Είναι συνεπώς άναγκαΐον να κατανοηθή ότι τα ένζυμα είναι έξ ίσου άπαραΐτητα τόσο δια τόν άναβολισμόν όσον και δια τόν καταβολισμόν τής ύλης. Δέν σημαίνει βεβαίως τούτο, ότι τό αυτό ένζυμον είναι ύπεύθυνον δια την άποικοδόμησιν και δια την όλικήν άνασύνθεσιν μιξς ούσις εις τόν οργανισμόν. Η ούρία π.χ. οικοδομείται άπό CO₂ και NH₃ δια μέσου άργινίνης και του ένζύμου άργινάση κλπ. (κύκλος τής όρνιθίνης του Krebs), ενώ άποικοδομείται άπό τό ένζυμον ούρεάση.

Η άκετυλοχολίνη επίσης υδρολύεται άπό τό ένζυμον χολινεστεράση και συντίθεται άπό τό έν-



ζυμον άκετυλοχολινάση. Ένα άκόμη παράδειγμα είναι ή in vivo άποικοδόμησις και σύνθεσις τών πρωτεΐνων. Τοιουτοτρόπως, ενώ ή άποικοδόμησις αυτών συντελείται με την βοήθειαν τών πρωτεολυτικών ένζύμων, ή σύνθεσις αυτών, παρ' όλον ότι ύπάρχουν παραδείγματα συνθέσεως πεπτιδικών αλύσεων φυραματικώς in vitro, δέν δύναται να λεχθή ότι επιτελείται ύπό τών γνωστών πρωτεολυτικών ένζύμων. Τό πρόβλημα τής βιοσυνθέσεως τών πρωτεΐνων, ή άποκάλυψις δηλαδή του μυστηρίου τών κυτταρικών λειτουργιών αι όποιαί οδηγούν εις την σύνθεσιν αυτήν, άποτελεί άναμφισβητήτως τό πλέον ένδιαφέρον κεφάλαιον τής συγχρόνου βιοχημείας. Όπως ύπό του Gale (8) έχει δειχθή, τα νουκλειϊνικά όξεα παίζουν πρωτεύοντα ρόλον εις την πρωτεϊνικήν σύνθεσιν.

Αν και ή άπομόνωσις διαφόρων ένζύμων εις καθαράν κατάστασιν και ή σπουδή αυτών έχει προαγάγει τας γνώσεις μας σχετικώς με την βιοχημικήν δράσιν αυτών, εν τούτοις τα άποτελέσματα τών σπουδών αυτών πρέπει να λαμβάνονται

ὕπ' ὄψιν μὲ σχετικὴν ἐπιφύλαξιν, διότι δὲν εἶναι εἰσέτι βέβαιον κατὰ ποῖον ἀκριβῶς τρόπον τὸ ἐνζυμον συνεργάζεται μὲ ἄλλας βιολογικὰς μονάδας εἰς τὸ ζῶν κύτταρον. Πιστεύεται δηλαδὴ, ὅτι διάφορα ἐνζυμα συνεργάζονται στενῶς μεταξὺ τῶν καὶ ὅτι ἡ ἀτομικὴ τῶν δρᾶσις μεταβάλλεται διὰ τῆς τοιαύτης συνεργασίας. Μὲ ἄλλους λόγους ἢ συμπεριφορὰ ἐνὸς ἐνζύμου *in vitro* πιθανῶς νὰ μὴ εἶναι ἀκριβῶς ἢ ἴδια ὡς ἐκείνη *in vivo*.

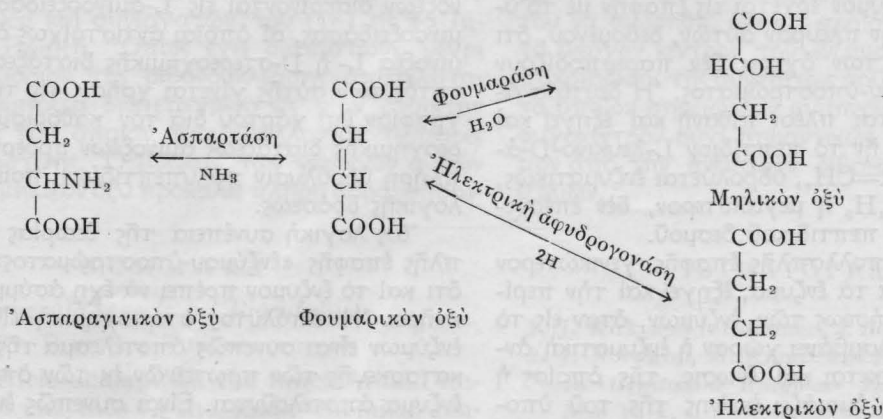
Εἶναι ἀσφαλῶς ἐνδιαφέρον νὰ λεχθῶν ὀλίγα περὶ τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ἐνζυματικῶν ἀντιδράσεων. Συμφώνως πρὸς τὴν γενικὴν ἄποψιν, τὸ ἐνζυμον σχηματίζει μὲ τὸ ὑπόστρωμα ἓνα σύμπλοκον, προκαλουμένης ἐνεργοποιήσεως τοῦ ὑποστρώματος. Ποῖου εἶδους χημικοὶ δεσμοὶ συνδέουσι τὸ ὑπόστρωμα μὲ τὸ φύραμα εἰς τὸ ὡς ἄνω σύμπλοκον δὲν εἶναι εἰσέτι γνωστόν. Τὸ σύμπλοκον «ἐνζύμου-ὑποστρώματος» θεωρεῖται ὡς τὸ ἐνδιάμεσον παροδικὸν προϊόν, τὸ ὁποῖον σχηματίζεται κατὰ τὴν σύγκρουσιν τῶν μορίων τῶν δύο συστατικῶν ὑπὸ σαφῶς καθωρισμένης στερεοχημικῆς διατάξεως.

Εἶναι εὐκολώτερον νὰ διακρίνη κανεὶς τὰς ομάδας ἐκείνας διὰ τῶν ὁποίων τὸ ὑπόστρωμα ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ ἐνζυμον, παρὰ ἀντιστρόφως. Εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ αὐτὸ ὑπόστρωμα κατὰ τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων ἐνζύμων δίδει ἀντιστοίχως διάφορον τελικὸν προϊόν, εἶναι εὐλογον νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι ἕκαστον ἐνζυμον σχηματίζει διάφορον σύμπλοκον, ὥστε ἡ κατάλληλος ἐνεργοποίησις τοῦ ὑποστρώματος ὁδηγεῖ πρὸς τὴν ἀντίδρασιν τὴν χαρακτηριστικὴν δι' ἕκαστον ἐνζυμον. Σαφῆς παράδειγμα τῆς ὡς ἄνω περιπτώσεως ἀποτελεῖ τὸ φουμαρικὸν ὄξύ (9, 10), τὸ ὁποῖον δύναται νὰ μετατραπῆ εἰς ἠλεκτρικὸν ὄξύ, μηλικὸν ὄξύ ἢ ἀσπαραγινικὸν ὄξύ, δι' ἐπίδρασεως τῶν ἀντιστοίχων ἐνζύμων, ἠλεκτρικὴ ἀφυδρογονάσις, φουμαράσις καὶ ἀσπαραγινίτις.

ἀναγκαῖαι διὰ τὴν δρᾶσιν τοῦ ἐνζύμου. Ἐπιπροσθέτως πρέπει νὰ λαμβάνωνται ὑπ' ὄψιν καὶ δεσμοὶ ὑδρογόνου δεδομένου ὅτι αἱ δυνάμεις αὐταὶ παίζουσι σπουδαῖον ρόλον εἰς τὸν καθορισμὸν τῶν ἰδιοτήτων τοῦ ἀποενζύμου.

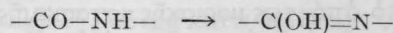
Μία ἀπεικόνισις τῆς ἀλληλεπιδράσεως ἐνζύμου καὶ ὑποστρώματος ὑπὸ ἐντελῶς καθωρισμένης στερεοχημικῆς διατάξεως, λαμβάνεται ἀπὸ τὴν σπουδὴν τῶν πρωτεολυτικῶν ἐνζύμων. Διὰ τὴν σπουδὴν αὐτὴν, πλὴν τῆς καθαρότητος τῶν ἐνζύμων, ἀπαιτοῦνται καὶ ὑποστρώματα γνωστῆς συντάξεως, ὥστε νὰ καθίσταται σαφῶς ἀντιληπτὴ ἡ πορεία τῆς καταλυομένης ἀντιδράσεως καὶ συγχρόνως νὰ εἶναι δυνατόν νὰ διαπιστωθῆ ποία μεταβολὴ εἰς τὴν ἐνζυματικὴν δρᾶσιν τοῦ ἐνζύμου ἐπέρχεται διὰ τροποποιήσεως τῆς μοριακῆς κατασκευῆς τοῦ ὑποστρώματος. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν εἶναι δυνατόν νὰ καθορισθῶν ποία ομάδες περίπου τοῦ ὑποστρώματος εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ συμπλόκου «ὑποστρώματος ἐνζύμου». Διὰ τοὺς ὡς ἄνω λόγους αἱ μέθοδοι τῆς Ὀργανικῆς Χημείας εἶναι βασικῆς σπουδαιότητος καὶ ἡ ὅλη πρόοδος εἰς τὴν σπουδὴν τῶν πρωτεολυτικῶν ἐνζύμων, ἢ ἐπιτευχθεῖσα κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη, ὀφείλεται εἰς τὴν καρβοβενζοξικὴν μέθοδον τῶν Bergmann καὶ Ζέρβα (12), διὰ τῆς ὁποίας κατέστη δυνατὴ ἡ σύνθεσις τῶν ἀπαιτουμένων ὑποστρωμάτων.

Διὰ νὰ ἐξηγηθῆ ἡ στερεοχημικὴ εἰδικέσις τῶν ἐνζύμων ἐπροτάθη (13) ὅτι τὰ σημεῖα ἐπαφῆς «ἐνζύμου-ὑποστρώματος» εἶναι τουλάχιστον τρία καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀπαιτεῖται εἰδικὴ διάταξις ἐν τῷ χώρῳ τῶν ομάδων ἐκείνων διὰ τῶν ὁποίων ἔρχονται εἰς ἐπαφὴν. Πρὸς κατανόησιν τούτου θὰ ἀναφερθοῦν αἱ ἀπόψεις αἱ προταθεῖσαι σχετικῶς μὲ τὴν δρᾶσιν τῶν διπεπτιδασῶν (14). Αἱ διπεπτιδάσαι ὑδρολύουσι διπεπτιδία τῶν ὁποίων καὶ ἡ α-ἀμινομάς καὶ τὸ α-καρβοξύλιον εἶναι ἐλεύθερα. Ὁ πεπτιδικὸς δε-

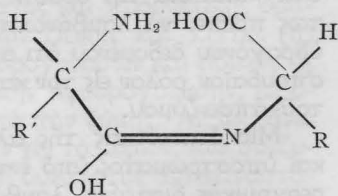


Ἡ φύσις τῶν ομάδων διὰ τῶν ὁποίων τὸ ἐνζυμον ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ ὑπόστρωμα εἶναι δύσκολον, ὡς ἦδη ἐλέχθη, νὰ καθορισθῆ. Ἐν τούτοις σχετικὴ πρόοδος ἔχει ἐπιτευχθῆ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν αὐτὴν διὰ τῆς ἐκλεκτικῆς δηλητηριάσεως διαφόρων ομάδων τῶν ἐνζύμων. Ὡς ἔχει διαπιστωθῆ σουλφυδρυλομάδες (11), καρβονυλομάδες κλπ. εἶναι

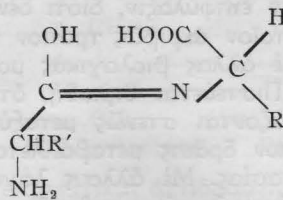
σμός ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἐνζύμου, ὡς εἰκάζεται, ἐνολοποιεῖται.



Ἡ ἐνολικὴ αὐτὴ μορφή καθιστᾷ δυνατὰς τὰς ἐπομένους δύο διατάξεις εἰς τὸν χώρον, ἐξ αἰτίας τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ ἄνθρακος-ἄζωτου.

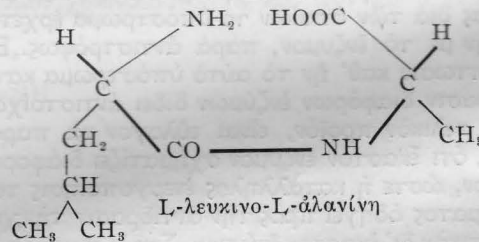
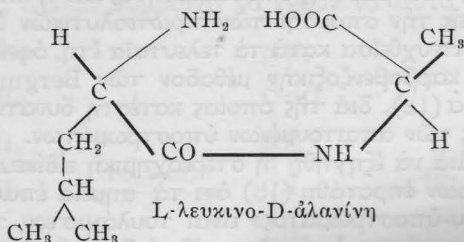


A



B

Κατά την ένζυματική υδρόλυση των διπεπτιδίων, πιστεύεται, ότι σχηματίζεται το ίσομερές (A) και δημιουργείται τοιουτοτρόπως ένα εξάγωνον, τοῦ ὁποῖου αἱ γωνίαι κείνται σχεδόν ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου. Ἡ ταυτόχρονη ἐπαφή τοῦ ἐνζύμου μετὰ τὸ α-καρβοξύλιον, τὴν α-ἀμινομάδα καὶ τὸν πεπτιδικὸν δεσμὸν καθιστᾷ ἀδύνατον τὴν ἐλευθερὰν περιστροφήν. Τὰ δύο α-ὑδρογόνα καὶ αἱ πλευρικαὶ ἀλύσεις R καὶ R' δὲν κείνται ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τοῦ ἐξαγώνου καὶ ἐπομένως διαγράφονται αἱ κάτωθι δυνατότητες :



Δηλαδή τὰ δύο α-ὑδρογόνα εὐρίσκονται εἰς *cis*-θέσιν καὶ τοῦτο συμβαίνει εἰς τὴν περίπτωσιν ὅπου τὰ ἀμινοξέα εἶναι L-στεreoχημικῆς διατάξεως, ἢ εἰς *trans*-θέσιν ὅταν ὑπάρχη ἀμινοξύ D-στεreoχημικῆς διατάξεως. Τὸ πρόβλημα εἶναι κατὰ πόσον τὰ δύο α-ὑδρογόνα ἔρχονται εἰς ἐνεργὸν ἐπαφήν μετὰ τὸ ἐνζύμον ἢ ὅτι τὸ ἐνζύμον ἔρχεται εἰς ἐπαφήν μετὰ τὸ ὑπόστρωμα ἀπὸ τὴν πλευρὰν αὐτῶν, δεδομένου, ὅτι λόγῳ τοῦ μικροῦ των ὄγκου δὲν παρεμποδίζουν τὴν ἐπαφήν ἐνζύμου-ὑποστρώματος. Ἡ δευτέρα ἀποψις παρουσιάζεται πλέον πιθανὴ καὶ ἐξηγεῖ καὶ τὴν ἐξαίρεσιν, καθ' ἣν τὸ πεπτιδίον L-λευκινο-D-ἀλανίνη, ὅπου τὸ R=CH₃, ὑδρολύεται ἐνζυματικῶς, ἐνῶ ὅταν τὸ R=C₄H₉, ἢ μεγαλύτερον, δὲν ἐπέρχεται ὑδρόλυσις τοῦ πεπτιδικοῦ δεσμοῦ.

Ἡ θεωρία τῆς πολλαπλῆς ἐπαφῆς, γενικώτερον παραδεκτῆς δι' ὅλα τὰ ἐνζυμα, ἐξηγεῖ καὶ τὴν περίπτωσιν ἀδρανοποιήσεως τῶν ἐνζύμων, ὅταν εἰς τὸ περιβάλλον ὅπου λαμβάνει χώραν ἡ ἐνζυματικὴ ἀντίδρασις, παρευρίσκειται καὶ ἔνωσις, τῆς ὁποίας ἡ μοριακὴ κατασκευὴ ὁμοιάζει ἐκείνης τῆς τοῦ ὑποστρώματος. Αἱ ἐνώσεις αὐταί, ὡς ἐκ τοῦ ρόλου των, καλοῦνται «ἀδρανοποιηταί» ἢ γενικώτερον ἀντιμεταβολίται. Ὁ ἀντιμεταβολίτης, ὡς ἐλέχθη, παρουσιάζει ἀπὸ ἀπόψεως μοριακῆς κατασκευῆς σχετικὴν ὁμοιότητα μετὰ τὸ ὑπόστρωμα καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ ἐνζύμον «ἐξαπατάται» καὶ σχηματίζει μετ' αὐτοῦ σύμπλοκον. Τὸ σύμπλοκον αὐτὸ δὲν δύναται νὰ ἀκολουθήσῃ τὴν κανονικὴν πορείαν καθ' ἣν τελικῶς

ἐλευθεροῦται ἐκ νέου τὸ ἐνζύμον διὰ νὰ συνεχίσῃ τὴν καταλυτικὴν του δράσιν καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀντίδρασις διακόπτεται. Ἡ περίπτωσις αὕτη καθ' ἣν μάλιστα ὁ ἀντιμεταβολίτης εὐρίσκειται εἰς μεγαλύτεραν συγκέντρωσιν ἀπὸ τὸ ὑπόστρωμα, εἶναι γνωστὴ ὡς ἀδρανοποίησις διὰ συναγωνισμοῦ (*competitive inhibition*). Εἶναι ἐνδιαφέρον ὡς ἐκ τούτου νὰ διαπιστωθῇ, συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω, κατὰ πόσον τὰ συντεθέντα ε-πεπτιδία τῆς λυσίνης (15) καὶ εἰδικῶς τὸ λυσίνο-ε-λυσίνη (16) δρᾷ ὡς ἀδρανοποιητῆς τοῦ ἐνζύμου θρυψίνη, τὸ ὁποῖον ἐκλεκτικῶς ὑ-

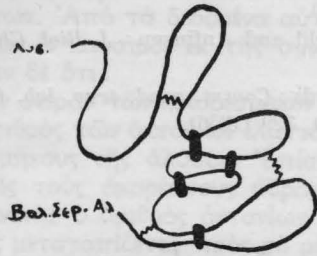
δρολύει α-πεπτιδικούς δεσμούς τῆς λυσίνης.

