

Χρωματογραφία επί χάρτου και ηλεκτροφόρησης εἰς φυγόκεντρον πεδίων

Υπό ΙΦΙΓ. ΣΟΥΧΛΕΡΗ

Ἡ χρωματογραφία ἐπὶ χάρτου καὶ ἡ ηλεκτροφόρησης, αἱ δύο αὐτὰ μέθοδοι ἀναλύσεως, χρήσιμοι τόσον εἰς τὸν ἐπιστήμονα ἐρευνητὴν ὅσον καὶ εἰς ἕκαστον ἐργαστήριον ἀναλύσεων, ἔχουν μεγάλως ἐκτιμηθῆ κατὰ τὴν τελευταίαν εἰκοσαετίαν. Ἡ ποιοτική καὶ ποσοτική ἀνάλυσις συνθέτων μιγμάτων ὡς ἀμινοξέων, πρωτεϊνῶν, σακχάρων, στερινοειδῶν ἢ καὶ ἀνοργάνων ἰόντων ἔχει πολὺ διευκολυνθῆ διὰ τῆς ἀναπτύξεως τῶν μεθόδων αὐτῶν.

Ἡ ἀρχὴ τῆς τεχνικῆς τῆς χρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου συνίσταται εἰς τὴν τοποθέτησιν μιᾶς σταγόνος ἐκ τῆς πρὸς διαχωρισμὸν οὐσίας παρὰ τὸ ἐν ἄκρονταινίας διηθητικοῦ χάρτου. Ἡ σταγὼν ἀφιέται νὰ ξηραθῆ καὶ τὸ πλησιέστερον πρὸς αὐτὴν ἄκρον τῆς ταινίας τοῦ χάρτου ἐμβαπτίζεται εἰς τὸ διάλυμα ἀναπτύξεως. Ὁ διαλύτης, ἀνερχόμενος λόγω τριχοειδῶν δράσεων, διέρχεται διὰ τῆς κηλίδος καὶ συνεχίζων τὴν πορείαν του μεταφέρει ἕκαστον ἐκ τῶν συστατικῶν τῆς κηλίδος εἰς διάφορον ἀπόστασιν, ἀναλόγως τῆς R_f αὐτοῦ, μεγέθους χημικῆς ἀποστασίας δι' ἕκαστον σῶμα, ἐξαρτωμένου ἐκ τοῦ συντελεστοῦ κατανομῆς αὐτοῦ. Τὸ R_f , ὡς γνωστόν, ὀρίζεται ὡς τὸ πηλίκον τῆς μετακινήσεως τῆς οὐσίας ὡς πρὸς τὴν μετακίνησιν τοῦ μετώπου τοῦ διαλύτου, συνδέεται δὲ διὰ τοῦ συντελεστοῦ κατανομῆς διὰ τῆς σχέσεως $R_f = \frac{A_1}{A_1 + KA_s}$, ὅπου K ,

συντελεστὴς κατανομῆς, A_1 , ἐπιφάνεια κατεχομένη ὑπὸ κινουμένης φάσεως, A_s , ἐπιφάνεια κατεχομένη ὑπὸ στατικῆς ὑγρᾶς φάσεως, ἐὰν θεωρήσωμεν κάθετον τομὴν τυχούσης στιβάδος κατανομῆς ἐπὶ τοῦ χάρτου. Ὁ χάρτης, λόγω τῆς κυτταρίνης, ἐχοῦσης μεγάλην τάσιν πρὸς τὸ ὕδωρ, τὸ εὐρισκόμενον εἰς τὸν διαλύτην, θεωρεῖται ὡς ἀδρανὲς ὑποστήριγμα συγκρατοῦν στατικὴν ὑγρὰν φάσιν. Ὁ διαλύτης διερχόμενος διὰ τῆς κηλίδος κατανέμει τὰ συστατικά αὐτῆς μεταξὺ τῆς ἀκινήτου ὑδατικῆς φάσεως καὶ τῆς κινήτου ὀργανικῆς τοιαύτης. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν ἕνα μέρος τῆς οὐσίας ἐγκαταλείπει τὸν χάρτην καὶ εἰσέρχεται εἰς τὴν ὀργανικὴν φάσιν. Ὄταν ἡ κινήτῃ ὑγρᾷ φάσιν φθάσῃ εἰς τμημα χάρτου τὸ ὁποῖον δὲν περιέχει διαλελυμένην οὐσίαν, κατανομὴ λαμβάνει χώραν ἐκ νέου καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ οὐσία μεταφέρεται ἐκ τῆς κινήτῃς φάσεως εἰς τὸν χάρτην. Συνεχιζομένης τῆς ροῆς τοῦ διαλύτου καὶ ἐπαναλαμβανομένου τῶν ἀνωτέρω, τελικῶς θὰ ἔχωμεν μεταφορὰν τῆς οὐσίας ἀπὸ τὸ σημεῖον ἐφαρμογῆς εἰς τὸν χάρτην εἰς ἕτερον σημεῖον τοῦ χάρτου κατὰ μῆκος τῆς διευθύνσεως τῆς ροῆς τοῦ διαλύτου. Οὕτως ὁ χάρτης εἶναι δυνατὸν νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀποτελούμενος ἀπὸ διαδοχικὰς στιβάδας τοιοῦτου πάχους, ὥστε ὅταν ὁ διαλύτης ἐξέρχεται ἐκ τῆς στιβάδος ἢ συγκέντρωσις τῆς οὐσίας νὰ εὕρισκεται ἐν ἰσορροπίᾳ μὲ τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὴν στατικὴν

φάσιν. Ἡ σχέσις τοῦ συντελεστοῦ κατανομῆς ἀφ' ἑτέρου καὶ τῆς χημικῆς συντάξεως μιᾶς οὐσίας δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου $\ln K = \frac{\Delta\mu_A}{RT}$ ὅπου $\Delta\mu_A$ παριστᾷ τὴν διαφορὰν χημικοῦ δυναμικοῦ τῆς οὐσίας εἰς τὰς δύο φάσεις ὑπὸ συνθήκας θερμοδυναμικῆς ἀναφορᾶς.

Ἡ ἀνωτέρω σχέσις προκύπτει ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι διὰ δύο ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεις S καὶ M τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἑκάστης οὐσίας εἶναι τὸ ἴδιον εἰς ἑκάστην φάσιν, δηλ.

$$\mu_A^M - \mu_A^S = 0 = \mu_A^{M_0} - \mu_A^{S_0} + RT \ln N_A^M - RT \ln N_A^S$$

καὶ ἐὰν $\Delta\mu_A = \mu_A^{S_0} - \mu_A^{M_0}$, $\Delta\mu_A = RT \ln \frac{N_A^M}{N_A^S}$ ἢ

$\Delta\mu_A = RT \ln K$ ὅπου N_A^S γραμμομοριακὸν κλάσμα εἰς τὴν φάσιν S καὶ N_A^M γραμμομοριακὸν κλάσμα εἰς τὴν φάσιν M.

Τὸ $\Delta\mu_A$ δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς τὸ ἄθροισμα τῶν διαφορῶν τῶν χημικῶν δυναμικῶν τῶν διαφορῶν ομάδων τοῦ μορίου.

$$\Delta\mu_A = \beta \Delta\mu_{COO^-} + \gamma \Delta\mu_{NH_3^+} + \delta \Delta\mu_{CH_2} + \dots$$

Ἡ σχέσις αὕτη δεικνύει ὅτι ἡ μεταφορὰ μιᾶς ομάδος τῆς ἐνώσεως ἀπὸ τὴν μίαν φάσιν εἰς τὴν ἄλλην εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὑπολοίπου μορίου. Συμφῶνως πρὸς ταῦτα δύο ἰσομερεῖς ἐνώσεις δὲν θὰ ἔπρεπε νὰ διαχωρίζωνται χρωματογραφικῶς. Ὄμως ἀντιθέτως ὁμοῦς ἔχει ἐπιτευχθῆ διαχωρισμὸς αὐτῶν ὀφειλόμενος εἰς τὸ ὅτι διὰ λόγους στερεοχημικῆς παρεμποδίσεως, ἡ τιμὴ τῆς $\Delta\mu_A$ δὲν εἶναι ἡ αὐτὴ εἰς ἀμφοτέρας τῶν περιπτώσεων. Ἐὰν ἐξετάσωμεν τοὺς συντελεστὰς κατανομῆς δύο οὐσιῶν A καὶ B διαφορόντων κατὰ τὸ ὅτι ἡ B περιέχει ἐπὶ πλέον τῆς A μίαν ομάδα X, ἔχομεν

$$\ln K_A = \frac{\Delta\mu_A}{RT}, \ln K_B = \frac{\Delta\mu_B}{RT} + \frac{\Delta\mu_X}{RT} \quad \eta \quad \ln \frac{K_B}{K_A} = \frac{\Delta\mu_X}{RT}$$

Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει ὅτι ἡ προσθήκη μιᾶς ομάδος X μεταβάλλει τὸν συντελεστὴν κατανομῆς κατὰ ποσὸν ἐξαρτώμενον ἐκ τῆς φύσεως τῆς ομάδος καὶ τοῦ ζεύγους τῶν φάσεων μόνον. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω φαίνεται, ὅτι διὰ τὴν αὐτὴν οὐσίαν θὰ ἔχωμεν τελειότερον διαχωρισμὸν, ἐὰν διαφέρῃ ἡ σύστασις τῶν φάσεων εἰς τὰς ὁποίας κατανέμεται.

Ἀναλόγως τῆς ροῆς τοῦ διαλύτου καὶ τῆς φύσεως τῶν χρωματογραφημάτων ἔχομεν τὰς κλασσικὰς μεθόδους τῆς ἀνιούσης, κατιούσης, κυκλικῆς, μονοδιαστάτου ἢ δισδιαστάτου χρωματογραφίας (1, 2, 3, 4, 5). Διὰ τὴν λήψιν χρωτοχρωματογραφήματος πρέπει νὰ ἔχωμεν ὑπ' ὄψιν τὰ ἑξῆς:

Ἡ σύστασις τοῦ ρέοντος διαλύτου πρέπει νὰ διατηρῆται σταθερά. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ χρη-

σιμοποίησεως ενός κλειστού θαλάμου, ο χώρος του οποίου κορέννυται διά του προς ανάπτυξιν χρησιμοποιούμενου διαλύτου εις ώρισμένην θερμοκρασίαν. Ο διαλύτης πρέπει να εκλεγῆ τοιοῦτος, ὥστε τὰ πρὸς διαχωρισμὸν συστατικά νὰ ἔχουν μικράν, ἀλλὰ ώρισμένην διαλυτότητα εις αὐτόν. Ἐὰν εἶναι εὐδιάλυτα θὰ ἐμφανισθοῦν εις τὸ μέτωπον τοῦ διαλύτου ἢ πλησίον αὐτοῦ, ἐὰν ἀδιάλυτα θὰ παραμείνουν εις τὸ σημεῖον τοποθετήσεως. Δι' αὐτὸ ὡς διαλύται, δι' ὕδατοδιαλυτὰς οὐσίας χρησιμοποιοῦνται ὀργανικοὶ διαλύται περιέχοντες ὕδωρ, ἐνῶ διὰ οὐσίας διαλυτὰς εις ὀργανικοὺς διαλύτες καὶ ἀδιάλυτους εις ὕδωρ χρησιμοποιοῦνται ὡς διαλύται ὕδατικά διαλύματα ὀργανικῶν διαλυτῶν.

Ὡς ἠλεκτροφόρησις χάρτου ὀρίζεται (1) ἡ κίνησις ἐπὶ χάρτου μεγάλων μορίων ἢ σωματιδίων ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἠλεκτρικοῦ πεδίου.

