

Τὸ τερεβινθέλαιον πρώτη ὕλη διὰ τὴν παρασκευὴν ἔντομοκτόνων καὶ τινων ἄλλων οὐσιῶν *

ὑπὸ τοῦ ΜΙΑΤΙΑΔΟΥ Ν. ΒΑΡΝΑΒΑ

Ἡ ἀξιοποίησις τοῦ τερεβινθελαίου, τὸ ὁποῖον διὰ τὴν Ἑλλάδα εἶναι ἔθνικόν προϊόν, ἀποτελεῖ θέμα διερευνησεως, καθ' ὅσον τὸ ἑλληνικὸν τερεβινθέλαιον εἶναι καλῆς ποιότητος ἀποτελούμενον ἐκ καθαροῦ, σχεδὸν 95 %, α-πινενίου.

Ἀσχολούμενοι μὲ τὴν παρασκευὴν ἔντομοκτόνων οὐσιῶν προέβημεν πρῶτον εἰς χλωριώσεις τοῦ α-πινενίου καὶ δεῦτερον εἰς σουλφώσεις αὐτοῦ διὰ τῶν ὁποίων ἐπετύχουμεν τὰ ἑξῆς :

1) Διὰ χλωριώσεως τοῦ α-πινενίου, ἀπηλλαγμένου ὑγρασίας, μὲ ξηρὸν χλώριον εἰς θερμοκρασίαν κάτω τοῦ 0°C παρεσκευάσαμεν μίγμα βορνυλοχλωριδίου, 2,6-διχλωροκαμφανίου, τετραχλωροπαραγώγου καὶ ὀκταχλωροπαραγώγου τοῦ καμφανίου, τὸ ὁποῖον διὰ βιολογικοῦ ἐλέγχου εὐρέθη νὰ ἔχη ἔντομοκτόνους ιδιότητας.

2) Διὰ σουλφώσεως τοῦ α-πινενίου εἰς θερμοκρασίαν 0°C καὶ χρησιμοποίησεως 100 μερῶν πινενίου μετὰ 8 μερῶν θειικοῦ ὀξέος, παρεσκευάσαμεν μίγμα διπεντενίου καὶ πολυμερισμένου πινενίου, τὸ ὁποῖον εὐρέθη νὰ ἔχη ἔντομοκτόνους καὶ τινας ἄλλας ιδιότητας. Οὕτω εἶναι δυνατὴ, διὰ τῶν ἀνωτέρω κατεργασιῶν, ἡ ἀξιοποίησις τοῦ ἑλληνικοῦ τερεβινθελαίου.

Εἰσαγωγή

Ἡ μεγάλη πρόοδος τῆς συνθετικῆς Χημείας εἰς τὸ πεδῖον τῶν τεχνικῶν ὑλῶν ἠνάγκασε τοὺς ἐρευνητὰς τῶν χωρῶν ἐκείνων αἱ ὁποῖαι διαθέτουν φυσικὰ προϊόντα νὰ ἀσχοληθοῦν μὲ τὴν ἔρευναν καὶ τὴν βελτίωσιν τῶν προϊόντων τῆς χώρας των, ὥστε νὰ μὴ ἐκδιωχθοῦν ταῦτα ἀπὸ τὸ ἐμπόριον. Οὕτως ἐδημιουργήθη ἡ ἀνάγκη χαράξεως νέων ὁδῶν διὰ τὸν ἐξευγενισμόν τῶν φυσικῶν προϊόντων (7).

Εἰς τὴν Ἑλλάδα ἑξαιρετικὸν ἐνδιαφέρον παρουσιάζει μετὰ ἄλλων προϊόντων καὶ ὁ ἐξευγενισμὸς τοῦ τερεβινθελαίου. Τὸ τερεβινθέλαιον, ὡς γνωστόν, λαμβάνεται ἐκ τῆς ρητίνης δι' ἀποστάξεως, ἀποτελεῖ δὲ συστατικὸν αὐτῆς εἰς ἀναλογίαν 20—35 %. Εἰς τὴν Ἑλλάδα χρησιμοποιεῖται πρὸς ρητίνευσιν ἀποκλειστικῶς ἡ χαλέπιος πεύκη (*pinus halepensis mill*) καὶ παράγεται σημαντικὴ ποσότης ρητίνης ὥστε νὰ κατατάσσεται ἡ χώρα μας ἀπὸ ἀπόψεως παραγωγῆς ρητίνης πέμπτη, δηλ. μετὰ τὰς Ἡνωμένης Πολιτείας, τὴν Γαλλίαν, τὴν Ἰσπανίαν καὶ τὴν Πορτογαλίαν (6). Τὸ ἑλληνικὸν τερεβινθέλαιον παρουσιάζει ἐπίσης σημαντικὰ πλεονεκτήματα ἔναντι τοῦ τερεβινθελαίου τῶν ἄλλων χωρῶν. Λαμβάνεται κυρίως ἐκ τῆς ρητίνης τῆς χαλεπίου πεύκης, ἀποστάζει σχεδὸν καθ' ὅλοκληρίαν μετὰ 155—160°C, καὶ τὸ σπουδαιότερον, ἡ εἰδικὴ στροφή του εἶναι πρὸς τὰ δεξιὰ, πέραν τῶν 40°. Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν ἕως κίτρινον, ἐξαερούμενον μὲ χαρακτηριστικὴν ὀσμὴν, πτητικόν, εὐφλεκτόν, ἐλαφρότερον τοῦ ὕδατος, εἰδ. βάρους 0,855—0,886. Τὸ κλάσμα τῆς ἀποστάξεως μετὰ 155—156°C (13) ἀπὸ τὸ ὁποῖον συνίσταται τὸ πλεῖστον, 95 %, τοῦ τερεβινθελαίου εἶναι ἄχρουν ὑγρὸν χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς, ἔχει εἰδ. βάρους 0,859 καὶ $[\alpha] = +53,7^\circ$ ἀποτελεῖται σχεδὸν ἐκ καθαροῦ δεξιοστρόφου πινενίου.

* Ἡ παρούσα ἐργασία ἀνεκοινώθη εἰς τὸ 30ὸν Διεθνὲς Συνέδριον Βιομηχανικῆς Χημείας ἐν Ἀθήναις (1957).

Ἡ στροφή τοῦ ἐπιπέδου τῆς πολώσεως χρησιμεύει ὡς διαγνωστικὸν μέσον τοῦ εἶδους τῆς πεύκης ἀπὸ τὴν ὁποίαν προέρχεται τὸ τερεβινθέλαιον, ὅπως π.χ. ἡ *pinus halepensis mill* δίδει 95 % α-πινένιον (18, 19).

Τὸ ἑλληνικὸν τερεβινθέλαιον ἐπειδὴ ἀποτελεῖται σχεδὸν ἐκ καθαροῦ δεξιοστρόφου πινενίου εἶναι ἀρίστης ποιότητος, ἐνῶ τὸ γαλλικόν, τὸ αὐστριακόν, τὸ ἰσπανικόν καὶ τὸ ρωσσικόν τερεβινθέλαιον περιέχει κυρίως ἀριστερόστροφον πινένιον. Διὰ τοῦτο τὸ ἑλληνικὸν τερεβινθέλαιον εὐρίσκει ἑξαιρετικὴν προτίμησιν ἰδίως εἰς τὰς ἀγορὰς ἐνθα πρόκειται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ παρασκευὴν ἄλλων χημικῶν ἐνώσεων π.χ. καμφοῦρας κλπ.

Εἰς τὴν χώραν μας εἶναι ἐπιτακτικὴ ἡ ἀνάγκη τῆς βελτιώσεως τῆς ποιότητος καὶ τῆς αὐξήσεως τῆς ἐσωτερικῆς καταναλώσεως, ἀλλὰ κυρίως ἐπιβάλλεται ἡ ἀντικατάστασις τῶν εὐγενεστέρων ξένων προϊόντων, τὰ ὁποῖα καθημερινῶς κατακλύζουν τὴν ἀγοράν, διὰ τῆς παρασκευῆς ἐκ τοῦ πλεονεκτοῦντος ἑλληνικοῦ τερεβινθελαίου νέων προϊόντων, ὅποτε θὰ προέλθῃ σημαντικὸν ὄφελος εἰς τὴν ἔθνικὴν οἰκονομίαν τῆς χώρας μας.

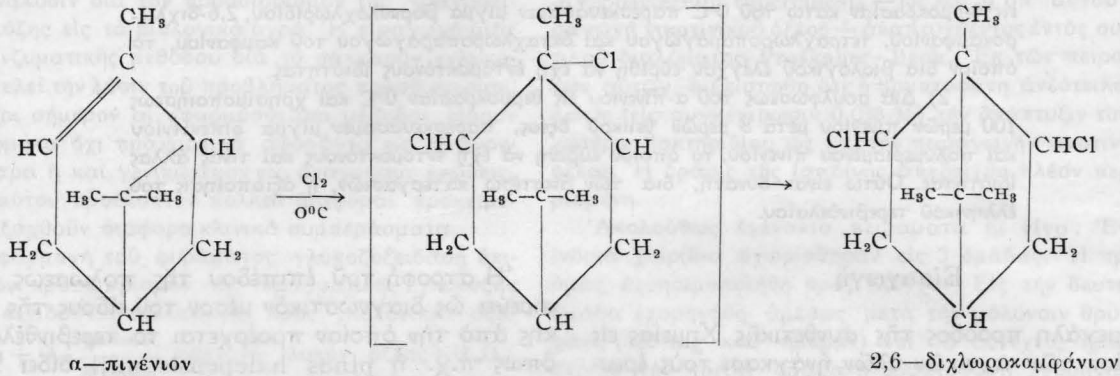
Ἐργαζόμενος εἰς τὸ τμήμα ἐρευνῶν τοῦ Ἰνστιτούτου «Νικ. Κανελλόπουλος» τῆς Ἑταιρείας Λιπασμάτων, ἠσχολήθην ἰδιαίτερος μὲ τὴν παρασκευὴν τῶν ὀργανικῶν ἔντομοκτόνων οὐσιῶν καὶ τῶν φυτοφαρμάκων. Μετὰ τὴν φωτοχημικὴν χλωρίωσιν τοῦ βενζολίου διὰ βιομηχανικὴν παρασκευὴν τοῦ ἐξαχλωροκυκλοξεάνιου (4) ἐσκέφθημεν νὰ προβῶμεν εἰς χλωριώσεις καὶ σουλφώσεις τοῦ τερεβινθελαίου καὶ δὴ τοῦ α-πινενίου.

I. Χλωρίωσις τοῦ α-πινενίου καὶ καμφενίου

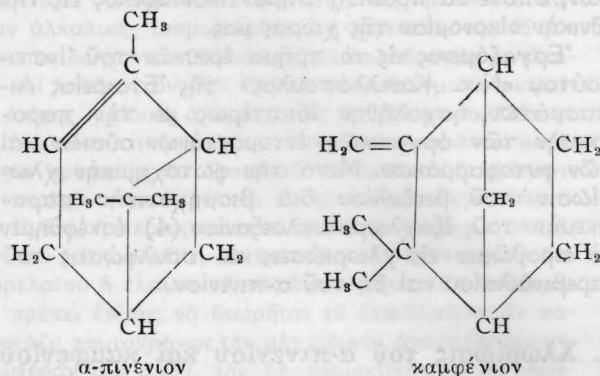
Ὁρμώμενοι ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι πολλὰ ὀργανικὰ οὐσιὰ χλωριούμενα σχηματίζουν οὐσίας μὲ ἔντομοκτόνους ιδιότητες προέβημεν εἰς χλωριώσεις τοῦ α-πινενίου. Ἡ ἀπό-

κτηθείσα πείρα εκ τών χλωρίωσεων του βενζολίου δια την παρασκευην του εξαχλωροκυκλοεξανίου εύκόλως μās ωδήγησεν εις την ανευρεσιν τών καταλλήλων συνθηκών αντιδράσεως του χλωρίου μετά του α-πινενίου. Εις την συνθήη θερμοκρασίαν δέν προχωρεί εύνοϊκώς η χλωρίωσις του α-πινενίου, ενώ, αντιθέτως, όταν τὸ πινένιον καὶ τὸ χλώριον εἶναι έντελῶς ἀπηλλαγμένα ὑγρασίας, ἡ χλωρίωσις ἀρχεται εις θερμοκρασίαν 0° C καὶ δύναται νά συνεχισθῆ εις ἀνωτέραν θερμοκρασίαν.

Κατὰ τὴν χλωρίωσιν τοῦ πινενίου, ὡς ἀναφέρει ὁ H. Kwart (12), ἐπέρχεται ἀναδιάταξις εις τὸν σκελετὸν τών ἀτόμων ἀνθρακος, ἔχομεν δὲ κατ' ἀρχάς τὴν ἐξῆς ἀντίδρασιν :



Ἐπίσης ὁ O. Aschan (1) ἀναφέρει ὅτι κατὰ τὴν χλωρίωσιν τοῦ πινενίου δέν σχηματίζεται μία οὐσία, ἀλλὰ μίγμα χλωροπαραγῶγων, ὅπως καὶ κατὰ τὴν χλωρίωσιν τοῦ βενζολίου. Τὸ σχηματιζόμενον μίγμα περιέχει βορνυλοχλωρίδιον ἢ ισοβορνυλοχλωρίδιον, 2,6-διχλωροκαμφάνιον, τετραχλωροπαραγῶγον καὶ ὀκταχλωροπαραγῶγον τοῦ καμφανίου. Ἐπίσης εἶναι δυνατὸν ἡ χλωρίωσις τοῦ πινενίου ἢ μίγματος πινενίου καὶ καμφενίου νά λάβῃ χώραν παρουσίᾳ ὑπεριώδους φωτὸς εις θερμοκρασίαν 95-100° C. Ἡ χλωρίωσις προχωρεῖ μέχρις ὅτου τὸ περιεχόμενον χλώριον εις τὸ τελικὸν προϊόν εἶναι περίπου 55-65% τὸ ὅποιον ἀντιστοιχεῖ περίπου εις τὸν ἐμπειρικὸν τύπον $C_{10}H_{10}Cl_8$. Εὐρέθη, κατόπιν δοκιμῶν, ὅτι δι' ἰσομερισμοῦ τοῦ α-πινενίου παράγεται καμφένιον, τὸ ὅποιον χλωριούμενον δίδει προϊόν περιέχον 65% χλώριον δηλ. προϊόν τὸ ὅποιον ἀντιστοιχεῖ εις τὸν ἐμπειρικὸν τύπον $C_{10}H_{10}Cl_8$. Οἱ συντακτικοὶ τύποι τοῦ πινενίου καὶ τοῦ καμφενίου εἶναι οἱ ἐξῆς :



Ἐκ τών συντακτικῶν αὐτῶν τύπων διαπιστοῦται ὅτι κατὰ τὴν χλωρίωσιν τοῦ καμφενίου λαμβάνουν χώραν ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως, προσθήκης καὶ ἀναδιάταξις ἢ

συγχρόνως ἀμφότερα. Ὅθεν προκύπτει ὅτι εἶναι δύσκολον (16) νά εὐρεθῆ ὁ συντακτικὸς τύπος τῆς ἐνώσεως $C_{10}H_{10}Cl_8$. Τὸ σχηματισθὲν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν HCl καὶ τὸ χλώριον τὸ ὅποιον δέν ἀντέδρασεν ἀπομακρύνονται δι' ἐμφυσήσεως ἀζώτου ἢ ἀέρος (17). Ἐπειδὴ τὸ ὡς ἄνω σχηματισθὲν προϊόν ἀποσυντίθεται μὲ τὴν παραμονήν, εὐρέθη ὅτι ἐάν προστεθῆ 2% α-πινένιον ἀποφεύγεται ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ προϊόντος. Τὸ οὕτω λαμβανόμενον προϊόν εἶναι πικρόρρεστον ὑγρὸν ἕως κηρῶδες, κιτρινοπρασίνου χρώματος, διαλυτὸν εις πλείστα ὄργανικὰ διαλυτικά καὶ ἔχει ἐλαφρὰν ὁσμὴν τερπενίων.

Ἰδιαίτερον σπουδαιότητα ἔχει τὸ γεγονός ὅτι εὐρέθη,

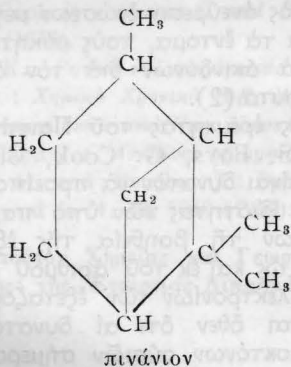
κατόπιν βιολογικῶν δοκιμῶν, τὸ παρασκευασθὲν μίγμα τῶν χλωροπαραγῶγων τοῦ καμφανίου νά εἶναι λίαν τοξικὸν εις τὰ ἔντομα, ἐνῶ δέν προσβάλλει τὰ θερμοαίμα ζῶα. Διὰ τῆς δημιουργίας τῆς νέας ταύτης ὁμάδος χλωριωμένων ἐνώσεων δίδεται μία ἐπι πλέον διέξοδος εις τὸν δημιουργηθέντα ἔθισμον τῶν ἐντόμων (3) εις τὸ D.D.T., τὸ γαμμεξάνιον, χλωρντέιν κλπ. Ἐπίσης ἡ μεγάλη διαλυτότης τοῦ νέου παρασκευάσματος εις τὸ πετρέλαιον ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἄλλα χλωριούχα ἔντομοκτόνα D.D.T. καὶ ἐξαχλωροκυκλοεξάνιον, ἄτινα διαλύονται πολὺ ὀλίγον εις αὐτὰ, παρέχει τὴν δυνατότητα χρησιμοποίησός του ἄνευ τῶν ἀρωματικῶν διαλυτικῶν (ξυλόλιον, βενζόλιον). Δύναται ἐπίσης νά παρασκευασθοῦν προϊόντα μὲ 2-3% ἀλλὰ καὶ μὲ περιεκτικότητα 25%. Τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα κατὰ τὸν βιολογικὸν ἔλεγχον ἐδόθησαν διὰ χρησιμοποίησεως συστατικοῦ ταχείας παραλυσέως (Knockdown) μὲ τὸ ἐν λόγω παρασκεύασμα. Δηλαδή ἐνδείκνυται ἡ ἀντικατάστασις τοῦ D.D.T. εις τὸ μίγμα πυρεθρινῶν καὶ D.D.T. διὰ τοῦ νέου παρασκευάσματος. Εὐρέθη ἐπίσης ὅτι εἶναι ἀποτελεσματικὸν ἐναντίον τῶν ἐντόμων τῶν οἰκιῶν, ἀλλὰ καὶ διὰ γεωργικοὺς σκοπούς. Αἱ τοξικολογικαὶ ἔρευναι ἀπέδειξαν ὅτι δύναται νά χρησιμοποιηθῆ μὲ ἀποτελεσματικότητα δι' ὠρισμένης καταπολεμήσεως ἔντομολογικῶν ἀσθενειῶν. Εἶναι ἔντομοκτόνον τὸ ὅποιον δρᾷ ἐξ ἐπαφῆς καὶ διὰ τοῦ πεπτικῆς συστήματος (ὡς δηλητήριο στομάχου).