Ἡ στεreoχημικὴ εἰδίκευσις τῶν πρωτεολυτικῶν ἐνζύμων δὲν ἀποτελεῖ βεβαίως τὸ μοναδικὸν σχετικὸν παράδειγμα. Εἶναι ἐπίσης γνωστὸν ὅτι ἡ β-γλυκοζιδάση δὲν ὑδρολύει α-γλυκοζιτικούς δεσμούς. Ἐνζυμα προκαλοῦντα ὀξειδωτικὴν ἀπαμίνωσιν ἀμινοξέων διακρίνονται εἰς L-ἀμινοοξειδάσας καὶ D-ἀμινοοξειδάσας, αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχῶς ὀξειδώνουν ἀμινοξέα L- ἢ D-στεreoχημικῆς διατάξεως. Τῆς ιδιότητός των αὐτῆς γίνεται χρῆσις εἰς τὴν χρωματογραφίαν ἐπὶ χάρτου διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς στεreoχημικῆς διατάξεως ἀμινοξέων προερχομένων ἀπὸ πλήρη ὑδρόλυσιν πολυπεπτιδίων ποικίλου βιολογικῆς δράσεως.

Ὡς λογικὴ συνέπεια τῆς θεωρίας τῆς πολλαπλῆς ἐπαφῆς «ἐνζύμου-ὑποστρώματος» προκύπτει ὅτι καὶ τὸ ἐνζύμον πρέπει νὰ ἔχη ἀσύμμετρον χαρακτῆρα. Ἡ ἀπόλυτος στεreoχημικὴ εἰδίκευσις τῶν ἐνζύμων εἶναι συνεπῶς ἀποτέλεσμα τῆς ἀσυμμέτρου κατασκευῆς τῶν πρωτεϊνῶν ἐκ τῶν ὁποίων καὶ τὰ ἐνζυμα ἀποτελοῦνται. Εἶναι συνεπῶς ἐνδιαφέρον νὰ διαπιστωθῇ ποῖαν διαφορὰν παρουσιάζουν τὰ καταλυτικὰ κέντρα ἐνζύμων, τὰ ὁποῖα δρῶν ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ὑποστρώματος, ἀλλὰ διαφόρου στεreoχημικῆς διατάξεως.

Τὰ ἐνζυμα μέχρι σήμερον ἔχουν κατορθώσει νὰ διατηρήσουν ζηλοτύπως τὸ μυστικὸν τῆς σχέσεως ἢ ὁποία πρέπει νὰ ὑφίσταται μεταξύ τῆς συντάξεως ἢ ἀρχιτεκτονικῆς τοῦ μορίου των ἀφ' ἑνὸς καὶ

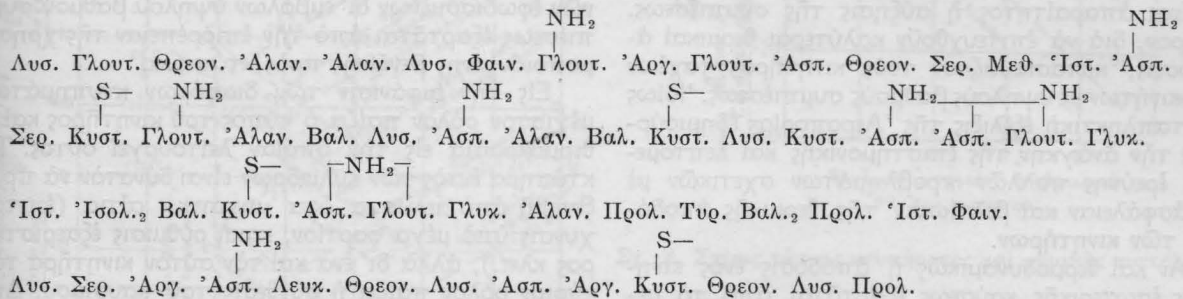
της ένζυματικής των δράσεως άφ' έτέρου. Η καθημερινή έν τούτοις συσσώρευσις γνώσεων έν σχέσει μέ την σύνταξιν αύτών, δηλαδή την διάταξιν των άμινοξέων του πρωτεϊνικού μορίου του ένζυ-



Σχηματική παράστασις του μορίου της ριβονουκλεάσης. Η συνεχής γραμμή παριστά -S-S- γεφύρας της κυστίνης. Η διακεκομμένη γραμμή παριστά δεσμούς υδρογόνου. [Advances in Protein Chemistry, vol. XI, σελίς 70 (1956)].

μου, θα όδηγήση άσφαλώς εις την κατανόησιν της καταλυτικής αύτών δράσεως.

Η μεγαλυτέρα πρόοδος προς την κατεύθυνσιν αύτην έχει πραγματοποιηθή μέ το ένζυμον ριβονου-



κλεάση. Η σύνταξις αυτού διερευνάται κατά την διάρκειαν της τελευταίας τετραετίας υπό των Moore και Stein (17) εις το Rockefeller Institute και υπό του Anfinsen και συνεργατών του (18) εις το Institute of Health. Όπως έχει διαπιστωθή μέχρι τουδε το μόριον της ριβονουκλεάσης αποτελείται από 124 άμινοξέα διατεταγμένα εις μίαν άνοικτὴν ἄλυσον, εις την όποίαν παρεμβάλλονται τέσσαρες γέφυραι κυστίνης. Όξειδωσις των γεφυρών αύτών μέ υπερμυρμηκικόν όξύ προκαλεί πλήρη άδρανοποίη-

σιν του μορίου.

Εις πείσμα της πολυπλόκου φύσεως του προβλήματος της διερευνήσεως της συντάξεως μιᾶς πρωτεϊνης άποτελουμένης από 124 άμινοξέα, ή ριβονουκλεάση, υπό την έντονον έρευναν των πρωτεϊνικών χημικών, έχει αρχίσει όλίγον κατ' όλίγον νά άποκαλύπτη την σύνταξιν της. Κατά τους έρευνητάς Moore και Stein θα άπαιτηθοῦν πιθανώς δύο ή τρία χρόνια έρεύνης άκόμη πριν διαπιστωθῆ ή πλήρης σύνταξις του ένζυμου. Μίαν άμυδράν εικόνα της πολυπλοκότητος του προβλήματος δίδουν αί κάτωθι διατάξεις άμινοξέων, διαπιστωθέντων κατά την διάρκειαν της μακράς έρεύνης της συντάξεως του ένζυμου. Αί κάτωθι διατάξεις άποτελοῦν μέρος των μέχρι τουδε γνωστοποιηθέντων άποτελεσμάτων.

Σημαντικής σπουδαιότητος έν σχέσει μέ την φύσιν του ενεργου κέντρου της ριβονουκλεάσης είναι ή έργασία του Richards (19). Δι' έπιδράσεως έπί της ριβονουκλεάσης μέ Subtilisin (πρωτεϊνάση, βακτηριακής προελεύσεως), ή όποία ύδρολύει πεπτιδικούς δεσμούς διαφόρων άμινοξέων, ό ως άνω έρευνητής προεκάλεσε διάσπασιν του πρωτεϊνικού μορίου εις διάφορα σημεία. Ένα από τα προϊόντα της διασπά-

σεως, το όποιον άπεμονώθη μέ ιονανταλλακτικὰς ρητίνας, διατηρεῖ την αύτην ένζυματικὴν ειδικέυσιν μέ την άνέπαφον ριβονουκλεάσην. Πρέπει ως εκ τούτου νά θεωρηθῆ, ότι το προϊόν αυτό έχει σχέσιν μέ το ενεργόν κέντρον του ένζυμου. Η έργασία προς εξακρίβωσιν της συντάξεως του παραγώγου αυτού, το όποιον σημειωτέον συμπεριφέρεται εις την υπερφυγόκεντρον ούχι σημαντικῶς κατά διάφορον τρόπον από την άνέπαφον ριβονουκλεάσην, είναι υπό εξέλιξιν.

SUMMARY

General Aspects on Biocatalysts

By DIMITRIOS THEODOROPOULOS

This article deals with the function and importance of enzymes as the main chemical reagents of the living processes.

Emphasis is placed upon the competitive inhibition because basic knowlegde has now reached the stage at which it suggests experimental work in the synthesis of new molecular types and their biochemical and biological examination.

Furthermore, the importance of the structural work on ribonuclease is discussed.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

1. J. Kirk and J. Summer : *J. Biol. Chem.*, **94**, 21 (1931).
2. J. Northrop, M. Kunitz and R. Herriott, eds. (1948) : *In «Crystalline Enzymes» 2nd ed. Columbia U. P. New York.*
3. F. Sanger : *Biochem. J.*, **39**, 576 (1945).
4. J. Whitaker and B. Jandorf : *J. Biol. Chem.*, **223**, 751 (1956).
5. T. Wagner - Jauregg and B. Hackley : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2125 (1953).
6. Dixon and Zervas : *Biochem. J.*, **34**, 371 (1940).
7. K. Lohmann : *Biochem. J.*, **254**, 332 (1932).
8. E. Gale : *Assimilation of amino acids by Gram-po-*

- sitive bacteria and some actions of antibiotics thereon. *Advances Protein Chem.*, **8**, 285 (1953).
9. R. Cook and B. Woolf: *Biochem. J.*, **22**, 474 (1928).
 10. E. Gale: *Biochem. J.*, **32**, 1583 (1938).
 11. H. Theorell and R. Bonnichsen: *Acta Chem. Scand.*, **5**, 1105 (1951).
 12. M. Bergmann and L. Zervas: *Ber.*, **65**, 1192 (1932).
 13. M. Bergmann, L. Zervas und H. Schleich: *Z. Physiol. Chem.*, **224**, Bd. (1934).
 14. M. Bergmann, L. Zervas, J. Fruton, F. Schneider and H. Schleich: *J. Biol. Chem.*, **109**, 325 (1935).
 15. D. Theodoropoulos and L. C. Craig: *J. Org. Chem.*, **21**, 1376 (1956).
 16. D. Theodoropoulos: *under publication*.
 17. C. Hirs, W. Stein and S. Moore: *J. Biol. Chem.*, **221**, 151 (1956).
 18. R. Redfield and Anfinsen: *J. Biol. Chem.*, **221**, 385 (1956).
 19. F. Richards: *Compt. rend. trav. lab. Carlsberg Ser. Chim.*, **29**, 329 (1956).

Τὸ κτύπημα εἰς τὰς μηχανὰς ἐσωτερικῆς καύσεως

(«Κτύπημα», ἀριθμὸς ὀκτανίου, ἀντικροτικά, ἀριθμὸς κετανίου)

ὑπὸ ΜΗΝΑ ΓΕΩΡΓΙΑΔΟΥ

Ἐν τῇ ἀναζητήσει τῶν ἀπαιτουμένων συνθηκῶν πρὸς βελτίωσιν τῆς θερμικῆς ἀποδόσεως τῶν κινητῶν, ἠχθησαν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι πρὸς τοῦτο εἶναι ἀπαραίτητος ἡ αὐξήσις τῆς συμπίεσεως. Σήμερον, διὰ τὰ ἐπιτευχθῶν καλύτερα θερμικὰ ἀποδόσεις, κατασκευάζουν τοὺς κινητῆρας ταχέων αὐτοκινήτων με ὑψηλοὺς βαθμοὺς συμπίεσεως. Ἰδίως ἡ καταπληκτικὴ ἐξέλιξις τῆς Ἀεροπορίας ἐδημιούργησε τὴν ἀνάγκην τῆς ἐπιστημονικῆς καὶ λεπτομεροῦς ἐρεῦνης πολλῶν προβλημάτων σχετικῶν με τὴν ἀσφάλειαν καὶ βελτίωσιν τῆς θερμικῆς ἀποδόσεως τῶν κινητῶν.

Ἄν καὶ θερμοδυναμικῶς ἡ ἀπόδοσις ἐνὸς κινητῆρος ἐσωτερικῆς καύσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μέτρον συμπίεσεως, ἐν τούτοις ὅταν γίνουσι προσπάθειαι διὰ τὰ αὐξηθῆναι τὴν ἀπόδοσιν δι' αὐξήσεως τοῦ βαθμοῦ συμπίεσεως*, βλέπομεν ὅτι οὗτος σταματᾷ κατ' ἀνάγκην λόγω τῆς ἐμφάνισεως μεταλλικοῦ κρότου, ὁ ὁποῖος συνοδεύεται ἀπὸ ὑπερθέρμανσιν καὶ ἐλάττωσιν τῆς ἀποδόσεως.— Ὁ κρότος αὐτὸς ὁ μεταλλικός, ὁ ὁποῖος ὁμοιάζει με σφυροκόπημα, καλεῖται «κτύπημα» (Knocking).

Ἐρευναι ἀπέδειξαν ὅτι:

I.— Αἱ διαφοροὶ ὑγραὶ καύσιμοι οὐσίαι συμπεριφέρονται διαφοροτρόπως κατὰ τὴν αὐξήσιν τῆς συμπίεσεως.

II.— Κατὰ τὴν αὐξήσιν τοῦ βαθμοῦ συμπίεσεως αὐξάνεται ἡ ἰσχὺς τοῦ κινητῆρος εἰς ἓνα μέγιστον σημεῖον, πέραν δὲ τούτου πᾶσα αὐξήσις τῆς συμπίεσεως εἶναι περιττή, καθ' ὅσον ἐπιφέρει ἐλάττωσιν τῆς ἀποδόσεως.

III.— Τὸ σημεῖον τοῦτο εἶναι διάφορον δι' ἕκαστον καύσιμον καὶ σταθερὸν δι' ἓνα καὶ τὸν αὐτὸν κινητῆρα, καλεῖται δὲ μεγίστη σχέσις συμπίεσεως.

Ὡς προαναφέρθη, ἓνας κινητῆρ ἀναπτύσσει τὴν

μεγαλύτεραν ἰσχὺν καὶ χρησιμοποιεῖ τὸ ὀλιγώτερον καύσιμον κατὰ τὴν αὐξήσιν τοῦ μέτρον συμπίεσεως εἰς τὸ μέγιστον. Ἐπομένως ἡ ἀπόδοσις μηχανῶν ἐφωδιασμένων δι' ἐμβόλων ὑψηλοῦ βαθμοῦ συμπίεσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἐπιρρέπειαν τῆς χρησιμοποιουμένης βενζίνης πρὸς κτύπημα.

Εἰς τὴν ἐμφάνισιν τῶν διαφορῶν κτυπημάτων μέγιστον ρόλον παίζει ὁ τύπος τοῦ κινητῆρος καὶ ἡ θερμοκρασία εἰς τὴν ὁποῖαν λειτουργεῖ οὗτος. Τὸ κτύπημα ἐντὸς τῶν κυλίνδρων εἶναι δυνατὸν νὰ προξενηθῆ ἀπὸ πλείστα ὅσα μηχανικὰ αἴτια (ἐπιτάχυνσις ὑπὸ μέγα φορτίον, κακὴ ρύθμισις ἐξαεριστήρος κλπ.), ἀλλὰ δι' ἓνα καὶ τὸν αὐτὸν κινητῆρα τὸν κύριον ρόλον παίζει ἡ σύνθεσις τοῦ καυσίμου. Δηλαδή ἡ συμπεριφορὰ τῶν καυσίμων εἰς τοὺς κινητῆρας τῶν αὐτοκινήτων εἶναι δυνατὸν νὰ εἶναι διάφορος.

Εἶναι δυνατὸν μία βενζίνη νὰ προκαλῆ κτύπημα, ἐνῶ ἕτερα ὄχι. Μέτρον συγκρίσεως τοῦ κτυπήματος τῶν βενζινῶν εἶναι ὁ «ἀριθμὸς ὀκτανίου».

Ἡ χρῆσις τοῦ κανονικοῦ ἑπτανίου καὶ ἰσοοκτανίου ὡς προτύπων διὰ τὴν ἐκτίμησιν τῶν καυσίμων εἰσήχθη τῷ 1927.

Αὐθαίρετως εἰς τὸ π-ἑπτάνιον, τὸ ὁποῖον δὲν παρουσιάζει καμμίαν ἀντίστασιν ἐναντι τοῦ κτυπήματος, ἐδόθη ἡ τιμὴ μηδέν. Ἐνῶ εἰς τὸ ἰσοοκτάνιον (2, 2, 4 τριμεθυλοπεντάνιον), τὸ ὁποῖον εἶναι ἐξαιρετικῶς ἀνθεκτικὸν εἰς τὸ «κτύπημα» καὶ κτυπᾷ εἰς λίαν ὑψηλὰς συμπίεσεις, ἐδόθη ἡ τιμὴ 100.