Ἡ ἀρχὴ αὐτῆς εἶναι ἡ ἐξῆς: Εἰς ταινίαν διηθητικοῦ χάρτου διαποτισμένου διὰ καταλλήλου ρυθμιστικοῦ διαλύματος τοποθετεῖται κηλὶς τῆς πρὸς ἐξέτασιν οὐσίας καὶ τὰ ἄκρα αὐτῆς τοποθετοῦνται εις δοχεῖα περιέχοντα τὸ ρυθμιστικὸν διάλυμα, συνδεόμενα μετὰ τῶν πόλων πηγῆς. Μετὰ τὴν δίοδον ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἐπὶ 5-10 ὥρας αἱ διάφοροι οὐσίαι μετακινοῦνται ἀναλόγως τῆς φύσεως αὐτῶν καὶ ἐπακολουθεῖ ξήρανσις καὶ ἀνάπτυξις αὐτῶν, διὰ χρώσεως ἢ ἄλλου τρόπου. Οἱ παράγοντες οἱ ἐπηρεάζοντες τὴν μετακίνησιν ἰόντων κατὰ τὴν ἠλεκτροφόρησιν, εἶναι οἱ ἐξῆς:

1) Τὰ χαρακτηριστικὰ ἐκάστου ἰόντος, π.χ. φορτίον αὐτοῦ (μέγεθος καὶ σημεῖον), μέγεθος ἰόντος, σχῆμα, τάσις πρὸς διάστασιν καὶ ἐπαμφοτερίζουσαι ιδιότητες.

2) Τὰ χαρακτηριστικὰ τοῦ περιβάλλοντος εις τὸ ὁποῖον μελετᾶται, ὅπως συγκέντρωσις ἠλεκτρολύτου, ἰοντικὴ ἰσχύς, διηλεκτρικὴ σταθερά, χημικαὶ ιδιότητες, pH, θερμοκρασία.

3) Τὰ χαρακτηριστικὰ τοῦ ἐμφανιζομένου πεδίου, ἔντασις καὶ κατανομή αὐτοῦ κατὰ τὴν πορείαν.

Ὅσον μεγαλύτερα ἢ διαφορὰ εὐκινήσιος δύο ἰόντων A καὶ B, τόσον ταχύτερον καὶ εὐκολώτερον διαχωρίζονται. Οὕτως ἐὰν u_a καὶ u_b αἱ εὐκινήσιαι τῶν ἰόντων A καὶ B, τὰ ὁποῖα μετατοπίζονται εις ἀποστάσεις d_a καὶ d_b καὶ ἐὰν I ἢ ἔντασις πεδίου καὶ t ὁ ἀπαιτούμενος χρόνος (1).

$$d_a - d_b = (u_a - u_b) \cdot I \cdot t$$

Ἡ εὐκινήσια ὀρίζεται ὡς ἡ ταχύτης ἀνὰ μονάδα ἐντάσεως πεδίου καὶ συνδέεται διὰ τῶν χαρακτηριστικῶν τοῦ σωματιδίου καὶ τοῦ πεδίου διὰ τῶν

$$\text{σχέσεων } U = \frac{V}{I} \text{ (I) καὶ } U = \frac{Q}{6\pi\eta r} \text{ (II), ὅπου}$$

V = ἡ ταχύτης τοῦ σωματιδίου

η = ἰξῶδες ὕγρου

Q = φορτίον σωματιδίου, καὶ

r = ἀκτίς αὐτοῦ (θεωρουμένου σφαιρικοῦ).

Ἡ (II) προκύπτει ἐὰν θεωρήσωμεν ὡς δρώσας δυνάμεις ἐπ' αὐτοῦ ἄφ' ἐνὸς τῆν ἐκ τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου $F = I \cdot Q$ καὶ ἄφ' ἐτέρου τῆν ἴσην καὶ ἀντιθέτου αὐτῆς φορᾶς δύναμιν τριβῆς $F' = 6\pi\eta r V$.

Κατὰ τὴν ἠλεκτροφόρησιν αἱ συνθήκαι δὲν εἶναι ἰδεώδεις ὡς ἐθεωρήθησαν εις τὰς ἀνωτέρω σχέσεις. Τὸ ρυθμιστικὸν διάλυμα εὐρίσκεται εις ἀρκετὴν ποσότητα ὥστε αἱ δράσεις μεταξὺ φορτισμένων ἰόντων δὲν δύνανται νὰ ἀγνοηθοῦν. Ἐὰν αὐξάνεται ἡ ἰοντικὴ ἰσχύς τοῦ ρυθμιστικοῦ, ἐλαττοῦται ἡ εὐκινήσια, διότι μία νέα δύναμις ἀντίθετος πρὸς τὴν διεύθυνσιν μετακινήσεως τοῦ ἰόντος ἐξασκεῖται ἐπ' αὐτοῦ. (Αἱ σχέσεις τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος καὶ τῆς συγκέντρωσεως τοῦ διαλύματος δίδονται ὑπὸ τοῦ τύπου τοῦ Lewis ἰοντικὴ ἰσχύς $= \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i$, ὅπου

s εἶναι τὰ εἶδη τῶν ἰόντων, c ἡ συγκέντρωσις ἐκάστου ἐξ αὐτῶν καὶ z τὸ φορτίον ἐκάστου).

Προκειμένου περὶ ἀμφολυτῶν, οὐσιῶν μεγίστης σημασίας εις βιολογικὰ συστήματα, ὁ βαθμὸς διαχωρισμοῦ ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως (1) καὶ οὗτος ἐκ τοῦ pH Ἐστῶσαν δύο ὀξέα HA καὶ HB με σταθερὰς διαστάσεως K_a καὶ K_b καὶ εὐκινήσιαν ἰόντων u_a καὶ u_b καὶ ἐὰν U_a καὶ U_b ἡ ἀπόλυτος εὐκινήσια αὐτῶν ἀντιστοίχως, τοῦτέστιν ἡ μετακίνησις τοῦ ὀξέος κατὰ τὴν ἠλεκτροφόρησιν ἐχομεν

$$U_a = \frac{u_a [A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{u_a K_a}{[H^+] + K_a}$$

καὶ

$$U_a - U_b = \frac{u_a K_a}{[H^+] + K_a} - \frac{u_b K_b}{[H^+] + K_b}$$

ἐξ οὗ προκύπτει ὅτι ὁ διαχωρισμὸς ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ pH.

Ἐπὶ ὀριζοντίου ταινίας χάρτου εις κλειστὸν περιβάλλον ἢ ἀνοικτὸν ἢ ἐξηρητημένης ταινίας χάρτου με ἀσυνεχῆ ἢ συνεχῆ τεχνικὴ ἢ ἀκόμη καὶ συνδυασμοῦ χρωματογραφίας καὶ ἠλεκτροφόρησεως. Ὁ συνδυασμὸς χρωματοηλεκτροφόρησεως ἔχει ὡς ἐξῆς: Κατ' ἀρχὴν πρόκειται περὶ ἐξηρητημένης ἠλεκτροφόρησεως. Ὁ διαχωρισμὸς λαμβάνει χώραν εις ἓνα ὀρθογώνιον τεμάχιον διηθητικοῦ χάρτου κατακόρυφον. Ὁ διαλύτης ρυθμιστικὸν διάλυμα ρεεῖ ἐκ τῆς κορυφῆς πρὸς τὴν βάσιν, οὕτως ὥστε μία συνεχῆ ροὴ ἐπιτυγχάνεται. Ἐὰν τὸ πρὸς διαχωρισμὸν μίγμα τοποθετηθῆ ὡς σταγῶν εις τὸ μέσον τοῦ ἄνω ἄκρου καὶ ἐὰν μία συνεχῆς ἠλεκτρικὴ τάσις ἐφαρμοσθῆ ἐπὶ τοῦ διηθητικοῦ χάρτου ὀριζοντίως, ὁ συνδυασμὸς τῆς κατακόρυφου ροῆς καὶ τῆς ὀριζοντίου μετακινήσεως ἰόντων ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὰ φορτισμένα σωματίδια νὰ ἀποκλίνουν τῆς κατακόρυφου πρὸς τὴν ἀνοδὸν ἢ κάθοδον συμφῶνως πρὸς τὴν εὐκινήσιαν των καὶ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος, ἐνῶ μόνον τὰ οὐδέτερα σωματίδια θὰ ἐξακολουθήσουν τὴν κατακόρυφον πορείαν των. Οὕτως ἐπιτυγχάνεται διαχωρισμὸς καὶ εἶναι δυνατόν τὰ διαχωρισθέντα συστατικά νὰ συλλεγοῦν ἐὰν τὸ κάτω ἄκρον τοῦ χάρτου ἔχη κοπεῖ πριονοειδῶς καὶ κάτωθι τῶν διαφορῶν αἰχμῶν τοποθετηθοῦν ἀνάλογοι ὑποδοχεῖς.

Κατ' ἀρχὴν ἡ μέθοδος αὕτη τῆς συνεχοῦς ἠλεκτροφόρησεως ἐθεωρήθη ὅτι θὰ εὕρη μεγίστην ἐφαρμογὴν διὰ παρασκευαστικούς σκοπούς. Εἰς τὴν πρα-

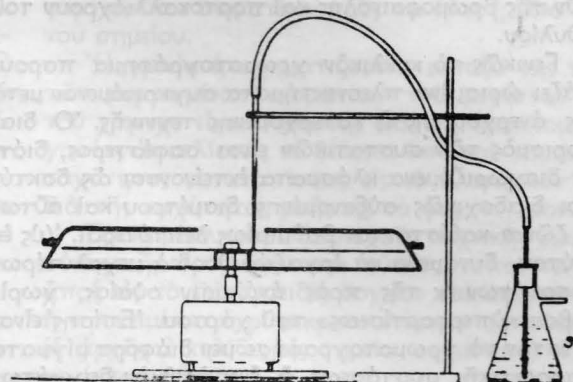
γματικότητα όμως έχει κυρίως χρησιμοποιηθή ως αναλυτική μέθοδος. Τοῦτο ὀφείλεται μερικῶς εἰς τὴν μικρὰν ἀπόδοσιν ἀνὰ μονάδα χρόνου, τὴν ἐπιτευχθεῖσαν μέχρι τοῦδε, καὶ εἰς τὸ σχετικῶς ὑψηλὸν κόστος τῆς μεθόδου, ἐὰν χρησιμοποιεῖται εἰς μεγάλην κλίμακα.

Ἐνα σημαντικὸν προτέρημα τῆς τεχνικῆς αὐτῆς τῆς ἠλεκτροφορήσεως εἶναι ὅτι τὰ βραδύτερον κινούμενα συστατικά τοῦ μίγματος δὲν ἀκολουθοῦν τὴν ἰδίαν πορείαν, τῶν ταχύτερον κινουμένων, ἀφοῦ ἕκαστον συστατικὸν ἔχει ἰδικὴν του πορείαν. Οὕτως ἐπιτυγχάνεται ἀπόλυτος διαχωρισμός. Αὐτὸ εἶναι μεγάλης σημασίας εἰς ὠρισμένας ἐργασίας (πρωτεΐναι ὄρου αἵματος), ὅπου κατὰ τὴν συνήθη μέθodon τὰ ταχύτερον ὀδεύοντα συστατικά (ἀλβουμίνας) ἀφήνουν ἴχνη ἐπὶ τῶν ὀποίων τὰ βραδύτερον κινούμενα (γλοβουλίνας) πρέπει νὰ διέλθουν. Ἡ ἰδία τεχνικὴ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς ἀσυνεχῆς μέθοδος δι' ἠλεκτροχρωματογραφήματα ὅταν ἐξετάζωμεν πολὺ μικρὰς ποσότητας δείγματος. Γενικῶς ἅπασαι αἱ μέθοδοι χρωματογραφίας καὶ ἠλεκτροφορήσεως ἀπαιτοῦν ἄρκετον διάστημα χρόνου, διάστημα ἡμερῶν ἢ ὥρων. Δι' αὐτὸ ἀκριβῶς μία νέα μέθοδος, συντομύουσα τὸ χρονικὸν διάστημα εἰς ὠρισμένα λεπτά (5—10 λεπτά), θὰ ἦτο κεφαλαίωδος σημασίας. Τοῦτο ἐπετεύχθη ὑπὸ τῶν Mac Donald H., Berges E. Jr. καὶ Shepherd H. Jr, διὰ τῆς ἐφαρμογῆς φυγοκέντρου πεδίου εἰς τὴν τεχνικὴν τῆς χρωματογραφίας καὶ τῆς ἠλεκτροφορήσεως (6, 7, 8, 9).

Φυγοκεντρικῶς ἐπιταχυνομένη χρωματογραφία.