Ἐνάλυσις : Τὸ μίγμα τῶν χλωριωμένων ἐνώσεων τοῦ τερπενίου περιέχει χλώριον περίπου 65% τὸ ὅποιον ἀντιστοιχεῖ εις τὸν ἐμπειρικὸν τύπον $C_{10}H_{10}Cl_8$. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ χλωρίου ἐφαρμόζεται ἡ συνθήης μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ D.D.T. Κυρίως ὁμοῦς ὁ προσδιορισμὸς τοῦ περιεχομένου ὀλικῆς χλωρίου γίνεται δι' ἀναγωγῆς, εις διάλυμα ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης μὲ μεταλλικὸν νάτριον, ὅποτε τὸ λαμβανόμενον χλώριον ὑπὸ μορφὴν NaCl ὀγκομετρεῖται διὰ τῆς μεθόδου Volhard.

II. Σούλφωσις τού α-πινενίου

Μία άλλη ενδιαφέρουσα κατεργασία τού τερεβινθελαίου ή τού α-πινενίου, έκτός τής χλωρίωσης, είναι ή σούλφωσις αυτού, διά τής οποίας παρασκευάζονται τερπινεόλαι, έντομοκτόνοι ούσαι και προϊόντα δυνάμενα νά ύποκαταστήσουν τό λινέλαιον.

Ώς ανεφέραμεν εις τήν χλωρίωσιν τού πινενίου ούτω και κατά τήν σούλφωσιν αυτού έπέρχεται αναδιάταξις εις τόν σκελετόν τών άτόμων τού άνθρακος. Κατά τήν 125ην Διεθνή Συνεδρίασιν τής Am. Chem. Soc. 1954 ό Α. Μ. Grafflin (8) είσηγήθη διά τό πινάνιον τήν κατωτέρω διάταξιν, έκ τής οποίας εύκολώτερον εξηγείται ή έπερχομένη, δι' ώρισμένων άντιδράσεων αναδιάταξις τών άτόμων άνθρακος. Διά τό πινάνιον έγένητο άποδεκτή ή εξής διάταξις :

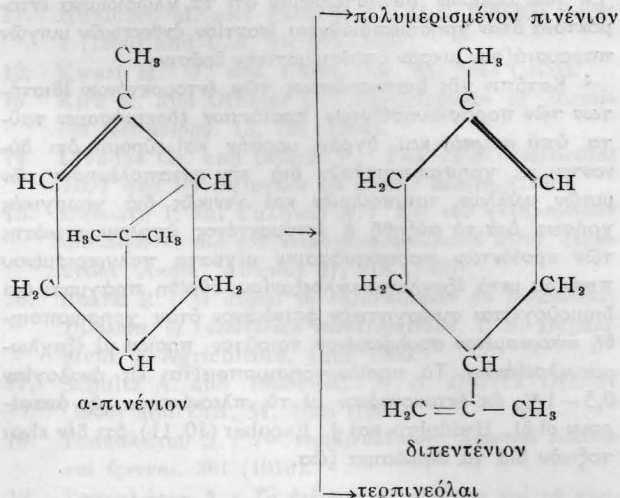


Ούτω νομίζομεν ότι δικαιολογείται τό γεγονός ότι διά σουλφώσεως τού α-πινενίου και ύδρολύσεως τού προϊόντος άντιδράσεως λαμβάνομεν τερπινεόλας και λεμονένιον.

Συγκριτικός πίναξ επίδράσεως τού χλωριωμένου τερπενίου, τού πολυμερισμένου πινενίου και τού εξαχλωροκυκλοεξανίου επί τών μυιών (musca domestica) ύπό έργαστηριακάς συνθήκας

*Ημερομηνία ψεκάσμοϋ	*Ημερομηνία παρατηρήσεων	Χρόνος έκθέσεως	Χλωριωμένον τερπένιον 500 mg/m ²			Πολυμερισμένον πινένιον 500 mg/m ₂			*Εξαχλωροκυκλοεξανιον 500 mg/m ²			Μάρτυς		
			No έκτεθεισών μυιών	No θανουσών μυιών	Θνησιμότης %	No έκτεθεισών μυιών	No θανουσών μυιών	Θνησιμότης %	No έκτεθεισών μυιών	No θανουσών μυιών	Θνησιμότης %	No χερσ. μυιών	No θανουσών μυιών	Θνησιμότης %
10-6-57	11-6-57	30'	40	40	100	38	38	100	36	36	100	25	0	0
	12-6-57	30'	27	27	100	33	33	100	32	32	100	30	0	0
	13-6-57	30'	36	34	94	25	23	92	30	30	100	41	0	0
	14-6-57	30'	32	30	94	41	36	88	35	32	91	34	1	3
	15-6-57	30'	37	28	75	38	24	63	40	26	65	36	0	0
	16-6-57	30'	55	18	33	60	13	22	50	17	34	31	1	3

Τό d, 1- λεμονένιον είναι τó καλούμενον διπεντένιον. Διά τής σουλφώσεως δηλαδή έπέρχεται ίσομερισμός τού πινενίου πρós διπεντένιον, δι' άποκοπής τής έσωτερικής γεφύρας, λόγω μεταφοράς ένός άτόμου Η₂ και δημιουργίας διπλού δεσμού κατά τó σχήμα :



Τό διπεντένιον είναι ύγρόν, εύχαρίστου όσμής λεμονίων και Σ. ζέσεως 178° C. Η άνωτέρω άναφερθείσα σούλφωσις διεξάγεται διά κατεργασίας τερεβινθελαίου ειδ. βάρους 0,855-0,870 μετά Η₂SO₄ 98% εις αναλογίαν 5-8% ήτοι 100 μέρη τερεβινθελαίου με 8 μέρη θειικού όξέος.

Η μεγίστη άπόδοσις εις διπεντένιον και πολυμερισμένον πινένιον λαμβάνεται διά χρησιμοποίησεως 8-10 μερών Η₂SO₄ 98% μετά 100 μερών πινενίου. Η αντίδρασις λαμβάνει χώραν εις θερμοκρασίαν 0-20° C. Μετά τήν προσθήκην τού θειικού όξέος ύπό συνεχή άνάδευσιν άπομακρύνομεν τήν άποβληθείσαν πίσσαν άπό τόν σουλφωμένον ύδρογονάνθρακα. Έν συνεχεία έξουδετερούμεν και διά τής ύδρολύσεως λαμβάνεται προϊόν άποτελούμενον άπό διπεντένιον και πολυμερισμένον πινένιον. Τό ούτω παρασκευαζόμενον προϊόν εύρέθη ότι έχει έντομοκτόνους ιδιότητες,

όφειλομένας κυρίως εις τó σχηματισθέν διπεντένιον.

*Έχοντες ύπ' όψιν τās έργασίας τών Nevin Weaver (20, 21) καθώς έπίσης και τών Λιβαδά (14) και Χατζηνικολάου (9) προέβημεν εις τόν βιολογικόν έλεγχον τών προϊόντων μας. Τά άποτελέσματα παρατίθενται εις τόν άνωτέρω πίνακα.

Ἐκ τῶν δοκιμῶν διεπιστώσαμεν ὅτι τὰ χλωριωμένα έντομοκτόνα ὅταν χρησιμοποιοῦνται έναντίον άνθηκτικῶν μυιγῶν παρουσιάζουν μικρὰν ὑπολειμματικὴν δρᾶσιν.

Κατόπιν τῆς διαπιστώσεως τῶν έντομοκτόνων ιδιοτήτων τῶν παρασκευασθέντων προϊόντων ἐδοκιμάσαμεν ταῦτα ὑπὸ στερεὰν καὶ ὑγρὰν μορφήν καὶ εὔρομεν ὅτι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν καταπολέμησιν τῶν μυιῶν, ψύλλων, τσιμπουριῶν καὶ γενικῶς διὰ γεωργικὰς χρήσεις. Διὰ νὰ αὐξηθῇ ἡ έντομοκτόνος ὑπολειμματικότης τῶν προϊόντων παρασκευάσαμεν μίγματα πολυμερισμένου πινενίου μετὰ ἐξαχλωροκυκλοεξανίου. Εὐρέθη πράγματι ὅτι δημιουργεῖται συνεργητικὸν φαινόμενον ὅταν χρησιμοποιηθῇ κεκορεσμένον σουλφωμένον τοιοῦτον προϊόν μετὰ ἐξαχλωροκυκλοεξανίου. Τὸ προϊόν χρησιμοποιεῖται εἰς ἀναλογία 0,5 - 1% ὡς έντομοκτόνον μετὰ τὸ πλεονέκτημα, ὡς ἀναφέρουν οἱ M. Huidobro καὶ J. Escobar (10, 11), ὅτι δὲν εἶναι τοξικὸν διὰ τὰ θερμόαιμα ζῶα.

III. Παράγωγα πινενίου ὡς βερνίκια ἐπίπλων καὶ δαπέδων

Τὸ ένδιαφέρον τοῦ παρασκευαζομένου μίγματος οὐσιῶν κατὰ τὴν σούλφωσιν τοῦ τερεβινθελαίου δὲν περιορίζεται εἰς τὴν χρησιμοποίησιν του μόνον ὡς έντομοκτόνου, ἀλλὰ δύναται νὰ εὐρῆ καὶ ἄλλας ἐφαρμογὰς. Οὕτω μετὰ τὴν σούλφωσιν τοῦ τερεβινθελαίου καὶ τὴν έν συνεχεῖα ἐξουδετέρωσιν του ὑπεβάλαμεν τὸ προϊόν εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν διὰ τῆς ὁποίας ἐλάβομεν τὰ ἐξῆς κλάσματα :

- 1) Εἰς θερμοκρασίαν 160 - 174° C εὐκίνητον ὑγρὸν.
- 2) » 174 - 184° C ὑγρὸν ὁσμῆς λεμονίων ἐκ τοῦ περιεχομένου διπεντενίου (λεμονενίου).
- 3) » 184 - 300° C ἐλαιῶδες λεπτόρευστον ὑγρὸν.
- 4) » 300 - 330° C ἐλαιῶδες ὑγρὸν κιτριερύθρου χρωματισμοῦ περιέχον διτερπένια.
- 5) » 330 - 350° C πυκνότερον ἐλαιῶδες ὑγρὸν ἐρυθροῦ χρώματος ἀποτελούμενον ἐκ πολυτερπενίων.
- 6) Ὑπόλειμμα ὡς τὸ κολοφώνιον σκοτεινοῦ ἐρυθροῦ χρώματος ἀποτελούμενον ἐκ τετρατερπενίων.

Τὸ ποσὸν τῶν ἀνωτέρω κλασμάτων ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συνθηκῶν σουλφώσεως δηλ. ἐκ τῆς ἀναλογίας πινενίου πρὸς θεικὸν ὄξυ καὶ ἐκ τῆς θερμοκρασίας ἀντιδράσεως.

Τὰ οὕτω λαμβανόμενα ἐλαιῶδη προϊόντα εἶναι πολυμερῆ τοῦ πινενίου καὶ δύνανται εἴτε μεμονωμένως εἴτε έν μίγματι νὰ ἀποτελέσουν χρήσιμα προϊόντα ὑποκαταστάσεως τοῦ λιπιδίου εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν ἐλαιοχρωμάτων. Τὰ προϊόντα ταῦτα παρέχουν ἐξαιρετικὴν ἐπικαλυπτικὴν ἱκανότητα, στιλπνότητα καὶ ταχεῖαν ξήρανσιν. Βεβαίως τὰ ἐλαιῶδη ταῦτα προϊόντα εἶναι δυνατόν νὰ παρασκευασθοῦν καὶ διὰ κατεργασίας τοῦ πινενίου διὰ καταλυτῶν π.χ. $AlCl_3$, $HAlCl_4 \cdot 2R_2O$ ὡς ἀναφέρουν οἱ ἐρευνηταὶ Wiberg, Schmidt καὶ Γαληνὸς (22) καὶ ἐπίσης οἱ Μηλιώτης καὶ Γαληνὸς (15). Ἐκ τῶν ἀνωτέρω σαφῶς διαπιστοῦται ὅτι διὰ τῆς ἐπιδράσεως θεικοῦ ὄξεος ἐπὶ τοῦ πινενίου καὶ διὰ ἐπ' αὐτοῦ τούτου τοῦ ἐλληνικοῦ τερεβινθελαίου, ἢ διὰ κατεργασίας μετὰ καταλυτῶν ὡς καὶ διὰ τῶν ἀναφε-

θέντων χλωριώσεων ἔχομεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀξιοποίησιν τοῦ τερεβινθελαίου τὸ ὁποῖον έν ἀφθονίᾳ παράγει ἡ Ἑλλάς.

Συμπεράσματα

Διὰ χλωριώσεων τοῦ α-πινενίου παρασκευάζεται μίγμα χλωροπαραγῶγων τοῦ καμφανίου, τὸ ὁποῖον ἔχει έντομοκτόνους ιδιότητες. Ἐπίσης διὰ σουλφώσεως τοῦ α-πινενίου παρασκευάζεται μίγμα διπεντενίου καὶ πολυμερισμένου πινενίου, τὸ ὁποῖον ἐπίσης ἔχει έντομοκτόνους ιδιότητες. Οὕτω εἶναι δυνατὴ ἡ ἀξιοποίησις τοῦ ἐλληνικοῦ τερεβινθελαίου.

Γεγονὸς ἀναμφισβήτητος εἶναι ὅτι εὐρὺ πεδίου διανοίγεται διὰ τὴν παρασκευὴν νέων ὀργανικῶν έντομοκτόνων. Οἱ Χημικοὶ ἀναζητοῦν μεθόδους παρασκευῆς νέων τοιούτων ενώσεων. Σήμερον ἡ ἔρευνα προχωρεῖ πρὸς ἀνεύρεσιν ενώσεων μεγαλυτέρας τοξικότητος διὰ τὰ έντομα, τοὺς μύκητας καὶ τὰ βακτήρια, ἀλλὰ ἀκινδύνων διὰ τὸν ἄνθρωπον, τὰ ζῶα καὶ τὰ φυτὰ (2).

Κατὰ τοὺς ἐρευνητὰς τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Cambridge S. Boys, G. Cook, C. Reeves καὶ Shavitt (5) εἶναι δυνατόν νὰ προεῖπωμεν τὴν σύνταξιν καὶ τὰς ιδιότητας τῶν ὑπὸ παρασκευὴν χημικῶν ενώσεων τῆ βοηθεῖα τῆς ἐξίσωσεως τοῦ Schrödinger ὡς καὶ ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ καὶ τῶν ιδιοτήτων τῶν ἠλεκτρονίων τῶν ἐξεταζομένων μορίων.

Διαφαίνεται ὅθεν ὅτι αἱ δυνατότητες παρασκευῆς έντομοκτόνων οὐσιῶν σήμερον εἶναι μεγάλαι, ἢ δὲ πρόοδος τῆς τελευταίας δεκαετίας εἰς τὸν τομέα αὐτὸν ὑπῆρξεν ἀλματώδης, ἐπ' ὠφελεία τῆς ἀνθρωπότητος.

S U M M A R Y

Turpentine oil as the basis for the preparation of insecticides and certain other substances

By M. N. VARNAVA

The useful development of turpentine oil produced in Greece is the subject of the present investigation. The turpentine oil under study containing 95% α -pinene is considered of a good quality. Dealing with the preparation of insecticidal substances, we proceeded at first with the chlorination of the α -pinene and secondly with its sulfonation and obtained the following results :

I. By treating moisture free α -pinene with chlorine at a temperature 0° C we obtained a mixture of bornyl - chloride, 2,6 - dichloro-camphane, a tetrachloro-derivative and octachloro-derivative of camphane, which when tested biologically was found to possess insecticidal properties.

II. By sulfonating α -pinene at 0° C and using 100 parts of pinene with 8 parts of sulfuric acid 98%, we obtained a mixture of dipentene and polymerized pinene which was found to possess insecticidal and certain other properties.

Thus, with the above treatments the useful

development of Greek turpentine oil could be realized.

(Institute of Chemistry and Agriculture «N. Kanellopoulos»).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Aschan O.: *Berichte* **61**, 38 (1928).
2. Βαρνάβα Μ.: *Χημ. Χρονικά* **19Α**, 19 (1954).
3. Βαρνάβα Μ.: *Χημ. Χρονικά* **20Α**, 109 (1956).
4. Βαρνάβα Μ.: *Φωτοχημική χλωρίωση βενζολίου δια βιομηχανική παρασκευήν εξαχλωροκυκλοεξανίου εμπλουτισμένου εις γ-ίσομερές*. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιον Ἀθηνῶν (1957).
5. Boys S., Cook G.: *Reeves C and Shavitt. Nature* **178**, 1207 (1956).
6. Δαμιανοῦ Κ.: *Ρητίνη καὶ παράγωγα*. Ἀθήναι 1933.
7. Δέφνερ Μ.: *Χημικὰ Χρονικά* **10Α**, 21 (1945).
8. Grafflin M.: *Chem. and Eng. News* **32**, 1795 (1954).
9. Hadjinicolaou J.: *Archives of hygiene* **6**, 7 (1949).
10. Huidobro M. and Escobar J.: *Span* 205981 Oct. II (1952) and *C. A.* **48**, 7840 (1954).
11. Huidobro M. and Escobar J.: *U.S.* 2761805 Sept. 4 (1956) and *C.A.* **51**, 665 (1957).
12. Kwart H.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5943 (1953).
13. Kirk R. and Othmer D.: *Encyclopedia of chemical technology*. **13**, 720 (1954).
14. Livadas Gr. and Issaris P.: *The new insecticidal DDT and its influence on public health*. (1946).
15. Μηλιώτη Ι. καὶ Γαληνοῦ Α.: Ἐπὶ τοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ πινένιου διὰ τοῦ τετραχλωροαργιλικοῦ ὀξέος. Πρακτικὰ Ἀκαδ. Ἀθηνῶν **31**, 218 (1956).
16. Roark R.: *A digest of information on toxaphene. Division of insecticide investigations*. U.S. Department of Agriculture. June 1950.
17. Schultz A. and Bloor R.: *U. S.* 2767115 Oct. 16 (1956) and *C.A.* **51**, 1526 (1957).
18. Τσακαλώτου Δ.: *Τὸ τερεβινθέλαιον. Χημικαὶ μελέται καὶ ἔρευναί*. 361 (1916).
19. Τσακαλώτου Δ.: *Τὸ δεξιοτροπὲς πινένιον καὶ τὰ καμφοροειδῆ παράγωγα αὐτοῦ. Χημικαὶ μελέται καὶ ἔρευναί*. 433 (1917).
20. Weaver N.: *J. Econ. Ent.* **42**, 973 (1949).
21. Weaver N.: *J. Econ. Ent.* **43**, 333 (1950).
22. Wiberg E, Schmidt M. und Galinos A.: *Angew. Chem.* **66**, 443 (1954).

(Ἐκ τοῦ Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεωργίας «Νικ. Καλλιόπουλος» τῆς Ἑταιρείας Λιπασμάτων).