Ὡς ἀριθμὸς ὀκτανίου ὀρίζεται τὸ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ποσὸν τοῦ ἰσοοκτανίου, τὸ ὁποῖον προστίθεται εἰς τὸ κανονικὸν ἑπτάνιον, ἵνα παραχθῆ τὸ ἴδιον χαρακτηριστικὸν κτύπημα, ὅταν τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν καύσιμον τίθεται εἰς μίαν πρότυπον μονοκύλινδρον μηχανὴν ὑπὸ εἰδικῶν ὄρων (ταχύτης, θερμοκρασία κλπ.).

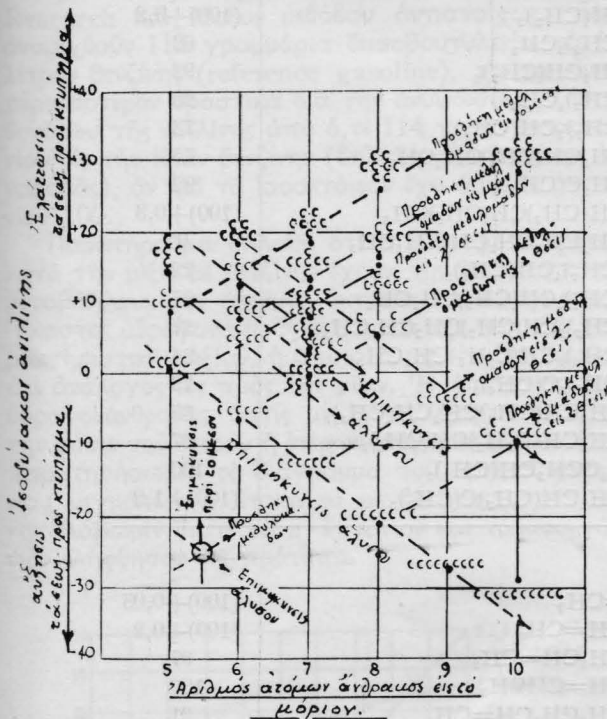
Τὸ μίγμα δηλαδή τοῦ π-ἑπτανίου καὶ τοῦ ἰσοοκτανίου εἶναι μέτρον συγκρίσεως, τὸ δὲ ὑπὸ ἐξέτασιν καύσιμον εἶναι δυνατὸν νὰ μὴ περιέχῃ καθόλου τοὺς ὡς ἄνω ὑδρογονάνθρακας. (Εἰς τὴν πρᾶ-

* Βαθμὸς συμπίεσεως εἶναι ἡ σχέσις μεταξὺ τοῦ χώρου ὑπεράνω τοῦ ἐμβόλου, ὅταν τοῦτο εὑρίσκεται εἰς τὸ κάτω νεκρὸν σημεῖον, καὶ τοῦ χώρου ὑπεράνω τοῦ ἐμβόλου, ὅταν τοῦτο εὑρίσκεται εἰς τὸ ἄνω νεκρὸν σημεῖον.

ξιν χρησιμοποιούνται ως πρότυπα ευθιγότερα καύσιμα λόγω του ότι τα η-έπτάνιον και ισοοκτάνιον είναι άκριβά.) Έχει υπολογισθή ο αριθμός οκτανίου περισσότερων των εκατόν υδρογονανθράκων, καθαρών, εις ευρείαν κλίμακα συνθετικώς παρασκευασθέντων. Από τα δεδομένα αυτά δυνάμεθα να εκτιμήσωμεν εν καύσιμον εκ τής συνθέσεώς του. Παρατηρούμεν δε ότι:

α) Εις την σειράν τών κεκορεσμένων υδρογονανθράκων, ο αριθμός τών οκτανίων ελαττούται με την αύξησιν του μήκους τής αλύσου. Επίσης παρατηρούμεν ότι εις τους άκορέστους υδρογονάνθρακες γενικώς αύξάνεται ο αριθμός οκτανίων όσον ο διπλοϋς δεσμός μετατοπίζεται προς το μέσον.

β) Οί κυκλικοί υδρογονάνθρακες είναι όλιγώτερον έπιρρεπείς προς το κτύπημα από τους άντι-



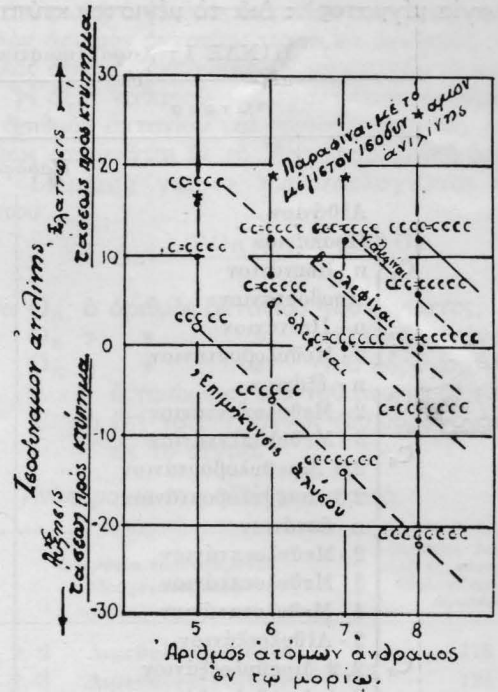
Σχ. 1. Σχέσις τάσεως κτυπήματος και χημικής συντάξεως. στοίχους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες με τον αυτον αριθμόν ατόμων άνθρακος.

γ) Εις τας κυκλικάς ένώσεις ή αλειφατική δια-

* Το ισοδύναμον άνιλίνης είναι και αυτό ένας αριθμός ό όποιος χαρακτηρίζει την τάσιν κτυπήματος ενός υδρογονάνθρακος. Ισοδύναμον άνιλίνης είναι ό αριθμός τών εκατοστογραμμομορίων τής άνιλίνης τα όποια προστίθενται εις λίτρον βενζίνης αναφοράς, (ούτω καλοϋμεν την βενζίνην ως προς την όποιαν συγκρίνομεν, και είναι αυτή 55 οκτανίων, περιέχει δε ευθείας αλύσεις), ίνα δώση το αυτό κτύπημα με το γραμμομοριακόν διάλυμα του υδρογονάνθρακος εις την βενζίνην συγκρίσεως ή αναφοράς. Εάν ό υδρογονάνθραξ κτυπή περισσότερον από την βενζίνην συγκρίσεως, τότε προστίθεται άνιλίνη εις το μίγμα και έχομεν εις την περίπτωσιν αυτήν άρνητικόν ισοδύναμον άνιλίνης. Το ισοοκτάνιον έχει ένα ισοδύναμον άνιλίνης 16, το η-έπτάνιον -14, ενώ δια ταύτα οι αριθμοί οκτανίων είναι 100 και 0, αντίστοιχως.

κλάδωσις ελαττώνει τον αριθμόν οκτανίων. Άξιοσημείωτον επίσης είναι ότι οι άρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν εξαιρετικά μεγάλον αριθμόν οκτανίων.

Πρός καθορισμόν τής αξίας του καυσίμου ως προς τον αριθμόν οκτανίου τίθενται διάφορα χρώ-



Σχ. 2. Σχέσις τάσεως κτυπήματος και χημικής συντάξεως.

ματα. (Έρυθρόν ή κίτρινον αυτοκινήτων, κυανού 90 οκτανίων, υποπράσινον 100/130 κλπ.)

Σήμερον με την τεραστίαν πρόοδον τής αεροπορίας ό αριθμός οκτανίου τών βενζινών ηύξηθη πολύ πέραν του 100. Τουτο έπετεύχθη δια τής αύξήσεως του καυσίμου εν τψ μίγματι άέρος-καυσίμου. Μία βενζίνη 100/130 σημαίνει ότι ή βενζίνη αυτή εν πτωχψ μίγματι έχει αριθμόν οκτανίου 100, έχει δε βελτίωσιν άποδόσεως με πλούσιον μίγμα 130 και χαρακτηρίζεται ως 100/130. Σήμερον όμως, άσχέτως τής άνωτέρω διαβαθμίσεως, παρεσκευάσθησαν βενζίνα με αριθμόν οκτανίου μεγαλύτερον του 100.

Μέτρησις του αριθμού οκτανίου

Η μέτρησις του αριθμού οκτανίου ενός καυσίμου είναι δυνατόν να γίνη συγκριτικώς δι' ενός καυσίμου γνωστοϋ αριθμού οκτανίου εις πρότυπον μηχανήν και κατά τον άκολουθούμενον υπό τής μεθόδου τρόπον. Η διαφορά μεταξύ τής καλουμένης «Research method» και τής «Motor method» όφείλεται εις διάφορον τύπον κινητήρος (ταχύτης, θερμοκρασία κλπ.). Η λεγομένη «Research method» δέν έβιδε ίκανοποιητικά άποτελέσματα λόγω τής βελτιώσεως τών κινητήρων. Ούτω δε υίοθηθή και ή έτέρα μέθοδος τψ 1932.

Ἀπαιτούμενα συνθήκαι εἰς τὴν «Research method»:
 Ταχύτης κινητήρος : 600 r.p.m. (στρ. ἀνά λεπτ.)
 Θερμοκρασία μανδύου : 212°F (100°C)
 Παροχὴ σπινθήρος
 (ἔναυσις) : Διὰ μεγίστην ἰπποδύνα-
 μιν

Ἀναλογία μίγματος : Διὰ τὸ μέγιστον κτύπημα

Ἀπαιτούμενα συνθήκαι εἰς τὴν «Motor method» :
 Ταχύτης κινητήρος : 900 r.p.m. (στρ. ἀνά λ.)
 Θερμοκρασία εἰσαγωγῆς : 300°F (148°,8C)
 Παροχὴ σπινθήρος
 (ἔναυσις) : Αὐτόματος ρυθμιζομένη
 ἐκ τῆς σχέσ. συμπίεσεως

Ἀναλογία μίγματος : Διὰ τὸ μέγιστον κτύπημα

ΠΙΝΑΞ Ι : Χαρακτηριστικοὶ ἀριθμοὶ ὄκτανιου ὑδρογονανθράκων.

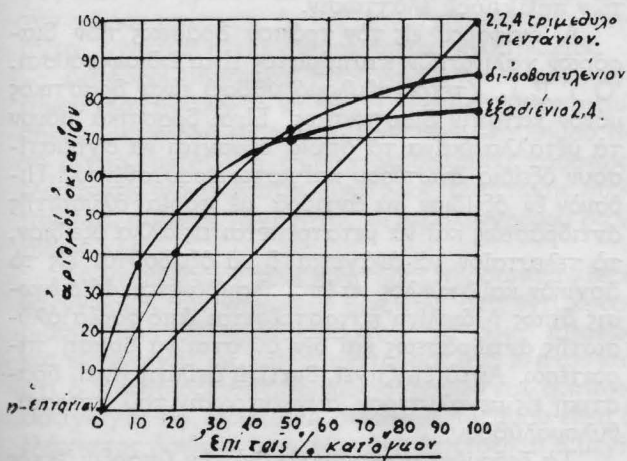
Όνομα	Τύπος	Ἀριθμὸς ὄκτανιου
<i>Παραφίναι</i>		
Αἰθάνιον	CH_3CH_3	(100)+4,6
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4 \\ \text{C}_5 \end{array} \right.$ Προπάνιον	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	(100)+1,9
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4 \\ \text{C}_5 \end{array} \right.$ n - Βουτάνιον	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	94
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4 \\ \text{C}_5 \end{array} \right.$ Ἴσοβουτάνιον	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(100)+0,2
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_5 \\ \text{C}_6 \end{array} \right.$ n - Πεντάνιον	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	62
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_5 \\ \text{C}_6 \end{array} \right.$ 2 - Μεθυλοβουτάνιον	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	92
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_5 \\ \text{C}_6 \end{array} \right.$ n - ἑξάνιον	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	25
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6 \\ \text{C}_7 \end{array} \right.$ 2 - Μεθυλοπεντάνιον	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	73
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6 \\ \text{C}_7 \end{array} \right.$ 3 - Μεθυλοπεντάνιον	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	75
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6 \\ \text{C}_7 \end{array} \right.$ 2,2 Διμεθυλοβουτάνιον	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	92
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6 \\ \text{C}_7 \end{array} \right.$ 2,3 Διμεθυλοβουτάνιον	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	(100)+0,3
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6 \\ \text{C}_7 \end{array} \right.$ n - ἑπτάνιον	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7 \\ \text{C}_8 \end{array} \right.$ 2 - Μεθυλοεπτάνιον	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	22
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7 \\ \text{C}_8 \end{array} \right.$ 3 - Μεθυλοεπτάνιον	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	27
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7 \\ \text{C}_8 \end{array} \right.$ 4 - Μεθυλοεπτάνιον	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	27
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8 \\ \text{C}_9 \end{array} \right.$ 3 - Αἰθυλοεξάνιον	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$	34
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8 \\ \text{C}_9 \end{array} \right.$ 2, 2 Διμεθυλοεξάνιον	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	73
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8 \\ \text{C}_9 \end{array} \right.$ 2, 4 Διμεθυλοεξάνιον	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	65
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8 \\ \text{C}_9 \end{array} \right.$ 2 - Μεθυλ - 3 Αἰθυλοπεντάνιον	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	87
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8 \\ \text{C}_9 \end{array} \right.$ 2, 2, 4 Τριμεθυλοπεντάνιον	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	100
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8 \\ \text{C}_9 \end{array} \right.$ 2, 2, 3 Τριμεθυλοπεντάνιον	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2$	(100)+1,2
<i>Ὀλεφίναι</i>		
Αἰθυλένιον	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	(100)+0,03
Προπυλένιον	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	(100)+0,2
Βουτένιον - 1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	97
Βουτένιον - 2	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	100
Πεντένιον - 1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	91
2 - Μεθυλοβουτένιον - 2	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$	97
Ἑξένιον 2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	93
3, 3 Διμεθυλοβουτένιον - 1	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CH}_2$	(100)+1,7
2, 5 Διμεθυλοεξαδιένιον 2,4	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	97
<i>Ναφθένια</i>		
Αἰθυλοκυκλοβουτάνιον	$\text{C}_4\text{H}_7\text{CH}_2\text{CH}_3$	41
Μεθυλοκυκλοπεντάνιον	$\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3$	91
Αἰθυλοκυκλοπεντάνιον	$\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_3$	67
Κυκλοεξάνιον	C_6H_{12}	83
Μεθυλοκυκλοεξάνιον	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	75
<i>Ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες</i>		
Τολουόλιον	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	(100)+5,3
Αἰθυλοβενζόλιον	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	(100)+0,8
n - Προπυλοβενζόλιον	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	(100)+1,5

Άλλα συνθήκαι τηρούνται κατά την μέτρηση του αριθμού όκτανίου των βενζινών δια τα άεροπλάνα. Είς την περίπτωσιν αυτήν εκτός τής άλλιαγής των συνθηκών (ταχύτης, θερμοκρασία κλπ.), δέν μετράται ή τάσις κτυπήματος, αλλά ή άνύψωσις θερμοκρασίας, ή όποία συνοδεύει τó «κτύπημα» δι' ένός διμεταλλικοῦ θερμομέτρου.

Δηλαδή παρεμβάλλεται θερμοηλεκτρικόν στοιχείον καί μετράται ή άνύψωσις τής θερμοκρασίας, ήτις παρατηρείται κατά την υπερθέρμανσιν τήν όφειλομένην είς τó κτύπημα. Ό σπινθήρ δίδεται δια τήν μεγίστην ίπποδύναμιν καί ή άναλογία του καυσίμου έν τῷ μίγματι είναι τοιαύτη, ώστε να έχωμεν τó μέγιστον «κτύπημα».

Είναί άξιοσημείωτον ότι ό αριθμός όκτανίου του καθαρóυ διισοβουτυλενίου είναι 82 καί 95 δια τής Research καί Motor μεθόδου άντιστοιχώς. Εάν άναμιχθούν 112 γραμμάρια διισοβουτυλενίου είς έν λίτρον βενζίνης (reference gasoline), ταῦτα είναι περισσότερον δραστικά δια τήν άνύψωσιν του ίσοδυνάμου τής άνιλίνης άπό ό,τι 114 γραμ. ίσοοκτανίου είς τήν ίδίαν βενζίνην (δηλαδή τήν βενζίνην άναφοράς), άν καί τó ίσοοκτάνιον έχει αριθμόν όκτανίου 100.

Παρατηρούμεν δηλαδή ότι οί ύδρογονάνθρακες κατά τήν μίξιν με βενζίνην έχουν τήν ικανότητα να μεταβάλλουν τόν αριθμόν όκτανίου του μίγματος. Έκαστος ύδρογονάνθραξ έχει κατά τήν άνάμιξιν χαρακτηριστικήν άξίαν, ή όποία όμως δέν είναι όμαλή καί άνάλογος ως πρός τήν μίξιν. Η επίδρασις του ύδρογονάνθρακος όστις μίγνυται, έξαρτάται άπό τήν φύσιν του έτέρου ή έτέρων άναμιγνουμένων. Εάν παρατηρήσωμεν τó διάγραμμα του αριθμού όκτανίου μιγμάτων η-έπτανίου με όλεφίνας, τότε θα καταλάβωμεν διατί τó η-έπτανιον καί τó ίσοοκτάνιον έλήφθησαν ως πρότυπα.