Ἡ χρησιμοποιουμένη συσκευή συνίσταται ἐκ τῆς κεφαλῆς ἢ ρώτωρος, σχήματος δίσκου περιστρεφόμενου εἰς ὀριζόντιον ἐπίπεδον δι' ἑνὸς κινητήρος καὶ περικλείοντος κυκλικὸν φύλλον ἐκ διηθητικοῦ χάρτου (ἐκ κυτταρίνης, ὑάλου ἢ νάυλον), συγκρατούμενου μόνον εἰς τὸ κέντρον. Ὁ ρώτωρ ἀποτελεῖται ἐκ δύο ἡμίσεων κατασκευαζομένων ἐκ χάλυβος καὶ σχηματιζόντων ἀβαθῆ κοιλότητα διαμέτρου 45 ἐκ. καὶ ὕψους 1,2 ἐκ., τὸν θάλαμον ὅπου περικλείεται τὸ κυκλικὸν τεμάχιον χάρτου. Κατὰ τὴν περιστροφήν ὁ χάρτης αὐτομάτως ἐκτείνεται καὶ λαμβάνει ὀριζόντιον θέσιν. Διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ χρωματογραφήματος τὸ πρὸς ἀνάλυσιν διάλυμα τοποθεῖται, δι' ἑνὸς μικροσιφωνίου, εἰς τὴν ἑλαφρῶς ὑγραθεῖσαν ἐπιφάνειαν τοῦ χάρτου ὑπὸ μορφήν κηλίδων ἢ τμημάτων κύκλου διὰ τῆς εἰς τὸ κέντρον τοῦ καλύμματος ὀπῆς, διαμέτρου 8 ἐκ.

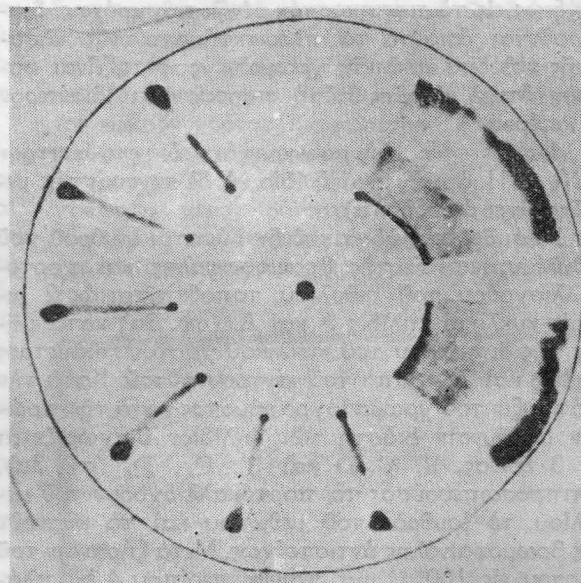
Ὁ ρώτωρ τίθεται εἰς κίνησιν μὲ ταχύτητα περιστροφῆς 300—1000 στροφῶν ἀνὰ λεπτόν, τῆς ταχύτητος ἐξαρτωμένης ἐκ τοῦ ὕλικου κατασκευῆς τοῦ δίσκου (κυτταρίνης, ὑάλου, νάυλον), καὶ ὁ πρὸς ἀνάπτυξιν διαλύτης προστίθεται εἰς τὸν στρεφόμενον δίσκον ἀπὸ σημείου ἀπέχοντος περὶ τὰ 3 ἐκ. ἀπὸ τοῦ κέντρου τοῦ χάρτου καὶ 5 χιλ. ὑπεράνω τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ ὑπὸ λεπτὴν συνεχῆ ροὴν δι' ἑνὸς μικροσιφωνίου (f). Διὰ νὰ ἐπιτευχθῆ κατάλληλος ροὴ διαλύτου, τὸ ὑγρὸν τίθεται εἰς φιάλην Erlenmeyer (g), ὡς δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα (1), καὶ συνδέεται διὰ καταλλήλων πλαστικῶν σωλῆνων



Σχ. 1. Πλαγία ἄποψις συσκευῆς διὰ τὴν ἐκτέλεσιν φυγοκεντρικῶς ἐπιταχυνομένης χρωματογραφίας, δεικνύουσα κινητήρα διὰ περιστροφὴν ρώτωρος (e), τὸν δίσκον χάρτου εἰς τὴν θέσιν αὐτοῦ καὶ τὸν μηχανισμόν εἰσαγωγῆς τοῦ ἀναπτύσσοντος διαλύτου.

μετὰ τοῦ μικροσιφωνίου χωρητικότητος 2 λάμδα *. Δι' ἐφαρμογῆς πιέσεως 1,75 Atm/ἐκ² (διὰ χρησιμοποίησεως ἡλίου) ἡ ροὴ τοῦ ὑγροῦ εἶναι 1,1 χιλ.³ ἀνὰ λεπτόν.

Τὸ εἰς τὸ σχῆμα 2 χρωματογράφημα ἐλήφθη ἐκ διαλύματος περιέχοντος ἐρυθρὸν τῆς ἀνιλίνης, κυαν-



Σχ. 2. Χρωματογράφημα ἀναπτυχθὲν ἐκ διαλύματος ἐρυθροῦ τῆς ἀνιλίνης, κυανοῦ τῆς βρωμοφαινόλης καὶ πορτοκαλλιοχρόου τοῦ μεθυλίου. Ὁ διαλύτης τῶν χρωμάτων, ὁ διαλύτης ἀναπτύξεως καὶ τὸ διάλυμα ἀρχικῆς διαποτίσεως τοῦ χάρτου ἦτο: ρυθμιστικὸν διάλυμα βερονάλης pH 8,0, ἰοντικῆς ἰσχύος 0,01. Χρόνος ἀναπτύξεως 6 λεπτά. Ταχύτερον συστατικὸν κυανοῦ τῆς βρωμοφαινόλης, ἀκίνητον ἐρυθρὸν τῆς ἀνιλίνης καὶ ἐνδιάμεσον πορτοκαλλιοχρῶνον τοῦ μεθυλίου. Χάρτης Whatman No 1, διαμέτρου 35 ἐκ., ταχύτης ρώτωρος 550 στροφῶν ἀνὰ λεπτόν.

*1 λ = 1/1000 τοῦ κ. ἐκ.

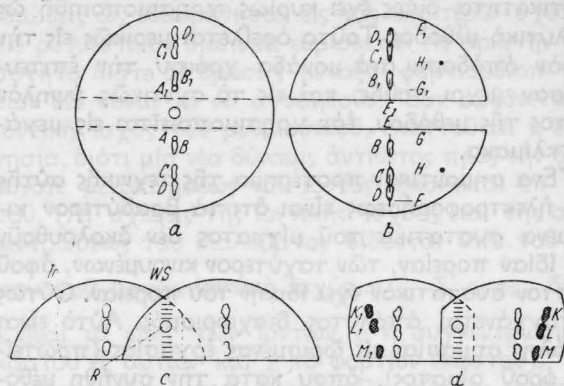
νοῦν τῆς βρωμοφαινόλης καὶ πορτοκαλλιοχρῶν τοῦ μεθυλίου.

Γενικῶς τὸ κυκλικὸν χρωματογράφημα παρουσιάζει ὠρισμένα πλεονεκτήματα συγκρινόμενον μετὰ τῆς ἀνερχομένης ἢ κατερχομένης τεχνικῆς. Ὁ διαχωρισμὸς τῶν συστατικῶν εἶναι σαφέστερος, διότι τὰ διαχωριζόμενα κλάσματα ἐκτείνονται ὡς δακτύλιοι διαδοχικῶς αὐξανόμενης διαμέτρου καὶ οὕτως αἱ ζῶναι καθίστανται βαθμιαίως λεπτότεραι. Ὡς ἐκ τούτου δυνάμεθα νὰ ἐργαζώμεθα διὰ μεγαλύτερων ποσοτήτων ἐκ τῆς πρὸς ἀνάλυσιν οὐσίας, χωρὶς φόβον «ὑπερφορτίσεως» τοῦ χάρτου. Ἐπίσης εἶναι δυνατὸν νὰ χρωματογραφήσωμεν διάφορα μίγματα διαφορετικῆς συστάσεως ἢ ἓνα ἀριθμὸν δειγμάτων τοῦ ἴδιου μίγματος ἐπὶ τοῦ ἴδιου χάρτου καὶ νὰ ἀναπτύξωμεν τὰ συνδυασμένα χρωματογραφήματα συγχρόνως. Δι' ἀποκοπῆς λεπτῶν τομέων ἐξ ἑνὸς περατωθέντος χρωματογραφήματος καὶ κατεργασίας ἐκάστου ἐξ αὐτῶν διὰ διαφόρων ἐμφανιστῶν, εἶναι δυνατὸν νὰ διευκολυνθῇ οὐσιαστικῶς ἡ ἐρμηνεία τῶν ἀποτελεσμάτων ἀγνώστου μίγματος.

Διὰ τῆς συνήθους μεθόδου τῆς κυκλικῆς χρωματογραφίας, ἓνα χρωματογράφημα διαμέτρου 20 ἐκ. ἀπαιτεῖ χρόνον ἀναπτύξεως περὶ τὰς 2 ὥρας (4), ἐνῶ ἕτερον μήκους 30 ἐκ. θὰ ἀπαιτήσῃ ὑπὸ τὰς ἰδίας συνθήκας 3,5—4,5 ὥρας. Δεδομένου ὅτι διὰ τοῦ φυγοκέντρου πεδίου μειοῦται ὁ χρόνος ἀναπτύξεως εἰς τὸ πεντηκοστόν, ἐνῶ συγχρόνως διατηροῦνται ἅπαντα τὰ πλεονεκτήματα τῆς κλασσικῆς μεθόδου κυκλικῆς χρωματογραφίας, εἶναι φανερόν ὅτι ἡ μέθοδος αὕτη παρουσιάζει ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον.

Δισδιάστατος χρωματογραφία εἰς φυγόκεντρον πεδίου. Ἡ ἀρχὴ εἶναι ἡ ἴδια, ἡ δὲ τεχνικὴ τῆς μεθόδου ἔχει ὡς ἑξῆς (8):

1 λὰμδα ἑνὸς ὕδατικοῦ διαλύματος ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου, κυανοῦ τῆς βρωμοφαινόλης καὶ πορτοκαλλιοχρῶν τοῦ μεθυλίου, τοποθετεῖται ὡς 2 μικραὶ κυκλικαὶ κηλίδες A καὶ A₁ (σχ. 3α) κατὰ μήκος τῆς διαμέτρου τοῦ κυκλικοῦ χάρτου (διάμετρος 45 ἐκ.) καὶ 7 ἐκ. ἀπὸ τοῦ κέντρου αὐτοῦ. Κατὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ χρωματογραφήματος κατὰ τὴν πρώτην διεύθυνσιν ἐκάστη τῶν κηλίδων διαχωρίζεται εἰς 3 ζῶνας, B, C, D καὶ B₁, C₁, D₁ (σχ. 3α), ἀντιπροσωπεύουσας τὸ πορτοκαλλιοχρῶν τοῦ μεθυλίου, τὸ ἐρυθρὸν τοῦ μεθυλίου καὶ τὸ κυανοῦ τῆς βρωμοφαινόλης ἀντιστοίχως. Μετὰ ξήρανσιν τοῦ χάρτου εἰς 100° C μία ταινία περίπου 4 ἐκ. πλάτους, ἀποκόπτεται ἀπὸ τὸν κυκλικὸν χάρτην καὶ ἀπορρίπτεται ὡς εἰς τὸ σχῆμα (3b). Ἀπὸ τὰ σημεῖα E καὶ E₁, μέσα τῶν ἀντιστοίχων εὐθυγράμμων τμημάτων, ὑψοῦται κάθετος. Ἀκολουθῶν ἀπὸ τὰ μέσα τῶν τμημάτων τῶν καθέτων ED καὶ E₁D₁, φέρεται κάθετος ἐπ' αὐτὰ καὶ εἰς ἀπόστασιν 6 ἐκ. ἐπὶ τῶν καθέτων αὐτῶν εἰς τὰ σημεῖα H καὶ H₁, ἀνοίγονται κυκλικαὶ ὀπαὶ καὶ δι' αὐτῶν τὰ δύο τμήματα τοῦ χάρτου ἐφαρμόζονται εἰς τὸ κέντρον τοῦ ρώτωρος ἀποκοπτομένου τοῦ ἐπὶ πλέον χάρτου. Ὁ ρώτωρ τίθεται εἰς κίνησιν καὶ οὕτως ἓνα χρωματογράφημα διεξάγεται κατὰ τὴν δευτέ-



Σχ. 3. A καὶ A₁ ἀντιπροσωπεύουν τὰς ἀρχικὰς κηλίδας τοῦ διαλύματος τῶν χρωμάτων. A₁ ζῶναι B, C, D καὶ B₁, C₁, D₁ ἀντιπροσωπεύουν τὸ πορτοκαλλιοχρῶν τοῦ μεθυλίου, τὸ ἐρυθρὸν τοῦ μεθυλίου καὶ τὸ κυανοῦ τῆς βρωμοφαινόλης ἀντιστοίχως μετὰ τὴν κατὰ τὴν πρώτην διεύθυνσιν χρωματογράφησιν. A₁ ζῶναι K, L, M καὶ K₁, L₁, M₁ ἀντιπροσωπεύουν τὸ ἐρυθρὸν τῆς βρωμοφαινόλης, τὸ ἐρυθρὸν τοῦ μεθυλίου καὶ τὸ πορτοκαλλιοχρῶν τοῦ μεθυλίου, ἀντιστοίχως μετὰ τὴν δευτέραν χρωματογράφησιν. R, ὀπὴ διὰ τὸν ἄξονα τοῦ ρώτωρος. Tr ἐπὶ πλέον τεμάχιον χάρτου ἀποκοπτόμενον πρὸ τῆς δευτέρας χρωματογραφήσεως.