(Εἰσήχθη τῇ 12ῃ Φεβρουαρίου 1959)

Κατανομή δι' ἀντιρροῆς

ὑπὸ ΜΑΡΙΑΣ Μ. ΠΕΡΤΕΣΗ

Εἰσαγωγή

Τὸ πρόβλημα διαχωρισμοῦ καὶ ἀπολύτου καθάρσεως οὐσιῶν, παραμένει πάντοτε ἐκ τῶν σπουδαιότερων τῆς χημείας. Παλαιαί, σχεδὸν ὅσον καὶ αὐτὴ αὐτὴ εἶναι αἱ μέθοδοι κρυσταλλώσεως καὶ ἀποστάξεως. Ἀλλὰ εἶναι πολλάκις δύσκολον νὰ κρυσταλλωθῇ ἡ ζητούμενη οὐσία, ἢ ἀπλοῦν παράγωγον αὐτῆς, ἐξ ἄλλου δὲ ἡ μέθοδος ἀποβαίνει δυσχερῆς διὰ πολὺ μικρὰ ποσὰ ἐξ αἰτίας ἀπωλειῶν διὰ νὰ δύναται δὲ νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ μέθοδος τῆς ἀποστάξεως πρέπει ἀφ' ἑνὸς ἡ οὐσία νὰ ἀφίπταται, ἀφ' ἑτέρου δὲ νὰ εἶναι σταθερὰ εἰς τὴν θερμοκρασίαν ἀποστάξεως. Ἐκ τῶν νεωτέρων μεθόδων, ἡ τῆς χρωματογραφίας ἔτυχεν εὐρυτάτης ἐφαρμογῆς ὡς χρωματογραφία προσροφήσεως, κατανομῆς καὶ ἀνταλλαγῆς ἰόντων. Ἀλλὰ καὶ ἐκεῖ ἡ οὐσία πρέπει νὰ δύναται νὰ προσροφηθῇ καὶ νὰ ἐκλουσθῇ ἄνευ ἀλλοιώσεως ἢ ἀποσυνθέσεως. Τελευταίως ἐφηρμόσθη μὲ μεγάλην ἐπιτυχίαν ἡ κατανομή δι' ἀντιρροῆς.

Ἡ βᾶσις αὐτῆς τῆς μεθόδου εἶναι ὁ διαχωρισμὸς οὐσιῶν ἐξ αἰτίας τῶν διαφορετικῶν των διαλυτοτήτων εἰς δύο μὴ μιγνύμενα ὑγρά—γνωστὸς

προτοῦ ἀκόμη γεννηθῇ ἡ χημεία. Ἀλλὰ μέχρι πρότινος σχεδὸν ἦτο δυνατὸς ὁ διαχωρισμὸς μόνον οὐσιῶν, τῶν ὁποίων αἱ διαλυτότητες ἦσαν τόσον διαφοροί, ὥστε μία μόνη ἐκχύλισις, ἢ τουλάχιστον πολλαπλὴ ἐκχύλισις μιᾶς μόνον φάσεως, ἦτο ἀρκετὴ πρὸς ἐντελῆ σχεδὸν διαχωρισμὸν των. Κατὰ τὰς τελευταίας μόνον δεκαετίας ἤρχισεν ἐφαρμοζομένη ἡ ἀρχὴ τῆς ἀντιρροῆς καὶ τῆς ἐξαντλητικῆς ἐκχυλίσεως ἐκάστης φάσεως διὰ τοῦ ἑτέρου διαλυτικοῦ εἰς τὴν κλασματάωσιν τῶν δυσκολώτερον διαχωριζομένων οὐσιῶν.

Ἀρχὴ τῆς μεθόδου

Κατανομή δι' ἀντιρροῆς (Counter current distribution, Gegenstromverteilung) εἶναι τὸ ὄνομα τὸ δοθὲν εἰς ὀρισμένον τύπον πολλαπλῆς ἐκχυλίσεως, ἐπιτυγχανομένης δι' ὀρισμένης συσκευῆς, τὴν ὁποίαν ἐφεῦρε ὁ Craig (1). Ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει πολλὰς ἀρετάς, ἡ κυριώτερα δὲ τούτων εἶναι τὸ ἥπιον τῶν συνθηκῶν κλασματώσεως—χαμηλὴ θερμοκρασία καὶ ἀραιὰ διαλύματα—ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν μέθοδον τῆς ἀποστάξεως καὶ τῆς χρωματογραφίας ἀκόμη.

Ὡς ἐκ τούτου εἶναι χρησιμωτάτη πρὸς διαχωρισμὸν ἀσταθῶν οὐσιῶν. Ἐξ ἄλλου εἶναι δυνατὴ ἡ

πλήρης σχεδόν ανάληψις του αρχικού υλικού εις τὰ διάφορα κλάσματα καὶ ἡ καμπύλη τῆς κατανομῆς δι' ἀντιρροῆς δίδει πλήρη εἰκόνα τοῦ ποῦ εὐρίσκεται ὁλόκληρον τὸ ὑλικόν.

Ἡ θεωρία τῆς κατανομῆς δι' ἀντιρροῆς βασιζέται ἐπὶ τῆς γνωστῆς ἐξίσωσως

$$C_1/C_2 = K \quad (1)$$

ὅπου C_1 καὶ C_2 εἶναι αἱ συγκεντρώσεις δοθείσης οὐσίας εὐρισκομένης ἐν διαλύσει εἰς τὴν ἐλαφροτέραν (ἄνω) φάσιν, ἣτις καλεῖται ὑπέρφασις καὶ τὴν βαρυτέραν (κάτω) φάσιν, ἣτις καλεῖται ὑπόφασις. Ἡ ἐξίσωσις αὕτη εἶναι ὁ γνωστός νόμος κατανομῆς τοῦ W. Nernst καὶ ὀρίζει ὅτι ὁ λόγος τῶν συγκεντρώσεων δοθείσης οὐσίας εἰς δύο μὴ μιγνύμενα ὑγρά εὐρισκόμενα ἐν ἰσορροπίᾳ εἶναι σταθερός, εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν, ὅταν αἱ συγκεντρώσεις ἀναφέρονται εἰς ὁμοειδῆ μόρια. Παρεκκλίσεις ἀπὸ τοῦ νόμου τούτου συμβαίνουν εἰς ὑψηλὰ συγκεντρώσεις. Εἰς τὰ ἐπόμενα θὰ θεωρήσωμεν ὅτι χρησιμοποιούμεν ἀραιὰ διαλύματα καὶ ὅτι ὁ συντελεστὴς κατανομῆς K εἶναι σταθερός.

Ἡ τεχνικὴ τῆς κατανομῆς δι' ἀντιρροῆς (2, 3) θὰ γίνῃ εὐκολώτερον ἀντιληπτὴ ἐὰν περιγραφῆ ὁ διαχωρισμὸς δύο ἐν διαλύσει εὐρισκομένων οὐσιῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην διαδοχικὰ τμήματα τῆς ἀνωτέρας στιβάδος κινουῦνται καὶ μίγνυνται μὲ ἴσα διαδοχικὰ τμήματα τῆς κατωτέρας στιβάδος. Εἰς ἐκάστην ἀνάμειξιν ἀποκαθίσταται ἰσορροπία. Πρὸς ἀπλοποίησιν, ἄς θεωρήσωμεν ὅτι αἱ κατώτεροι στιβάδες παραμένουν σταθεραί. Ὑποθέσωμεν ὅτι ἐκαστὴ ἐκ τῶν τριῶν διαχωριστικῶν χοανῶν ἡριθμημένων 0, 1 καὶ 2 περιέχει δοθέντα ὄγκον ὑποφάσεως. Εἰς τὴν χοάνην 0, προστίθεται ἴσος ὄγκος ὑπερφάσεως καὶ 1000 μονάδες ἐξ ἐκάστης τῶν διαλυομένων οὐσιῶν Α καὶ Β. Περαιτέρω ἄς ὑποθέσωμεν χάριν εὐκρινείας ὅτι ἡ οὐσία Α διαλύεται 9 φορές περισσότερον εἰς τὴν ὑπέρφασιν παρὰ εἰς τὴν ὑπόφασιν, ἐνῶ ἡ οὐσία Β διαλύεται 9 φορές περισσότερον εἰς τὴν ὑπόφασιν παρὰ εἰς τὴν ὑπέρφασιν. Ὁ συντελεστὴς κατανομῆς τῆς οὐσίας Α εἶναι 9 καὶ τῆς οὐσίας Β $\frac{1}{9}$.

Ἄς θεωρήσωμεν πρὸς στιγμὴν μόνην τὴν οὐσίαν Α καὶ ἄς ἴδωμεν πῶς θὰ κατανεμηθῶν αἱ 1000 μονάδες τῆς οὐσίας Α εἰς τὴν χοάνην 0 μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας (Σχ. 1). Ὡς δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα 1, 900 μονάδες θὰ εὐρεθῶν εἰς τὴν ὑπέρφασιν καὶ 100 εἰς τὴν ὑπόφασιν. Ἡ ὑπέρφασις τῆς χοάνης 0 μεταφέρεται εἰς τὴν χοάνην 1 καὶ νέα ὑπέρφασις διαλυτικοῦ προστίθεται εἰς τὴν χοάνην 0. Ἡ οὐσία Α, ἡ εὐρισκομένη εἰς τὴν μεταφερθεῖσαν ὑπέρφασιν μετὰ ἀνατάραξιν καὶ ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας κατανέμεται εἰς τὴν χοάνην 1 ὡς δεικνύει τὸ σχ. 1B. Ἐκ τῶν 900 μονάδων, 810 κατανέμονται εἰς τὴν ὑπέρφασιν καὶ 90 εἰς τὴν ὑπόφασιν. Εἰς τὴν διαχωριστικὴν χοάνην 0 μετὰ τὴν προσθήκην νέας ὑπερφάσεως ἡ κατανομὴ 100 μερῶν οὐσίας, τὰ ὅποια εἶχον μείνει εἰς τὴν ὑπόφασιν, εἶναι 90 μέρη εἰς τὴν ὑπέρφασιν καὶ 10 εἰς τὴν ὑπόφασιν.

Εἰς τὸ ἐπόμενον στάδιον, ἡ ὑπέρφασις τῆς χοάνης 0 μεταφέρεται εἰς τὴν χοάνην 1 καὶ τῆς χοάνης 1 εἰς τὴν χοάνην 2 καὶ προστίθεται καὶ πάλιν νέα ὑπέρφασις εἰς τὴν χοάνην 0. Μετὰ ἀνατάραξιν καὶ ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ἡ κατανομὴ τῆς οὐσίας εἰς τὰς τρεῖς χοάνας εἶναι ὡς δεικνύει τὸ στάδιον μεταφορᾶς Γ τοῦ σχήματος 1. Ἡ περιεκτικότης ἐκάστης χοάνης εἰς οὐσίαν Α εἶναι τὸ ἄθροισμα τῶν ποσῶν τῶν εὐρισκομένων εἰς τὰς δύο στιβάδας: 10 μονάδες εἰς τὴν χοάνην 0, 180 εἰς τὴν χοάνην 1 καὶ 810 εἰς τὴν χοάνην 2.

Κατ' ἀναλογίαν ἡ οὐσία Β (μὲ συντελεστὴν κατανομῆς $\frac{1}{9}$) ὑφίσταται ἀντίστροφον κατανομὴν καὶ οὕτως ἡ χοάνη ὑπ' ἀρ. 0 περιέχει 810 μονάδας οὐσίας Β. ἡ ὑπ' ἀρ. 1, 180 καὶ ἡ ὑπ' ἀρ. 2, 10.

Ἐὰν τώρα θεωρήσωμεν καὶ τὰς δύο οὐσίας Α καὶ Β, θὰ ἴδωμεν ὅτι ἡ χοάνη 0 περιέχει 81% τῆς οὐσίας Β καθαρότητος 98,8% καὶ ἡ χοάνη 2 81% τῆς οὐσίας Α καθαριότητος 98,8%. Ἡ περιγραφείσα εἰς δύο στάδια μεταφορὰ δεικνύει ἀφ' ἑνὸς εἰς τί συνίσταται ἡ κατανομὴ δι' ἀντιρροῆς καὶ ἀφ' ἑτέρου κατὰ πόσον ἔχει προχωρήσει ὁ διαχωρισμὸς τῶν οὐσιῶν Α καὶ Β, ἀπὸ τὴν πρώτην ἐκχύλισιν διὰ τῆς ὁποίας θὰ εἶχομεν ἐπιτύχει τὰ 90% καθαρότητος τῶν οὐσιῶν Α καὶ Β.

Ἡ κατανομὴ τῶν διαλελυμένων οὐσιῶν εἰς τὰ διάφορα στάδια τῆς κατανομῆς δι' ἀντιρροῆς ὑπολογίζεται εὐκόλως ἐκ τοῦ τύπου

$$\left[\frac{1}{K+1} + \frac{K}{K+1} \right]^n \quad (2)$$

ὅπου n ὁ ἀριθμὸς μεταφορῶν.

Εἰς τὸ ἀνωτέρω παράδειγμα ὅπου $n=2$ καὶ $K=9$ ὁ τύπος (2) δίδει:

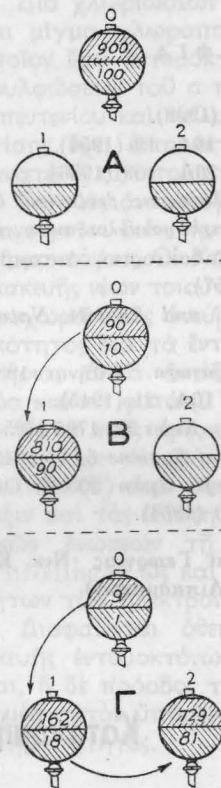
$$\frac{1}{(K+1)^2} + \frac{2K}{(K+1)^2} + \frac{K^2}{(K+1)^2} = 0,01 + 0,18 + 0,81$$

Ἐὰν πολλαπλασιάσωμεν ἐπὶ 1000 θὰ ἔχωμεν τὴν ἀνωτέρω εὐρεθεῖσαν κατανομὴν.

Ὁ γενικὸς τύπος, ὁ ὁποῖος δίδει τὸ ποσὸν ($T_{n,r}$) ὠρισμένης οὐσίας, τὸ ὁποῖον περιέχεται εἰς τὴν χοάνην ὑπ' ἀρ. r μετὰ δοθέντα ἀριθμὸν μεταφορῶν (n) εἶναι: (4)

$$T_{n,r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \cdot \left(\frac{1}{K+1} \right)^n \cdot (K)^r$$

Ἡ δυνατότης ὑπολογισμοῦ τοῦ ποσοῦ ὠρισμέ-

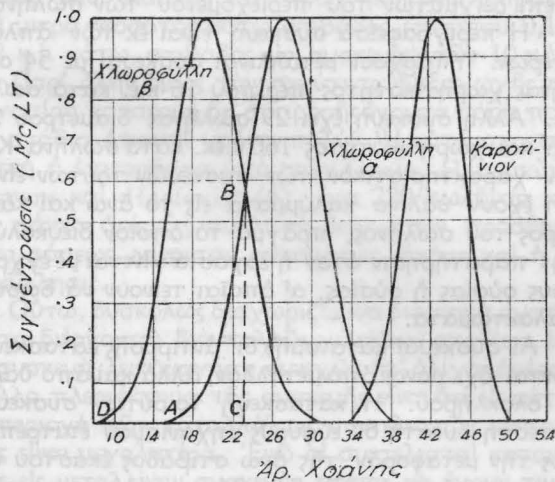


Σχ. 1. Κατανομὴ κατ' ἀντιρροῆν τῆς οὐσίας Α ($K_A = 9$)

νης ουσίας του περιεχομένου εις εκάστην χοάνην κατά την κατανομήν δι' αντιρροής, όταν είναι γνωστά ο συντελεστής κατανομής και ο αριθμός των μεταφορών, είναι εκ των μεγαλύτερων πλεονεκτημάτων της μεθόδου. Η ανωτέρω ιδιότης δεικνύει και την αναλυτική χρησιμότητα της τεχνικής ταύτης. Υπό την προϋπόθεσιν, ότι ο συντελεστής κατανομής παραμένει σταθερός, οιαδήποτε παρέκκλισις εκ της θεωρητικώς υπολογισθείσης κατανομής δύναται να αποδοθῆ εις ἄλλην ἢ ἄλλας ουσίας. Τὸ μέγεθος τῆς παρεκκλίσεως είναι βεβαίως ἀνάλογον τοῦ ποσοῦ τῆς ἄλλης ουσίας.

Ἡ πρόβλεψις τοῦ βαθμοῦ διαχωρισμοῦ δύο οὐσιῶν Α και Β δοθέντων τῶν συντελεστῶν κατανομῆς ἀποτελεῖ διαρκῶς ἀπαντῶμενον πρόβλημα. Ἄλλοτε ἐπιθυμεῖται ἡ εὐρεσις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σταδίων, τὰ ὅποια χρειάζονται πρὸς ἐπίτευξιν ὠρισμένου βαθμοῦ καθαρότητος και ἄλλοτε ὁ βαθμὸς διαχωρισμοῦ δύο οὐσιῶν, δοθέντος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σταδίων μεταφορᾶς.

Εἰς τὰ προβλήματα ταῦτα δίδει ἀπαντήσεσις κατὰ προσέγγισιν ἡ στατιστικὴ, ὅπου αἱ πιθανότητες υπολογίζονται ἐκ τῆς κοινῆς ἐπιφανείας τῶν καμπυλῶν, ὡς αἱ τοῦ σχήματος 2 διὰ τὰς χλωροφύλλας α και β. Ἡ περιεκτικότης τῆς χλωροφύλλης



Σχ. 2. Θεωρητικαὶ καμπύλαι τῆς χλωροφύλλης α, τῆς χλωροφύλλης β και τοῦ καροτινίου εἰς συσκευὴν κατανομῆς δι' αντιρροῆς Craig ἐκ 54 χοανῶν.

λης α εἰς χλωροφύλλην β, προσδιορίζεται στατιστικῶς ὡς ὁ λόγος τῆς ἐπιφανείας ABC πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν BCD.

Ἡ ἐκλογή μὴ μιγνυμένων ὑγρῶν διὰ τὴν κατανομήν ἀντιρροῆς, εἶναι δυστυχῶς κυρίως ἐμπειρικὴ. Μολταυτα ὑπάρχουν ὠρισμένοι ὄροι, τοὺς ὁποίους τὸ σύστημα τῶν δύο ὑγρῶν πρέπει νὰ ἐκπληροῖ:

1. Ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ κατανομῆς τῆς μιᾶς ἐκ τῶν διαχωριζομένων οὐσιῶν πρέπει νὰ μὴ ἀπέχη πολὺ τῆς μονάδος.