Σχ. 3. Καμπύλη αριθμού όκτανίου μιγμάτων η-έπτανίου με όλεφίνας.

Δια τās παραφίνας ή τιμή ή ό αριθμός άναμίξεως είναι περίπου ή ίδια με τόν αριθμόν όκτανίου.

Είς άλλας περιπτώσεις δέν είναι τόσον όμαλή, πάντως όμως παρατηρούμεν ότι :

Όσον χαμηλός είναι ό αριθμός του όκτανίου μιās βενζίνης, τόσον ύψηλότερος είναι ό έξ άναμίξεως έμέσως εύρισκόμενος αριθμός όκτανίων του προστιθεμένου ύδρογονάνθρακος, διότι είναι εύκολότερον να άνυψωθῆ ό αριθμός όκτανίου μιās βενζίνης με χαμηλόν αριθμόν όκτανίου παρά να άνυψωθῆ ήδη ύψηλός αριθμός όκτανίου, είς μη κτυπώντα καύσιμα.

Η άξία καθαρóυ ύδρογονάνθρακος έκτιμώμενη είς αριθμόν όκτανίου καί προσδιοριζόμενη κατόπιν μίξεως άπαντάται έν τῇ Άγγλοσαξωνική όρολογία ως «Blending value» καί ύπολογίζεται εκ του τύπου

$$O_B = \frac{V O_H + (100 - V) O_R}{100}$$

ένθα O_B ό αριθμός όκτανίου του μίγματος,
 O_R » » τής βενζίνης άναφοράς,
 O_H » » του ύδρογονάνθρακος,
 έκτιμώμενος δια του άνωτέρω τύπου,
 V ό επί τοις % όγκος του ύδρογονάνθρακος είς τó μίγμα.

Άναφέρομεν παραδείγματα τινά.

Όνομασία προστιθεμένου ύδρογονάνθρακος	Άριθμός όκτανίου, τιμή έξ «άναμίξεως», ύπολογισμένη ως άνωτέρω
2, 2 Διμεθυλοπροπάνιον	116
2, 3 Διμεθυλοπεντάνιον	124
2, 2, 3 Τριμεθυλοβουτάνιον	116
Πεντένιον - 2	128
Έπτάνιον - 1	59,5
Διισοβουτυλένιον	137
Κυκλοπεντάνιον	122
Βενζόλιον	101
Αιθυλοβενζόλιον	120,5
Παραξυλένιον	128
Μεσιτυλένιον	131

Πλείστα όσαι αίτιαί άνωμάλου λειτουργίας κινητήρων άποδίδονται είς σαφή αίτια. Ούτω άπαντώμεν τούς όρους «detonation, knocking, preignition» έν τῇ Άμερικανική καί Άγγλικῇ βιβλιογραφία. Τó detonation είναι μία βιαία άφ' έαυτῆς μετά τόν σπινθήρα έκρηξις, δηλαδή μία αυτοέκρηξις. Τó φαινόμενον αυτό είναι γνωστόν άπό πολλές μελέτας αί όποίαί έγιναν επί τής πορείας καύσεως έντός των κυλίνδρων. Η αυτοέκρηξις αυτή χαρακτηρίζεται άπό τήν άπότομον αύξησιν του μετώπου τής φλογός (μετά άπό μίαν περίοδον κανονικής πορείας τής φλογός κατά τήν καύσιν) συνοδευόμενη άπό έκρηκτικόν κύμα, μερικάς φοράς ταχύτερον του ήχου. Η αύξησις τής πίεσεως είναι πολύ μεγάλη.

Τó κτύπημα, «knocking», πολλάκις συσχετίζεται με τήν «detonation» καί επί του παρόντος δέν έχει διευκρινισθῆ ή διαφορά μεταξύ των. Φαίνεται έν τούτοις ότι είς τήν περίπτωσιν του κτυπήματος, όταν αί συνθήκαι είναι ώρισμένοι, ή φλόξ όδεύει με

μικροτέραν ταχύτητα και ή αύξησις τῆς πίεσεως εἶναι πολύ μικροτέρα.

Ἐπίσης ἐνίοτε συγγέεται ή προανάφλεξις με τὸ κτύπημα (preignition — knocking), καθ' ὅσον ἀμφοτέρα γίνονται αἷτια θορύβου, ἀπώλειας ἐνεργείας και ὑπερθερμάνσεως τῆς μηχανῆς.

Ἡ προανάφλεξις (preignition) εἶναι ή ἀνάφλεξις προτοῦ δοθῆ ὁ σπινθήρ. Αὕτη εἶναι δυνατὸν νὰ ὀφείλεται εἰς πυρακτωμένα τεμαχίδια ἀνθρακος, τὰ ὁποῖα δημιουργοῦν κέντρα ἀναφλέξεως, εἰς βλάβην σπινθηριστοῦ (σπάσιμον-τεμάχια) ὡς ἐπίσης εἰς ὑπερθερμανθεῖσαν πορσελάνην (πλάκα) σπινθηριστοῦ. Πρέπει νὰ ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι τὸ σημεῖον ἀναφλέξεως εἶναι μία ἐμπειρική σταθερά, ἐξαρτωμένη ἀπὸ τὸ περιβάλλον και τὰς λεπτομερείας τῆς, ἦτοι: βαθμὸν θερμάνσεως, ποσὸν ὀξυγόνου, πίεσιν μίγματος, ὑλικὸν δοχείου συμπίεσεως.

Ἡ προανάφλεξις εἶναι ἀφ' ἑαυτῆς ἀνάφλεξις προτοῦ δοθῆ ὁ σπινθήρ και συμβαίνει πρὸ τῆς ἀφίξεως τοῦ ἐμβόλου εἰς τὸ ἄνω νεκρὸν σημεῖον, ἐνῶ τὸ κτύπημα λαμβάνει χώραν μετὰ τὸν σπινθῆρα.

Ἡ προανάφλεξις αὐξάνεται με τὴν αὐξησιν τῆς ταχύτητος, ἐνῶ τὸ κτύπημα ἐλαττοῦται με τὴν αὐξησιν τῆς ταχύτητος. Ἡ προανάφλεξις ὀφείλεται εἰς τεμαχίδια ἀνθρακος κλπ., ἐνῶ τὸ κτύπημα ὀφείλεται κυρίως εἰς τὸ καύσιμον.

Θεωρίαι κτυπήματος

Πολλοὶ ἐρευνηταὶ ἠσχολήθησαν με τὸ φαινόμενον τοῦ κτυπήματος και ἔχει δημοσιευθῆ μέγας ἀριθμὸς ἐργασιῶν ἐπὶ ἐκρήξεων ἐντὸς ὀβίδων και κυλίνδρων, ἔτι δὲ μεγαλύτερος διὰ τὴν περίπτωσιν τῶν κινητήρων.

Ἡ δύσκολος τεχνική τῆς μελέτης τῆς φλογὸς διὰ παρατηρήσεως τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς και ἀπορροφῆσεως και ή φωτογράφησις τῆς φλογὸς ἐντὸς τοῦ κυλίνδρου εἰς ταχύτητας πραγματικῆς λειτουργίας κινητήρος ἐπετεύχθη ἐπιτυχῶς ὑπὸ τῶν Boyd, Lovell, Rassweiler και Withrow.

Οἱ Lovell, Withrow και Boyd παρετήρησαν ὅτι κατὰ τὴν κανονικὴν λειτουργίαν τῆς μηχανῆς, κυρτὸν κύμα χωρεῖ ἐκ τοῦ σπινθηριστοῦ κατὰ μήκος τοῦ χώρου καύσεως με ταχύτητα σταθεράν. Εἰς τὴν περίπτωση τῶν κτυπήματος τὸ μέτωπον τῆς φλογὸς μεταβάλλεται κατὰ τὸ τελευταῖον τέταρτον τῆς καύσεως τοῦ καυσίμου. Τότε, δηλαδή μετὰ τὴν καῦσιν τῶν 3/4 τοῦ καυσίμου, ή φλόξ μεταβάλλει ἀποτόμως ταχύτητα και ὀδεύει με πάρα πολὺ μεγαλύτεραν τῆς ἀρχικῆς. Ἀπὸ αὐτὸ συμπεραίνονομεν ὅτι τὸ κτύπημα λαμβάνει χώραν ἀφοῦ τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ καυσίμου ἔχει καῖ. Ἡ ἐπιτάχυνσις τῆς καύσεως κατὰ τὴν τελευταίαν φάσιν τῆς καύσεως τοῦ καυσίμου, αὐξάνει τὴν πίεσιν ἣτις δημιουργεῖ ἐκρηκτικὸν κύμα. Δηλαδή ή μεγαλύτερα ἀναλογία τοῦ καυσίμου καίεται εἰς μίαν γενικὴν φάσιν. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς πορείας αὐτῆς, τὸ μίγμα εἰς τὴν ἀντίθετον πλευρὰν τοῦ χώρου καύσεως συμπιέζεται, ἐνῶ συγχρόνως ὑφίσταται ἀκτινοβολίαν ἐκ τοῦ ἀναφλεγόμενου ἀερίου. Ἡ ἀκτινοβολία και ή συμπίεσις εἶναι αἰτία ἀν-

τιδράσεων μερικῆς ὀξειδώσεως, εἰς τὴν περιοχὴν πλησίον τῆς φλογὸς, παραγομένου ὡς ἐκ τῆς ἀνω δράσεως μίγματος τοῦ ὁποῖου τὸ σημεῖον ἀναφλέξεως εἶναι χαμηλότερον τοῦ κανονικοῦ μίγματος. Ὄταν τὸ μὴ ἀναφλεγὲν ὑπόλοιπον τοῦ καυσίμου ὑφίσταται τὴν προαναφερθεῖσαν ἀντίδρασιν και συμπιέζεται εἰς ἀρκούντως ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, αὐθόρμητος ἀνάφλεξις λαμβάνει χώραν ἐμπρὸς ἀπὸ τὸ μέτωπον τῆς φλογὸς, συνήθως εἰς μίαν περιοχὴν τοῦ τοιχώματος τοῦ χώρου ἀναφλέξεως. Ἐνεκα τῆς προαναφερθείσης πρὸ τοῦ μετώπου τῆς φλογὸς ἀντιδράσεως τὸ ὑπόλοιπον τοῦ ἀερίου ἐκρήγνυται ταχύτητα. Αὕτη ή ἐκρηκτικὴ ἀντίδρασις παράγει φαινόμενον ὁμοιον πρὸς σφυροκόπημα ἐντὸς τοῦ κυλίνδρου.

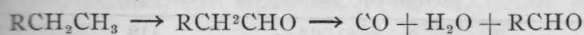
Γενικῶς τὰ κτυπῶντα καύσιμα ἔχουν χαμηλὸν σημεῖον ἀναφλέξεως. Αἱ ἀντικροτικά οὐσίαι (Antiknock) περιορίζουν τὴν ταχύτητα ὀξειδώσεως οὐσιῶν ὀξειδουμένων εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν και αὐξάνουν τὸ σημεῖον ἀναφλέξεως εἰς τὸν ἀέρα, ἐνῶ οὐσίαι εὐνοοῦσαι τὸ κτύπημα ἐπιφέρουν ἀντίθετα ἀποτελέσματα.

Αἱ φασματοσκοπικαὶ μελέται τῶν Withrow και Rassweiler ἀπέδειξαν ὅτι ὅταν τὸ μίγμα ἀέρος-καυσίμου συμπιέζεται ἀπὸ τὸ ἔμβολον ή τὸ κινούμενον μέτωπον τῆς φλογὸς, σχηματίζονται ἐνώσεις ηῦξημένης ἀπορροφητικῆς ἰκανότητος, αἱ ὁποῖαι εἶναι πρόδρομοι τῆς αὐτοαναφλέξεως τῆς προκαλούσης τὸ κτύπημα. Ἡ πιστοποίησις τῆς παρουσίας φορμαλδεῦδης εἰς τὸ μὴ κεκαυμένον ὑπόλοιπον, ὑπὸ συνθήκας κτυπήματος ή παραπλησίας, εἶναι ἐνδειξις τῆς σπουδαιότητος τῆς πρὸ τοῦ μετώπου τῆς φλογὸς ὀξειδώσεως. Ἄν και φαίνεται ὅτι ή HCHO εἶναι προῖον κυρίως παραπλεύρως χωρούσης ἀντιδράσεως, ἐν τούτοις καταδεικνύεται ή στενὴ σχέση, ἐκ τοῦ ὅτι κατὰ τὸν πρὸ τοῦ κτυπήματος χρόνον ἔχομεν αὐξησιν τῆς συγκεντρώσεως HCHO, διὰ δὲ τῶν antiknock ἐλάττωσιν.

Αἱ διαφοραὶ εἰς τὸν τρόπον δράσεως τῶν διαφόρων χαλινωτῶν κτυπήματος εἶναι ἐνδιαφέρουσαι. Ὁ T.E.L. (τετρααιθυλομόλυβδος) εἶναι δραστικὸς μόνον κατόπιν διασπάσεως. Εἶναι δραστικὰ μόνον τὰ μέταλλα ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα δύναται νὰ σχηματίσουν ὀξειδια ἀνωτέρου και κατωτέρου σθένους. Πιθανὸν ἐν ὀξειδιον νὰ ἀντιδρᾷ με φορέα ἀλυσωτῆς ἀντιδράσεως και νὰ μετατρέπεται εἰς ἄλλο ὀξειδιον, τὸ τελευταῖον νὰ ἀνάγεται ή νὰ ὀξειδοῦται εἰς τὸ ἀρχικὸν και ὁ κύκλος νὰ ἐπαναλαμβάνεται. Μία ἐνωσις ὅπως ή ἀνιλίνη καταστρέφεται ἀπὸ φορέα ἀλυσωτῆς ἀντιδράσεως και δὲν δύναται νὰ δράση περαιτέρω. Αὐτὸ ἐπεξηγεῖ διατὶ ή ἀνιλίνη εἶναι δραστικὴ εἰς μεγαλύτεραν συγκέντρωσιν τοῦ τετρααιθυλομόλυβδου.

Τὰ δεδομένα συνηγοροῦν διὰ τὴν ὑπαρξιν, ἐκτὸς τῆς φορμαλδεῦδης, προῖόντων ὀξειδώσεως, ὡς ἀλδεῦδῶν, κετονῶν ὑπεροξειδίων ὀξέων, ἀλλὰ ὀλίγα εἶναι γνωστὰ ὡς πρὸς τὸν τρόπον ὀξειδώσεως τῶν ὑδρογονανθράκων τῆς βενζίνης. Ἡ σπουδαιότερα ἴσως ἐργασία εἶναι τῶν Pope, Dykstra και Edgar οἱ ὁποῖοι ἀναφέρουν ὅτι ὁ κανονικὸς ὑδρογονάνθραξ

δύναται να οξειδωθή ταχέως και προοδευτικῶς κατὰ τὸ σχῆμα.



και τελικῶς ἔχομεν μονοξειδιον τοῦ ἀνθρακος. Εἰς τοὺς ὑδρογονάνθρακας με διακλαδιζομένην ἄλυσον λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις αὐτὴ κατὰ μῆκος τῆς μακροτέρας ἄλυσου ἕως ὅτου φθάσῃ εἰς τὸ σημειον διακλαδώσεως ὁπότε σχηματίζεται κετόνη και ἡ οξειδωσις ἐπιβραδύνεται. Ἐνας κανονικὸς ὑδρογονάνθραξ ἄρχεται οξειδούμενος εἰς τοὺς 270°C με ὅλας τὰς ἐνδείξεις ἄλυσωτῆς πορείας· διοξειδιον τοῦ ἀνθρακος δὲν σχηματίζεται εἰς ποσότητα, ἕως ὅτου ἐπιτευχθῆ ἡ θερμοκρασία τῶν 650°C. Εἰς τὴν περιπτώσιν τῆς διακλαδιζομένης παραφίνης αὐτὴ ἄρχεται οξειδουμένη εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν εἰδικῶς δὲ εἰς τὸ 2,2,4 τριμεθυλοπεντάνιον δὲν γίνεται ἡ οξειδωσις κατὰ τὸ προηγούμενον σχῆμα, ἀλλὰ τοῦτο εἶναι ἀδρανὲς μέχρι τῆς θερμοκρασίας τῶν 560°C, εἰς τὴν ὁποίαν ἔχομεν καύσιν πρὸς διοξειδιον τοῦ ἀνθρακος και ὕδωρ. Διὰ τὰ ὀκτένια ἡ οξειδωσις ἀρχίζει ἀπὸ τὴν μεθυλομάδα ἡ ὁποία εὑρίσκεται εἰς τὸ ἀντίθετον σημειον τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, ὁ ὁποῖος και σταματᾷ τὴν προοδευτικὴν ἀποικοδόμησιν κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰς διακλαδιζομένας ἰσοπαραφίνας. Διπλοῦς δεσμὸς περὶ τὸ μέσον τῆς ἄλυσου εἶναι περισσότερον δραστικὸς. Ἐὰν τὸ καύσιμον ἀποτελεῖται ἀπὸ παραφίνας με εὐθείας ἄλυσους ἡ προοξειδωσις ἄρχεται εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν και χωρεῖ ταχύτατα. Οὕτω ἔχομεν συσσωρεύσιν ἐνδιαμέσων προϊόντων (proknoch intermediates) τὰ ὁποία και δημιουργοῦν αὐθόρμητον ἀνάφλεξιν ἐμπρὸς ἀπὸ τὸ μέτωπον τῆς ἀπλουμένης ἐκ τοῦ σπινθηριστοῦ φλογός.