ραν διεύθυνσιν ὅπως φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 3d (ὀπου K, L, M καὶ K₁, L₁, M₁ ἀντιπροσωπεύουν ἀντιστοίχως τὰς ζῶνας τοῦ κυανοῦ τῆς βρωμοφαινόλης, ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου καὶ πορτοκαλλιοχρῶν τοῦ μεθυλίου). Τὸ τελικὸν ἀποτέλεσμα εἶναι ἓνα δισδιάστατον χρωματογράφημα. Ὁ διαχωρισμὸς τῶν ζωνῶν ἐκτείνεται διότι τὰ συστατικὰ τὰ λαμβανόμενα ἐκ τοῦ πρώτου χρωματογραφήματος κινοῦνται περαιτέρω ἀπὸ τοῦ κέντρου περιστροφῆς κατὰ μῆκος ἀκτίνων κατὰ τὴν δευτέραν χρωματογράφησιν.

Διὰ τῆς ἀνωτέρω τεχνικῆς εἶναι δυνατὸν εἰς πολὺν περιπτώσει νὰ διεξαχθῶν δισδιάστατα χρωματογραφήματα εἰς χρονικὸν διάστημα 20 λεπτῶν μόνον (συνήθης τεχνικὴ διὰ δισδιάστατα χρωματογραφήματα 12—13 ὥραι) (1).

Φυγοκεντρικῶς ἐπιταχυνομένη ἠλεκτροφόρησις. Μία ἐκ τῶν κυρίων αἰτιῶν διὰ τὴν σχετικῶς μικρὰν υἰοθέτησιν τῆς ἐξηρητημένης ἢ συνεχοῦς ἠλεκτροφόρησεως, συγκρινόμενης μετὰ τῆς συνήθους τεχνικῆς (ὀριζοντίου), ὑπῆρξεν ἡ δυσκολία τῆς ὑπερρικήσεως δυσκολιῶν σχετικῶν μετὰ τὴν λύσιν μηχανικῶν προβλημάτων εἰς τὸ σχέδιον τῆς συσκευῆς, καὶ τὸν μακρὸν χρόνον, πολλακὶς ἡμέρας, τὸν ἀπαιτούμενον διὰ πλήρη διαχωρισμόν.

Ἀπάντησις εἰς τὰ προβλήματα ταῦτα ἐδόθη διὰ τῆς χρήσεως φυγοκέντρου πεδίου (6, 9) διὰ τῆς ἀκολουθούσης τεχνικῆς:

Ὡς δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα 4 τὸ περιστρεφόμενον τμήμα δι' ἠλεκτροχρωματογραφικούς προσδιορισμούς συνίσταται ἐκ 2 ἀβαθῶν δίσκων, ἀνωτέρου καὶ κατωτέρου, διαστάσεων 56 × 23 ἐκ. καὶ βά-

5. Das, D.B. and Speakman, J.B.: *J. Soc. Dyers Col.*, **66**, 583 (1950).
 6. Speakman, J.B. and Whewell, C.S.: *J. Soc. Dyers Col.*, **52**, 380 (1936).
 7. Elöd, E. and Zahn, H.: *Kolloid - Z.*, **108**, 74 (1944).
 Elöd, E., Nowotny, H. and Zahn, H.: *Textilber.*, **25**, 73 (1944).
 Elöd, E. and Zahn, H.: *Textilber.*, **28**, 2 (1947), **30**, 17 (1949).
 Zahn, H.: *Textilber.*, **30**, 517 (1949).
 Zahn, H.: *Kolloid - Z.*, **113**, 157 (1939).
 8. Alexander, P.: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **53**, 653 (1951).
 9. Whewell, C.S. and Woods, H.J.: *Nature* **154**, 546 (1944); *Soc. Dyers Col.*, «Fibrous Proteins», 1946, 50.
 10. Srinivason: *Ph. D. Thesis*, 1948, Leeds University.
 11. Donovan: *M. Sc. Thesis*, 1950, Leeds University.
 12. Bell: *Ph. D. Thesis*, 1950, Leeds University.
 13. Dixie: *Ph. D. Thesis*, 1953, Leeds University.
 14. Ashworth: *P. D. Thesis*, 1954, Leeds University.
 15. Hartley: *Ph. D. Thesis*, 1955, Leeds University.
 16. Βασιλειάδης, Α.: *Χημικά Χρονικά*, **22 A**, 202 (1957).
 17. Phillips, H. et al.: *Biochem. J.*, **39**, 7, 17 (1945).
 18. Speakman, J.B. and Smith: *J. Soc. Dyers Col.*, **52**, 121 (1936).
 Royer, G.L. and Millson, H.E.: *Amer. Dyest. Rep.*, **29**, 697 (1940).
 Whewell, C.S. and Woods, H.J.: *J. Soc. Dyers Col.*, **60**, 148 (1944).
 Millson, H.E. and Turl, L.H.: *Amer. Dyest. Rep.*, **39**, 647 (1950).
 Lindberg, J.: *Text. Res. J.*, **20**, 381 (1950).
 Alexander, P., Gough, D. and Hudson, R.: *Biochem. J.*, **48**, 20 (1951).
 19. Earland, C. and Knight, C.: *Biochim. Biophys. Acta*, **22**, 405 (1956).

(Εισήχθη τῇ 21ῃ Νομβρίου 1957)

Παράγωγα τῆς Φαινυλαλανίνης. Μετεστεροποιήσεις

ὑπό ΙΦΙΓ. ΦΩΤΑΚΗ

Ἐγένοντο δοκιμαί διὰ τὴν ἐπίτευξιν μετεστεροποιήσεων, εἰς ἐνώσεις Ο-αμινοακὺλ-σαλικυλικοῦ ὀξέος. Ὡς καταλύται ἐχρησιμοποιήθησαν β-ναφθαλινοσουλφοξὺ καὶ βορικός τριφαινυλεστήρ. Διὰ τοῦ β-ναφθαλινοσουλφοξέος ἐπετεύχθη, ὡς πρότυπος ἀντίδρασις, ἡ μετεστεροποιήσις τοῦ φαινυλοξεικοῦ ἐστέρος, διὰ β-ναφθόλης, πρὸς β-ναφθαλινοξεικὸν ἐστέρα.

Ὡς παραδείγματα μετεστεροποιήσεως περιγράφονται ἡ παρασκευὴ καὶ ὁ προσδιορισμὸς τοῦ βορίου, τοῦ βορικοῦ τριφαινυλεστέρος.

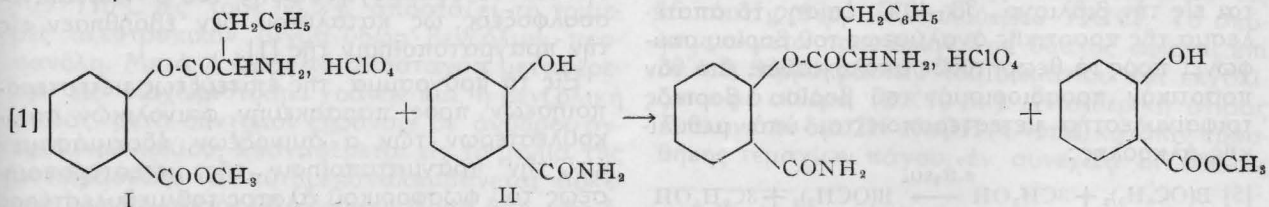
Τὸ ὑπερχλωρικὸν ἄλας τοῦ Ο-φαινυλαλανὺλ-σαλικυλικοῦ μεθυλεστέρος ἔδωσεν, ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας, προϊόν συμπτυκνώσεως τῆς 2-(2'-υδροξυφαινὺλ)-4-βενζὺλ-ιμιδαζολόνης-(5).

Παρασκευάσθη κατὰ δύο τρόπους τὸ φωσφορικὸν ἄλας τοῦ φαινυλαλανὺλ-μεθυλεστέρος. Μίγμα αὐτοῦ μετὰ σαλικουλαμιδίου, ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας, ἔδωσεν φαινυλαλανινοδικετοπιπεραζίνην.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν συνθέσεων σαλικουλοπεπτιδίων (1, 2) προσεπαθήσαμεν νὰ παρασκευάσωμεν διαφόρους ἐστέρας α-αμινοξέων μετὰ τοῦ φαινολικοῦ ΟΗ τοῦ σαλικυλικοῦ ὀξέος διὰ καταλλήλων μετεστεροποιήσεων ἐτέρων ἀναλόγων, ἀλλ' εὐκολώτερον παρασκευαζομένων ἐστέρων. Οὕτως ἐδοκιμάσαμεν τὴν μετεστεροποίησιν τοῦ ὑπερχλωρικοῦ ἄλατος τοῦ Ο-φαινυλαλανὺλ-σαλικυλικοῦ μεθυλεστέρος (I) τῇ ἐπιδράσει σαλικυλικοῦ ἀμιδίου, πρὸς τὸ ὑπερχλωρικὸν ἄλας τοῦ Ο-φαινυλαλανὺλ-σαλικυλικοῦ ἀμιδίου (II):

ὑπὸ ὑψηλὸν κενὸν καὶ εἰς θερμοκρασίας 80-120°C ἀνεμένετο ὅτι, ἐὰν ἡ ἀντίδρασις [1] ἐλάμβανε κατ' ἀρχὴν χώραν, ἡ ἰσορροπία θὰ μετετοπιζετο συνεχῶς πρὸς τὰ δεξιὰ δι' ἀποστάξεως τοῦ προκύπτοντος σαλικυλικοῦ μεθυλεστέρος. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον θὰ ἠδύνατο νὰ ληφθῇ εἰς καλὴν ἀπόδοσιν ὁ φαινολικὸς ἐστήρ (II) ἢ, ἀναλόγως τῆς κατεργασίας, προϊόντα μετατροπῆς αὐτοῦ, διὰ μεταθέσεως τῆς α-αμινοακυλομάδος ἐκ τοῦ -OH πρὸς τὸ -CONH₂ (1).