Εἰς συστήματα δύο οὐσιῶν καλύτερος διαχωρισμὸς ἐπιτυγχάνεται, ὅταν οἱ συντελεσταὶ κατανομῆς εἶναι ἀντίστροφοι ἀριθμοί. Δὲν εἶναι πάντοτε

εὐκόλον νὰ ἐπιτύχη κανεὶς τὸ κατάλληλον σύστημα. Πολλάκις ὑδατικὰ ρυθμιστικὰ διαλύματα χρησιμοποιοῦνται ὡς ἡ μία τῶν φάσεων, ὅταν αἱ κατανεμόμεναι οὐσίαι εἶναι ὀξινοί, βασικαὶ ἢ ἐπαμφοτερίζουσαι, διότι τὸ pH δύναται νὰ ρυθμισθῆ κατὰ τρόπον ὥστε νὰ ἐπιτευχθῆ τὸ ζητούμενον Κ. Ἐπίσης, ὅταν ἡ πρὸς διαχωρισμὸν ἔνωσις εἶναι πολὺ διαλυτὴ εἰς τὸ ὕδωρ και μᾶλλον ἀδιάλυτος εἰς τὰ ὀργανικὰ διαλυτικά, εἶναι δυνατὸν νὰ προστεθῆ κάποια οὐσία εἰς τὸ σύστημα, ἡ ὅποια νὰ καθιστᾷ τὴν ἔνωσιν, τὴν ὅποιαν θέλομεν νὰ διαχωρίσωμεν, εὐδιαλυτοτέραν εἰς τὴν ὀργανικὴν φάσιν. Τοιαῦται οὐσίαι, ὀνομάζονται φορεῖς. Π.χ. ἡ στρεπτομυκίνη δὲν παραλαμβάνεται εὐκόλως ἀπὸ ὑδατικὸν διάλυμα δι' ὀργανικῶν διαλυτικῶν, ἀλλ' ἐὰν ἡ μία φάσις εἶναι ρυθμιστικὸν διάλυμα φωσφορικοῦ, ἀμυλικῆ ἀλκοόλης ἢ ἄλλης και προστεθῆ ὡς φορεὺς λαουρικὸν ὀξύ, τότε ἡ κατανομή τῆς στρεπτομυκίνης μεταξύ ὑδατικῆς και ὀργανικῆς φάσεως, εἶναι ἀρκούντως ἱκανοποιητικὴ. Λιπαρὰ ὀξεᾶ μακρᾶς ἀλύσεως χρησιμοποιοῦνται γενικῶς, ὡς φορεῖς βάσεων ἔχουσῶν μεγάλην διαλυτότητα εἰς τὸ ὕδωρ και ἀμῖναι μακρᾶς ἀλύσεως ὡς φορεῖς ὑδατοδιαλυτῶν ὀξέων.

Ἐπὶ τῶν ἀκόμῃ ἄλλοι τρόποι ἐπιτεύξεως τοῦ αὐτοῦ ἀποτελέσματος — χωρὶς ἔδω νὰ πρόκειται περὶ φορέων. Π.χ. εἶναι δυνατὸν νὰ προστεθῆ ἄλας εἰς ὑδατικὴν φάσιν διὰ νὰ μειώσῃ τὴν διαλυτότητα ὑδατοδιαλυτῆς οὐσίας εἰς αὐτὴν και νὰ τὴν ἐξαναγκάσῃ οὕτως εἰπεῖν νὰ εἰσέλθῃ εἰς τὴν ἑτέραν φάσιν. Ἐπίσης εἶναι δυνατὸν νὰ προστεθῆ οὐσία ἄλλοιοῦσα ἐλαφρῶς ἐκείνην ἡ ὅποια πρόκειται νὰ ἐκχυλισθῆ και οὕτω βελτιούσα τὴν κατανομήν τῆς εἰς τὰς δύο φάσεις. Π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἰνσουλίνης προσθήκη μικρᾶς ποσότητος διχλωροξεικοῦ ὀξέος ἔδωσεν ἱκανοποιητικὸν συντελεστὴν κατανομῆς μεταξύ ὕδατος και δευτεροταγοῦς βουτανόλης ἐνῶ ἄνευ διχλωροξεικοῦ ὀξέος ἡ ἰνσουλίνη παρέμενε εἰς τὴν ὑδατικὴν φάσιν. Φυσικὰ ὑπάρχει πλῆθος συνδυασμῶν διαλυτικῶν μετὰ ἢ ἄνευ προσθέτων οὐσιῶν. Ἀσφαλῶς, δέ, δὲν εἶναι ἀνάγκη αἱ δύο φάσεις τοῦ συστήματος νὰ συνίστανται μόνον ἐκ δύο διαλυτικῶν μέσων. Πολλάκις ἐκάστη φάσις περιέχει 3, 4 ἢ 5 διαλυτικά.

2. Τὸ διαφασικὸν σύστημα τῶν διαλυτῶν πρέπει νὰ μὴ ἐπηρεάζεται σημαντικῶς ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας, δηλαδὴ νὰ μὴ ἀλλάσῃ σχεδὸν ἡ ἀμοιβαία διαλυτότης τῶν στιβάδων και ὡς ἐκ τούτου και ἡ θέσις τῆς μεσεπιφανείας.

3. Τὰ σημεῖα ζέσεως τῶν διαλυτικῶν πρέπει ἄφ' ἐνὸς νὰ εἶναι ἀρκετὰ χαμηλὰ ὥστε νὰ εἶναι δυνατὴ ἡ εὐκόλος ἀπομάκρυνσις των, πρὸς σταθμικὴν ἀνάλυσιν, ἄφ' ἑτέρου ὁμοῦς πρέπει νὰ εἶναι ἀρκετὰ ὑψηλὰ, ὥστε ἡ ἐξάτμισις, ἡ ἀνάπτυξις πίεσεως και ἡ διαρροή ἐντὸς τῆς συσκευῆς νὰ εἶναι κατὰ τὸ δυνατὸν μικρότεραι.

4. Αἱ διαφοραὶ εἰς εἰδικὸν βᾶρος πρέπει νὰ εἶναι τοιαῦται, ὥστε νὰ ἐπιτρέπουν ταχύν διαχωρισμὸν τῶν δύο φάσεων. Ἐξ ἄλλου πρέπει νὰ μὴ σχηματίζονται γαλακτώματα.

5. Ἡ σύζευξις μεταξύ τῶν μορίων πρέπει νὰ εἶναι

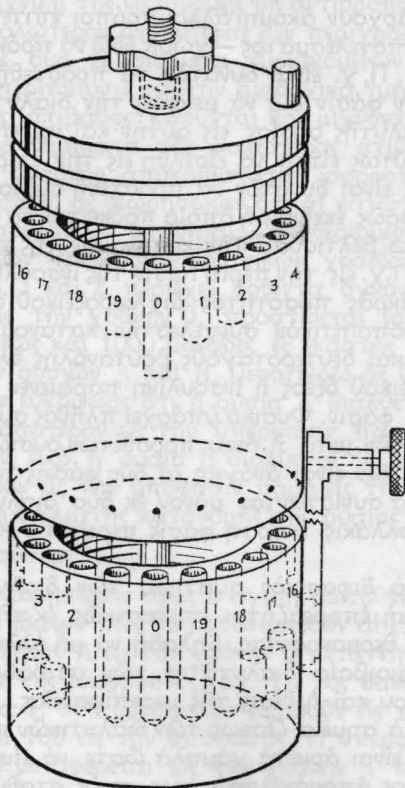
ελαχίστη, ώστε να ληφθούν καμπύλαι κατανομής, κατά τὸ δυνατόν πλησιέστεραι πρὸς τὴν κανονικὴν.

6. Τὰ διαλυτικὰ συστήματα πρέπει νὰ παρουσιάζουν ἐκλεκτικότητα. Τοῦτο ἐμπειρικῶς μόνον δύναται νὰ εὐρεθῆ, ὑπάρχουν ὅμως συστήματα δεικνύοντα μεγάλας διαφορὰς εἰς ἰκανότητα διαχωρισμοῦ.

Συσκευαί

Εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς τεχνικῆς τῆς κατανομῆς ἀντιρροῆς ὀφείλονται σημαντικαί πρόοδοι εἰς τὴν ὀργανικὴν κυρίως χημείαν. Εἰς συσκευὴν περιγραφομένην ὑπὸ τῶν Graig καὶ Post (5) ἐπιτυγχάνεται εἰς διάστημα μιᾶς ὥρας κατανομὴ 24 μεταφορῶν, ἡ ὁποία θὰ ἀπῆται, ἐὰν ἐγένετο εἰς χωριστὰς χοάνας 1800 ἀνάμιξεις, ἀποκαταστάσεις ἰσορροπίας καὶ μεταφορὰς. Τὸ ἄπτερον τῆς ἐργασίας ταύτης θὰ ἀπεθάρρυνε τοὺς θέλοντας νὰ χρησιμοποιήσουν τὴν κατανομὴν δι' ἀντιρροῆς ἔστω καὶ ἐὰν εἶχον πλήρως ἀναγνωρίσει τὰ ὀφέλη της.

Τὸ σχῆμα 3 παριστᾷ συσκευὴν φέρουσαν 19 σωλήνας διαχωρισμοῦ. Ἀποτελεῖται ἐκ δύο κυλινδρι-



Σχ. 3. Μεταλλίνη συσκευή κατανομῆς ἀντιρροῆς.

κῶν χαλυβδίνων μερῶν ἐχόντων σειρὰν συγκεντρωτικῶν ὀπῶν. Τὸ χαρακτηριστικὸν γνώρισμα τῆς συσκευῆς εἶναι αἱ ἀπολύτως ἐφαρμόζουσαι ἐπιφάνειαι μεταξύ τῶν δύο τμημάτων καὶ μεταξύ τοῦ καλύμματος καὶ τοῦ ἄνω τμήματος, πράγμα τὸ ὁποῖον καθιστᾷ δυνατὴν τὴν στροφὴν τοῦ ἄνω τμήματος ὡς πρὸς τὸ κάτω καὶ τὴν ἀντιστροφὴν τῆς

ὄλης συσκευῆς, ἄνευ ἀπωλείας διαλυτικοῦ. Κατὰ τὸν χειρισμὸν, οἱ σωλήνες τοῦ κατωτέρου τμήματος πληροῦνται ὑποφάσεως, καὶ αἱ τοῦ ἄνωτέρου μὲ ἴσον ὄγκον ὑπερφάσεως. Ἡ συσκευή οὐσιαστικῶς συνίσταται ἐκ 19 διαχωριστικῶν χοανῶν κυκλικῶς διατεταγμένων καὶ ἐπιτυγχάνει τὴν μεταφορὰν τῆς ἄνωτέρας στιβάδος ἐκάστου σωλήνος εἰς τὸν ἀμέσως ἐπόμενον, δι' ἑνὸς μόνου χειρισμοῦ. Ἡ δὲ ἀνάμιξις τῶν φάσεων καὶ τῶν 19 σωλήνων ἐπιτυγχάνεται δι' ἑνὸς μόνου χειρισμοῦ, δηλαδὴ δι' ἀναστροφῆς τῆς συσκευῆς περὶ τὸν ὀριζόντιον ἄξονά της.

Κατ' ἀρχὰς εἰσάγονται αἱ πρὸς διαχωρισμὸν οὐσίαι εἰς τὸν σωλήνα διαχωρισμοῦ 0, ὁ ὁποῖος ἔχει πληρωθῆ διὰ τῶν ἀμοιβαίως κεκορεσμένων διαλυτικῶν στιβάδων. Ἀνάμιξις, ἰσορρόπησις καὶ μεταφορὰ, ἐπαναλαμβάνονται, ἕως ὅτου γίνῃ μία πλήρης περιστροφὴ τοῦ ἄνωτέρου τμήματος καὶ τὸ ἄνω μέρος τοῦ σωλήνος 0 εὐρεθῆ ἐπὶ τῆς κάτω στιβάδος 19. Ὅλον τὸ περιεχόμενον ἐκάστου σωλήνος (ἄνω καὶ κάτω στιβάς) ἀφαιρεῖται διὰ σιφωνισμοῦ ἢ ἀναρροφῆσεως. Ἡ ἐκτίμησις τοῦ ποσοῦ ἐκάστης οὐσίας εἰς ἕκαστον σωλήνα διὰ ζυγίσεως, φασματοφωτομετρικῆς ἀναλύσεως, μετρήσεως ἐντάσεως φθορισμοῦ, κλπ. γίνεται ἢ ἐπὶ τοῦ στερεοῦ ὑπολείμματος κατόπιν ἐξαμίσεως τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, ἢ ἐπὶ δειγμάτων τοῦ περιεχομένου τῶν σωλήνων.

Ἡ περιγραφεῖσα συσκευή εἶναι ἐκ τῶν ἀπλουστερών. Ὑπάρχουν μετάλλιναι συσκευαί μὲ 54 σωλήνας χωρητικότητος περίπου 16 κ.έ. κατὰ σωλήνα. Ἄλλη συσκευή ἔχει 29 σωλήνας διαμέτρου 2,5 cm² καὶ χωρητικότητος 160 κ.έ. κατὰ σωλήνα. Κοινὸν χαρακτηριστικὸν τῶν συσκευῶν τούτων εἶναι, ὅτι ἔχουν ὑάλινα καλύμματα εἰς τὸ ἄνω καὶ κάτω μέρος τοῦ σωλήνος, πράγμα τὸ ὁποῖον διευκολύνει τὴν παρατήρησιν ὅταν ἡ ἐργασία γίνῃ μετ' ἐγχρώμου οὐσίας ἢ οὐσίας, αἱ ὁποῖαι τείνουν νὰ δώσουν γαλακτώματα.

Αἱ συσκευαί κατανομῆς δι' ἀντιρροῆς κατασκευάζονται ὄχι μόνον ἀπὸ μέταλλον, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ ὑάλον ἐξ ὀλοκλήρου. Ἡ κατασκευὴ τοιούτων συσκευῶν κατέστη δυνατὴ δι' εὐφυοῦς μηχανισμοῦ ἐπιτρέποντος τὴν μεταφορὰν τῆς ἄνω στιβάδος ἐκάστου ὑάλινου σωλήνος ἀπλῶς διὰ κλίσεως ὀλίγον μεγαλυτέρας τῶν 90° καὶ κατόπιν ἐπαναφορᾶς τοῦ σωλήνος εἰς τὴν ἀρχικὴν του θέσιν. Ἡ ἀνάδευσις ἐπιτελεῖται διὰ περιστροφῆς τοῦ σωλήνος εἰς τὴν ὀριζόντιον θέσιν. Ὑπάρχουν ὑάλινοι σωλήνες χωρητικότητος 20 κ.έ. καὶ χωρητικότητος 200 κ.έ. Οἱ σωλήνες τοποθετοῦνται συνήθως κατὰ σειρὰν. Ἐκ τῶν σπουδαιότερων πλεονεκτημάτων τῆς ἐξ ὑάλου συσκευῆς εἶναι τὸ μικρότερον κόστος της. Ἄλλο πλεονέκτημα εἶναι ὅτι αὐξάνονται τὰ στάδια μεταφορᾶς δι' ἀπλῆς προσθήκης περισσοτέρων σωλήνων εἰς τὴν συσκευήν.

Ὁ χειρισμὸς τῆς ὑάλινης συσκευῆς εἶναι περίπου ὁ αὐτὸς μὲ τὸν τῆς μεταλλίνης. Ἡ σπουδαιότερα διαφορὰ συνίσταται εἰς τὸ ὅτι προσθήκη νέας ποσότητος ὑπερφάσεως εἰς τὸν σωλήνα 0 πρέπει νὰ ἀκολουθῆ ἐκάστην μεταφορὰν. Ὅταν εἶναι ἐπιθυμηταί περισσότεραι μεταφοραί συγκεντρώνομεν τὰς

υπερφάσεις τās έκρεούσας έκ του τελευταίου σωλή-
νος. Ούτω διέρχονται διά περισσοτέρων σταδίων αί
ούσαι, αί έχουσαι μικρόν συντελεστήν κατανομής
καί ως έκ τούτου παραμένουσαι έντός τής συσκευής.

Η διαδικασία αύτη δύναται νά εξακολουθήση
έως ότου, τέλος, αί προαναφερθείσαι ούσαι έκλου-
σθούν έκ τής συσκευής. Η χρήση τής συσκευής κα-
τά την άρχήν μοναδικής εξαγωγής είναι άνάλογος
πρός την άνάλυσιν δι' έκλούσεως εις την χρωματο-
γραφίαν. Πολλάκις τά έκ του τελευταίου σωλήνος
ρέοντα ύγρά τίθενται έκ νέου εις τόν σωλήνα 0 και
διά τής άνακυκλήσεως ταύτης είναι ως νά αύξάντα-
ται ό άριθμός τών σωλήνων.

Ίσως διερωτηθή κανείς, εάν η άνωτέρα στιβάς
δύναται νά μεταφερθή ποσοτικώς εις τόν επόμενον
σωλήνα. Τούτο συμβαίνει μόνον όταν η κατώτερα
στιβάς έχει όγκον άκριβώς ίσον προς τόν υπό τής
συσκευής προβλεπόμενον (π.χ. 10 κ.έ. διά συσκευήν
τών 10 κ.έ.). Μολταυτα κατά την διεργασίαν, παρ'
όλον ότι ό άρχικώς τεθείς όγκος είναι ό προβλεπό-
μενος όλίγον κατ' όλίγον, ό όγκος τής κάτω στιβά-
δος καθίσταται μικρότερος. Καθώς τούτο συμβαίνει,
διαρκώς μεγαλύτερον μέρος τής άνω στιβάδος πα-
ρασύρεται μετά τής κάτω στιβάδος κατά την με-
ταφοράν. Πρός άποφυγήν τούτου προστίθεται, συ-
νήθως, κατ' έκάστην νέαν προσθήκην άνω στιβάδος
καί μικρά ποσότης κάτω στιβάδος (περίπου 0,1 -
0,2 κ.έ. κάτω στιβάδος εις συσκευήν τών 10 κ.έ.).

Παρ' όλην όμως την ταχύτητα διεξαγωγής τής
έργασίας, κατανομή δι' αντίρροής έχουσα πάρα πολ-
λά στάδια άπαιτεί χρόνον πολύν. Η αυτόματος συ-
σκευή η έπινοηθείσα υπό τών Graig, Hausmann,
Ahrens και Harfenist (6), έχει 220 σωλήνας, και
τά πάντα, άνάμιξις, συλλογή δειγμάτων, προσθήκη
άνω φάσεως, γίνονται αυτόμάτως, άκόμη και η ά-
νακύκλις.

Ούτω, δυσκόλως διαχωριζόμενα διαστικά συστή-
ματα διέρχονται διά πολλών χιλιάδων σταδίων, εάν
η συσκευή λειτουργήση συνεχώς επ' όλίγας ήμέρας.
Άλλο πλεονέκτημα τής συσκευής είναι ότι εις αύτην
η περιοχή τών καταλλήλων συντελεστών κατανο-
μής είναι μεγαλύτερα. Ένώ οι συντελεσταί κατανο-
μής εις μεταλλήνην συσκευήν πρέπει νά έχουσι τιμάς
άπό 0,25 έως 4, εις την προαναφερθείσαν αυτόμα-
τον συσκευήν δύναται νά έχουσι τιμάς άπό 0,01
έως 100.