Καύσιμα περιέχοντα παραφίνας με διακλαδιζομένας ἄλυσους, ἄρχονται προοξειδούμενα εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Οὕτω δὲν ἔχομεν συσσωρεύσιν προϊόντων οξειδώσεως πρὸ τοῦ μετώπου τῆς φλογός καθ' ὃν χρόνον αὐτὴ χωρεῖ καταλαμβάνουσα τὸν χώρον καύσεως, ἢ, και ἐὰν σχηματισθοῦν τοιαῦτα, γίνονται αἰτία ἀνεπαισθήτου κτυπήματος.

Διάφοροι μηχανικοὶ παράγοντες ἐκτὸς τοῦ καυσίμου ἐλαττώνουν τὸ κτύπημα. Ἐπιβραδύνσεις σπινθηρός, μεταβολὴ εἰς τὴν σχέσιν ἄερος-καυσίμου εἰς τὸ μίγμα, μεταβολὴ σχήματος θαλάμου καύσεως, ἐλάττωσις θερμοκρασίας κινητήρος, ἐλάττωσις συμπίεσεως, αὔξησις ταχύτητος, μεταβολὴ χρόνου βαλβίδων κλπ.

Τὸ χειριζόμενον τοὺς κινητήρας προσωπικὸν δέον νὰ γνωρίζῃ τὴν κανονικὴν βενζίνην, ἥτις ἔχει καθορισθῆ ὑπὸ τοῦ κατασκευαστοῦ, τὰ ὅρια πίεσεως και εἰσαγωγῆς ὡς και τὰς στροφὰς ἀνὰ λεπτόν και ὅτι ὁ προσδιορισθεὶς ἀριθμὸς στροφῶν και ἡ πίεσις εἰσαγωγῆς ὑφ' ὠρισμένας συνθήκας ταξιδίου εἶναι ὁ ἐλάχιστος ἀριθμὸς στροφῶν ἀνὰ λεπτόν και ἡ μεγίστη πίεσις εἰσαγωγῆς διὰ δεδομένην ἵπποδύναμιν.

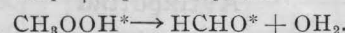
Θεωρία ἄλυσωτῶν ἀντιδράσεων

Κατὰ τὴν προηγούμενην ἐξήγησιν τὸ κτύπημα εἶναι χαρακτηριστικὸν τῆς συνθέσεως τῶν ὑδρογο-

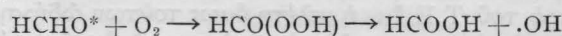
νανθράκων και ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἔκτασιν και τὴν φύσιν τῶν ἐγγύς τῆς φλογός παραγομένων προϊόντων οξειδώσεως. Ἐὰν τὸ κτύπημα θεωρηθῆ ὡς ἀποτέλεσμα ταχέως χωρουσῶν ἄλυσωτῶν ἀντιδράσεων, ὑποκινουμένων ἀπὸ ἐνεργοποιημένα ὑπεροξειδία και τὰ προϊόντα διασπάσεως των, τότε τὸ φαινόμενον περιόδου ἐπώασεως (αὐτοοξειδωσις) ὡς και ἡ δρᾶσις θετικῶν και ἀρνητικῶν καταλυτῶν ἐξηγεῖται εὐκολώτερον.

Μερικαὶ οξειδώσεις εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, ὡς και ἡ καύσις μίγματος βενζίνης ἀέρος, ἐξηγοῦνται καλύτερον, ὡς προαναφέρθη, διὰ τῶν ἄλυσωτῶν ἀντιδράσεων.

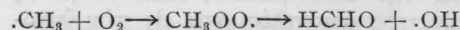
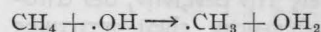
Μόριον ἐνεργοποιημένου ἢ «θερμοῦ» μεθανίου προσκρούει εἰς ἓν μόριον οξυγόνου και δίδει ἐνεργὸν ὑπεροξειδιον, τὸ ὁποῖον διασπᾶται ἐν συνεχείᾳ πρὸς ἐνεργὸν φορμαλδεῦδην HCHO* και OH₂.



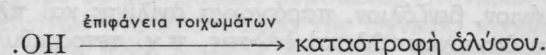
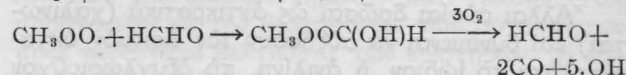
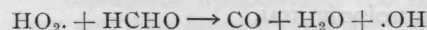
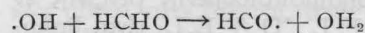
Ἡ HCHO* ἀντιδρᾷ με O₂ και γίνεται αἰτία ἀρχῆς ἄλυσου.



Ἄλυσος οξειδώσεως CH₄



Ἄλυσος οξειδώσεως HCHO



Ἐνίοτε ἡ ἄλυσωτὴ ἀντίδρασις παύει μόνον ἀφοῦ καταναλωθοῦν ὀλόκληροι αἱ ἀντιδρῶσις οὐσίαι, πολλάκις ὁμως πολὺ προηγούμενης. Εἰς τὰς τελευταίας περιπτώσεις ἐν τῶν ἐνεργῶν ἐνδιαμέσων σωμάτων παύει εὑρισκόμενον εἰς ἐνεργὸν κατάστασιν, εἴτε λόγω προσκρούσεως ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου και ἀπωλείας τῆς ἐπὶ πλέον ἐνεργείας του, εἴτε λόγω ἀντιδράσεως με ἄλλας οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι ὡς προσμίξεις συνοδεοῦν τὰ ἀντιδρῶντα σώματα. Ἡ ταχύτης τῶν ἄλυσωτῶν ἀντιδράσεων ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ σχῆμα και τὸ μέγεθος τοῦ δοχείου, τὴν πίεσιν και τὴν θερμοκρασίαν.

Ἐὰν ἡ ταχύτης τῆς παραγωγῆς θερμότητος κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως εἶναι μεγαλύτερα τῆς ταχύτητος σκεδασμοῦ αὐτῆς πρὸς τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου, τότε μία ἄλυσος δύναται νὰ διασπασθῆ πρὸς ἄλλας δευτερευούσας ἢ αἱ ἄλυσεις αὐξάνουν ἀπέριως εἰς μῆκος ὁπότε ἐπέρχεται ἔκρηξις.

Οὐσίαι τινὲς δυνατὸν νὰ ἐπιβραδύνουν τὴν τα-

χύτητα άλυσωτῆς ἀντιδράσεως καὶ λέγονται *ἐπιβραδυνταί, χαλινωταί ἢ ἀνασταλταί (Inhibitors)*. Ἐλαχίστη ποσότης ἐπιβραδυντοῦ ἀρκεῖ πρὸς τοῦτο, διότι ἐν μέρει αὐτοῦ ἀντιδρῶν μὲ ἐν μέρος τῆς ἀλύσου διακόπτεται τὴν ἄλυσον.

Παράδειγμα τοιοῦτου ἀντικροτικοῦ εἶναι ὁ τετρααιθυλομόλυβδος. Ὑπὸ τινος συνθήκας (τὰ αἷτια προαναφέρθησαν) ἡ ἔκρηξις τοῦ μίγματος βενζίνης καὶ ἀέρος εἰς τοὺς δι' ἐκρήξεως κινήτηρας ἐσωτερικῆς καύσεως παρουσιάζει ἀνωμαλίας, ὅποτε αἱ ἄλυσωταὶ ἀντιδράσεις ἀποκτοῦν ἄπειρον μῆκος εἰς μικρότερον τοῦ διὰ τὴν μηχανὴν προβλεπομένου χρόνου. Ὅτιδῆποτε εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῆ πρὸς ἐπιμήκυνσιν τοῦ χρόνου καύσεως, τόσον διὰ τῆς διακοπῆς τῆς ἀλύσου, ὅσον καὶ διὰ τῆς παρεμποδίσεως πλευρικῶς βαινουσῶν ἀντιδράσεων, δύναται νὰ ἐλαττώσῃ τὴν τάσιν κτυπήματος.

Ἀντικροτικά

Ἡ περισσότερον ἐνδιαφέρουσα καὶ χρησιμοποιούμενη οὐσία ὡς ἀντικροτικὸν εἶναι ὁ Τ.Ε.Λ. (τετρααιθυλομόλυβδος). Ἀνεκαλύφθησαν πολλοὶ οὐσῆαι πρὸ τοῦ Τ.Ε.Λ., ἡ μελέτη ὅμως τούτων ὠδήγησεν εἰς τὰς ὀργανομεταλλικὰς ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι σήμερον ἀκόμη κρατοῦν τὰ πρωτεῖα. Τοῦτο διότι ὁ Τ.Ε.Λ. διαλύεται καλῶς εἰς τὴν βενζίνη, δὲν ἀποχωρίζεται κατὰ τὴν ἀποθήκευσιν, εἶναι πτητικὸς καὶ ἐπιφέρει καλύτερα ἀποτελέσματα εἰς τὴν ὑψωσιν τοῦ ἀριθμοῦ ὀκτανίου λόγῳ τοῦ ὅτι κατανέμεται καλύτερον εἰς μίαν πολυκύλινδρον μηχανήν. Σήμερον τὸ 88% τῆς χρησιμοποιουμένης βενζίνης ἐν Ἀμερικῇ περιέχει Τ.Ε.Λ. Ὁ Τ.Ε.Λ. εἶναι δηλητηριώδης καὶ πρέπει νὰ λαμβάνωνται προφυλάξεις κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν του.

Ἄλλαι οὐσῆαι δρῶσαι ὡς ἀντικροτικά (χαλινωταί) καὶ δυνάμεναι νὰ αὐξήσουν τὸν ἀριθμὸν ὀκτανίου εἶναι τὸ ἰώδιον, ἡ ἀνιλίνη, τὸ ὀξυχλωριούχον σελήνιον, βενζόλιον, παράγωγα ἀνιλίνης καὶ πλείοσαι ὀργανομεταλλικαὶ ἐνώσεις, π.χ. τετρααιθυλοκασσίτερος.

Ἡ ἀξία τῶν διαφόρων ἀντικροτικῶν εἶναι διάφορος. Εἶναι π.χ. δυνατὸν νὰ ἐπιτύχωμεν καταστολήν κτυπήματος διὰ προσθήκης 20 ἕως 40% βενζολίου. Τοιαῦται ὅμως ἐνώσεις, δὲν ἔχουν μεγάλο ἐνδιαφέρον.

Παρατηρήθη ἀπὸ τοὺς Midgley καὶ Boyd ὅτι ἡ ποσότης τοῦ Τ.Ε.Λ. ἡ ἀπαιτούμενη διὰ ν' ἀποφευχθῆ κτύπημα εἰς μηχανὴν ἡ ὁποῖα καίει κηροσίνην εἶναι μόνον 1 mol εἰς 215000 mol ἔκρηκτικοῦ μίγματος ἀέρος - καυσίμου.

Ἄτμοι θαλλίου εἶναι ἕνδεκα φορές πλέον δραστηκοὶ ἀπὸ τὸν Τ.Ε.Λ. (ὡς πρὸς τὸ αὐτὸ βᾶρος), οἱ ἄτμοι καλίου τετράκις δραστηκώτεροι, ἐνῶ ἄτμοι νατρίου εἶναι πρακτικῶς ἀδρανεῖς.

Ἐνδεικτικὸς εἶναι ὁ ἐπόμενος πίναξ. Ὡς βᾶσις συγκρίσεως λαμβάνεται ἡ ἀνιλίνη, δηλαδὴ συγκρίνεται ἡ δρᾶσις τῶν ἀντικροτικῶν ὡς πρὸς τὴν δρᾶσιν τῆς ἀνιλίνης λαμβανομένης αὐτῆς ὡς μονάδος*.

(*) Κατὰ τὸν ἐπόμενον πίνακα II, 1/118 mol Τ.Ε.Λ. ἔχει δρᾶσιν ὡς χαλινωτῆς ὅταν καὶ 1 mol ἀνιλίνης ἢ 1 mol Τ.Ε.Λ. εἶναι 118 φορές δραστηκώτερον ἀπὸ 1 mol ἀνιλίνης.

ΠΙΝΑΞ II: Ἀξία ἀντικροτικῶν συγκρινομένη ὡς πρὸς τὴν ἀντικροτικὴν δρᾶσιν τῆς ἀνιλίνης λαμβανομένης ταύτης ὡς μονάδος.

Τετρααιθυλομόλυβδος	118
Διφαιθυλοδιμεθυλομόλυβδος	115
Τετραφαιθυλομόλυβδος	70
Καρβονυλοσίδηρος	50
Καρβονυλονικέλιον	35
Τριαιθυλοβισμούθιον	23,8
Διαιθυλοτελλούριον	26,6
Διαιθυλοσελήνιον	6,9
Τετρααιθυλοκασσίτερος	4
Διαιθυλοκάδιον	1,24
Ἐνώσεις περιέχουσαι ἄζωτον :	
Ἀνιλίνη	1
Τολουίδινη	1,22
Ευλιδίνη	1,4
n-Προπυλαμινοβενζόλιον	1,10
Μονομεθυλανιλίνη	1,4
Μονοαιθυλανιλίνη	1,02
Μονο-n-προπυλανιλίνη	0,75
Διάφοροι ἄλλαι ἐνώσεις :	
Αἰθυλοϊωδίδιον	1,09
Τετραχλωριούχον τιτάνιον	3,2
Ἰωδιούχος κασσίτερος	15,1

Διὰ τοὺς προαναφερθέντας λόγους ὁ Τ.Ε.Λ. εἶναι τὸ πλέον ἐν χρήσει ἀντικροτικόν. Ἡ σύνθεσις τοῦ αἰθυλικοῦ μίγματος ἡ ὁποῖα χρησιμοποιεῖται σήμερον εἶναι ἡ ἐξῆς: Τετρααιθυλομόλυβδος 63%, αἰθυλενοβρωμίδιον 26%, αἰθυλενοχλωρίδιον 9%, χρωμα 2%.

Τὸ αἰθυλενοβρωμίδιον εἶναι βασικὸν συστατικὸν τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ μὲ τὸ ὀξείδιον τοῦ μολύβδου τὸ σχηματιζόμενον κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς καύσεως καὶ σχηματίζει πτητικὸν βρωμίδιον μολύβδου, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ ἐξέρχεται τοῦ κυλίνδρου κατὰ τὴν ἐξαγωγὴν τῶν καυσίμων. Ἡ ποσότης τοῦ Τ.Ε.Λ. εἰς τὰς βενζίνας αὐτοκινήτων κυμαίνεται ἀπὸ 0,75 ἕως 3 c.c. κατὰ γαλόνιον. Αἱ βενζίνα τῶν ἀεροπλάνων εἶναι αἱ περισσότερον μολυβδοαιθυλιωμένα.

Ἡ ποσότης τοῦ προστιθεμένου Τ.Ε.Λ. ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν ἀρχικὸν ἀριθμὸν ὀκτανίων καὶ τὴν εἰς ὑδρογονάνθρακος σύνθεσιν. Ἡ προσθήκη εἶναι μεγαλύτερα εἰς χαμηλοῦ ἀριθμοῦ ὀκτανίου καύσιμον, λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ δραστηκότης τοῦ τετρααιθυλομολύβδου ἐλαττοῦται αὐξανομένης τῆς ποσότητός του κατὰ λίτρον. Εἰς βενζίνη μὲ σύνθεσιν εἰδικὴν μὲ εὐθείας ἀλύτους καὶ ἀριθμὸν ὀκτανίων 73 παρατηροῦμεν τὰ ἐξῆς: Προσθήκη ἐνὸς κυβικοῦ ἑκατοστοῦ κατὰ γαλόνιον αὐξάνει τὸν ἀριθμὸν ὀκτανίων εἰς 82, τῶν δύο κυβικῶν ἑκατοστῶν εἰς 86, τῶν τριῶν εἰς 89 καὶ τῶν ἑξ κυβικῶν ἑκατοστῶν εἰς 93. Τὴν μεγαλυτέραν ἐπιδεκτικότητα ἔχουν αἱ παραφίνα, ὁ δὲ ἀρχικὸς ἀριθμὸς ὀκτανίων ὡς παράγων ἔχει μικροτέραν σημασίαν. Ὁ Τ.Ε.Λ. εἶναι κατὰ τι δραστηκώτερος διὰ τὰς κυκλοπαραφίνας, ἔχουν ὅμως σημειωθῆ καὶ ἀνωμαλίας. Μεγάλα δὲ ἀνωμαλίας ἔχουν παρατηρηθῆ εἰς τὰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις ὅπου ἐνίοτε παρατηρεῖται καὶ ἀρνητικὴ δρᾶσις.