Τὴν ἀντίδρασιν [1] προσεπαθήσαμεν νὰ ἐπι-



Ἐν καὶ νεώτατοι μέθοδοι ἀναλύσεων, αἱ μέθοδοι χρωματογραφίας καὶ ἠλεκτροφορήσεως, ἐν τούτοις ἔχουν ἀποκτήσει τὴν σημασίαν τῶν κλασσικῶν μεθόδων τῆς χημείας, π. χ. ἀποστάξεως, κρυσταλλώσεως κλπ. Διὰ τῆς χρήσεως δὲ φυγοκέντρου πεδίου, ἐνῶ διατηροῦνται ὅλα τὰ ἄλλα πλεονεκτήματα αὐτῶν, ὁ χρόνος διεξαγωγῆς αὐτῶν μειοῦται εἰς τὸ 50πλάσιον καὶ οὕτω καθίστανται αὐταὶ ταχύταται μέθοδοι (5—10 λεπτά). Ἀσφαλῶς τὸ γεγονός τοῦτο ἔχει μεγίστην σημασίαν, διότι καθιστᾷ δυνατὴν τὴν διεξαγωγὴν πολλῶν ἀναλύσεων εἰς μικρὸν χρονικὸν διάστημα, γεγονός ἰδιαιτέρας σημασίας εἰς τὰς περιπτώσεις εἰς ἃς ἀπαιτεῖται ταχεῖα λήψις ἀποτελεσμάτων, π. χ. κλινικὰ ἐργαστήρια, ἐργαστήρια ἐλέγχου πορείας παραγωγῆς. Γεγονὸς ἀποδεικνύον τὴν μεγίστην σημασίαν τῶν μεθόδων αὐτῶν εἶναι ὅτι ἐνῶ ἐδημοσιεύθησαν κατὰ τὸ ἔτος 1957—1958, ἤδη τὸ 1958 διάφοροι Οἴκοι ἐκυκλοφόρησαν συσκευὰς δι' αὐτάς.

S U M M A R Y

Centrifugally accelerated paper chromatography and electrophoresis

By IPHIG. SOUCLERIS

A simple but effective apparatus is described to carry out centrifugally accelerated chromatographic separations in a paper disk rotating in a horizontal plane.

It is also described an apparatus for carrying out centrifugally accelerated electrochromato-

graphic separations of the type formerly achieved by the effective but time consuming technique of vertical or hanging curtain paper electrophoresis.

By these methods the required time is reduced 1 : 50.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Block R., Durrum E. and Zweig G. : *A manual of paper chromatography and paper electrophoresis* Academic Press Inc. Publishers New York 1955.
2. Γαλανός Σ. Δ. : *Χρωματογραφία ἐκ κατανομῆς ἐπὶ διηθητικοῦ χάρτου*, Χημικὰ Χρονικά, 17 A, 11—16 (1952).
3. Cramer F. : *Papier chromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim Bergschr 1954.
4. Γαλανός Σ. Δ. : *Συσκευαὶ διὰ χαρτοχρωματογραφίαν. Μία χαμηλοῦ κόστους Ἑλλην. κατασκευή*. Χημικὰ Χρονικά 22 A, 180—186 (1957).
5. Φιλίππου Ι. Α. : *Ταχεῖα μέθοδος κυκλικῆς χρωματογραφίας*. Χημικὰ Χρονικά 23 A, 269—270 (1958).
6. McDonald J. H., Bermes W. E. Jr., Shepherd G. H. Jr. : *Chromatographic Methods* 2, 1 (1957).
7. McDonald J. H., Bermes W. E. Jr., Shepherd G. H. Jr. : *Naturwissenschaften* 44, 9—10 (1957).
8. McDonald J. H. and McRendell V. L. : *Naturwissenschaften* 44, 616—617 (1957).
9. McDonald J. H., Bermes W. E. Jr. and Shepherd G. H. Jr. : *Proc. of the Chem. Soc. (London)*, 23, (1957).

(Εἰσήχθη τῇ 15ῃ Ἰανουαρίου 1959)

Ἀντιδράσεις μεταλλώσεως

ὑπὸ ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ Χ. ΑΣΒΕΣΤΗ

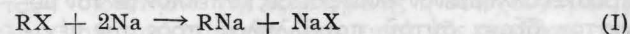
Μετὰλλωσις γενικῶς δύναται νὰ ὀρισθῇ ὡς ἡ ἀντίδρασις ἀντικαταστάσεως ἑνὸς ἀτόμου συνδεδεμένου μὲ ἄνθρακα (π.χ. Η ἢ ἄλογόνου) δι' ἀτόμου μετάλλου (Na ἢ ἄλλου δραστικοῦ μετάλλου). Ἡ χρῆσις τῶν τοιούτων ἄλκυλομετάλλων εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα καθίσταται εὐρυτέρα, τὴν σπουδαιότεραν δ' ἐξ αὐτῶν ἀποτελεῖ ὁ πολυμερισμός των πρὸς προϊόντα πλείστων ὄσων ἐφαρμογῶν.

Ἐὰς θεωρήσωμεν κατ' ἀρχὰς τὸν μηχανισμόν τῆς ἀντιδράσεως Wurtz, ἀντιδράσεως συζεύξεως ὑδρογονανθρακικῶν ριζῶν δύο μορίων ἄλκυλαλογονιδίων ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν νατρίου. Τὰς τοιαύτας ἀντιδράσεις μεταλλώσεως ἔχει διεξοδικῶς ἐρευνήσει ὁ Morton, καθηγητῆς τῆς Ὄργανικῆς Χημείας εἰς τὸ M.I.T. (2, 3, 11, 13, 18, 19). Πολλοὶ ἐρευνηταὶ (4, 6, 7) ὑπέστηριξαν ὅτι «ἐλεύθεραι ρίζαι» παίζουν ρόλον εἰς τινὰ φάσιν τῆς ἀντιδράσεως ταύτης. Ὁ Morton καὶ οἱ συνεργάται του, ἐν τούτοις, ἀπέδειξαν ὅτι δὲν εἶναι ἀναγκαῖα ἡ παραδοχὴ τῆς ὑπάρξεως «ἐλευθέρων ριζῶν» καὶ ὅτι τὸ ἐνεργὸν ἐνδιάμε-

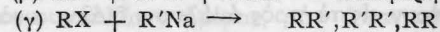
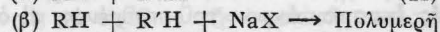
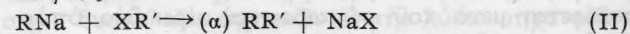
σον προϊόν ἀποτελεῖ ὀργανικὴν ἔνωσιν Na. Ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως δύναται νὰ παρασταθῇ διὰ τῶν κατωτέρω ἀντιδράσεων (1) :

Ἀντιδρώντα Πρῶτα προϊόντα Δεύτ. προϊόντα

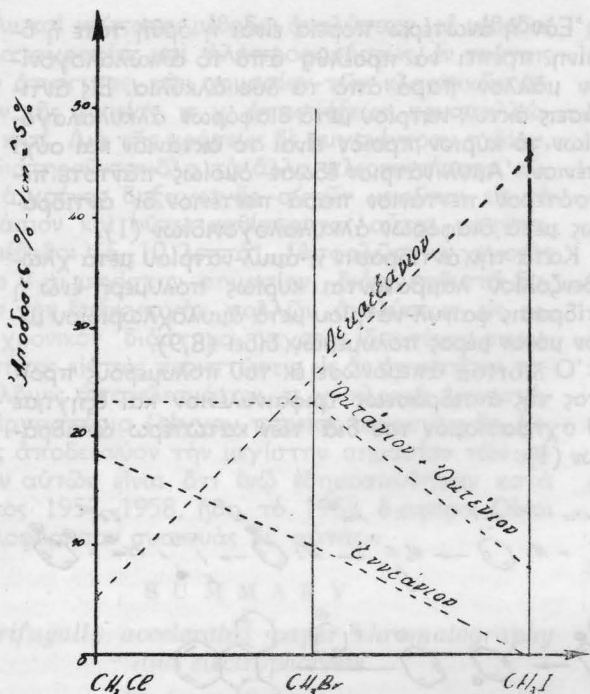
1η φάσις :



2α φάσις :



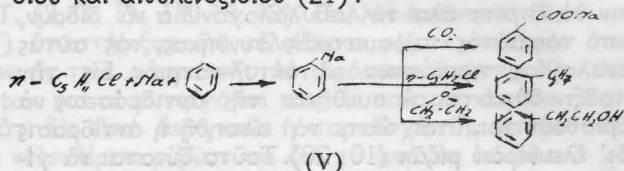
Κατ' ἀρχὴν εὐρέθη ὅτι ἡ ἀντίδρασις Wurtz δύναται νὰ σταματήσῃ εἰς τὴν ἐνδιάμεσον ὀργανομεταλλικὴν φάσιν διὰ προσθήκης τοῦ ἄλκυλαλογονιδίου (τὸ μεγαλύτερον μέρος τῆς ἐρευνητικῆς ἐργασίας ἐγένετο μὲ n-ἀμυλοχλωρίδιον) εἰς περισσειαν κόνεως νατρίου εἰς λιγροΐνην ἢ πεντάνιον ὑπὸ ταχεῖαν ἀνάδευσιν εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν. Ὁ Mor-



Σχ. 1. Απόδοσις προϊόντων λαμβανομένων δι' αντίδρασης μεθυλαλογονιδίων μετά p-όκτυλ-νατρίου.

νη δι' αντιδράσεως αερίου μεθυλοχλωριδίου με άτμούς Na εις σχετικώς ύψηλάς θερμοκρασίας. Αντιδράσεις Wurtz, έν τούτοις, γίνονται εις άδρανεις διαλύτας με μεταλλικόν Na εις σχετικώς χαμηλάς θερμοκρασίας.

Άς θεωρήσωμεν τώρα την μετάλλωσιν ύδρογονανθράκων. Αύτη δύναται να θεωρηθή ως αντίδρασις ενός δραστικοϋ άλατος (R - Na) με ένα όξύ (R' - H) προς σχηματισμόν ενός όλιγώτερον δραστικοϋ άλατος (R' - Na) και ενός άσθενεστέρου όξέος (R - H). Η ύπαρξις οργανομεταλλικών εις την περίπτωσιν αύτην άποδεικνύεται δι' επίδράσεως CO₂ επί τοϋ μίγματος τής αντιδράσεως και άπομώσεως τών αντίστοιχων όξέων. Όταν ό Morton κατά τό 1936 (21) προσεπάθησε να παρασκευάση n-άμυλ-νάτριον από άμυλοχλωρίδιον και Na, εις διαλύτην βενζόλιον, μετά την επίδρασιν CO₂ επί τοϋ μίγματος τής αντιδράσεως δέν έλαβε καπροϊκόν όξύ αλλά περίπου 78% βενζοϊκόν όξύ. Τοϋτο ώδήγησεν εις περαιτέρω έρευναν τής μεταλλώσεως άρωματικών διαλυτών. Εύρέθη ότι υπό τας αύτας συνθήκας τολουόλιον έδωσε φαινυλοξικόν όξύ, άνισόλη έδωσεν όρθο-μεθοξυβενζοϊκόν όξύ και διφαινυλομεθάνιον έδωσε διφαινυλοξικόν όξύ. Ο Morton έδειξε ότι ή ένδιάμεσος οργανομεταλλική ένωσις δύναται να αναγκασθή να αντιδράση μετά n-προπυλοχλωριδίου και αιθυλενοξιδίου (21):



Ο Morton υποστηρίζει ότι τό Na άποτελεί τόν καλύτερον μετά κατευθύνοντα ύποκαταστάτην (11). Εις έπίρρωσιν τής άπόψεώς του αύτής άναφέρει ότι ή τριμεθυλαμμωνιομάς προκαλεί μετένιτρωσιν 100% ένώ όταν ή όμάς αύτη εύρίσκεται εις πλαγίαν άλυσον τό πσοστον μετένιτρώσεως είναι 88%. Ομοίως τό νιτροβενζόλιον άν και νιτροϋται 100% εις μετά θέσιν τό νιτροτολουόλιον νιτροϋται μόνον 48% εις μετά θέσιν. Εις τά φαινυλνάτριον και βενζυλ-νάτριον όμως λαμβάνομεν μετάλλωσιν 100% εις μετά θέσιν. Τό Na, όθεν, οϋδόλως χάνει την ικανότητα να κατευθύνη ύποκατάστασιν εις μετά θέσιν άνεξαρτήτως τοϋ άν εύρίσκεται εις τόν άρωματικόν πυρήνα ή εις πλαγίαν προς αύτόν άλυσον. Διά να εξηγήση, ό Morton, ότι τό ίον Na ενεργεί ως θετικός πόλος διπόλου διά να δώση ύποκατάστασιν εις μετά θέσιν παραθέτει τά ακόλουθα:

α) Ένώσεις όργανο-νατρίου θεωροϋνται ως άλατα. Από ήλεκτρονικής άπόψεως ό δεσμός C - Na θα πρέπει να είναι ίονικός διότι τό Na είναι λίαν ήλεκτροθετικόν μέταλλον (12).