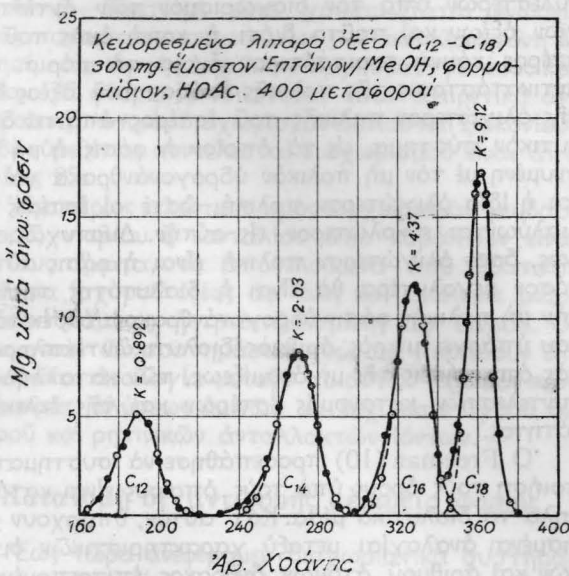
Έφαρμογαί

Άπειροι είναι αί έφαρμογαί τής κατανομής δι'
αντίρροής. Πάρα πολλαί εις την οργανικήν χημείαν,
καί όχι όλίγα εις την άνόργανον. Έφηρμόσθη πολύ
εις τά λιποειδή και έλαβε έξαιρετικήν ανάπτυξιν εις
την έργασίαν του Graig (7) και τών συνεργατών
του εις την κλασμάτωσιν τών λιπαρών όξέων.

Εις τό σχήμα 4 δεικνύεται ό τέλειος διαχωρισμός
τών λιπαρών όξέων άπό 12 έως 18 άτομα άνθρα-
κος κατόπιν 400 μεταφορών. Τό διαλυτικόν σύστη-
μα συνίστατο έκ η - επτανίου, φορμαμίδιου, μεθυ-
λικής άλκοόλης και όξεικού όξέος εις άναλογίαν

3/1/1/1. Οι συντελεσταί κατανομής διά την σειράν
ταύτην είναι: λαουρικόν 0,9, μυριστικόν 2,0, παλ-
μιτικόν 4,4, στεατικόν 9,1.

Έπίσης η κατανομή δι' αντίρροής άπέβη χρησι-
μωτάτη εις τόν διαχωρισμόν τής ίσολόγου σειράς τών

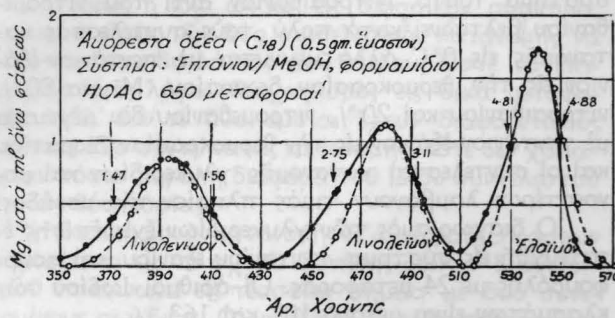


Αρ. Χοάνης

Σχ. 4. Κατανομή δι' αντίρροής όμολόγων σειρών άνωτέ-
ρων λιπαρών όξέων.

όξέων με 18 άτομα άνθρακος. Τό σχήμα 5 δεικνύει
τόν πρακτικώς άπόλυτον διαχωρισμόν του λινολε-
νικού, λινολεϊκού και έλαϊκού όξέος μετά 650 μετα-
φοράς εις σύστημα επτανίου-φορμαμίδιου-μεθυλικής
άλκοόλης-όξεικού όξέος. Έδώ οι συντελεσταί κατα-
νομής έλαϊκού, λινολενικού και λινολεϊκού όξέος εί-
ναι 4,9, 2,9 και 1,6.

Καμπύλαι κατανομής τών όξέων με άτομα άν-
θρακος 5 έως 8 προσδιωρίσθησαν εις σύστημα ίσο-



Αρ. Χοάνης

Σχ. 5. Κατανομή δι' αντίρροής τών ίσολόγων όξέων με
18 άτομα άνθρακος.

προπυλικού αιθέρος και ρυθμιστικού διαλύματος 1 M
φωσφορικού καλίου εις pH 7,7 (8). Οι συντελεσταί
κατανομής τών όξέων τούτων είναι 0,0612 διά τό
βαλεριανικόν, 0,238 διά τό έξανικόν, 1,08 διά τό έ-
πτανικόν και 4,417 διά τό όκτανικόν.

Τό όξεικόν, προπιονικόν, βουτυρικόν και βα-
λεριανικόν όξύ έχουσι επίσης κατανεμηθή εις σύστη-

μα ισοπροπυλικού αιθέρος και ρυθμιστικού διαλύμα-
τος 2,2 M φωσφορικού όξέος εις pH 5,7 (9). Οί αν-
τιστοιχοῦντες συντελεσταί κατανομής είναι 0,09,
0,50, 2,24 και 100.

Δυσκολώτερος ὑπῆρξεν ὁ διαχωρισμὸς τῶν με-
θυλεστέρων ἀπὸ τὸν διαχωρισμὸν τῶν ἀντιστοι-
χων ὀξέων καὶ τοῦτο διότι ἡ κοινὴ ὁμὰς τοῦ ἑ-
στέρος κάμνει περισσότερον ὁμοία τὰ μόρια. Ἡ
ἀντικατάστασις τῆς πολικῆς ὁμάδος τοῦ ὀξέος διὰ
τῆς ὀλιγώτερον πολικῆς τοῦ ἑστέρος ἀπαιτεῖ δια-
λυτικὸν σύστημα, εἰς τὸ ὁποῖον ἡ φάσις ἢ μὴ μι-
γνυμένη μὲ τὸν μὴ πολικὸν ὑδρογονάνθρακα νὰ εἴ-
ναι ἡ ἴδια ὀλιγώτερον πολικὴ, ὥστε οἱ ἑστέρες νὰ
διαλύωνται εὐκολώτερον εἰς αὐτήν. Δυστυχῶς, ὁ-
μως, ὅσον ὀλιγώτερον πολικὴ εἶναι ἡ φάσις αὕτη,
τόσον μεγαλυτέρα θὰ εἶναι ἡ διαλυτότης τῆς εἰς
τὴν μὴ πολικὴν φάσιν ὑδρογονάνθρακος. Ὡς ἐκ τού-
του ὑπάρχει μικρὸς ἀριθμὸς διαλυτικῶν ἐκπληρῶν
τὰς ἀπαιτήσεις τῆς μὴ ἀναμίξεως, τῶν καταλλήλων
συντελεστῶν κατανομῆς ἑστέρων καὶ τῆς ἐκλεκτι-
κότητος.

Ὁ Freeman (10) προσεπάθησε νὰ συστηματο-
ποιήσῃ τοὺς ὅρους ὑπὸ τοὺς ὁποῖους εἶναι κατάλ-
ληλα τὰ διαλυτικὰ μέσα. Κατ' αὐτόν, ὑπάρχουν ὡ-
ρισμένοι ἀναλογίαι μεταξὺ χαρακτηριστικῶν ὁμά-
δων καὶ ἀριθμοῦ ἀτόμων ἀνθρακὸς ἐπιτρεπομένων
εἰς τὸ μόριον τοῦ διαλυτικοῦ, διὰ νὰ μὴ ἔχωμεν μί-
ξιν. Οὕτω διὰ νιτρο-ὁμάδας, καρβοξυλομάδας καὶ
ἀλδεϋδομάδας, ἐπιτρέπονται 2 άτομα ἀνθρακὸς, ἐνῶ
ἐὰν πρόκειται περὶ φωσφορικῆς ὁμάδος ἐπιτρέπον-
ται 6 άτομα ἀνθρακὸς εἰς τὸ ὑπόλοιπον τοῦ μορίου.

Χρήσιμον διαλυτικὸν σύστημα διὰ τοὺς μονοε-
στέρας—τὸ ὁποῖον χρησιμεύει καὶ διὰ τὰ γλυκερί-
δια—δεικνύει τὸν σχεδὸν ἐμπειρικὸν τρόπον μὲ τὸν
ὁποῖον ἐκλέγονται τὰ διαλυτικὰ συστήματα (11).
Τὸ νιτρομεθάνιον δὲν μίγνυται μὲ πεντάνιον-ἑξάνιον
εἰς θερμοκρασίαν δωματίου ἀλλὰ οἱ μεθυλικὸι ἑστέ-
ρες δὲν ἔχουν καλοὺς συντελεστὰς κατανομῆς εἰς τὸ
σύστημα τοῦτο. Νιτροαιθάνιον ἀντὶ τοῦ νιτρομε-
θανίου βελτιώνει κατὰ πολὺ τοὺς συντελεστὰς κα-
τανομῆς εἰς 0° C ἀλλὰ μίγνυται μὲ πεντάνιον-ἑξάν-
ιον εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωματίου. Μίγμα 80%
νιτροαιθανίου καὶ 20% νιτρομεθανίου δὲν μίγνυται
μὲ πεντάνιον-ἑξάνιον εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωματίου
καὶ οἱ συντελεσταί κατανομῆς γλυκεριδίων καὶ μο-
νοεστέρων λαμβάνουν τιμὰς πλησίον τῆς μονάδος.

Ὁ διαχωρισμὸς τῶν γλυκεριδίων ἔχει ἐπίσης ἐ-
πιτευχθῆ εἰς σύστημα πεντανίου-ἑξανίου καὶ φουρ-
φουρόλης μὲ 24 μεταφοράς. Οἱ ἀριθμοὶ ἰωδίου τῶν
κλασμάτων εἶναι μεταξὺ 107 καὶ 163.

Ἡ ἐφαρμογὴ τῆς κατανομῆς δι' ἀντιροῆς εἰς τὸν
διαχωρισμὸν φωσφατιδίων τῶν φασιόλων σόγιας
ἀπέδωσε πολὺ καλὰ ἀποτελέσματα. Ἐχρησιμο-
ποιήθησαν ὡς διαλυτικὰ ἑξάνιον καὶ μεθυλικὴ ἄλ-
κόλη 90%.

Πρὸ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς κατανομῆς ἀντιροῆς ἐ-
πιστεύετο ὅτι ἡ σύνθεσις τῆς λεκιθίνης τῶν φασιό-
λων σόγιας ἦτο 35% λεκιθίνη καὶ 65% κεφαλίη
ἀκόμη καὶ μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν τῶν φωσφοῖνοι-
τιδῶν τῶν φασιόλων σόγιας. Μὲ τὴν μέθοδον κατα-

νομῆς δι' ἀντιροῆς ἐφάνη ὅτι ἡ οὐσία, ἡ ὁποία ἐνο-
μίζετο ὡς κεφαλίη ἀπετελεῖτο κατὰ μέγα μέρος ἀπὸ
φωσφοῖνοιτιδίας, καὶ ὅτι ἡ κεφαλίη (φωσφατιδικὴ
αἰθανολαμίνη), ἀντιθέτως πρὸς τὰ συμπεράσματα
προηγούμενων ἐργασιῶν, ἀνευρίσκεται εἰς τὸ ἄλκοο-
λοδιαλυτὸν κλάσμα. Ὡς ἐκ τούτου, τώρα, θεωρεῖ-
ται ὅτι τὰ φωσφατιδία τῶν φασιόλων σόγιας ἀπο-
τελοῦνται ἀπὸ 29% λεκιθίνην, 31% κεφαλίην καὶ
40% φωσφοῖνοιτιδίας.

Εἰς τὰς καμπύλας κατανομῆς ἀντιροῆς τῶν
φωσφατιδίων φασιόλων σόγιας ἀνευρέθησαν σάκ-
χαρα καὶ εἰς τὸ κλάσμα τὸ διαλυτὸν εἰς τὴν ἄλ-
κόλην καὶ εἰς τὸ ἀδιάλυτον. Τὰ σάκχαρα ταῦτα
ὑπάρχουν τόσον ἐλεύθερα ὅσον καὶ ἠνωμένα μὲ ἄλλας
χημικὰς ἐνώσεις. Τὰ ἐλεύθερα σάκχαρα τοῦ ἄλκοολο-
διαλυτοῦ κλάσματος εἶναι πρωτίστως σακχαρόζη
(87%) περιέχουσα μικρὸν ποσὸν ραφινόζης (9%)
ἐνῶ τὰ σάκχαρα τοῦ εἰς τὴν ἄλκοόλην ἀδιάλυτου
κλάσματος εἶναι σταχιοζή (79%) καὶ ὀλίγη ραφι-
νόζη (12%). Τὰ ἐλεύθερα σάκχαρα ἀπομακρύνον-
ται τῶν φωσφατιδίων δι' ἐκχυλίσεως διαλυμάτων
πετρελαϊκοῦ αἰθέρος δι' αἰθανόλης 50%. Τὰ σάκ-
χαρα τὰ χημικῶς ἠνωμένα μὲ φωσφοῖνοιτιδίας ἐλευ-
θεροῦνται κατόπιν ὑδρολύσεως μὲ ὀξέα καὶ ἀποτε-
λοῦνται ἀπὸ ἀραβινόζην, γαλακτόζην καὶ μαννόζην.

Ἐνδιαφέροντα ἀποτελέσματα ἔδωσεν ὁ διαχω-
ρισμὸς τῶν χολικῶν ὀξέων ὑστερα ἀπὸ 902 μετα-
φοράς. Ἡ εὐρεθείσα καμπύλη δεικνύει 3 συστατικά.
Τὰ 2 ἐξ αὐτῶν φαίνεται νὰ εἶναι τὸ γλυκοδεοξυ-
χολικὸν καὶ τὸ γλυκοχολικὸν ὀξύ, τὸ δὲ τρίτον νέα
ἐνώσις.

Ἐπίσης ἐπετεύχθη διαχωρισμὸς τῆς χλωροφύλ-
λης α, τῆς χλωροφύλλης β καὶ τοῦ καροτινίου. Αἱ
ληφθεῖσαι καμπύλαι δεικνύουν τὸν διαχωρισμὸν τοῦ
καροτινίου ἐκ τῶν κυανοπρασίνων χλωροφυλλῶν
καὶ κατόπιν τὸν διαχωρισμὸν τῆς κιτρινοπρασίνης
χλωροφύλλης β ἀπὸ τὴν κυανῆν χλωροφύλλην α.

Ἡ κατανομὴ ἀντιροῆς ἀπέβη χρησιμωτάτη καὶ
εἰς τὴν κλασμάτωσιν τῶν ἀσταθῶν προϊόντων ὀξει-
δώσεως τῶν λιπαρῶν ὀξέων. Ὅλαι αἱ λεπτόταται
ἀλλοιωσεῖς ὡς ὁ cis-trans ἰσομερισμὸς τῶν διπλῶν
δεσμῶν καὶ αἱ πολὺπλοκοὶ ἀντιδράσεις τῶν ἀστα-
θῶν ὀξυγονωμένων παραγῶγων ὀλιγοστείου εἰς
τὸ ἐλάχιστον, ὡς ἐκ τῆς χαμηλῆς θερμοκρασίας, τῶν
ἀραιῶν διαλυμάτων καὶ γενικῶς τῶν ἠπίων συνθη-
κῶν τῆς κατανομῆς.

Οἱ Privett καὶ Lundberg (12) εὔρον ὅτι οἱ αὐ-
τοοξειδωθέντες ἑστέρες τῶν λιπαρῶν ὀξέων δύναν-
ται νὰ διαχωρισθῶν ἀπὸ τοὺς ἀνοξειδώτους διὰ
τροποποιημένης ἐκχυλίσεως δι' ἀντιροῆς. Διὰ τοῦτο
ἐχρησιμοποίησαν διαχωριστικὰς χοάνας, ὡς διαλυ-
τικὰ δὲ Skellysolve F καὶ 87% αἰθανόλην. Ἐπί-
σης οἱ Privett, Lundberg καὶ Nickell (13) περιέ-
γραψαν τὸν ποσοτικὸν διαχωρισμὸν τῶν ὀξειδω-
θέντων καὶ μὴ ὀξειδωθέντων δι' αὐτοοξειδώσεως
κλασμάτων λινολενικοῦ, λινολεϊκοῦ καὶ ἐλαϊκοῦ με-
θυλεστέρος, καὶ οἱ Privett, Lundberg, Khan καὶ
Wheeler (14) ἐμελέτησαν τὴν δομὴν τῶν ὑδρο-ὑπερ-
οξειδίων, τῶν σχηματιζομένων κατὰ τὴν αὐτοοξεί-
δωσιν τοῦ λινολεϊκοῦ μεθυλεστέρος.

Διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς κατανομῆς δι' ἀντιρροῆς ἐπετεύχθησαν σοβαρὰ ἀποτελέσματα εἰς τὸν τομέα τῶν πολυπεπτιδίων ὡς ἀπομόνωσις νέων ἐνώσεων, ἀπομόνωσις προϊόντων ἀποσυνθέσεως, μελέται καθαρότητος συνθετικῶν προϊόντων. Κυρίως ἐμελετήθησαν αἱ ὁρμόναι τοῦ βλενογόνου, καὶ οὕτω ἀπεμονώθη ἡ πρώτη, ἴσως, ἀπολύτου καθαρότητος ὁρμόνη β—ACTH. Ἀπεμονώθησαν ἐπίσης αἱ ὁρμόναι α—ACTH, ἡ γαλακτογονική ὁρμόνη καὶ ἡ ὁρμόνη τῆς ἀναπτύξεως. Ἡ κατανομή δι' ἀντιρροῆς ἔχει ἐπίσης χρησιμοποιοῦν κατὰ τὴν μελέτην τῆς δομῆς τῆς ὀξυτοσίνης καὶ τῆς βασοπρεσίνης ὡς καὶ ἐνδιάμεσων προϊόντων συνθέσεως.

Ἡ γαλακτογονική ὁρμόνη εἶναι πιθανῶς τὸ μεγαλύτερον μόριον (μ.β. 33.000), τὸ ὁποῖον ἔχει καταμεμηθῆ ἕως τώρα κατὰ τὸσον ὀλοκληρωτικὸν τρόπον.

Αἱ μελέται ἐπὶ τῆς δομῆς τῶν πολυπεπτιδίων βασιτρασίνης ἔφερον εἰς φῶς χαρακτηριστικὰς δομὰς—θεωρουμένας μοναδικὰς—ἐξαιρετικῶς εὐθραύστων μορίων. Τοιαῦτα ἀποτελέσματα δὲν θὰ ἠδύναντο νὰ ἐπιτευχθοῦν ἄνευ τῶν τελευταίων τούτων τεχνικῶν ἐκχυλίσεως. Μέρος τῆς ἐργασίας ταύτης περιελάμβανε τὸν διαχωρισμὸν καθαρῶν πεπτιδίων ἢ παραγῶγων τούτων ἀπὸ πολυπλοκώτατα προϊόντα μερικής ὑδρολύσεως.

Διὰ τῆς κατανομῆς δι' ἀντιρροῆς κατέστη προσιτὸς καὶ ἄλλος τομεὺς ἐξαιρετικῶς πολυπλόκων πεπτιδίων—τῶν ἀντιβιοτικῶν τῶν στρεπτομυκῆτων. Ἐπίσης ἀπεμονώθη ἐκ τῆς ομάδος τῆς πενικιλίνης, ἡ κεφαλοσπορίνη.