Ἄξιοσημείωτον ἐπίσης εἶναι ὅτι: Ὀργανικά νι-
τρώδεις ἐνώσεις, ὑπεροξειδία, ὡς καὶ τὸ ὄζον, ἔχουν
ὡς ἀποτέλεσμα, ἐὰν προστεθοῦν, νὰ αὐξήσουν τὸ
κτύπημα.

Κατὰ τὴν παραμονὴν αἱ βενζίναι ἀλλοιοῦνται,
πίπτει ὁ ἀριθμὸς ὀκτανίου, τὸ χρῶμα καθίσταται
βαθύτερον καὶ ἐμφανίζεται κομμιώδης οὐσία ἐντὸς
αὐτῶν. Ὅλα αὐτὰ προέρχονται ἀπὸ ὀξειδωσιν, τῇ
ἐπιδράσει τοῦ ὀξυγόνου. Πρὸς ἀποφυγὴν τούτου
προστίθενται εἰς τὴν βενζίνην διάφοροι ἐπιβραδυν-
ταὶ ὀξειδώσεως, ὅπως π.χ. ἀμινοφαινόλη, πυρογα-
λόλη, κατεχόλη, α-ναφθόλη κλπ.

Σημεῖον ἀνιλίνης (Aniline Point)

Τὸ εἰδικὸν βάρους καὶ τὸ σημεῖον ἀνιλίνης (ani-
line point) εἶναι δυνατὸν νὰ δώσουν μίαν ἐννοίαν
τῆς συνθέσεως, ἐπομένως καὶ τῶν ἰδιοτήτων τοῦ
καυσίμου. Τὸ εἰδικὸν βάρους ἔχει μεγίστην τιμὴν εἰς
τὰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις (π.χ. βενζόλιον, εἰδικὸν βάρ-
ρος 0,89), ἐλαχίστην εἰς τὰς παραφίνας (π-ἑξάνιον,
εἰδ. βάρους 0,66) καὶ μέσην τιμὴν εἰς τοὺς κυκλικούς
ὑδρογονάνθρακας (π.χ. κυκλοεξάνιον, εἰδ. βάρους
0,78). Αἱ διαφοραὶ εἶναι πλέον καταληπταὶ εἰς τὸ
σημεῖον ἀνιλίνης, διὰ τὸν λόγον δὲ τούτον χρησι-
μοποιεῖται εὐρέως.

Ὡς σημεῖον ἀνιλίνης ὀρίζεται ἡ σταθερὰ θερμο-
κρασία, κατὰ τὴν ὁποίαν ποσότης ἀνιλίνης εἶναι δυ-
νατὸν νὰ γίνῃ ὁμογενὲς μίγμα μὲ ἴσον ὄγκον τῆς ἐ-
ξεταζομένης βενζίνης.

Λόγω τῆς διαφορῆς τάσεως ἀναμίξεως, τὸ ση-
μεῖον ἀνιλίνης εἶναι ἐνδεικτικὸν μέτρον, διότι οἱ ἄ-
ρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες διαλύουν τὴν ἀνιλίνην
εἰς τοὺς -30°C, τὰ ναφθένια εἰς τοὺς 35 - 55°C, καὶ
αἱ παραφίνας εἰς 70 - 76°C.

Ἀριθμὸς δεκαεξανίων ἢ κετανίων

Εἰς τὰς μηχανὰς Diesel ὁ ἀήρ συμπιέζεται
μὲ ἀποτέλεσμα νὰ αὐξηθῇ ἡ θερμοκρασία εἰς τοὺς
290 - 340°C. Τὸ καύσιμον εἰσάγεται σχεδὸν κατὰ
τὸ τέλος τῆς συμπίεσεως καὶ ἀναφλέγεται αὐθορμή-
τως, χωρὶς σπινθηῆρα.

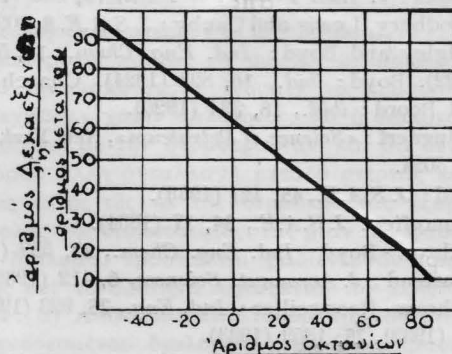
Τὸ καύσιμον διὰ μηχανὰς Diesel εἶναι ἀνάγκη
νὰ μὴ εἶναι πτητικὸν καὶ γενικῶς συνίσταται ἀπὸ
κλάσματα μεταξὺ κηροσίνης καὶ ὀρυκτελαίων.

Λόγω τῆς διαφορᾶς εἰς τὴν καύσιν ἐντὸς τοῦ
κυλίνδρου τῆς μηχανῆς Diesel, καύσιμον ὑψηλοῦ
ἀριθμοῦ ὀκτανίου εἶναι ὀλιγώτερον κατάλληλον ἀπὸ
χαμηλοῦ ἀριθμοῦ τοιοῦτον.

Ἡ τάσις πρὸς ταχεῖαν ἀνάφλεξιν ἐκφράζεται εἰς
ἀριθμὸν κετανίου (Cetane - π-δεκαεξάνιον - τιμὴ =
100 - καὶ α-μεθυλοναφθαλίνιον - τιμὴ = 0). Αἱ πε-
ρισσότεραι πολυστροφὸι μηχαναὶ Diesel χρειάζον-
ται ἀριθμὸν κετανίου μεγαλύτερον τοῦ 45. Ἡ
καταλληλότης τῶν ὑδρογονανθράκων ἀντιστρέφε-
ται διὰ τὰς μηχανὰς Diesel ὅταν συγκριθῇ μὲ
τὰς βενζινομηχανὰς, δηλαδὴ ὁ ἀριθμὸς κετανίου
(δεκαεξανίου) ἀποτελεῖ δοκιμὴν μετρήσεως τῆς
τάσεως ἀναφλέξεως γενικῶς τῶν ἐλαίων Diesel.
Ὁ ἀριθμὸς κετανίου δὲν ἔχει ποσοτικὴν σημα-
σίαν, μᾶς λέγει ἀπλῶς ὅτι τὸ καύσιμον Α εἶναι

καλύτερον ἀπὸ τὸ Β, ἀλλὰ ὄχι κατὰ πόσον. Ἴνα
προσδώσῃ τις ποσοτικὴν σημασίαν εἰς τὸν ἀριθμὸν
κετανίου εἶναι ἀνάγκη νὰ μελετήσῃ τὴν συμπεριφο-
ρὰν τοῦ καυσίμου ὑπὸ τὸ εἰδικὸν περιβάλλον τῆς
χρήσεως.

Ἄφοῦ ὁ ἀριθμὸς κετανίου δεικνύει τὴν εὐκολίαν
αὐτοαναφλέξεως καὶ ὁ ἀριθμὸς ὀκτανίου τὴν ἀντί-
στασιν εἰς τὴν ἀνάφλεξιν, εἶναι φανερὸν ὅτι ὑπάρχει
ἀντίστροφος σχέσις μεταξύ των.



Σχ. 4. Διάγραμμα σχέσεως ἀριθμοῦ ὀκτανίων καὶ δεκαεξανίων.

Ἐπανερχόμενοι εἰς τὸν ἀριθμὸν ὀκτανίου καὶ τοὺς
δι' ἐκρήξεων κινητῆρας ὑπενθυμιζόμεν ὅτι, κινητῆρες
μὲ ἠΰξημένον τὸν βαθμὸν συμπίεσεως εἶναι πρακτι-
κῶς μόνον τότε ἐφικτοί, ὅταν ὑπάρχουν τὰ κατάλ-
ληλα δι' αὐτοὺς καύσιμα.

Ἐρισμένον προβάδισμα τοῦ ἀριθμοῦ ὀκτανίων
εἶναι καθ' ὅλα δικαιολογημένον, διότι χρησιμεύει ὡς
παρότρυνσις εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν αὐτοκινήτων
πρὸς περαιτέρω βελτιώσεις τῶν κινητήρων. Ἡ ἐξέ-
λιξις τοῦ ὑψηλοῦ βαθμοῦ συμπίεσεως κινητήρων αὐ-
τοκινήτων ἦτο ἀποτέλεσμα τῆς τεχνικῆς προόδου,
ἣτις τείνει πρὸς διαρκῶς ἀνωτέρας ἀποδόσεις καὶ
μικροτέραν κατανάλωσιν καυσίμου.

Σήμερον ἡ ἄνοδος τοῦ ἀριθμοῦ ὀκτανίων, τῆς
βενζίνης τῶν αὐτοκινήτων, ἔχει ὑπερκεράσει τὰς τε-
χνικὰς ἀνάγκας. Οὕτω δὲ ἡ ἀντοχή εἰς τὸ κτύπημα
ἐνὸς καυσίμου ἀποτελεῖ σημαντικὸν ὄπλον διαφημί-
σεως. Κατὰ τὸν Rawlings μόνον 5% τῶν ἐν Ἠνω-
μέναις Πολιτείαις κυκλοφορούντων αὐτοκινήτων δύ-
ναι νὰ ἐκμεταλλεθοῦν πραγματικῶς τὴν ἀξιο-
σημείωτον ἀντοχήν τῶν νέων καυσίμων.

S U M M A R Y

Knocking - Antiknock

By MINAS GEORGIADIS

The preceding article deals with phenomena
of knocking, antiknock, and theories of knocking.
The author also describes the knocking charac-
teristics of individual hydrocarbons as well as
the Aniline point and Cetane number.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Egerton : «*Science of Petroleum*», New York (1938) IV, 2911.
2. Midgley and Boyd : *Ind. Eng. Chem.*, **14**, 894 (1922).
3. Dumanois, Mondain-Monval and Quanquin : *Compt. rend.*, **192**, 1158 (1931).
4. Egerton and Ubbelohde : *Nature* **133**, 179 (1934), **135**, 67 (1935), *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **A234**, 433 (1935), *Proc. Roy. (London)*, **A153**, 103 (1935).
5. Brooks : *J. Inst. Petroleum Tech.*, **19**, 835 (1933).
6. Woodbury, Lewis and Canby : *J. S.A.E.* **8**, 209 (1921).
7. Midgley and Boyd : *Ind. Eng. Chem.*, **14**, 589, 894 (1922). Boyd : *ibid.*, **16**, 893 (1924). Charch, Mack and Boord : *ibid.*, **18**, 334 (1926).
8. Calingaert : «*Science of Petroleum*», New York (1938), IV, 3024.
9. Boyd : *J. S.A.E.*, **45**, 421 (1939).
10. Schnauffer : *J. S.A.E.*, **34**, 17 (1934).
11. Withrow - Boyd : *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 539 (1931).
12. Grinstead : *J. Aeronaut. Sciences*, **6**, 412 (1939).
13. Withrow - Rassweiler : *Ind. Eng.*, **25**, 923 (1933), **24**, 528 (1932), **25**, 1359 (1933).
14. Withrow and Rassweiler : *Ibid.*, **26**, 1256 (1934), **27**, 872 (1935).
15. Schwab : «*Catalysis*», New York (1937).
16. Pope, Dykstra and Edgar : *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1875, 2213 (1929). Maman : *Compt. rend.*, **205**, 319 (1937).
17. Young and Holloway : *J. S.A.E.*, **14**, 315 (1924).
18. Newit : *J. Inst. Petroleum*, **25**, 137 (1939).
19. Smittenburg and Kooijman : *Rec. trav. chim.* **59**, 593 (1940).
20. Brown and Watkins : *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 366 (1927).
21. Berl, Heise und Winnacker : *Z. Physik. Chem.* **A139**, 453 (1928).
22. Masson and Hamilton : *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 544 (1929).
23. Helmore : «*Science of Petroleum*», New York (1938).
24. Steacie and Shaw : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **146 A**, 388 (1934).
25. Ubbelohde and Egerton : *Nature*, **135**, 67 (1935).
26. A.S.T.M. D357—39T.
27. Boyd : *Proc. A.P.I., Sec. III*, **46**, (December 1931), *J. S.A.E.* **44**, 277 (1939).
28. Veal, Best, Campbell and Holaday : *J. S.A.E.*, **36**, 105 (1933). Boud : *Ibid.*, **42**, 244 (1938). Sabina : *Ibid.*, **43**, 416 (1938).
29. Campbell, Lovell and Boyd : *J. S.A.E.*, **40**, 144 (1937). Hebl and Rendel : *Ibid.*, **44**, 210 (1939).
30. Wagner, Ross, Henderson and Risk : *Ref. Nat. Gaso, Mfr.*, **20**, 436 (1941).
31. *Knock Test, Fuel, Aircraft Engines, U.S. Army Specifications*, 2—94.
32. Heron and Beatty : *J. Aeronaut. Sci.*, **5**, 463 (1938).
33. Boerlage, Peletier and Tops : *Aircraft Eng.*, **7**, 306 (1935).
34. Heron and Gillig : *Proc. Second World Petroleum Congr., Paris, III, Sec. IV.*, 769 (1937).
35. Fieser and Fieser : *Organic Chemistry*.
36. *Fuels and Combustion Hand Book* by Jonson-Auth.
37. *The Chemical Technology of Petroleum* by W. Gruse and D. Stevens.
38. W. G. Egloff : «*Modern. Motor Fuels*» *J. Chem. Educ.*, **18**, 582 (1941).
39. W. G. Lovell : «*Knocking Characteristics of Hydrocarbons*», *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2388 (1948).

Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

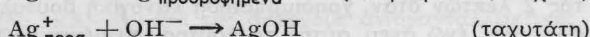
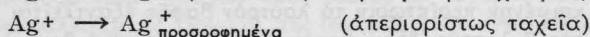
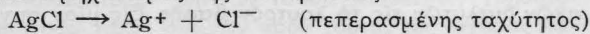
Κινητική της μετακαθιζήσεως χλωριούχου άργύρου πρὸς ύδροξειδιον τοῦ άργύρου διὰ διαλύματος κανυτικού νατρίου. Γ. Σβάμπ, Δ. Σαραντίτης καὶ Χ. Κερχύρας. *Τεχνικά Χρονικά* 23, 120 (1957).— Κατὰ τὴν μελέτην τῆς κινητικῆς τῆς μετακαθιζήσεως (Umfällung) AgCl πρὸς AgOH διὰ διαλύματος NaOH ἀπεδείχθησαν τὰ κάτωθι :

1. Ἡ χρονικὴ ἐξέλιξις τῆς ἀντιδράσεως παρίσταται διὰ τῆς ἐξισώσεως $(\alpha + \beta) \ln \frac{\alpha}{\alpha - \beta x} - \beta x = \beta^2 t$, ὅπου $x = [Cl^-]$, $t =$ χρόνος, α καὶ $\beta =$ σταθεραί.

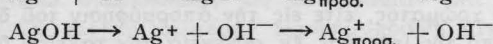
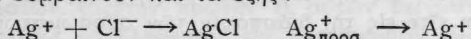
2. Ἡ ἀντίδρασις δὲν τελεῖται κατὰ 100 %, ἀλλὰ ἀποκαθίσταται ἰσορροπία, τὸ σημεῖον τῆς ὁποίας μετατίθεται πρὸς τὸ AgOH αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας ἢ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ NaOH.

3. Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως αὐξάνει, αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας ἢ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ NaOH ἢ τῆς ἐπιφανείας προσβολῆς.

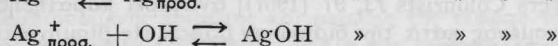
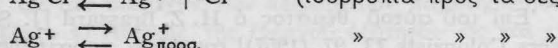
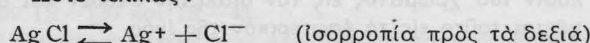
4. Βάσει τούτων καὶ τῶν ὑπολογισθειῶν ἐνεργειῶν ἐνεργοποιήσεως διὰ τὰς μερικὰς δράσεις προκύπτει ὁ κάτωθι μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως :



Συγχρόνως, λόγω τῆς πιστοποιηθείσης ἰσορροπίας θὰ συμβαίνουν καὶ τὰ ἑξῆς :



᾽Ὡστε τελικῶς :



Θ. Σκουλικίδης

Νέα μέθοδος προσδιορισμοῦ διαλυτότητος στερεοῦ τῆ βοηθεία ραδιενεργῶν δεικτῶν. P. Jordan. *Z. Physik. Chemie (Neue Folge)* 9, 187 (1956).— Περιγράφεται μέθοδος ἣτις ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τῆς διαλυτότητος στερεοῦ εἰς ὑγρὸν, συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας, τῆ βοηθεία ραδιενεργῶν δεικτῶν. Ἡ ἀρχὴ τῆς μεθόδου ἔχει ὡς ἑξῆς :

Θεωρήσωμεν στερεὸν ἐν ἰσορροπία μετὰ κεκορεσμένου διαλύματος τούτου εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, τοῦ ὁποίου τὴν διαλυτότητα θέλομεν νὰ προσδιορίσωμεν. Ἐὰς δεχθῶμεν χάριν ἀπλότητος, ὅτι ἡ διαλυτότης τούτου αὐξάνει μετὰ τὴν θερμοκρασίαν καὶ ὅτι δὲν λαμβάνει χώραν ἄλλη ἀναλλαγὴ μετὰ τὴν θερμοκρασίαν ἐξαρτωμένης μεταβολῆς τῆς διαλυτότητος. Εἰς μίαν τῶν φάσεων, π.χ. εἰς τὸ διάλυμα, προστίθεται ραδιενεργὸν ἰσότοπον ὡς δεικτικὸς καὶ τὸ σύστημα ὑφίσταται τὸν ἐξῆς θερμικὸν κύκλον : α) Ἀποκαθίσταται ἰσορροπία τοῦ στερεοῦ καὶ τοῦ κεκορεσμένου διαλύματος εἰς θερμοκρασίαν περιβάλλοντος. β) Θερμαίνεται τὸ σύστημα εἰς θερμοκρασίαν εἰς ἣν πρόκειται νὰ προσδιορισθῇ ἡ διαλυτότης. γ) Ψύχεται τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν θερμοκρασίαν.