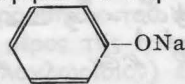
β) Διάστασις και συνεπώς άνεξάρτητος συμπεριφορά τών δύο ίόντων έμποδίζεται υπό τών χρησιμοποιουμένων μη πολικών διαλυτών και τής άδιαλυτότητος τοϋ οργανομεταλλικοϋ άλατος. Η ένωσις, όθεν, δρᾶ ως ζεύγος ίόντων και τό Na δύναται να έξασκήση κατευθυντήριον επίδρασιν όπως ακριβώς άτομον όμοιοπολικώς ήνωμένον προς τόν πυρήνα.

γ) Είναι άποδεδειγμένον ότι θετικά ήμίπολα εις τόν πυρήνα έξασκοϋν μετά κατευθυντήριον επίδρασιν.

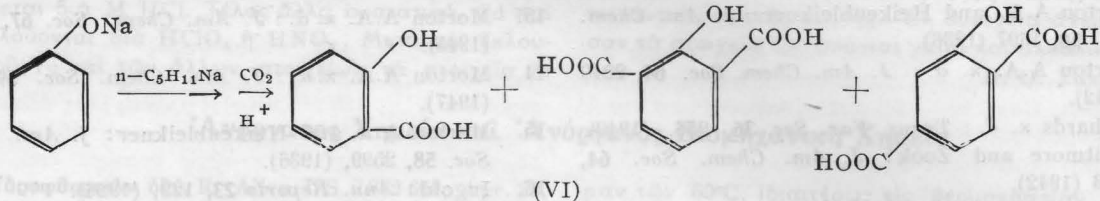
δ) Ένεκα τής διαφοράς φορτίου μεταξύ τοϋ φαινυλίου και τοϋ ίόντος Na και τής σχετικής έγγύτητος αύτών τό ίον Na καθιστά τά ήλεκτρόνια τοϋ δακτυλίου όλιγώτερον διαθέσιμα (ή πυκνότης ήλεκτρονίων τοϋ πυρήνος έλαττοϋται). Εάν όρίσωμεν τας συνθήκας τής αντιδράσεως τοιαύτας ώστε να δύναται να γίνη διάστασις τοϋ ζεύγους τών ίόντων (χρήσις περισσότερον πολικοϋ διαλύτου, διαλυτότης οργανομεταλλικοϋ άλατος) τότε τό φαινύλιον θα έχη έν άρνητικόν φορτίον και συνεπώς θα έχωμεν όρθο και πάρα ύποκατάστασιν. Εάν δε τό άνωτέρω έπιχείρημα είναι όρθόν τότε τό άμυλ-νάτριον πρέπει να είναι ήλεκτρόφιλον αντιδραστήριον (electrophilic reagent) και εις αντιδράσεις μεταλλώσεως θα πρέπει να κατευθύνη την ύποκατάστασιν όπως και ή νίτρωσις, σουλφωσις, χλωρωσις και άλλαι πλήρως ήλεκτρόφιλοι αντιδράσεις.

Μεθύλια ή άλκύλια εις βενζολικούς πυρήνας καθιστοϋν την μετάλλωσιν περισσότερον δύσκολον χωρις να είναι έπακριβώς γνωστών έαν τοϋτο οφείλεται εις στερεοχημικούς λόγους (11).

Ο Incold άναφέρει ότι παρ' ότι τό -ONa εις τό

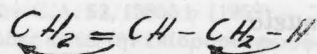


είναι ό πλέον ισχυρός όρθο και πάρα κατευθύνων ύποκαταστάτης εις αντιδράσεις μεταλλώσεως, έν

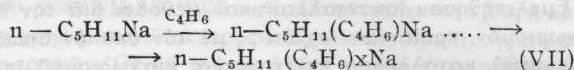


τούτοις, μέρος τουλάχιστον του προϊόντος της αντίδρασης, αντιστοιχεί εις μέτα υποκατάστασιν λόγω της ασυμμήτους ισχυράς επιδράσεως του Ιόντος Na εις μη διιστάμενον διαλύτην (16, 19). (VI)

Η μετάλλωσις των δλεφινών είναι πολύ εύκολος (13). Ός και εις τους άρωματικούς υδρογονάνθρακας το Na αντικαθιστά Η εύρισκόμενα εις α-θέσιν ως προς τον διπλούν δεσμόν. Μεθύλια και άλκύλια έλαττώνουν την εύκνησίαν των άτόμων Η. Όταν μεθύλια και άλκύλια υπάρχουν εις άμφοτέρας τας πλευράς του διπλού δεσμού ή εύκνησία των άτόμων υδρογόνου του μεθυλίου υποβιάζεται κατά πολύ. Ο ίδιος κανών εφαρμόζεται και εις τους άρωματικούς υδρογονάνθρακας. Τουτό δυνατόμεθα να έξηγήσωμεν ως έξης λαμβάνοντες π. χ. το προπυλένιον.



Όταν ένα άλλο μεθύλιον ένοϋται με το εξ άριστερών άτομον άνθρακος το μεθύλιον τουτο αντίθεται εις την άνωτέρω πόλωσιν και ούτω ή όξύτης του υδρογονάνθρακος έλαττοϋται. Κατά την αντίδρασιν διενίου (π.χ. βουταδιένιον) μετά n-C₅H₁₁Na λαμβάνει χώραν πολυμερισμός (17).



Η αντίδρασις χωρεί υπό προσθήκην του n-C₅H₁₁Na του τύπου 1,2 ή 1,4 ή 1,4 μετά άλλυλικής μεταθέσεως ή προσθήκης δια μιās των μεσομερών μορφών.

Μελέτη των τοιούτων, χαμηλού μοριακού βάρους, πολυμερών του βουταδιενίου έδειξεν ότι μικρόν μόνον μέρος είναι προϊόν της 1,4 προσθήκης ενώ το κύριον προϊόν είναι άποτέλεσμα 1,2 προσθήκης (14).

Κατά τον πολυμερισμόν ισοπρενίου και βουταδιενίου παρουσία ίσοπροπυλικού νατρίου και του μετά νατρίου άλατος μιās δλεφίνης εύρέθη ότι ή αντίδρασις δέν χωρεί υπό μηχανισμόν 1,2 ή 1,4 προσθήκης αλλά υπό καταλυτικόν τύπον πολυμερισμού με περίοδον έπαύσεως της αντίδρασεως το δε μίγμα των δύο άλάτων νατρίου ώνομάσθη κατάλυτης Alfin.

Επί πλέον της επιδράσεως άλάτων νατρίου επί του πολυμερισμού ο Morton εύρεν ότι ή παρουσία άλάτων έξασκει μεγάλην επίδρασιν επί της κατευθυντηρίου δυνάμεως. Όταν π.χ. βενζόλιον διμεταλλοϋται υπό n-C₅H₁₁Na ή παρουσία άλκοξικού λιθίου εύνοεί την μέτα θέσιν ενώ ιόν καλίου εύνοεί την πάρα θέσιν (18).

Το μεγαλύτερον μέρος της προσφάτου έρευνητικής έργασίας του Morton άφορξ άκριβώς αυτό το είδος των επιδράσεων των άλάτων.

S U M M A R Y

Review on Sodium Metalation Reactions

By ΕΡΣΤΑΘΙΟΣ ΑΣΒΕΣΤΙΣ

Morton's work on metalation reactions is reviewed. First topic discussed is the mechanism of the Wurtz reaction and the reasons are stated as to why the «free radical» mechanism in the first step of the Wurtz's reaction is not favored. Neither chemical nor physical evidence of free radicals exists in the Wurtz's reaction although one can fix the conditions of the reaction so that the «free radical» reaction is promoted.

The metalation of hydrocarbon compounds can be looked upon as the reaction of a reactive salt with an acid to form a less reactive salt and a weaker acid. The existence of the organometalics is shown by carbonation of the reaction mixture and isolation of the produced carboxylic acids.

In the metalation of aromatic solvents it appears that one atom of Sodium orientates a second atom of Sodium to the meta position. The reasons for this meta orientating influence are given.

The metalation of olefins is very easy. Just as with aromatic compounds the position of the chain most readily attacked is the alpha to the double bond. Methyl and alkyl groups here reduce the acidity of the acidity of the adjacent hydrogen atoms. The metalation of dienes (i. e butadiene) leads to polymerization, the main product of which is due to either a straight 1,2-addition or a 1,4-addition followed by an acidsalt interchange. In the presence of Sodium isopropoxide and the Sodium salt of an olefin we have a catalytic type polymerization. The mixture of the two salts is known as the Alfin catalyst and the mechanism of the reaction appears different from those mentioned above for there is an induction period. In addition to the effect of salts on polymerization Morton found that the presence of salts and alkoxides affects greatly the orientation.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Morton A. A. and Davidson: *J. Am. Chem. Soc.* 64, 2242 (1942).

2. Morton A.A. and Heikenbleikner: *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1697 (1936).
3. Morton A.A. κ. ἄ.: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2240 (1942).
4. Richards κ. ἄ.: *Trans. Far. Soc.* **36**, 956, (1940).
5. Whitmore and Zook: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1783 (1942).
6. Schlubach and Goss: *Berichte* **55**, 2889, (1922).
7. Goldschmidt and Schön: *Berichte* **59**, 948, (1926).
8. Morton A.A. and Fallwell: *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1429, (1938).
9. Bachmann and Clarke: *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 2089, 2092 (1927).
10. Horn κ. ἄ.: *Trans. Far. Soc.* **30**, 189, (1934).
11. Morton A.A. κ. ἄ.: *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1339, (1943).
12. Corothers and Coffman: *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 588, (1929).
13. Morton A.A. κ. ἄ.: *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2224, (1945).
14. Morton A.A. κ. ἄ.: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 161, (1947).
15. Morton A.A. and Heikenbleikner: *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2599, (1936).
16. Ingold: *Ann. Reports* **23**, 129, (1926).
17. Morton A. A. κ. ἄ.: *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 93, (1946).
18. Morton A.A. and Claff C. E. Jr.: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4935. (1954).
19. Morton A.A. and Letsinger: *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1537, (1945).
20. Morton A.A. and Newey: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2247, (1942).
21. Morton A.A. κ. ἄ.: *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 754, 1024, (1936).

(Εισήχθη τῇ 1ῃ Νοεμβρίου 1958)

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία καὶ Πυρηνικὴ Χημεία

Κινητικὴ τῆς γηράνσεως τῶν ἀνοδικῶν ἐπιστρωμάτων τοῦ ἀργιλίου διὰ μετρήσεων τῆς προσλαμβανομένης ὑπὸ τούτων χρωστικῆς. Θ. Ν. Σκουλικίδης, Ν. Μάλλιος καὶ Κ. Καζαντζῆς. *Kolloid Z.* **159**, 130 (1958). — Ὡς μέτρον γηράνσεως τῶν δύο ἐπαλλήλων στρωμάτων (γ_1 -Al₂O₃ καὶ γ_2 -Al₂O₃) τοῦ ἀργιλίου λαμβάνεται ἡ ἐπὶ τοῖς % ἐλάττωσις τῆς προσλαμβανομένης χρωστικῆς συναρτήσεως τοῦ χρόνου ἀπὸ τῆς παρασκευῆς τῶν. Διὰ τὸ γ_2 -Al₂O₃ δὲν παρατηρήθη γήρανσις μετὰ 70 ὥρας ἀπὸ τῆς παρασκευῆς τοῦ ἐνῶ διὰ τὸ γ_1 -Al₂O₃ (πορῶδες) τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν τῆς γηράνσεως ἐμφανίζεται μετὰ 25 ὥρας. Ἡ ταχύτης γηράνσεως v_{γ} παρέχεται ἀπὸ τὸν τύπον $v_{\gamma} = K_{\gamma} t$ ὅπου $K_{\gamma} = A \cdot Z$ (A σταθερὰ ἀναλογίας ἴση μὲ 0,078 dm² A⁻¹ h⁻¹ ὑπὸ τὸ ὕδωρ καὶ 0,048 A⁻¹ dm² h⁻¹ εἰς τὸν ἀέρα, Z δὲ ἡ πυκνότης ρεύματος). Διὰ Z μεγαλύτερον τῶν 12 A/dm² ἡ v_{γ} παύει αὐξανομένη λόγω σχηματισμοῦ τοῦ πλέον ἀτάκτου δυνατοῦ ὀξειδίου. Διὰ θερμοκρασίας μέχρι 90° C ἡ v_{γ} βαίνει αὐξανόμενη, ἐν συνεχείᾳ δὲ ἐλαττοῦται μηδενιζομένη εἰς τοὺς 120° C, ὅποτε δι' ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν ἐπέρχεται ἀνανέωσις τοῦ ὀξειδίου.