Εἰς τὴν ἀπομόνωσιν μιᾶς ραδιενεργοῦ πενικιλίνης, ἡ κατανομή δι' ἀντιρροῆς ἀπεδείχθη ἀνωτέρα πάσης ἄλλης τεχνικῆς. Ἡ πολυμυξίνη Β διεχωρίσθη εἰς δύο πεπτιδία, τὰ ὁποῖα διαφέρουν κατὰ τὸ λιπαρὸν ὄξύ τὸ συνεζευγμένον εἰς τὸ πεπτιδικὸν μέρος.

Ἡ κατανομή δι' ἀντιρροῆς ἐφάνη ἐπίσης χρησιμώτατη εἰς τὸν διαχωριστὸν παραγῶγων D. N. P. σουλφονωμένων παραγῶγων ἀζωβενζολίου, ἀμινοξέων δι' αὐτῆς ἀνευρέθησαν ἀντιβιοτικὰ τύπου νεομυκίνης, χρυσομυκίνης καὶ τερραμυκίνης. Πρόοδοι ἐπετεύχθησαν ἐπίσης εἰς τὰς στερίνας, τὰ ἀλκαλοειδῆ, τὰς βιταμίνας.

Ἡ χρῆσις τῆς κατανομῆς δι' ἀντιρροῆς δὲν περιορίζεται εἰς τὴν ὀργανικὴν χημείαν. Ἦδη εἶναι ἀρκετοὶ οἱ ἐπιτελεσθέντες διαχωρισμοὶ εἰς τὴν ἀνόργανον χημείαν. Συνήθως προστίθεται ἔνωσις σχηματίζουσα σύμπλοκον ἄλας μετὰ τὸ στοιχεῖον, τοῦ ὁποῖου ἐπιζητεῖται ὁ διαχωρισμὸς καὶ ἐπακολουθεῖ ἐκχύλισις διὰ καταλλήλου διαλυτικοῦ μέσου. Κυρίως ἐπετεύχθησαν διαχωρισμοὶ σπανίων γαιῶν καὶ πολυτίμων μετάλλων ὡς καὶ προσδιορισμὸς κοβαλτίου, σιδήρου, ὑδραργύρου καὶ βισμούθιου δι' ἐκχυλίσεως συμπλόκου δι' ἀντιπυρίνης μετὰ ὀξείκον αἰθυλεστέρη καὶ θειοκυανίου συμπλόκου μετὰ 2—βουτανόλην.

Προσδιωρίσθησαν ἐπίσης τὰ στοιχεῖα Pb, Ag, Hg, Cd, As, Te, Cu καὶ Bi κατ' ἀνάλογον τρόπον δι' ἐκχυλίσεως τῶν διαιθυλοθειοκαρβαμιδικῶν των

συμπλόκων μετὰ βενζόλιον ἢ χλωροφόρμιον. Ἐγένοντο ἀκόμη μελέται ἐπὶ τῆς ἐκχυλίσεως βισμούθιου καὶ ὑδραργύρου, ὑπὸ τύπον ἰωδιούχων ἀλάτων καὶ τοῦ γερμανίου ὡς τετραχλωριούχου καὶ τετραβρωμιούχου γερμανίου.

Αἱ β—δικετόναι εἶναι χρησιμώταται ἐνώσεις πρὸς παρασκευὴν συμπλόκων. Ἡ ἀκετυλακετόνη ἐχρησίμευσε εἰς τὴν ἐκχύλισιν ἀργιλίου, γαλλίου καὶ ἰνδίου. Αἱ φθοριο—β—δικετόναι εἶναι ἐξαιρετικὰ ἀντιδραστήρια πρὸς διαχωρισμὸν ἀφνίου καὶ ζιρκονίου, οἱ δὲ εὐρεθέντες συντελεστοὶ διαχωρισμοῦ εἶναι ἀπὸ 13 ἕως 25.

Ἰδιαίτερος ἐκλεκτικὰ πρὸς διαχωρισμὸν ψευδαργύρου, νιοβίου ἢ τανταλίου ἀπὸ κοβάλτιου εἶναι τὰ συστήματα, τὰ ἀποτελούμενα ἀπὸ ὕδατικὸν διάλυμα ἰσχυροῦ ὀξέος ἀφ' ἑνὸς καὶ διάλυμα μεθυλοδιοκτυλαμίνης ἢ τριβενζυλαμίνης ἀφ' ἑτέρου. Οἱ ἐρευνηταὶ τῶν συστημάτων τούτων πιστεύουν ὅτι ὑφίσταται ἀναλογία μεταξὺ τοιούτων ἀρωματικῶν ἢ μακρᾶς ἀλύσεως ἀμινῶν εἰς ἐκχύλισιν ὑγροῦ δι' ὑγροῦ καὶ ρητινικῶν ἀνταλλακτῶν ἰόντων.

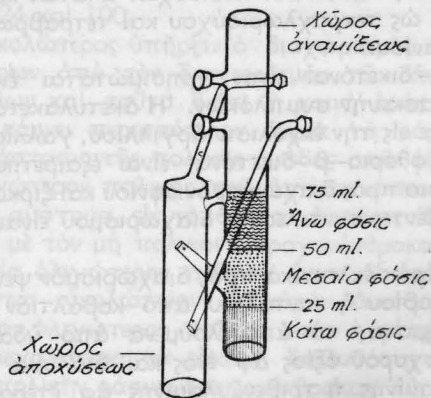
Κατανομή δι' ἀντιρροῆς μετὰ τρεῖς φάσεις

Ἔως τώρα ἀνεφέραμεν διαχωριστικὰ συστήματα μόνον δύο φάσεων ἀλλὰ ὑπάρχει καὶ κατανομή δι' ἀντιρροῆς μετὰ τρεῖς φάσεις ὡς π.χ. 1) η-βουτυλαιθέρ, ἀδιπονιτρίλιον, αἰθυλενογλυκόλη, 2) τετραχλωράνθραξ, ἀδιπονιτρίλιον, αἰθυλενογλυκόλη, 3) αἰθυλαιθέρ, ἀδιπονιτρίλιον, αἰθυλενογλυκόλη, 4) αἰθυλενογλυκόλη, βενζόλιον, νιτρομεθάνιον. Ἐὰν τώρα ὠρισμένη οὐσία καταμεμηθῆ μεταξὺ τῶν τριῶν φάσεων οὕτως ὥστε τὰ κλάσματα εἰς τὴν ἄνω, μεσαίαν καὶ κάτω φάσιν νὰ εἶναι Α, Μ καὶ Κ, τότε οἱ δύο σημαντικώτεροι συντελεστοὶ κατανομῆς εἶναι $\frac{A+M}{K}$ καὶ Α/Μ. Ἐὰν ζεῦγος οὐσιῶν διαφέρῃ μόνον κατὰ τὸν ἕνα τῶν συντελεστῶν κατανομῆς, τότε ἡ κατάστασις εἶναι οὐσιαστικῶς ἡ ἴδια ὡς καὶ εἰς διφασικὸν σύστημα. Πρέπει ὁ εἰς ἐκ τῶν δύο συντελεστῶν κατανομῆς νὰ εἶναι περίπου διπλάσιος τοῦ ἑτέρου, ὥστε νὰ ἐπιτευχθῆ ἄξιος λόγου διαχωρισμὸς εἰς δέκα μεταφοράς. Ἄλλ' ἔάν αἱ δύο οὐσίαι ἔχουν διφορετικούς καὶ τοὺς δύο συντελεστὰς κατανομῆς, τότε δὲν χρειάζεται τόσον μεγάλη διαφορά τοῦ ἰδίου συντελεστοῦ εἰς τὰς δύο οὐσίας.

Ἡ βασικὴ μονὰς κατανομῆς δι' ἀντιρροῆς 3 φάσεων παρίσταται εἰς τὸ σχ. 6. Συνήθης σωλῆν διαχωρισμοῦ ἐπικοινωνεῖ εἰς τέσσαρα σημεία μετὰ δύο συνεχόμενους σωλῆνας. Οἱ σωλῆνες εἶναι τοποθετημένοι ἐπὶ ὑποβάθρων εὐρισκομένων εἰς ὀριζοντίους σειράς. Ἡ πρώτη σειρά περιλαμβάνει ἕνα κύλινδρον, ἡ δεύτερα δύο καὶ οὕτω καθ' ἑξῆς (Σχ. 7).

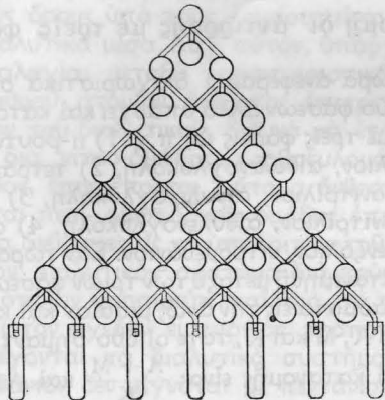
Ἐκαστον ὀρθογώνιον εἰς τὸ σχ. 8 παριστᾶ ἀπὸ τὸ σύνολον τῆς μονάδος τοῦ σχ. 6 τὸν σωλῆνα ἰσορροπήσεως ἢ ἀναμίξεως. Ἀφοῦ πληρωθῆ ἕκαστος σωλῆν διὰ τοῦ ἐπιθυμητοῦ ὄγκου κάτω φάσεως, εἰσάγεται ἡ πρὸς κατανομήν οὐσία εἰς τὸν ἄνω ἀριστερὸν σωλῆνα ὁμοῦ μετὰ τῶν ἐπιθυμητῶν ποσοτήτων μεσαίας καὶ ἄνω φάσεως. Ὄταν ἡ οὐσία

ισορροπήση μεταξύ των τριών φάσεων, ή άνω και ή μεσαία φάσις μεταφέρονται, ως δεικνύεται, δια



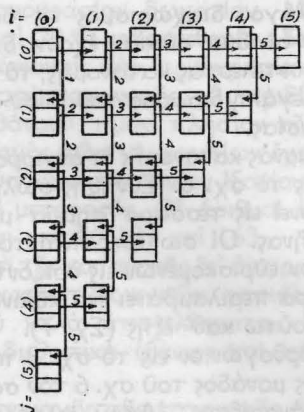
Σχ. 6. Άτομική μονάς χοάνης.

των ήριθμημένων βελών. Κατόπιν προστίθεται άνω φάσις εις τους δύο πρώτους σωλήνας τής άνω σει-



Σχ. 7. Τριγωνική διάταξις μονάδος 21 χοανών.

ρᾶς ($J=0$) και μέση φάσις εις τους δύο πρώτους σωλήνας τής πρώτης στήλης ($i=0$) εις το άριστε-



Σχ. 8. Σχῆμα κατανομῆς.

ρόν άκρον. Η άποκατάστασις ισορροπίας και ή μεταφορά επαναλαμβάνονται. Τήν φοράν ταύτην αι

μεταφοραι δεικνύονται δια των βελών των ήριθμημένων (1) και (2).

Το επόμενον βῆμα αυτῆς ακριβῶς τῆς μεταφορᾶς επιτελεῖται εις τον σωλήνα ($J=1$) ($i=1$), ο οποῖος ευρίσκειται διαγωνίως ως προς τον αρχικόν σωλήνα. Ο σωλήν οὔτος δέχεται άνω φάσιν περιέχουσαν ολίγην εκ τῆς προς κατανομήν ουσίας εκ του σωλήνος του ευρισκομένου προς τα άνω και μεσαίαν φάσιν περιέχουσαν ολίγην ουσίαν, εκ του προς τα άριστερα σωλήνος.

Η διαδικασία αυτη επαναλαμβάνεται δια προσθήκης άνω και μεσαίας φάσεως εις τους καταλλήλους σωλήνας εις την πρώτην σειράν και την πρώτην στήλην αντιστοίχως, και αναμίξεως εις ολους τους ενδιαμέσους σωλήνας, εως οτου τα κλάσματα άνω και μεσαίας φάσεως φθάσουν εις τον σωλήνα τον διαγωνίως ευρισκόμενον, ως προς τον πρώτον. Εις την συσκευήν του σχεδιαγράμματος επιτελοῦνται έντε μεταφοραι.

Το σχεδιάγραμμα παριστᾶ ισόπλευρον τρίγωνον. Η προς κατανομήν ουσία εισάγεται εις τον σωλήνα τον ευρισκόμενον εις την κορυφήν του τριγώνου, ή άνω φάσις εις τους σωλήνας τῆς μιᾶς εκ των προσκειμένων πλευρών και ή μεσαία φάσις εις τους σωλήνας τῆς άλλης, ενώ ή κατανεμηθεῖσα ουσία μεταφέρεται προς το μέρος τῆς απέναντι πλευρᾶς. Η άνω και ή μεσαία φάσις κινουῦνται κατ' αντιρροήν ως προς την κάτω φάσιν και καθέτως ή μία ως προς την άλλην.

Εως τώρα ωμιλήσαμεν περι τῆς κατανομῆς αντιρροῆς, κανονικῶς έχόντων των πραγμάτων, δηλαδή, με άραια διαλύματα και σταθερούς συντελεστᾶς κατανομῆς. Αλλά πολλάκις χρησιμοποιουῦνται πυκνά διαλύματα και υπό τοιαύτας συνθήκας οι συντελεσταί κατανομῆς δέν εἶναι σταθεροί. Ὡς παράδειγμα αναφέρεται ή μελέτη του Olley επί των φωσφολιπινῶν. Δύο διαφορετικοί τύποι φωσφολιπινῶν διεχωρίζοντο καλύτερον εις ύψηλήν παρά εις χαμηλήν συγκέντρωσιν. Η μαθηματική εξήγησις των φαινομένων τούτων εἶναι δύσκολος, αλλά τα πρακτικά αποτελέσματα εἶναι καλά. Οὔτως, ενώ συνήθως εἶναι επιθυμητόν να εἶναι συμμετρική ή καμπύλη κατανομῆς—δηλαδή να υφίσταται απόλυτος ισορροπία και τοιαύτη συγκέντρωσις ὥστε ή ισόθερμος κατανομῆς να εἶναι περίπου εὐθεία—πολλοί διαχωρισμοί ἔχουν επιτευχθῆ παρ' ὄλας τὰς παρεκκλίσεις.

Πολλάκις μάλιστα αυτᾶι αυτᾶι αι παρεκκλίσεις εἶναι εκμεταλλεύσιμοι. Οι Weygand, Wachter και Dellweg ἐχρησιμοποίησαν την προσέγγισιν ταύτην δια να διαχωρίσουν τα προϊόντα υδρολύσεως του δεσοξυριβονουκλεϊνικοῦ οξέος. Η κατανομή ἐγένετο άνευ επιτεύξεως ισορροπίας.

Αι παρεκκλίσεις από την εὐθείαν ισόθερμον κατανομῆς φαίνεται ότι ὀφείλονται εις σύζευξιν των μορίων τῆς εν διαλύσει ουσίας κατά την ισορροπίαν $S \rightleftharpoons (S)_n$. Ὑψηλότεραι συγκεντρώσεις προάγουν τον σχηματισμόν μορίων εν συζεύξει $(S)_n$. Η δυσκολία περι την εκχύλισιν ὀφείλεται εις το οτι ή

ισορροπία δέν είναι ή ίδια εις τας δύο φάσεις. Όταν πρόκειται δι' όξίνους ή βασικάς ένώσεις, ή προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος έχει συνήθως ώς αποτέλεσμα τò νά καταστήση εύθειαν τήν ισόθερμον κατανομής, πιθανώς διότι ύπάρχει μεγάλη αναλογία ιόντων S^+ ή S^- και αυτά ελάχιστα κατανέμονται εις τήν όργανικήν φάσιν. Τò αποτέλεσμα είναι ελάχιστησ τής πραγματικής συγκέντρώσεως και ώς έκ τούτου τάσις πρός εύθειαν ισόθερμον.

Ουσία προστιθεμένη εις τò σύστημα και μη επιφέρουσα έτεραν αλλοίωσιν αλλά μόνον συζευγμένη ισχυρώς δύναται νά δώση εύθειαν ισόθερμον. Εις όξίνους ένώσεις προστίθεται συνήθως πυκνόν όξεικόν όξύ. Η θεωρία έδω είναι ότι κυρίως σχηματίζεται τò σύμπλοκον $S(HAc)_n$ και ούτω ελαττούται ή συγκέντρωσις τών $(S)_n$ ή $(S)_n(HAc)$. Έφ' όσον ύπάρχει πλήθος μορίων HAc και εις τας δύο φάσεις εις τήν κατάστασιν τής ισορροπίας τά αποτελέσματα ανάγονται εις τήν κατανομήν απλών μορίων S . Διά προσθήκης πυκνού όξεικού όξέος έπετεύχθησαν εύθειαι ισόθερμοι διά τά ύψηλότερα λιπαρά και διά τά χολικά όξέα.

Υπάρχουν και άλλα θεωρητικά προβλήματα τά όποια δέν έχουν άκόμη λυθή. Έκ τών πολλών ύπό συζήτησιν προβλημάτων είναι και τò τής μεταφοράς τής έν διαλύσει ούσίας από τήν μίαν φάσιν εις τήν άλλην. Απλή διάχυσις δέν δύναται νά έξηγήση τήν αντίστασιν, ή όποια παρατηρείται κατά τήν μεταφοράν από τής μιās φάσεως εις τήν άλλην, ώς π.χ. κατά τήν έκχύλισιν ψευδαργυρικής διηζόνης έξ ύδατικών ρυθμιστικών διαλυμάτων με χλωροφόρμιον, όπότε χρειάζεται ισχυρά ανάδευσις έπ' άρκετά λεπτά, ένω χρειάζεται όλιγώτερος χρόνος όταν ή έκχύλισις γίνη με τετραχλωράνθρακα. Ίσως ή καλύτερα έως τώρα δοθείσα έξήγησις είναι ή βασιζόμενη εις τήν θεωρίαν τών δύο μεμβρανών. Ο Ward έμελέτησε πολύ τò πρόβλημα τούτο διά πειραμάτων επί τής κινητικής προσροφήσεως εις μεσεπιφανείας δύο υγρών. Εις μερικά συστήματα (π.χ. ύδωρ έξάνιον) όταν ή διαλελυμένη ουσία είναι λιπαρόν όξύ μακράς αλύσεως, ή προσφάτως σχηματισθείσα επιφάνεια δέν φθάνει εις τò μέγιστον τής μεσεπιφανειακής της τάσεως πρό τής παρελεύσεως ώρισμένου χρόνου. Τò φαινόμενον τούτο άπεδόθη εις «φράγμα έντροπίας ένεργοποιήσεως».

Αί θεωρητικάι αύται έρωτήσεις καθιστούν μεγαλύτερον άκόμη τò ενδιαφέρον τής κατανομής δι' αντιρροής, τής όποίας τά πρακτικά έπιτεύγματα είναι ήδη πολλά και θά είναι άσφαλώς έτι περισσότερα εις τò μέλλον.

S U M M A R Y

Countercurrent distribution

By MARIA M. PERTESSIS

A review is made in this article of the well known method of countercurrent distribution and its applications.