Κατὰ τὸν κύκλον αὐτὸν λαμβάνει χώραν ἐν μέρει διάλυσις καὶ ἐπανακρυστάλλωσις τοῦ στερεοῦ συνεπεία τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ἰσορροπίας ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Προκαλεῖται ὡς ἐκ τούτου ἀνάμιξις τῶν συστατικῶν ἀμφοτέρων τῶν φάσεων καὶ ἐκ τῆς κατανομῆς τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου ὑπολογίζεται ἡ διαλυτότης τοῦ στερεοῦ εἰς τὴν ὑψηλὴν θερμοκρασίαν. Βεβαίως τὰ φαινόμενα διαχύσεως λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν.

Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἐμετρήθη, τῆ βοηθεία ἀπαριθμητοῦ Geiger-Müller, ἡ διαλυτότης θεϊκοῦ άργύρου εἰς ὕδωρ μέχρι θερμοκρασίας 167°C, τοῦ ραδιενεργοῦ δεικτοῦ προστιθεμένου ἄλλοτε εἰς τὴν στερεάν καὶ ἄλλοτε εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν. Α. Φαμπρικιάνος

Ἄνόργανος Χημεία καὶ Ἄνόργανος Βιομηχανικὴ Χημεία

᾽Ο θετικὸς χαρακτῆρ τῶν ἀλογόνων. Tivadar Kikindai. *Ann. chim. (Paris)* [13] 1, 273 (1956) ἐκ *Chemical Abstracts* 51, 4861 d (1957).— Δι' ἀντιδράσεις μετὰ ξὺ διαλύματος ἢ αἰωρήματος ἄλατος Ag εἰς μὴ ὕδατικὸν διαλύτην καὶ διαλύματος J₂ εἰς τὸν αὐτὸν διαλύτην, παρεσκευάσθησαν ἑνώσεις περιέχουσαι J⁺. Ἐμελετήθησαν αἱ ἀντιδράσεις μετὰ ξὺ AgOAc, AgOBz καὶ J₂ εἰς βενζόλιον, AgNO₃, Ag₂SO₄ καὶ J₂ ἢ Br₂ εἰς ἀπόλυτον ἀλκοόλην καὶ AgNO₃, AgOBz εἰς CHCl₃ παρουσίας πυριδίνης. Ἡ ἀντίδρασις εἰς βενζόλιον ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ συμπλόκου (RCOO)₂AgJ, ἐνῶ εἰς ἀπόλυτον ἀλκοόλην σχηματίζεται ἑνωσις τῆς μορφῆς JNO₃. Αἱ περιέχουσαι J⁺ ἑνώσεις κρυσταλλοῦνται μόνον ἐκ μὴ ἰονιζομένου διαλύτου περιέχοντος πυριδίνην. Παρεσκευάσθησαν ἐπίσης ἑνώσεις περιέχουσαι J⁺⁺⁺ δι' ὀξειδώσεως J₂ διὰ HNO₃ ἢ ὄζοντος ἢ δι' ἀναγωγῆς HJO₃ εἰς H₂SO₄ καὶ H₃PO₄. Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν διὰ HNO₃ ἐσχηματίσθη ἑνωσις JONO₃. Δι' ὀξειδώσεως

J₂ δι' ὄζοντος εἰς CHCl₃ ἢ CCl₄ ὡς καὶ δι' ἀναγωγῆς HJO₃ εἰς H₃PO₄ ἐσχηματίσθη J(JO₃)₂.

Ἡ δι' ἀναγωγῆς HJO₃ εἰς H₂SO₄ σχηματισθεῖσα ἑνωσις ἀντιστοιχεῖ πιθανῶς εἰς τὸν τύπον J₂(SO₄)₃.

Τὰ μερικὰ φορτία τῶν εἰς τὰ πειράματα αὐτὰ ἀπομονωθέντων μοριακῶν εἰδῶν ἀλογόνων ὑπελογίσθησαν κατὰ τὴν μέθοδον Sanderson.

Α. Φαμπρικιάνος

Ἄποχωρισμὸς οὐρανίου ἐκ φωσφορικῶν ὀρυκτῶν. B. F. Greek, O. W. Allen καὶ D. E. Tynan. *Ind. Eng. Chem.* 49, 628 (1957).— Ἡ μέθοδος στηρίζεται εἰς τὴν ἐκχύλισιν τοῦ οὐρανίου ἐκ διαλύματος φωσφορικοῦ ὀξέος διὰ πυροφωσφορικοῦ ἐστέρος «δεκυλικῆς ἀλκοόλης» (μῖγμα ἰσομερῶν τριμεθυλοεπτανωλῶν). Διὰ τοῦ πυροφωσφορικοῦ ἐστέρος καταβυθίζεται τὸ προηγουμένως ἀναχθὲν διὰ σιδήρου εἰς τετρασθενῆ οὐράνιον ὑπὸ μορφήν συμπλόκου ἑνώσεως, ἡ ὁποία ἀποχωρίζεται καὶ κατεργάζεται περαιτέρω διὰ μίγματος θεϊκοῦ (20 — 25 %) καὶ ὑδροφθορικοῦ (15 — 20 %) ὀξέος,

λαμβανομένης τελικῶς συμπλόκου ἐνώσεως τῆς μορφῆς $UF_4 \cdot XHF$. Τὸ οὕτω λαμβανόμενον τετραφθοριοῦχον οὐράνιον εἶναι περιεκτικότητος 45—55% εἰς U_3O_8 . Ἡ μέθοδος εἶναι ἀντιοικονομικὴ, ἐφαρμόζεται δὲ μόνον ὅταν τὰ φωσφορικά ὄρυκτὰ τὰ περιέχοντα τὸ οὐράνιον (εἰς ἀναλογίαν 0,1% περίπου) πρόκειται νὰ χρησιμοποιηθοῦν εἰς τὴν παρασκευὴν φωσφορικοῦ ὀξέος. Τὸ ὄρυκρον εἶναι διαφωτιστικώτατον καὶ λεπτο-

μερέστατον, περιλαμβάνει δὲ πλὴν τῆς τεχνικῆς τοῦ ἀποχωρισμοῦ τοῦ οὐρανίου ἐκ τοῦ ὄρυκτοῦ πλήρη ἀναλυτικὴν τεχνικὴν, ἀρκετὰς φωτογραφίας καὶ συνοπτικὸν διάγραμμα τῶν διαφόρων σταδίων τῆς κατεργασίας. Περιγράφεται ἐπίσης ἡ παρασκευὴ τοῦ πυροφωσφορικοῦ ἐστέρος καὶ ἡ μέθοδος ἐπανακτῆσεώς του προκειμένου νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐκ νέου.

Α. Βασιλειάδης

Ὄργανικὴ Χημεία καὶ Ὄργανικὴ Βιομηχανικὴ Χημεία

Πλήρης σύνθεσις τῆς πενικιλίνης V. J. Sheean καὶ K. Henery-Logan. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1262 (1957) καὶ *Chem. and Eng. News* **32**, Μάρτιος (1957).— Ἡ ὀλικὴ σύνθεσις τῆς πενικιλίνης V, τῆς πλέον σταθερᾶς εἰς ὀξεία μορφῆς τοῦ ἀντιβιοτικοῦ, ἐπετεύχθη διὰ κυκλοποιήσεως τοῦ ἀντιστοίχου, συνθετικῶς παρασκευασθέντος, πενικιλοϊκοῦ ὀξέος (ἀπόδοσις ὀξέος 80% περίπου). Ἡ κυκλοποίησις αὕτη κατωρθώθη διὰ χρησιμοποίησης ἀλειφατικῶν καρβοδιϊμιδίων ὑπὸ ἠπίας συνθήκας, εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου καὶ ἐντὸς μικροῦ χρονικοῦ διαστήματος (20 λεπτά) εἰς ἀπόδοσιν 10—12%.

Μέχρι σήμερον, ὡς μόνη σύνθεσις, εἶχεν ἀναγγελθῆ ἡ σύνθεσις τῆς πενικιλίνης G (βενζύλπενικιλίνη) εἰς ἐλαχίστην ποσότητα ἐκ 0,5 μγρ. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀναγγελθεῖσα μέθοδος εἶναι ἡ πρώτη εὐνοϊκὴ σύνθεσις μιᾶς φυσικῆς πενικιλίνης. Ἡ νέα μέθοδος βεβαίως δὲν δύναται νὰ συναγωνισθῇ τὴν διὰ καλλιέργειας τῶν εὐρωτομυκῆτων παραγωγὴν πενικιλίνης. Ἐν τούτοις αὕτη ἔλυσε κατ' ἀρχὴν τὸ δύσκολον πρόβλημα συνθέσεως ἐνὸς ἀσταθεστάτου ἄν καὶ ὄχι πολὺ πολυπλόκου μορίου, ὡς τοῦ τῆς πενικιλίνης. Ἀφ' ἐτέρου δεικνύει αὕτη τὸν δρόμον δυνατότητος συνθετικῆς παρασκευῆς πενικιλινῶν μὲ πλεονεκτήματα ἔναντι τῶν φυσικῶν. Οὕτω εἶναι δυνατόν ν' ἀναμένωμεν τὴν σύνθεσιν πενικιλινῶν α) περισσότερον δραστικῶν ἐπὶ μικρο-οργανισμῶν ἀνθεκτικῶν εἰς τὰς φυσικὰς πενικιλίνας, β) δραστικῶν ἐπὶ μεγαλύτερας ποικιλίας μικρο-οργανισμῶν καὶ γ) πενικιλινῶν μὲ ὄχι ἀλεργικὰς παρενεργείας.

Μὲ τὴν σύνθεσιν τῆς D, L, πενικιλίνης V ἀπεδεί-

χθη ἐπίσης ὅτι ἡ δραστικὴ μορφή εἶναι ἡ D, τῆς L-μορφῆς στερουμένης ἀντιβιοτικῆς δράσεως. Ἡ ὀλικὴ ἐργασία τῆς συνθέσεως τῆς πενικιλίνης V ἀπότησεν ἑννέα ἔτη ἐρεῦνης. Κατὰ τὸ διάστημα αὐτὸ ἐδοκιμάσθησαν πολλὰ ἄλλα ἀντιδραστήρια κυκλοποιήσεως ἐκ τῶν ὁποίων τὸ θειονυλο-χλωρίδιον, κετενιμίνα καὶ παράγωγα τοῦ ἀκετυλενίου εἶχον ἐπίσης θετικὰ ἀποτελέσματα ἀλλὰ χαμηλοτέρας ἀποδόσεως.

Ε. Δηλάρη

Ἡ ἐπίδρασις ὀργανικῶν διαλυτῶν ἐπὶ τῆς ταχύτητος βαφῆς ἐρίου. L. Peters καὶ C. B. Stevens. *J. Soc. Dyers Colourists* **73**, 23 (1957).— Δίδονται λεπτομέρειαι πειραμάτων ἐκ τῶν ὁποίων συνάγεται ὅτι ἡ ταχύτης βαφῆς ἐρίου αὐξάνεται σημαντικῶς διὰ τῆς προσθήκης ὀργανικῶν διαλυτῶν εἰς τὸ λουτρόν βαφῆς. Εἰς μίαν συγκεκριμένην περίπτωσιν τὸ λουτρόν βαφῆς ἐξαντλεῖται ἐντὸς 2 λεπτῶν ὅταν χρησιμοποιηθῇ κανονικὴ βουτυλικὴ ἀλκοόλη, ἐνῶ ἄνευ αὐτῆς τὸ λουτρόν περιέχει χρῶμα ἀκόμη καὶ μετὰ 60 λεπτά.

Ἡ αὐξήσις εἰς τὴν ταχύτητα βαφῆς ἐξηγεῖται ὡς ὀφειλομένη εἴτε εἰς τὴν διάσπασιν τῶν συσσωματωμάτων τοῦ χρώματος, εἴτε εἰς τὴν ἀπορρόφησιν τοῦ διαλύτου ὑπὸ τῆς ἰνὸς καὶ ἐν συνεχείᾳ τὴν ταχεῖαν διάλυσιν τοῦ χρώματος εἰς τὸν διαλύτην ὁπόθεν καὶ διαχέεται τοῦτο εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς ἰνὸς.

Ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ θέματος ὁ H. Z. Brassard [*J. Soc. Dyers Colourists* **73**, 97 (1957)] ἀναφέρει παρατηρήσεις γενομένας κατὰ τὴν διάρκειαν βαφῶν εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα.

Α. Βασιλειάδης

Βιολογικὴ Χημεία

Ἡ σημασία τῆς ἠνωμένης γοσιπόλης ἐπὶ τῆς θρεπτικῆς ἀξίας τῆς βαμβακόπιπτας. B. P. Baliga καὶ Carl M. Lyman. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **34**, 21 (1957).— Ἀναλόγως τοῦ χρησιμοποιουμένου δείγματος, τὰ λαμβανόμενα ἀποτελέσματα ἐκ προσδιορισμῶν πρὸς καθορισμὸν τῆς θρεπτικῆς ἀξίας τῆς βαμβακόπιπτας διαφέρουν σημαντικῶς ἀλλήλων. Οἱ κύριοι συντελεσταὶ ἐκ τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται ἡ θρεπτικὴ ἀξία τῆς βαμβακόπιπτας εἶναι: α) ἡ ποιότης τῆς εἰς αὐτὴν περιεχομένης πρωτεΐνης καὶ β) ἡ παρουσία εἰς αὐτὴν ἐλευθέρως γοσιπόλης, ἡ ὁποία ὡς γνωστὸν εἶναι τοξικὴ. Τελευταίως ἀνεκαλύφθη ὅτι ὑπάρχει σχέση μετὰ τῆς ποιότητος τῆς πρωτεΐνης καὶ τῆς ὑπὸ ἠνωμένην μορφήν εἰς τὴν βαμβακόπιπταν ἀνευρισκομένης γοσιπόλης. Ὑπὸ τῶν ἐρευνητῶν αὐτῶν διετυπώθη ἡ ὑπόθεσις ὅτι κατὰ τὴν ἐπεξεργασίαν τοῦ βαμβακοσπόρου ἡ ἐλευθέρως γοσιπόλη ἐνοῦται μετὰ τῆς πρωτεΐνης. Τοῦτο θὰ εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα ἄφ' ἐνὸς μὲν μείωσιν τῆς θρεπτικῆς ἀξίας τῆς

πρωτεΐνης, διότι ἡ προκύπτουσα ἔνωσις γοσιπόλης—πρωτεΐνης εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ, ἄφ' ἐτέρου δὲ μείωσιν τῆς τοξικότητος τῆς γοσιπόλης.

Οἱ ἐρευνηταὶ προτείνουν μέθοδον ἀπομακρύνσεως τῆς ἠνωμένης γοσιπόλης ἐκ τῆς βαμβακόπιπτας ἄνευ θερμάνσεως πρὸς ἀποφυγὴν καταστροφῆς τῆς πρωτεΐνης καὶ διαπιστώνουν ὅτι οὕτω αὐξάνεται ἡ θρεπτικὴ ἀξία τῆς πρωτεΐνης.

Προτείνουν ἐπίσης μέθοδον διὰ τὴν παρασκευὴν συμπλόκου ἐνώσεως πρωτεΐνης—γοσιπόλης ἄνευ θερμάνσεως καὶ διαπιστώνουν ὅτι ἡ ἔνωσις αὕτη ἔχει μικροτέραν θρεπτικὴν ἀξίαν τῆς καθαρᾶς πρωτεΐνης.

Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ὑποστηρίζουν τὴν ἄποψιν ὅτι ἡ ἀνευργοποίησις τῆς γκοσιπόλης κατὰ τὴν ἐπεξεργασίαν τοῦ βαμβακοσπόρου πραγματοποιεῖται διὰ σχηματισμοῦ ἀδιαλύτου ἀδρανοῦς ἐνώσεως γοσιπόλης—πρωτεΐνης.