Ἡ διαπίστωσις ὑπάρξεως θερμοκρασιακοῦ μεγίστου διὰ τὴν γήρανσιν (μεταβολὴ στερεοῦ σώματος) ἐπιτρέπει τὴν τοποθέτησιν αὐτῆς εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἑτερογενῶν καταλύσεων μὲ θερμοκρασιακὸν μέγιστον καθ' ὅσον ἰσχύουν αἱ σχέσεις $q_{\alpha} > q_{\gamma}$ (q_{α} ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως ἀνανεώσεως, q_{γ} ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως γηράνσεως) καὶ $A_{\alpha} > A_{\gamma}$ (παράγοντες συχνότητος). Ἡ ὑπαρξις θερμοκρασιακοῦ μεγίστου ἀποδίδεται εἰς φαινόμενα ἀντίστροφα τῆς γηράνσεως καὶ ἐξάτμισιν τοῦ ὕδατος καὶ οὕτω ἐλευθέρωσιν προϋπαρχόντων ἐλευθέρων ἐνεργῶν κέντρων ἢ πιθανώτερον εἰς δημιουργίαν νέων ἀταξιῶν κατὰ τὴν θέρμανσιν, αἱ-

τινες παραμένουν λόγω τῆς σχετικῆς ἀποτόμου ψύξεως εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Κ. Μπέζας

Ἴονανταλλακτικὸς διαχωρισμὸς προϊόντων σχάσεως. E. Minami, M. Honda καὶ Y. Sasaki. *Bul. Chem. Soc. Japan* **31**, 372 (1958), ἐκ τῶν C.A. **52**, 16931a (1958). — Ἐμελετήθησαν Ἴονανταλλακτικαὶ μέθοδοι διὰ τὸν διαχωρισμὸν προϊόντων σχάσεως μὲ τὸν σκοπὸν ὅπως ἐξευρεθῇ κατάλληλος ἐπεξεργασία διαχωρισμοῦ πρὸς παρασκευὴν καθαρῶν, ἐλευθέρων φορέως, ραδιενεργῶν ἰσοτόπων καὶ διὰ ραδιοχημικὰς χρήσεις. Τὸ δείγμα τῶν κυρίων προϊόντων σχάσεως, ἐλεύθερον βαρέων μετάλλων, ὑπέστη ἐπεξεργασίαν διὰ πυκνοῦ HCl, ἐξημίση μέχρι ξηροῦ καὶ διελύθη εἰς μερικὰ ml 0,1—0,2 M διαλύματος HCl περιέχοντος ἐλεύθερον Br. Διὰ τῶν ἀνωτέρω ἐπεξεργασιῶν τὸ Ru μετετράπη εἰς ἀνιονικὰ σύμπλοκα, ἐνῶ τὸ Br ὠξειδῶσε τὸ Sb εἰς Vσθενές. Ἐν συνεχείᾳ τὸ διάλυμα αὐτὸ διήλθε βραδέως διὰ μικρᾶς κατιονανταλλακτικῆς στήλης (τύπου HR), ἡ ὁποία καὶ ἀκολούθως ἐπλύθη δι' ὕδατος. Ὀλόκληρος ἡ ποσότης τῶν Ru καὶ Sb εὑρέθη εἰς τὰ ἐκλουσθέντα ὑγρά. Αὐτὰ κατειργάσθησαν μὲ SO₂ καὶ διήλθον ἐν συνεχείᾳ μὲσφ ἄλλης κατιονταλλακτικῆς στήλης, ἡ ὁποία κατεκράτησε τὸ Sb ἀνηγμένον εἰς τρισθενές. Διὰ τὴν ἐκλουσθῆναι τοῦ στοιχείου αὐτοῦ ἤρκεσεν (CO₂H)₂ (1%) ἢ M HCl. Ἐκ τῆς πρώτης στήλης ἐκλούονται ταχέως τὰ στοιχεῖα Te (IV), Cd καὶ Sn (IV), διὰ 0,5 ἕως 1 M HCl. Εἰς τὰ ἐκλουσθέντα ὑγρά προσετέθη πυκνὸν HCl, τοῦ ὁποίου ἡ συγκέντρωσις ἐρρυθμίσθη ἐν συνεχείᾳ εἰς 6 M. Αἱ προσμίξεις ἀπεμακρύνθησαν ἐκ τοῦ κλάσματος αὐτοῦ δι' ἐκλούσεως τοῦ κλάσματος μὲσφ ἀνιονανταλλακτικῆς στήλης Dowex 1 X 4 (ἥτις κατειργάσθη προηγουμένως διὰ 6 M HCl) καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐκπύσεως

διά 6 M HCl. Έν συνεχεία Te ελεύθερον φορέως εκλύεται διά M HCl. Τέλος άλλα συστατικά, Cd και Sn εκλύονται διά HClO₄ ή HNO₃. Μετά την εκλούσιν του Te και τών άλλων στοιχείων, τὰ στοιχεία Zr

και Nb εκλύονται με 0,5 έως 5% (CO₂H)₂ εκ τής κατιονανταλλακτικής στήλης. Έν συνεχεία άπεμακρύνθησαν τὰ στοιχεία Cs, σπάνια γαίαι και άλκαλικά γαίαι. Π. Ο. Σακελλαρίδης

Άνόργανος Χημεία και Άνόργανος Βιομηχανική Χημεία

Ύδροφθορικό οξύ. R. Allen. US 2 832 669, Apr. 29, 1958, εκ τών C.A. 52, 14995a (1958). — Περιγράφεται μέθοδος παρασκευής ύδροφθορίου δι' επίδρασεως μικράς περισεείας άνύδρου ύδροχλωρίου επί φθοριοπυριτικών άλάτων Na, K, Li ή Ca. Η αντίδρασις τής παρασκευής του ύδροφθορίου: $MnSiF_6 + 2HCl \rightarrow 2HF + SiF_4 + nMCl_x$ (όπου M παριστά Na, K, Li ή Ca) λαμβάνει χώραν ταχέως μεταξύ 350 - 600° C. Διά θερμάνσεως εις ένα σωλήνα Monel 30gr NaSiF₆ με ύδροχλωρίον εις θερμοκρασίαν 410° C επί τέσσαρας ώρας, λαμβάνεται ύδροφθόριον με άπόδοσιν 82%. Όμοίως 10 gr φθοριοπυριτικού νατρίου θερμαινόμενα μετά ύδροχλωρίου εις 516° C επί 30' με τατρέπονται πλήρως εις ύδροφθόριον. Τά παραπροϊόντα τής αντίδρασεως, χλωριούχον νάτριον και τετραφθοριούχον πυρίτιον, χρησιμοποιούται διά την παρασκευήν φθοριοπυριτικού νατρίου. M. B. Κορομάντζου

Ύποφωσφορώδη. R. R. Pahud. Swiss. 32 980, Aug. 30, 1957 εκ τών C.A. 52, 15855 b (1958). — Η άπόδοσις εις ύποφωσφορώδες κατά την επίδρασιν φωσφόρου εις ύδατικών διάλυμα καυστικού νατρίου αύξάνεται εις 70% όταν ή αντίδρασις λαμβάνει χώραν εις θερμοκρασίαν κατωτέ-

ραν τών 60° C, ιδιαιτέρως εις θερμοκρασίαν 45 - 50° C. Ο φωσφόρος χρησιμοποιείται υπό μορφήν γαλακτώματος διά να αύξάνη ή επίφάνεια αντίδρασεως. Η χαμηλοτέρα θερμοκρασία παρεμποδίζει (συγκρινομένη πρός την χρησιμοποιουμένην προηγούμενης 75 - 80° C) τόν σχηματισμόν PH₃ και H₂PO₃ ως παραπροϊόντων. Η PH₃ σχηματίζεται ως στερεόν πολυμερές, τó όποϊον παραμένει εις τό περιβάλλον τής αντίδρασεως μέχρις ότου διά βραχείας θερμάνσεως (περίπου 3') εις θερμοκρασίαν 85° C διασπάται εκλυόμενης αέριου φωσφίνης. Τó σχηματιζόμενον ως παραπροϊόν H₂PO₃ καταβυθίζεται διά προσθήκης διαλύματος Ca(OH)₂ — NaOH ως CaHPO₃. Τó άλκαλικόν διάλυμα του ύποφωσφορώδους, τό όποϊον παραμένει μετά την διήθησιν σταθεροποιείται διά προσθήκης 0,1 - 2% ενός όργανικού όξέος π.χ. όξελικού, τρυγικού, ήλεκτρικού. Π.χ 11,5 Kg λευκού φωσφόρου, 15 Kg NaOH και 70 lt H₂O θερμαίνονται εις 45° C, σχηματίζεται γαλακτώμα, διατηρείται δι' έξωτερικής ψύξεως εις θερμοκρασίαν 50° C επί 60', έν συνεχεία θερμαίνεται ταχέως εις 75° C. Η άπόδοσις άνέρχεται εις 27 Kg Na₂HPO₃ · H₂O.

M. B. Κορομάντζου

Όργανική Χημεία και Όργανική Βιομηχανική Χημεία

Άπλή σύνθεσις L-Λυσίνης. M. Brenner και H. R. Rickenbacher. *Helv. Chim. Acta* 41, 181 (1958), Swiss. Pat. 43890, 43891/15 - 3 - 1957. — Κατά τὰ τελευταία έτη ή λυσίνη χρησιμοποιείται πρός αύξησιν τής θρεπτικής άξίας τών τροφών. Ός εκ τούτου άπλοί τρόποι παρασκευής με καλώς άποδόσεις έχουν μεγάλην πρακτικήν σημασίαν.

Ός πρώτη ύλη χρησιμοποιείται ή καπρολακτάμη (I), ή όποία τή επίδρασει POCls, PCl₅, και SO₂Cl₂, μετατρέπεται εις α, α-δι-χλωρο-καπρολακτάμη (II). Δι' ύδρογονώσεως τής II υπό άτμοσφαιρικήν πίεσιν, με καταλύτην Raney-Nickel, παρουσιάζ ένός Mol τριαιθανο-λαμίνης. άπομακρύνεται έν άτομον χλωρίου και λαμβάνεται ή DL-α-μονο-χλωρο-καπρολακτάμη (III). Αί ένώσεις II και III ήσαν γνωσταί, παρασκευασθεϊσά δι' άλλων τρόπων εις μικράς άποδόσεις. Αντικατάστασις του χλωρίου εις τας III και II δι' άμινομάδος δέν είναι εύκολος διότι συγχρόνως άνοίγει ό λακταμικός δακτύλιος. Τό χλωρίον τής III αντικαθίσταται εύκόλως δι' επίδρασεως NaN₃ πρός σχηματισμόν τής νέας ένώσεως α-άζιδο-καπρολακτάμη (IV). Δι' ύδρογονώσεως τής IV υπό συνήθη πίεσιν με καταλύτην Raney-Nickel, λαμβάνεται ή DL-α-άμινο-καπρολακτάμη (V).

Η διάσπασις εις όπτικώς ένεργούς άντίποδας πραγματοποιείται εις τό στάδιον τής V. Η L-μορφή σχηματίζει μετά του L-πυρρολιδινο-καρβονικού όξέος (παρασκευασθέντος εκ του L-γλουταμινικού), έλας VI εύκόλως κρυσταλλούμενον, άντιθέτως πρός την D-μορφήν (άπόδ. 96,5%). Διά την διάσπασιν του L,L-άλατος

χρησιμοποιείται HCl εις διοξάνην όποτε παραμένει άδιάλυτον τό ύδροχλωρικό άλας τής L-α-άμινο-καπρολακτάμης. Τουτό ύδρολύεται διά 6N ύδροχλωρικού όξέος πρός διυδροχλωρικό άλας τής L-λυσίνης, εκ του όποϊου, διά γνωστής μεθόδου, λαμβάνεται τό μονούδροχλωρικό άλας. Τό χρησιμοποιηθέν πυρρολιδινο-καρβονικό όξύ επανακτάται εκ τών μητρικών ύγρών ένψή ή άπομένουσα D-άμινο-καπρολακτάμη ρακεμοποιείται και χρησιμεύει διά νέαν παρασκευήν L,L-άλατος VI. Αί άποδόσεις εις όλα τὰ στάδια είναι ίκανοποιητικά. Η τελική άπόδοσις εις ύδροχλωρικήν L-λυσίνη άνέρχεται εις 37% ως πρός την άρχικήν καπρολακτάμη. Έλπίζεται ότι ή μέθοδος θά τεθή προσεχώς εις βιομηχανικήν έφαρμογήν εις Γαλλίαν ή Γερμανίαν.