Countercurrent distribution is a particular type of multiple-batch extraction. The laboratory devices by which it is carried out have been designed by Craig. This technique can be recommended to the organic chemist for a number of reasons, not the least of which is the mildness of the fractionating conditions compared to distillation, or even to chromatographic procedures. Particularly for the unstable compounds, such as fat oxidation intermediates, the low temperature and dilute solution conditions of the procedure gain in importance. In inorganic chemistry also many separations have been achieved; in these the elements to be separated were mostly in the form of complexes. Because approximately complete recovery of the starting material in the fractions is obtained, a countercurrent distribution curve has particular value in that it accounts for all the material. So, separations which would have been impossible, because they would need innumerable shaking, settling and transfer operations, have now become feasible by countercurrent distribution.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Craig L. C.: *J. Biol. Chem.* **155**, 519 (1944).
2. Treybal R. E.: *Liquid Extraction*. New York.
3. Craig L. C. and Craig D.: *Technique of organic chemistry*. Vol. III, New York, p. p. 171—131 (1950).
4. Williamson B. and Craig L. C.: *J. Biol. Chem.* **168**, 687 (1947).
5. Richardson C. H.: *An introduction to Statistical Analysis Appendix B. Harcourt Brace*, 1943.
6. Craig L. C., Hausmann W., Ahrens E. H. jr. and Harfenist E. J.: *Anal. Chem.* **23**, 1236. (1951).
7. Ahrens E. H. jr. and Craig L. C.: *J. Biol. Chem.* **195**, 299 (1952).
8. Barry G. T., Sato Y. and Craig L. C.: *J. Biol. Chem.* **188**, 299 (1951).
9. Sato Y., Barry G. T. and Craig L. C.: *J. Biol. Chem.* **170**, 501 (1947).
10. Freeman S. E.: *U.S. Patent* **2**, 200, 391 (1940).
11. Dutton H. J., Lancaster, Catherine R. and Brekke O. L.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **27**, 25 (1950).
12. Privett O. S. and Lundberg W. O.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **28**, 313 (1951).
13. Privett O. S., Lundberg W. V. and Nickell C.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **30**, 17 (1953).
14. Privett O. S., Lundberg W. O., Khan N. A., Tolberg W. E. and Wheeler D. H.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **30**, 51 (1953).
15. Holman R. T., Lundberg W. O. and Malkin T.: *Progress in the chemistry of Fats and other Lipids*, Vol. 11, London p.p. 292—323 (1954).
16. Γαλανού Δ. Σ.: Διατριβή επί ύφηγησία (1957).

(Είσηχθη τή 22α Ιανουαρίου 1959)

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

ΣΥΜΠΟΣΙΟΝ ΠΕΡΙ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ. IV ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟΝ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ

Τὰ θέματα τὰ ὅποια ἀνεπτύχθησαν καὶ συνεζητήθησαν δύνανται νὰ χωρισθοῦν εἰς μικροτέρας ὁμάδας ὡς κάτωθι :

Α. Βιοσύνθεσις τῶν Πρωτεϊνῶν.

Β. Ἐφαρμογὴ φυσικῶν μεθόδων εἰς τὴν ἔρευναν τῆς συντάξεως τῶν Πρωτεϊνῶν.

Γ. Ἐρευναὶ ἐπὶ εἰδικῶν Πρωτεϊνῶν.

Δ. Ἐνζυμα (ἐνζυματικαὶ πρωτεΐναι καὶ μεταλλοένζυμα).

Κατὰ τὰ τελευταῖα 15 ἔτη μεγάλαὶ πρόοδοι ἔχουν συντελεσθῆ εἰς τὴν Χημείαν τῶν Πρωτεϊνῶν. Ὅπως ἐτόνισεν, εἰς τὸ τέλος τοῦ Συμποσίου, ὁ διευθύνων καθηγητὴς κ. Neurath, τὸ γεγονός τοῦτο ὀφείλεται κυρίως εἰς τὴν ἀνάπτυξιν νέων ἀναλυτικῶν μεθόδων ὅπως 1) ἡ ἠλεκτροφόρησις, ἐλευθέρᾳ καὶ ἐπὶ χάρτου. Τὸ 1938 ὑπῆρχον μόνον δύο συσκευαὶ ἐλευθέρως ἠλεκτροφορήσεως εἰς τὸν κόσμον, μία εἰς τὴν Uppsala ἔδραν τοῦ ἐφευρέτου τῆς καθηγητοῦ Tiselius καὶ μία εἰς τὴν Ἀμερικὴν. Σήμερον δὲν ὑπάρχει ἐρευνητικὸν ἐργαστήριον, τὸ ὅποιον νὰ μὴ διαθέτῃ τουλάχιστον μίαν συσκευὴν χαρτοηλεκτροφορήσεως, 2) ἡ μέθοδος διαχωρισμοῦ καὶ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν ἀμινοξέων, μετὰ ὑδρόλυσιν πρωτεϊνῶν, διὰ χρωματογραφίας ἀνταλλαγῆς ἰόντων κατὰ Stein καὶ Moore. Βεβαίως εἶναι μία μέθοδος, ἡ ὅποια δὲν ἐφαρμόζεται χωρὶς προηγουμένην ἐπίπονον ἐξάσκησιν, δίδει ὁμως θαυμαστά ἀποτελέσματα, 3) ἡ χαρτο-χρωματογραφία, 4) ἡ χρωματογραφία κατ' ἀντιρροπὴν τοῦ Craig, 5) ἡ ἐφαρμογὴ καθαρῶν πρωτεολυτικῶν ἐνζύμων, 6) ἡ μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν N-τελικῶν ἀμινοξέων κατὰ Sanger καὶ διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμοῦ τῶν C-τελικῶν ἀμινοξέων κλπ.

Α'. Βιοσύνθεσις τῶν Πρωτεϊνῶν *

Ἐνζυματικαὶ ἀντιδράσεις μεταξὺ ἀμινοξέων καὶ ριβοζονουκλεϊνικῶν ὀξέων ὡς ἐνδιάμεσα στάδια κατὰ τὴν σύνθεσιν τῶν πρωτεϊνῶν. Mahlon B. Hoagland (Massachusetts General Hospital, Boston U. S. A.).

Τὸ πρόβλημα τῆς συνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν *in vivo* εἶναι, νὰ εὐρωμεν πῶς τὸ ζῶν κύτταρον συνδέει διὰ πεπτιδικῶν δεσμῶν 20 ἀμινοξέα εἰς τὴν παρατηρηθεῖσαν ποικιλίαν, γενετικῶς καθοριζομένων, εἰδικῶν διαδοχῶν. Ὁ λόγος τῆς μεγάλης δημιουργίας ἐνδιαφέροντος κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐπὶ τοῦ πεδίου τούτου δικαιολογεῖται, διότι μόλις τελευταίως αἱ ἐνδιάμεσοι ἀντιδράσεις ἔγιναν προσιταὶ ὡς χημικὰ προβλήματα. Δύο σημαντικὰ γεγονότα συνέβαλον πρὸς τοῦτο. Τὸ πρῶτον εἶναι ἡ ἀνακάλυψις ὅτι τὰ ἐνεργὰ συστήματα διὰ τὴν ἐνσωμάτωσιν ^{14}C -ἀμινοξέων εἰς πρωτεΐνην δύνανται νὰ κλασματωθοῦν διὰ φυγοκεντρήσεως εἰς δύο κύρια συστατικά, τὰ μικροσώματα καὶ τὰ διαλυτὰ ἐνζυμα καὶ τὸ δεύτερον, ἡ ἀνακάλυψις ὑπὸ τοῦ Maas ἐνὸς εὐδιαλύτου ἐνζυματικοῦ συστήματος διὰ τὴν ἐνεργοποίησιν τοῦ παντοϊκοῦ ὀξέος, κατὰ τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν διάσπασιν τοῦ AMP—πυροφωσφορικοῦ δεσμοῦ

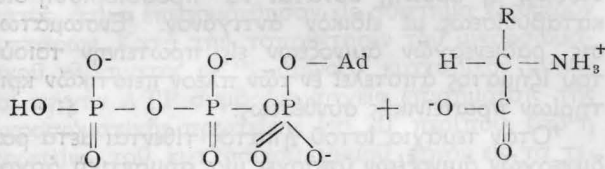
τοῦ ATP. Ἐξ ἄλλου αἱ ἐξελίξεις αὗται ὀφείλουσιν τὴν γένεσιν τῶν εἰς τὴν ραφινარიσμένην τεχνικὴν κλασματώσεως τῶν ἰσθῶν ἀναπτυχθεῖσαν ὑπὸ τῶν Hodgeboom, Schneider κ.ἄ. καὶ εἰς τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μελέτης ἀνταλλαγῆς τῶν ραδιενεργῶν κατὰ τὴν ἀποκάλυψιν τῶν ἐνδιαμέσων σταδίων τῶν ἐνζυματικῶν ἀντιδράσεων, ἐξερευνηθεῖσαν κατὰ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Douderoff κ. ἄ. τὸ 1947.

Ὡς κύρια διαδοχικὰ φάσεις τῆς βιοσυνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν θεωροῦνται αἱ ἐξῆς τρεῖς: ἐνεργοποίησις τῶν ἀμινοξέων, μεταφορὰ αὐτῶν εἰς διαλυτὸν ριβοζονουκλεϊνικὸν ὄξύ καὶ γεγονότα λαμβάνονται χώραν εἰς τὰ μικροσώματα. Ἡ σειρά τῶν φάσεων δὲν ἔχει ἀποδειχθῆ, ἀλλὰ τὰ πειραματικὰ δεδομένα συμφωνοῦν μέχρι τῆς στιγμῆς. Διὰ τὴν πρωτεϊνικὴν βιοσύνθεσιν ἐχρησιμοποιεῖσθαι ἐλεύθερα κυττάρων παρασκευάσματα ἐκ βακτηριδίων καὶ ἐξ ἰσθῶν θηλαστικῶν. Δι' αὐτῶν ἐμελετήθη ἡ ἐνσωμάτωσις ^{14}C -ἀμινοξέων εἰς πρωτεΐνας. Ἡ σημασία τῶν πειραμάτων ἐνσωματώσεως ἐπισημασμένων ἀμινοξέων εἰς πρωτεΐνην ἐξαρτᾶται, ἐκ τοῦ κατὰ πόσον ἡ ἐνσωμάτωσις παριστᾷ ἐν τμήμα τῆς πραγματικῆς *in vivo* διαδικασίας τῆς πρωτεϊνικῆς συνθέσεως. Οἱ ἐρευνηταὶ αὐτοῦ τοῦ πεδίου ἐνισχύονται ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἡ ἀντίδρασις ἀπαιτεῖ ἐνέργειαν καὶ εἶναι μὴ ἀντιστρεπτή καὶ ὅτι τ' ἀμινοξέα εὐρίσκονται μὴ ἀλλοιωμένα, ἠνωμένα με ἀ-πεπτιδικούς δεσμούς ἐντὸς τῆς ἀπομονωθείσης πρωτεΐνης. Τὰ συστήματα, ἅτινα πραγματοποιοῦν τὴν ἐνσωμάτωσιν

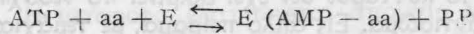
* Βλ. εἰς τὸ τέλος κατάλογον συντομύσεων.

των ^{14}C -αμινοξέων περιλαμβάνουν: 1) ^{14}C -αμινοξέα, 2) ATP, 3) διαλυτά ένζυμα τὰ ονομαζόμενα pH 5 ένζυμα, τὰ ὁποῖα περιλαμβάνουν ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα ἐνεργοποιοῦν τ' αμινοξέα καὶ ἄλλα διαλυτά ένζυμα ἀπαραίτητα διὰ τὴν σύνθεσιν, 4) διαλυτὸν ριβοζο-νουκλεϊνικὸν ὄξύ, συστατικὸν τῶν pH 5 ένζύμων, 5) μικροσωματικὰ ριβοζο-νουκλεοπρωτεϊνικὰ τεμαχίδια, 6) GTP.

Τὸ αμινοξύ σχηματίζει μὲ τὸ ATP μικτὸν φωσφορικὸν ἀνυδρίτην ὑψηλῆς ἐνεργείας δηλ. σχηματίζεται ἕν ἐνεργοποιημένον αμινοξύ καὶ πυροφωσφορικὸν ὄξύ:



Ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἐνεργοποιημένου αμινοξέος ἀποδεικνύεται κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὑδροξυλαμίνης, ὁπότε σχηματίζεται ὑδροξυαμικὸν ὄξύ ἐκ τοῦ αμινοξέος. Ὁ μικτὸς ἀνυδρίτης δὲν παρουσιάζεται ὡς διαλυτὸν συστατικὸν ἄλλα συγκρατεῖται ἐπὶ τοῦ ένζυμου:



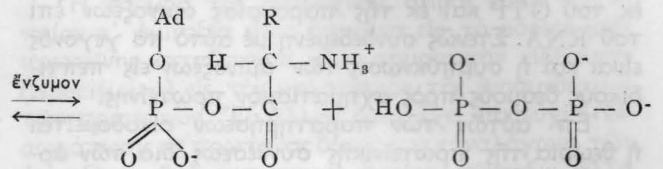
Φαίνεται, ὅτι διὰ τὴν ἐνεργοποίησιν ἐκάστου αμινοξέος ἀπαιτεῖται εἰδικὸν ένζυμον. Ἐπραγματοποιήθη ἐπίσης ἡ ἀντίστροφος ἀντίδρασις δηλ. συνθετικὸν αμινοακύλ-ἀδενυλικὸν ὄξύ μετὰ πυροφωσφορικῶ, παρουσίᾳ ἐνεργοποιούντων ένζύμων, παρήγαγεν ATP. Μὲ αμινοξύ ἐπισημασμένον μὲ ^{18}O εἰς τὸ καρβοξύλιον ἐδείχθη, ὅτι κατὰ τὴν διάσπασιν τοῦ μικτοῦ ἀνυδρίτου αμινοξέου-AMP ὑπὸ ὑδροξυλαμίνης τὸ ^{18}O μεταφέρεται εἰς τὴν ρίζαν τοῦ AMP. Μίαν ἀπ' εὐθείας ἀπόδειξιν ἐπέτυχαν οἱ Loftfield, Shohet, Karasek κ.ἄ. Οὗτοι ἐπανελάβον τὴν ἀντίδρασιν ἐνεργοποιήσεως παρουσίᾳ μίγματος καθαροῦ ένζυμου, ^{14}C -αμινοξέος καὶ συνθετικοῦ αμινοακύλ-ἀδενυλικῶ ὄξέος, ὡς φορέως, ὁπότε ἀπεμόνωσαν αμινοακύλ-ἀδενυλικὸν ὄξύ τὸ ὁποῖον περιεῖχε ραδιενέργειαν. Ὡστε φαίνεται ὅτι πρᾶγματι εἰς τὰ βιολογικὰ συστήματα λαμβάνει χώραν ἀντιστρεπτὸς σχηματισμὸς ἑνὸς ὄχι πλήρως διίσταμένου αμινοακύλ-ἀδενυλικῶ ὄξέος ἀπὸ ένζυμου, ATP καὶ ἐλεύθερον αμινοξύ. Ὁ Wagle κ.ἄ. εὔρον ὅτι ἡ βιταμίνη B_{12} παίζει ρόλον κατὰ τὴν ἐνσωμάτωσιν τῶν αμινοξέων εἰς πρωτεΐνην καὶ ὡς ἐκ τούτου ὑποθέτουν ὅτι ἡ B_{12} εἶναι εἰς συντελεστὴς τῶν ἐνεργοποιούντων ένζύμων. Γεννᾶται τὸ ἐρώτημα τί ρόλον παίζουν τὰ ένζυμα ταῦτα εἰς τὸν καθορισμὸν τῆς εἰδικεύσεως τῆς πρωτεΐνης, τῆς ὁποίας τὴν σύνθεσιν βοηθοῦν. Φαίνεται ὅτι ἀποδιώχνουν τὰ D-αμινοξέα. Ἐξ ἄλλου δὲν ὑπάρχει ἔνδειξις συναγωνισμοῦ μεταξὺ διαφόρων L-αμινοξέων διὰ τὴν αὐτὴν θέσιν. Ἐν τούτοις οἱ Sharon καὶ Lippmann ἔδειξαν, ὅτι ὠρισμένα μὴ ἀπαντῶντα εἰς τὴν φύσιν ἀνάλογα τῶν αμινοξέων ἐνεργοποιοῦνται ἀπὸ τὰ ένζυμα ταῦτα.

Μετὰ τὴν ἐνεργοποίησιν τ' αμινοξέα γίνονται

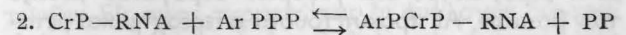
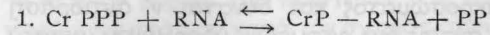
δεκτὰ ἀπὸ τὸ διαλυτὸν μὴ μικροσωματικὸν ριβοζο-νουκλεϊνικὸν ὄξύ (M.G. 10.000-40.000).

$\text{E}(\text{AMP} - \text{aa}) + \text{RNA} \rightleftharpoons \text{E} + (\text{RNA} - \text{aa}) + \text{AMP}$
τὸ ὁποῖον ἔχει τὴν ιδιότητα νὰ μεταφέρῃ τὰ ἠνωμένα πρὸς αὐτὸ αμινοξέα εἰς τὴν πρωτεΐνην τοῦ μικροσώματος. Ἡ εὔρεθις συγκέντρωσις 20 μM καὶ μικρότερα, εἰς τὴν ὁποίαν τ' αμινοξέα κορεννῶν τὸ RNA εἶναι εἰς τὴν περιοχὴν τῶν φυσιολογικῶν ἐνδοκυτταρικῶν συγκεντρώσεων ἀντιστοιχεῖ δὲ πρὸς ἕν μόριον αμινοξέος ἀνὰ 200 ρίζας νουκλεοτιδίου.

Ἐχει εὔρεθῆ, ὅτι τὸ διαλυτὸν RNA χρησιμεύει ὡς δέκτης τῶν αμινοξέων μόνον ἀφοῦ προσκολλη-



θοῦν εἰς τὸ τέλος τῆς ἀλύσεώς του οἱ τριφωσφορικοὶ νουκλεοζῖται CTP καὶ ATP. Ἡ προσθήκη αὐτῶν τῶν νουκλεοτιδίων εἰς τὸ τέλος τῆς ἀλύσεως τοῦ RNA φαίνεται ἀντιστρεπτή, ἐλευθερώνει PP, λαμβάνει χώραν εἰς τὸ 3' OH τοῦ τέλους τῆς ἀλύσεως καὶ περιλαμβάνει πρῶτον προσθήκην τοῦ CMP καὶ μετὰ τοῦ AMP πιθανῶς ὡς ἑξῆς:

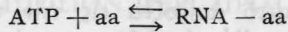


Ἐκαστον διαφορετικὸν αμινοξύ προσκολλᾶται εἰς διαφορετικὸν RNA, ἀλλ' ἡ τελικὴ ὁμάς εἶναι κοινὴ δι' ὅλα τὰ RNA.