Ε. Βουδοῦρης

Μικρομέθοδος προσδιορισμοῦ σαλικυλικοῦ ὀξέος, εἰς

τὸ πλάσμα τοῦ αἵματος, διὰ χαρτο-χρωματογραφίας. S. Chiang καὶ S. Freeman. *J. Lab. Clin. Med.* **49**, 481 (1957).—Χρησιμοποιεῖται χάρτης Whatmann Nr. 3MM κομμένος εἰς στενάς λωρίδας, αἵτινες ἀπολήγουν εἰς αἰχμήν. 20 ml πλάσματος τοποθετοῦνται εἰς ἀπόστασιν 3 cm ἀπὸ τοῦ ἄκρου τῆς αἰχμῆς. Ἀκριβῶς ἐπὶ τῆς αὐτῆς κηλίδος τοποθετοῦνται 20 ml ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (6N) πρὸς ὀξίνισιν τοῦ δείγματος. Ἡ χρωματογράφησης (ἀνερχομένη τεχνική) πραγματοποιεῖται διὰ τοποθετήσεως τῶν λωρίδων ἐντὸς μικρῶν δοκιμαστικῶν σωλῆνων περιεχόντων 1 ml αἰθανόλης. Τὸ σαλικυλικὸν ὀξύ προχωρεῖ μετὰ τοῦ μετώπου τῆς αἰθανόλης. Ὅταν φθάσῃ εἰς ὕψος 0,5 cm ἀπὸ τῆς γραμμῆς τοποθετήσεως, ἐξάγεται ἐκ τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος καὶ ξηραίνεται

εἰς τὸν ἀέρα. Ἡ αὐτὴ ἐργασία ἐπαναλαμβάνεται τρεῖς φορές. Ἀποκόπτεται ἐκ τοῦ χάρτου ἡ περιοχὴ 3 mm ὑπεράνω καὶ 7 mm κάτω τοῦ μετώπου τοῦ διαλύτου καὶ τοποθετεῖται ἐντὸς μικροῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος. Προστίθενται 0,5 ml ὕδατος καὶ 20 ml διαλύματος $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1% εἰς νιτρικὸν ὀξύ, ἀναμιγνύονται καλῶς καὶ ἀφίενται 30 λεπτά ὑπὸ συχνὴν ἀνάδευσιν. Ἡ ὀπτική πυκνότης μετρεῖται εἰς 540 mμ. καὶ συγκρίνεται πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος προτύπου διαλύματος σαλικυλικοῦ ὀξέος χρωματογραφηθένος ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας. Διὰ τῆς ἀνωτέρω μεθόδου προσδιορίζονται ποσότητες σαλικυλικοῦ ὀξέος μέχρις 2,5 γ/100 ml. Ἐκ προκαταρκτικῶν δοκιμῶν ὑπεδείχθη ὅτι ἡ μέθοδος αὐτὴ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ εἰς τὰ οὖρα. I. Φωτάκης

Χημεία τροφίμων καὶ Φαρμακευτικὴ Χημεία

Κατεργασία χυμῶν ἐξ ὀπωρῶν δι' ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν. I. Ἐπιδράσεις ἐπὶ τῆς σταθερότητος χυμῶν ἐκ σταφυλῶν. Motoo Kagami. *J. Fermentation Technol. (Japan)* **34**, 511 (1956) ἐκ *Chemical Abstracts* **51**, 5324f (1957).—Εἰς προσπάθειαν παρασκευῆς σταθερῶν μὴ ζυμομένων χυμῶν ἐκ σταφυλῶν δείγματα προσφάτως παρασκευασθέντων χυμῶν ὑπεβλήθησαν εἰς κατεργασίαν δι' ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν τύπου Amberlite, χρησιμοποιηθειῶν τριῶν ρητινῶν πρὸς τοῦτο, τῆς ἰσχυρᾶς κατιονανταλλακτικῆς IR—120, τῆς ἰσχυρᾶς ἀνιονανταλλακτικῆς IRA—410 καὶ τῆς ἀσθενοῦς ἀνιονανταλλακτικῆς ρητίνης IR—45.

Ἐκ τῶν διεξαχθέντων πειραμάτων παρατηρήθησαν τὰ ἑξῆς: 1) Αὐξήσις τῆς ἐνεργοῦ ὀξύτητος ὡς καὶ τῆς ὄγκομετρομένης τοιαύτης καὶ μείωσις τῆς τέφρας τῶν κατεργασθέντων δειγμάτων. 2) Διὰ τῶν ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν ἀπεμακρύνθησαν ἐκ τῶν δειγμάτων τὰ 95% τοῦ εἰς αὐτὰ περιεχομένου Ca, τὰ 60% K, καὶ τὰ 80—90% Cu. Διὰ τοῦ μίγματος τῶν ρητινῶν IR—120 καὶ IRA—410 ἀπεμακρύνθη ἡ ὀλικὴ ποσότης τοῦ εἰς αὐτὰ περιεχομένου P. 3) Οἱ κατεργασθέντες χυμοὶ εὐρέθησαν ἐλευθεροὶ ἀζωτούχων ὑλῶν. 4) Οἱ κατεργασθέντες χυμοὶ δὲν ἐζυμοῦντο διὰ οἰνοζύμης μετὰ προσαρμογὴν αὐτῶν εἰς τὸ ἀρχικὸν pH, ἢ προσθήκῃ ὅμως εἰς τοὺς χυμοὺς CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ἐπέτρεψε τὴν ἀνάπτυξιν τῆς ζύμης. 5) Οἱ κατεργασθέντες χυμοὶ εἰς τοὺς ὁποίους εἶχε προστεθῆ 0,002% ἄνυδρον CH_3COOH παρουσίασαν ἀνθεκτικότητα εἰς τὴν μόλυνσιν διὰ μυκήτων ἐπὶ 50 ἡμέρας ἐνῶ εἰς τὸ αὐτὸ διάστημα οἱ μὴ κατεργασθέντες χυμοὶ εἰς τοὺς ὁποίους εἶχε προστεθῆ

0,05% ἄνυδρου CH_3COOH ἐζυμώθησαν. Τέλος οἱ κατεργασθέντες χυμοὶ παραμείναντες ἐπὶ 6 μῆνας εἰς ἀνοικτὰ δοχεῖα καὶ εἰς τὴν συνθήκην θερμοκρασίαν δὲν ἐζυμώθησαν. Ἄρ. Χατούπης

Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις διαφόρων χλωριούχων φυτοφαρμάκων. L. C. Mitchell. *J. Ass. off. Agric. Chem. Wash.*, **39**, 484 (1956) ἐκ *J. of Pharm. and Pharmacol.* **VIII**, 1163 (1956).—Περιγράφεται μέθοδος διὰ τῆς ὁποίας ἀνιχνεύονται καὶ διαχωρίζονται διὰ χαρτο-χρωματογραφίσεως τὰ ἀκόλουθα χλωριούχα φυτοφάρμακα: Aramite (2 (π-τριπ. βουτυλοφαινοξυ)ισοπροπυλο-2-χλωροαιθυλο-θειώδης ἔστηρ), Captan (N-τριχλωρομεθυλομερκαπτο-4 κνκλοεξενο-1:2-δικαρβοξυμιδίου), Dieldrin (1:2:3:4:10:10-ἑξαχλωρο-6:7 εποξυ-1:4:4:5:6:7:8:8-οκταῦδρο-1:4-ενδο, εξω 5:8-διμεθανοναφθαλίνιον), γ-ἑξαχλωροκνκλοεξάνιον (γ-βενζολοεξαχλωρίδιον, λινδάνιον), Spergon (χλωρανίλο 2:3:5:6:10 τετραχλωρο-1:4-βενζοκινόνη) καὶ Titrisan (πενταχλωρονιτροβενζόλιον).

Τὰ συστήματα διαλυτῶν ἀποτελοῦνται ἀπὸ μίγμα 20% ὀξικίου ἀνυδρίτου ἐντὸς αἰθέρος ὡς ἀκινήτου φάσεως καὶ καν. ἑπτανίου ὡς κινουμένης φάσεως ἢ διυλισμένου ἐλαίου σόγιας 5% ἐντὸς αἰθέρος ὡς ἀκινήτου φάσεως καὶ 95% αἰθανόλης ὡς κινουμένης φάσεως. Τὰ δύο αὐτὰ συστήματα διαλυτῶν δὲν διαχωρίζουν τὰ 6 αὐτὰ φυτοφάρμακα κατὰ τὴν αὐτὴν διάταξιν. Μὲ τὸ σύστημα ὀξικός ἀνυδρίτης—καν. ἑπτάνιον ἢ διάταξις ἀνόδου εἶναι Captan, Spergon, Aramite, γ-βενζολοεξαχλωρίδιον, Dieldrin καὶ Titrisan, ἐνῶ μὲ τὸ σύστημα ἑλαιον—αἰθανόλη εἶναι Titrisan, Spergon, Dieldrin, γ-βενζολοεξαχλωρίδιον, Aramite καὶ Captan. Δίδονται τὰ R_F τῶν 6 φυτοφαρμάκων καὶ εἰς τὰ δύο συστήματα διαλυτῶν καὶ ἀποδεικνύεται ὅτι τὰ 6 αὐτὰ φυτοφάρμακα δύναται νὰ ἀνιχνευθοῦν εἰς μίγματα, ἐκ τῆς διατάξεως αὐτῶν κατὰ τὸν διαχωρισμὸν καὶ τὰς μεταξὺ τῶν ἀποστάσεις. M. O. Δέφνεγ

Ἀναλυτικὴ Χημεία καὶ Συσκευαὶ

Τεχνικὴ παρασκευαστικῆς χρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου πάχους μεγαλύτερου τοῦ συνήθους. Harold H. Brownell, John G. Hamilton καὶ Alfred A. Casselman. *Anal. Chem.* **29**, 550 (1957).—Ἐκτίθεται τεχνικὴ παρασκευαστικῆς χρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου δυναμένη νὰ χρησιμοποι-

ηθῇ πρὸς διαχωρισμὸν ποσότητος 1 γρ. μίγματος. Ἡ τεχνικὴ αὕτη ἔχει ὅλα τὰ πλεονεκτήματα τῆς διὰ στήλης χρωματογραφίσεως ὡς πρὸς τὴν ποσότητα τοῦ μίγματος καὶ τὰ τῆς συνήθους ἐπὶ χάρτου ὡς πρὸς τὴν τεχνικὴν.

Χρησιμοποιείται χάρτης χρωματογραφίας πάχους 1,5 mm. Ο χάρτης εξαρτάται εντός χρωματογραφικού θαλάμου και τροφοδοτείται εκ του άνω μέρους δια διαλύτου αναπτύξεως τη βοηθεία δύο τεμαχίων χάρτου Whatman 3 MM, τα οποία ράβονται δια μηχανής έκαστέρωθεν του άνω άκρου του χάρτου πάχους 1,5 mm και καθ' όλον το μήκος αυτού δια βαμβακερού νήματος.

Το προς διαχωρισμόν μίγμα τοποθετείται τη βοηθεία σιφωνίου επί ευθείας παραλλήλου προς το άνω άκρον του χάρτου και όλίγον κάτωθεν αυτού.

Δια προσθήκης διαλύτου εις το σκαφίδιον αναπτύξεως, το όποϊον τροφοδοτείται συνεχώς δια διαλύτου, επιτυγχάνεται ή ανάπτυξις του χρωματογραφήματος.

Το αναπτυχθέν χρωματογράφημα, ύγρον άκόμη, συμπιέζεται μετά φύλλου διηθητικού χάρτου Whatman No 1 μεταξύ δύο υάλινων πλακών. Κατόπιν τούτου το φύλλον χάρτου Whatman No 1 έμφανίζεται δια ραν-

τισμού όποτε λαμβάνεται πλήρης εικών του αναπτυχθέντος χρωματογραφήματος.

Τα αντίστοιχα τμήματα του αναπτυχθέντος χρωματογραφήματος κόπτονται εις λωρίδας αι όποια εκλούνται δια διαλύτου, προσδιοριζόμενης έν συνεχεία της, εις το ύγρον εκλούσεως έκαστης λωρίδος, περιεχομένης ποσότητος καθαρού συστατικού.

Τέλος αναφέρεται ότι ή προταθείσα μέθοδος έχρησιμοποιήθη έπιτυχώς προς διαχωρισμόν μίγματος εκ τριών άμινοξέων (γλυκίνη, άλανίνη, βαλίνη), ως και μίγματος πυροφωσφορικών έστέρων. Ν. Α. Πληβούσης

Τελέρα τυποβαφικής από νάυλον. R. Künz. *Textil Praxis* 11, 1115 (1956).— Περιγράφονται τρόποι κατασκευής του τελέρου. Ός πλεονεκτήματα αναφέρονται ή μεγάλη άντοχή και έλαστικότης, ή άντίστασις εις τα άλκάλια, ή έλλειψις διογκώσεως και αι υδροφοβι ιδιότητες του νάυλον. Α. Βασιλειάδης

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΝΕΑ

Ταχώς τρόπος έπισημάνσεως όργανικών ένώσεων. 131 *Συνέδρο. A.C.S. ex Chem. and Eng. News*, 2 Απριλ. 15 (1957), σελ. 29.— Η έπισημάνσις μιās όργανικής ένώσεως δια C^{14} άπαιτεί μακροχρόνιον σύνθεσιν. Άλλά όπως απέδειξεν ό Alfred P. Wolf του Brookhaven National Laboratory, τούτο δέν ισχύει δια μερικās τουλάχιστον περιπτώσεις. Χρησιμοποιών την τεχνική της έπισημάνσεως δια της άνακρούσεως του πυρήνος (nuclear recoil) κατέδειξε πώς δύναται νά γίνη αύτη άνευ συνθέσεως. Η μέθοδος προϋποθέτει την ύπαρξιν άζώτου είτε επί του διαλύτου είτε επί της ούσίας. Συγκεκριμένως διαλύματα 2-μεθυλο-πυραζίνης εις βενζόλιον και τολουόλιον άκτινεβλήθησαν δια θερμικών νετρονίων από τον πυρηνικόν άντιδραστήρα του Brookhaven, έλήφθησαν δέ, εκ μόν του βενζολίου έπισημασμένα βενζόλιον και τολουόλιον, εκ δέ του τολουολίου έπισημασμένα ξυλόλια και αιθυλοβενζόλιον. Η πορεία είναι ή ακόλουθος. Ο C^{14} παράγεται κατά την αντίδρασιν $N^{14}(n,p)C^{14}$. Τα άτομα C^{14} τα όποια «γεννώνται» ούτω, έχουν άρκετήν κινητική ένέργειαν ένεκα της όποιας κινούνται εις το περιβάλλον των. Μετά δέ κίνησιν εκατοντάδων τινών \AA τα άτομα C^{14} σταματούν τελικώς λόγω συγκρούσεων προς άλλα άτομα. Κατά το διάστημα της έπιβραδύνσεως των άντικαθιστούν άλλα άτομα, όπως άτομα άνθρακος, άζώτου και υδρογόνου. Τα μόρια τα όποια προκύπτουν δι' αύτης της μεθόδου είναι έπισημασμένα δια C^{14} . Η μέθοδος δίδει πολλά προϊόντα, έξαρτώμενα εκ της άκτινοβολουμένης άρχικής ούσίης ή μίγματος. Η ειδική άκτινέργεια των λαμβανομένων προϊόντων είναι μικρά, αλλά δια της χρησιμοποίησεως καταλλήλου μεθόδου κλασματώσεως

— όπως είναι ή χρωματογραφία εις άέριον φάσιν — είναι δυνατόν νά ληφθούν προϊόντα με μεγάλην ειδικήν άκτινέργειαν. Συνήθως είναι δυνατόν ν' άπομονωθούν εις έν προϊόν τα 0,2—10 % του παραγομένου C^{14} , την αντίδρασιν. Το ποσοστόν τούτο εξαρτάται εκ της δομής, των χημικών ιδιοτήτων και της καταστάσεως εις την όποιαν εύρίσκονται τα άκτινοβολουμένα σώματα. Η άκτινοβόλησις διαρκεί από τρεις ήμέρας έως τρεις έβδομάδας, της διαρκείας έξαρτωμένης εκ της έπιθυμητής στάθμης ένεργείας και της άκτινοβολίας της ένώσεως. Συμφώνως προς τον Wolf, μολονότι ή ιδέα της δι' άνακρούσεως του πυρήνος έπισημάνσεως δέν είναι πολύ νέα, έν τούτοις δέν έχουν γίνει πολλά έφαρμογαί. Πρώτοι χρησιμοποίησαντες την άνακρούσιν του πυρήνος δι' έπισημάνσιν είναι ό Frank S. Rowland του Πανεπιστημίου του Kansas και ό Richard L. Wolfgang του Yale. Ουτοι όμως έχρησιμοποίησαν το τρίτιον εις τās έφαρμογās των. Τρίτιον επίσης έχρησιμοποιήθη εις το Argonne. Όταν είναι έπιθυμητή ή έπισημάνσις δια τρίτιου, λέγει ό Rowland, ή όργανική ένωσις άναμιγνύεται μεθ' ενός άλλου του λιθίου ή μετά He³ και άκτινοβολείται. Νεώτεροι μέθοδοι έπισημάνσεως δια τρίτιου χρησιμοποιούν τεχνητώς έπιταχυνθέντα άτομα τρίτιου και άέριον τρίτιον υπό έντατικήν αυτοακτινοβόλησιν. Άμφότερα αι μέθοδοι του τρίτιου και του C^{14} φαίνονται ύποσχόμεναι πολλά δια το μέλλον. Η μόν πρώτη δύναται νά παράγη ίχνηθέτας μεγάλης ειδικής άκτινεργείας. Συμφώνως δέ προς τον Gordon, ή μέθοδος της έπισημάνσεως δια C^{14} είναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθῆ δια την έπισημάνσιν βενζίνης προς δοκιμήν μηχανών.

Α. Κοσμάτος