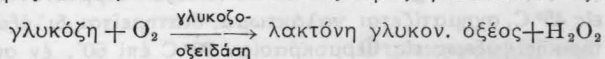
I. Φωτάκη

Άλκυλίωσις άμινών δι' άλκοολών, καταλυομένη υπό νικελίου Raney. II. **Άλειφατικοί άμίνοι.** R. G. Rice, E. J. Kohn και L. W. Daasch. *J. Org. Chem.* 23, 1352 (1958). — Διά θερμάνσεως νικελίου έντός αϊθανόλης μετά βουτυλαμίνης και διβουτυλαμίνης, έλήφθησαν άντιστοιχώς 54 και 42% N-αϊθυλ-διβουτυλαμίνης. Βουτυλαμίνη, 1-προπανόλη και νικέλιον Raney έδωσαν 57% N-προπυλ-βουτυλαμίνης. Η αντίδρασις μεταξύ 1,6-διαμινο-εξανίου και 1,4-βουτανοδιόλης παρουσιάζ νικελίου Raney παρέσχεν 15% N-(4-ύδροξυβουτυλ)εξαύδροαζειπίνης (I) καθώς και ένα ίξώδες έλαιον άγνώστου συστάσεως. Η δομή του I προσδιωρίσθη δι' άνεξαρτήτου συνθέσεως. K. Γλέντζος

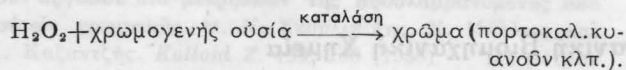
Βιολογική Χημεία

Φωτομετρικούς μικροπροσδιορισμούς της γλυκόζης του αίματος με γλυκοζοξειδάση. A. Saifer και S. Gerstenfeld. *J. Lab. Clin. Med.* 54, 448 (1958).— Μετά την ανακάλυψιν του ειδικού ένζυμου «γλυκοζοξειδάση» (Notatin), και την δυνατότητα απομονώσεως αυτού εις καθαράν και σταθεράν κατάσταση, έφηρμόσθησαν επιτυχώς διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμού γλυκόζης μεταξύ των οποίων και χρωματομετρικά (Keston). Υπό των συγγραφέων μελετώνται αί συνθήκαι χρησιμοποίησεως της γλυκοζοξειδάσης εις εύρειαν κλίμακα και εις την καθ' ημέραν ανάλυσιν διά τόν προσδιορισμόν της πραγματικής γλυκόζης εις τὰ βιολογικά υγρά. Η εισαγωγή μιᾶς ειδικῆς ένζυματικῆς μεθόδου διά τὸ σάκχαρον «γλυκόζη» ἀποτελεῖ τὴν λύσιν τοῦ προβλήματος προσδιορισμοῦ της. Μέχρι σήμερον αἱ ἐφαρμοσθεῖσαι μέθοδοι δίδουν ἀποτελέσματα ὄχι πραγματικά ἀφορῶντα εις ἀνάγοντα σάκχαρα ἢ καὶ γενικώτερον εις ἀναγούσας ἐνώσεις. Ὡς ἐκ τούτου προέκυπτον πολλαὶ διαφοραὶ προκειμένου νὰ ἐξαχθοῦν διάφορα κλινικά συμπεράσματα.

Η ἐφαρμογή τοῦ φυράματος γλυκοζοξειδάση ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμόν της πραγματικῆς γλυκόζης ἥτις καὶ ὀξειδοῦται ἐκλεκτικῶς πρὸς γλυκονικόν ὄξύ.



Η μέθοδος δύναται νὰ μετατραπῆ εις χρωματομετρικὴν συνδεομένη μετὴν εὐοξειδωτὸν ο-τολουιδίνην ἢ καὶ ο-άνισιδίνην κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Τὸ οὕτω προκύπτον χρῶμα ἀπεδείχθη ὅτι εἶναι σταθερὸν καὶ ὅτι εἶναι ἀπ' εὐθείας ἀνάλογον μετὴν συγκέντρωσιν της γλυκόζης. Η φωτομέτρησις γίνεται μετὰ φίλτρον ἰῶδες ἢ εις μήκος κύματος 400 mμ καὶ εις συγκεντρώσεις γλυκόζης μεταξύ 50 - 400 mgr %.

Χημεία Τροφίμων καὶ Φαρμακευτικῆ Χημεία

Τὰ πολυ-ακόρεστα λιπαρὰ ὀξέα καὶ ἡ σημασία αὐτῶν εις τὴν ἀνάλυσιν τοῦ ἐλαιολάδου. Λ. Νιννῆς καὶ Μ. Μπιρμπίλη-Νιννῆ. *Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν* 33, 103 (1958). Μετρεῖται διὰ φασματο-φωτομετρικῆς μεθόδου, κατόπιν ἀλκαλικῆς ἰσομερειώσεως, ἡ περιεκτικότης 46 ἀυθεντικῶν δειγμάτων Ἑλληνικοῦ ἐλαιολάδου εις λινελαϊκὸν καὶ λινολενικὸν ὄξύ. Εἰς τὰ αὐτὰ δείγματα μετρεῖται ἐπίσης ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις εις 270 mμ καὶ 233m μ.

Διὰ στατιστικῆς μελέτης τῶν ἀποτελεσμάτων καθίσταται προφανές ὅτι ἐλαιόλαδον παρθένον ἢ ἐξευγενισμένον ἔχον περιεκτικότητα εις λινελαϊκὸν μεγαλύτεραν τοῦ 13,6 % ἢ περιεκτικότητα εις λινολενικὸν μεγαλύτεραν τοῦ 1,0 % πρέπει νὰ θεωρῆται ὡς νοθευμένον διὰ σπορελαίου ἢ ἐλαίου σόγιας ἀντιστοίχως. Ὡς νοθευμένον πρέπει ἐπίσης νὰ θεωρῆται τὸ ἐλαιόλαδον ἀν παρουσιάζη ταυτοχρόνως τὴν μὲν εἰδικὴν ἀπορρόφησιν μεγαλύτεραν τοῦ 0,257, τὴν δὲ περιεκτικότητα εις λινελαϊκὸν ὄξύ μεγαλύτεραν τοῦ 11,6 %. Τέλος εἰδικὴ ἀπορρόφησις μεγαλύτερα τοῦ 0,631 θεωρεῖται ὡς ἐνδειξις της παρουσίας ἐξευγενισμένου ἐλαιολάδου (ραφινὲ) ἢ

ἢ θρυπτοφάνη ὡς ἀνασταλτικὸς παράγον κατὰ της φυματιώσεως. M. M. Abdel Kader ἢ καὶ O. Zaki. *Experientia* XIV, 455 (1958).— Η μελέτη ἐνὸς πιθανοῦ ἐνδιαμέσου κατὰ τὴν παραγωγὴν νικοτινικοῦ ὀξέος ἀπὸ τὸ *Mycobacterium tuberculosis hominis*, ἀπεκάλυψεν ὅτι τὰ ἑτεροκυκλικά ἀμινοξέα, τὰ ὁποῖα εἶναι ἀπαραίτητα εις πολλοὺς ὄργανισμούς, ὅπως εἶναι ἡ θρυπτοφάνη καὶ ἡ ἰστιδίνη παρουσιάζουν βακτηριοστατικὴν δράσιν.

Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ἐμελετήθη ἡ ἀνάπτυξις τοῦ *Mycobacterium tuberculosis* — ὡς καὶ ἡ ὑπ' αὐτοῦ παραγωγὴ νικοτινικοῦ ὀξέος — ἀναπτυχθέντος ἐντὸς συνθετικῶν διαλύματος Proskauer-Beck. Ἐκ τῶν πειραμάτων αὐτῶν διεπιστώθη ὅτι ἡ θρυπτοφάνη ἀνέστειλε τελείως (εἰς συγκέντρωσιν 0,038 M) τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ ἀνωτέρω βακτηριδίου ὡς καὶ τὴν παραγωγὴν νικοτινικοῦ ὀξέος. Η δράσις της ἰστιδίνης ἀπεδείχθη πλέον περιορισμένη.

Ἀκολουθῶς ἐγένοντο πειράματα in vivo: Ἐννέα Ἰνδικὰ χοιρίδια ἐχωρίσθησαν εις 3 ὁμάδας. Η πρώτη ὁμάς ἐχρησιμοποιήθη πρὸς ἔλεγχον. Εἰς τὴν δευτέραν ὁμάδα ἐχορηγήθη ἀμέσως μετὰ τὴν μόλυσιν θρυπτοφάνη (125 mg καθ' ἡμέραν) ἐπὶ 10 συνεχεῖς ἡμέρας. Εἰς δὲ τὴν τρίτην ὁμάδα ἡ θρυπτοφάνη ἐχορηγήθη 3 ἑβδομάδας μετὰ τὴν μόλυσιν καὶ εις ὁμοίας πρὸς τὰς ἀνωτέρω δόσεις. Η περίοδος πειραματισμοῦ ἀνῆλθεν εις 9 ἑβδομάδας.

Αἱ ἐπακολουθήσασαι βακτηριολογικαὶ, μικροσκοπικαὶ καὶ μακροσκοπικαὶ ἐξετάσεις ἀπέδειξαν τὴν in vivo βακτηριοστατικὴν ἰδιότητα της θρυπτοφάνης.

Ἐν κατακλείδι οἱ συγγραφεῖς ὑποδεικνύουν τὴν πιθανότητα μιᾶς ἐν γένει ἀνασταλτικῆς ἰκανότητος ἐπὶ της ἀναπτύξεως τῶν μικροοργανισμῶν της φυματιώσεως, ὄλων τῶν ἀμινοξέων μετὰ ἑτεροκυκλικὸν δακτύλιον.

E. Δηλάρη

παλαιοῦ τοιοῦτου εὐρισκομένου εις τὴν ἀρχὴν της αὐτοξειδώσεως.

A. Βασιλειάδης

Νέον διουρητικὸν φάρμακον Chlotride. K. H. Bayer. *Annales of the N.Y. Academy of Sciences.* 71, 363 (1958). Η χλωροθειαζίδη (6 - χλωρο - 7 σουλφαμινο-1,2,4, βενζοθειοδιαζίνη - 1, 1 - διοξιδιον) προκαλεῖ διουρησιν ἴσην ἢ καὶ ἀνωτέραν τῶν ἀντιστοίχων ὑδραργυρικῶν διουρητικῶν ἀποφευγομένων τῶν παρενεργειῶν ἰδίως ἐπὶ τῶν νεφρῶν, ὡς καὶ τοῦ ἐθισμού. Ὁ μηχανισμὸς της δράσεως της ὀφείλεται ὁμοίως εις τὴν ἀποβολὴν Na⁺ καὶ Cl⁻ ἀπὸ τὸν ὄργανισμὸν μετὰ ἀποτέλεσμα τὴν ἀποβολὴν τοῦ ὕδατος ἐκ τῶν οἰδημάτων καὶ ὡς ἐκ τούτου τὴν ὑποχώρησιν των.

Ἐχει τὸ πλεονέκτημα νὰ ἀποβάλλη Na⁺ καὶ Cl⁻ εις ἴσας ποσότητας, καὶ οὕτω δὲν διαταράσσεται ἡ ἰσορροπία τῶν ἠλεκτρολυτῶν εις τὸν ὄργανισμὸν. Τὸ κάλιον ἐλάχιστα ἐπηρεάζεται.

Η δράσις ἀρχίζει ταχέως, καὶ λόγω της ἰδιότητός της νὰ ἀποβάλλη Cl⁻ καὶ Na⁺, συνιστᾶται εις τὴν ἐνάλιατον δίαιταν τῶν ἀσθενῶν.

N. Χούλης