Δὲν εἶναι ἀκόμη δυνατὸν νὰ δοθῆ μία τελικὴ περιγραφή τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ἀντιδράσεων βιοσυνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν, ἀλλὰ δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι 1) εἰς τοὺς ἴστους βακτηρίων, ἀνωτέρων φυτῶν καὶ ζώων, τ' αμινοξέα ἐνοῦνται διὰ δεσμῶν ὁμοιοπολικῶν ἢ προσθήκης πρὸς μίαν ὁμάδα πολυνουκλεοτιδίων χαμηλοῦ μοριακοῦ βάρους παρουσίᾳ ATP καὶ ἐνεργοποιούντων ένζύμων, 2) μία καθωρισμένη στερεοχημικὴ διάταξις τῶν τελικῶν ὁμάδων τοῦ πολυμεροῦς εἶναι ἀπαραίτητος πρὸ τῆς προσκολλήσεως τῶν αμινοξέων, 3) τοῦτο συμβαίνει εἰς τὰ ἀκέραια κύτταρα πρὸ τῆς ἐμφανίσεως τοῦ αμινοξέος εἰς πρωτεΐνην, 4) τὸ διαλυτὸν RNA εἶναι τοιουτοτρόπως μοναδικὸν ὡς πρὸς αὐτὴν τὴν ιδιότητα καὶ πιθανώτατα ἀποτελεῖται ἀπὸ ποικιλίαν μοριακῶν εἰδῶν μὲ διάφορον χημικὴν συγγένειαν ὡς πρὸς τὰ διάφορα αμινοξέα καὶ 5) ὑπάρχουν ἰσχυραὶ ἔνδειξεις, ὅτι τ' αμινοξέα προσκολλῶνται εἰς ἕν τελικὸν νουκλεοτίδιον πιθανῶς δι' ἔστεροποίησεως τοῦ καρβοξύλιου τῶν εἰς τὸ 2' ἢ 3' ὑδροξύλιον τῆς ριβόζης.

Ἡ τελευταία φάσις τῆς πρωτεϊνικῆς βιοσυνθέσεως συμβαίνει εἰς τὰ μικροσώματα. Ἀπαραίτητος εἶναι ἡ παρουσία GTP. Τοποθέτησις διαλυτοῦ RNA- ^{14}C -αμινοξέος (ἀπομονωθέντος) μὲ μικροσώματα καὶ GTP κατέληξεν εἰς ταχεῖαν ἐνσωμάτωσιν 20% τῶν αμινοξέων εἰς πρωτεΐνην. Ἀπεδείχθη ὅτι τ' αμινοξέα δὲν ὑφίσταντανται εἰς ἐλευθέρην κατάστασιν κατὰ

τήν διάρκειαν αὐτῆς τῆς ἀντιδράσεως. Ἀπαιτεῖται ἐπίσης ATP ἴσως διὰ νὰ ἐμποδίσῃ, κατὰ τὸν νόμον τῆς δρασσεως τῶν μαζῶν, τὴν ἀντίθετον φορὰν τῆς ἀντιστρεπτικῆς ἀντιδράσεως :



Ἐκείνον τὸν ὁποῖον ἀπεδείχθη σαφῶς πάντως εἶναι, ὅτι εἰς κάποιον στάδιον τῆς ἀντιδράσεως τὸ διαλυτὸν RNA (ἢ μέρος αὐτοῦ) καὶ τὸ ἀμινοξύ ἐνοῦνται μὲ τὸ RNA τῶν μικροσωμάτων. Δυνάμεθα νὰ συμπεράνωμεν ὅτι τὸ διαλυτὸν RNA γίνεται μέρος τοῦ ὑψιμοριακοῦ πολυμεροῦς RNA τῶν μικροσωμάτων καὶ ὅτι αὐτὴ ἡ διαδικασία ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ GTP καὶ ἐκ τῆς παρουσίας ἀμινοξέων ἐπὶ τοῦ RNA. Στενῶς συνδεδεμένη μὲ αὐτὸ τὸ γεγονός εἶναι καὶ ἡ συμπύκνωση τῶν ἀμινοξέων εἰς πεπτιδικούς δεσμούς πρὸς σχηματισμὸν πρωτεΐνης.

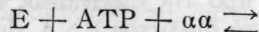
Ἐπ' αὐτῶν τῶν παρατηρήσεων οἰκοδομεῖται ἡ θεωρία τῆς πρωτεϊνικῆς συνθέσεως διὰ τῶν ἀρχετύπων (Template, Matrix). Τὸ ὑψιμοριακὸν πολυμερὲς RNA τῶν μικροσωματικῶν τεμαχιδίων εἶναι τὸ σταθερὸν ἀρχέτυπον τοῦ ὁποῖου αἱ βάσεις εἶναι διατεταγμέναι γραμμικῶς καὶ καθορίζουν τὴν τελικὴν διαδοχὴν τῶν ἀμινοξέων εἰς τὰς πρὸς σύνθεσιν πρωτεΐνας. Τὸ διαλυτὸν RNA χρησιμεύει ὡς δέκτης τῶν ἀμινοξέων, ἅτινα δεσμεύει διὰ χημικῶν δεσμῶν, ἀναγνωρίζεται ἀπὸ τὸ ἀρχέτυπον τοῦ μικροσώματος καὶ δύναται ν' ἀντιδράσῃ μὲ ἓν μέρος αὐτοῦ διὰ γεφυρῶν ὑδρογόνου μεταξὺ τῶν βάσεων. Αἱ προκύπτουσαι στερεοχημικαὶ μεταβολαὶ καὶ ἄλλα γεγονότα δύναται νὰ προκαλοῦν πεπτιδικὴν συμπύκνωσιν καὶ ἀπελευθέρωσιν τῆς τελειωμένης πρωτεΐνης ἐκ τοῦ τελικοῦ ἀρχετύπου, ὅποτε τὸ διαλυτὸν RNA προσφέρεται διὰ νέον κύκλον. Ἐν τούτοις πολλὰ ἐρωτήματα γεννῶνται καὶ ἀναμένουν πειραματικὴν ἀπάντησιν.

Σχηματικὴ παράστασις τῆς πρωτεϊνικῆς βιοσυνθέσεως

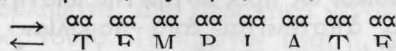
Τὰ σύμβολα παριστοῦν : αα = ἀμινοξέα, -αα-αα-αα-αα = πεπτιδ. ἔνωσις, E = ἔνζυμα, TEMPLATE = τὸ τελικὸν ἀρχέτυπον.

Διὰ τοῦ ἄνω ἡμίσεος τῶν γραμμάτων τοῦ TEMPLATE παριστῶνται τὰ διαλυτὰ RNA. Διὰ τοῦ κάτω ἡμίσεος, τὸ σταθερὸν RNA τῶν μικροσωμάτων.

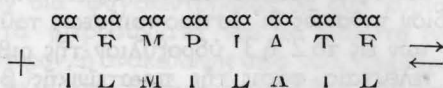
Φάσις πρώτη. Ἐνεργοποίησις τῶν ἀμινοξέων :



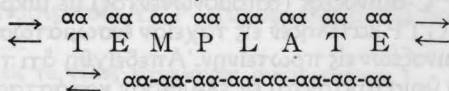
Φάσις δευτέρα. Ἀμινοξέα ἠνωμένα εἰς τὰ διαλυτὰ RNA :



Φάσις τρίτη. Τὰ διαλυτὰ RNA φέροντα τ' ἀμινοξέα ἐνοῦνται μὲ τὸ μικροσωματικὸν RNA :



Φάσις τετάρτη. Τ' ἀμινοξέα ἠνωμένα εἰς τὸ τελικὸν ἀρχέτυπον συμπυκνῶνται πρὸς πεπτιδικὴν ἔνωσιν :



Πρωτεϊνικὴ σύνθεσις εἰς ἐλεύθερα κυττάρων συστήματα. Brigitte A. Askonas, J. L. Simkin καὶ T. S. Work (National Institute For Med. Research, Mill Hill, London, England).

Ἐκκρίσις πρωτεϊνῶν ὑπὸ ἀκέραιων κυττάρων.

Σωροὶ κυττάρων, οἱ ὁποῖοι ἀπεκκρίνουν καλῶς καθωρισμένας πρωτεΐνας καὶ οἱ ὁποῖοι δὲν ὑφίστανται ταυτοχρόνως κυτταρικήν διαίρεσιν, εἶναι εἰδικῶς κατάλληλα μέσα διὰ τὴν μελέτην τῶν συμβαινόντων κατὰ τὴν πρωτεϊνικὴν σύνθεσιν. Ἐν τοιοῦτον σύστημα εἶναι π. χ. τὰ παρεγχυματικά κύτταρα τοῦ ἥπατος, ἅτινα συνθέτουν ὄρρην. Τὸ πρῶτον συνθέσεως, ἡ ὄρρην, δύναται νὰ προσδιορισθῇ διὰ καταβυθίσεως μὲ εἰδικὸν ἀντιγόνο. Ἐνσωμάτωσις ραδιενεργῶν ἀμινοξέων εἰς πρωτεΐνην τοιοῦτου ἰζήματος ἀποτελεῖ ἓν τῶν πλέον πειστικῶν κριτηρίων πρωτεϊνικῆς συνθέσεως.

Ὅταν τεμάχια ἰστοῦ ἥπατος τίθενται μετὰ ραδιενεργῶν ἀμινοξέων ὑπάρχει μία σημαντικὴ ἀργοπορία μέχρις ὅτου ἀνιχνευθῇ ραδιενέργεια εἰς τὴν εἰδικὴν ἀπεκκρινόμενην πρωτεΐνην. Μετὰ 30' τὸ ἐνδοκυτταρικὸν ἀντισώμα (εἰδικὴ πρωτεΐνη) δεικνύει σημαντικὴν ραδιενέργειαν, ἐνῶ τὸ ἀντισώμα τὸ ἐκκρινόμενον εἰς τὸ ὑγρὸν μέσον εἶναι ἀκόμη ἀδρανὲς διότι τὸ κύτταρον δὲν ἔχει ἐκκρίνει τὸ νεοσχηματισθὲν ἀντισώμα. Εἰς ἄλλο πείραμα, μὲ τεμάχια ἥπατος νεοσοῦ εἰς μέσον περιέχον $^{14}\text{CO}_2$, ἀπεκκρίθη ραδιενεργὸς ὄρρην εἰς τὸ ὑγρὸν μέσον μόνον μετὰ 20'. Τὰ πειράματα αὐτὰ ἔδειξαν ὅτι ἡ νεοσυσταθεῖσα ὄρρην εἶναι συνδεδεμένη μὲ τὰ μικρότερα συστατικά ὁμοιογενικοποιηθέντος μίγματος ἥπατικῶν κυττάρων (τὸ μικροσωματικὸν ὕλικόν) καὶ δὲν εἶναι ἐλεύθερα νὰ ἰσορροπήσῃ μὲ τὴν διαλυτὴν ὄρρην εἰς τὸν κυτταρικὸν χυμὸν. Ἡ διάρκεια συνθέσεως τῆς εἰδικῆς πρωτεΐνης εἶναι σημαντικῶς κατωτέρα τῶν 20' ἴσως 2-3'. Τ' ἀποτελέσματα αὐτὰ μαζὶ μὲ τὴν παρατήρησιν ὅτι ἓν ριβοζονουκλεοπρωτεϊνικὸν κλάσμα ἐκ τοῦ μικροσωματικοῦ ὕλικου τοῦ ἥπατος ἐπισημαίνεται ἰδιαιτέρως ταχέως, ὡδήγησαν εἰς τὴν ὑπόθεσιν, ὅτι ὅλη ἡ κυττοπλασματικὴ σύνθεσις πρωτεϊνῶν λαμβάνει χώραν διὰ τῶν μικροσωματικῶν κόκκων ριβοζονουκλεοπρωτεΐνης.

Ἐλεύθερα κυττάρων συστήματα μετὰ προκαταρκτικὴν ἐπισήμανσιν εἰς ὀλίκα κύτταρα. Ἐπειδὴ ὑπάρχουν ἐνδείξεις ὅτι ἡ σύνθεσις ἑνὸς τελειωμένου πρωτεϊνικοῦ μορίου δύναται ν' ἀπαιτήσῃ πολλὰ λεπτὰ τῆς ὥρας, ἔγιναν προσπάθειαι νὰ πραγματοποιηθοῦν τὰ προκαταρκτικά στάδια τῆς συνθέσεως εἰς τὸ ἀκέραιον κύτταρον καὶ μετὰ νὰ συμπληρωθῇ ἡ σύνθεσις εἰς ἓν σύστημα ἐλεύθερον κυττάρων. Εἰς μίαν προκαταρκτικὴν ἀνακοίνωσιν οἱ Rabinowitz καὶ Olson ὑποστηρίζουν, ὅτι ὅταν ἀπὸ ἓν ἐναιώρημα δικτυοκυττάρων, ἐπισημανθὲν μὲ ^{14}C -ἀμινοξύ, διεχωρίσθη τὸ μικροσωματικὸν κλάσμα καὶ ἐτέθη μὲ νέον κυτταρικὸν χυμὸν, ἀπηλευθερώθη μία ραδιενεργὸς πρωτεΐνη μὲ τὸ χρῶμα τῆς αἰμοσφαιρίνης. Εἰς τοιαῦτα πειράματα δὲν εἶναι δυνατόν νὰ διακρίνωμεν ἂν πρόκειται περὶ ἀπελευθερώσεως δεσμευμένης εἰδικῆς πρωτεΐνης ἢ περὶ μετατροπῆς ἐνὸς προδρόμου εἰς εἰδικὴν πρωτεΐνην.

Πρωτεϊνική σύνθεση εις ελεύθερα κυττάρων συστήματα. Ἐφ' ὅσον δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία, ὅτι ἀπομονωθὲν μικροσωματικὸν ὕλικόν ἐπισημαίνεται γρήγορα εἰς ἓν σύστημα ελεύθερον κυττάρων, μεγάλην σημασίαν ἔχει ὁ καθορισμὸς τῆς φύσεως τοῦ προϊόντος. Τὸ μικροσωματικὸν κλάσμα περιέχει ἓν σύμπλοκον μίγμα πρωτεϊνῶν καὶ αἱ προσπάθειαι πρὸς κλασμάτωσιν αὐτῶν γίνονται πολὺπλοκοὶ διὰ τῆς παρουσίας μεγάλων ποσοτήτων λιποπρωτεϊνῶν καὶ ριβοζονουκλεϊνικοῦ ὀξέος. Οὕτως ἐφάνη εἰς τὸν ὀμιλητὴν καλύτερον, νὰ προσπαθήσουν νὰ καθορίσουν τὰς συνθήκας ἀπελευθερώσεως τῆς ἐπισημασμένης πρωτεΐνης ἀπὸ τὰ μικροσώματα τοῦ ἥπατος, ἅτινα ἐπεσημάνθησαν εἰς σύστημα ελεύθερον κυττάρων. Κατὰ τὴν τοποθέτησιν τοῦ μικροσωματικοῦ κλάσματος μὲ ^{14}C -ἀμινοξύ, κυτταρικὸν χυμὸν καὶ πηγὴν ATP συμβαίνει ταχέως ἐπισημάνσις τῆς μικροσωματικῆς πρωτεΐνης ἐπὶ 20' περίπου, ἐνῶ ἡ πρωτεΐνη τοῦ κυτταρικοῦ χυμοῦ μόνον εἰς τὰ τελευταῖα 10' γίνεται ραδιενεργός. Τὸ ἐπισημανθὲν μικροσωματικὸν ὕλικόν δύναται ν' ἀπομονωθῆ ἔκ τοῦ μίγματος, νὰ μεταφερθῆ εἰς νέον κυτταρικὸν χυμὸν μετὰ ἢ ἀνευ συντελεστοῦ τινός. Παρουσία Mg^{++} καὶ μιᾶς πηγῆς ATP λαμβάνει χώραν μεταφορὰ ραδιενεργείας πρὸς τὴν πρωτεΐνην τοῦ κυτταρικοῦ χυμοῦ. Ἡ μεταφορὰ ἐλαττώνεται ἀπουσίᾳ Mg^{++} ἢ ATP. Φαίνεται μᾶλλον βέβαιον ὅτι αὕτη ἡ μεταφορὰ ραδιενεργείας ὀφείλεται εἰς ἀπελευθέρωσιν νεοσυσταθείσης πρωτεΐνης ἔκ τῶν μικροσωμάτων, ἐφ' ὅσον δὲν ὑπάρχει ἰσορροπία μὲ μὴ ραδιενεργὰ ἀμινοξέα-φορεῖς κατὰ τὴν μεταφορὰν τῆς ραδιενεργείας ἀπὸ τὰ μικροσώματα πρὸς τὸν κυτταρικὸν χυμὸν καὶ ἐφ' ὅσον τὸ προϊόν δὲν διαπιδύει καὶ φαίνεται νὰ εὑρίσκειται ὑπὸ τὴν μορφήν μιᾶς διαλυτῆς πρωτεΐνης. Ἡ φύσις αὐτοῦ τοῦ πρωτεϊνικοῦ ὕλικου εἶναι ἀκόμη ὑπὸ ἐξέτασιν.

Εἶναι πάντως ἀπίθανον πῶς μόνον εἰς τὰ μικροσώματα λαμβάνει χώραν σύνθεσις πρωτεϊνῶν. Ὁ Alfrey π.χ. εὔρεν, ὅτι οἱ πυρήνες τοῦ θύμου ἀδένος τοῦ μόσχου ἔχουν τὴν ἰκανότητα ἐνσωματώσεως ραδιενεργῶν ἀμινοξέων.

Τὸ πρόβλημα τῆς εἰδικεύσεως (specificity) εἰς τὴν σύνθεσιν τῶν πρωτεϊνῶν. Δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι τὰ νουκλεϊνικὰ ὀξέα ὑπὸ τὴν μορφήν διαλυτοῦ RNA παίζουν μέγιστον ρόλον κατὰ τὴν πρωτεϊνικὴν σύνθεσιν ἀλλὰ δὲν εἶναι διόλου σαφὲς ἐὰν ἐξασκοῦν ἔλεγχον ἐπὶ τῆς εἰδικεύσεως. Ὑπάρχουν ἐπίσης ἀλληλοσυγκρούμεναι ἐνδείξεις διὰ τὸ ἐὰν ἡ πρωτεϊνικὴ σύνθεσις ἀπαιτεῖ σύγχρονον σύνθεσιν RNA. Βέβαιον εἶναι, ὅτι ἀπαιτοῦνται ἀμινοξέα κατὰ τὴν σύνθεσιν τοῦ RNA καὶ νουκλεοτίδια κατὰ τὴν σύνθεσιν τῶν πρωτεϊνῶν. Εἶναι γενικῶς παραδεδογμένον, ὅτι ἔκθεσις τῶν κυττάρων ὑπὸ εἰδικῆς συνθήκας εἰς RNA ἢ DNA προκαλεῖ σχηματισμὸν νέων πρωτεϊνῶν, ἀλλὰ εἰς τὰς θεωρίας ἐλέγχου τῆς πρωτεϊνικῆς εἰδικεύσεως λησμονοῦμεν συχνά, ὅτι ἡ ἔκθεσις τῶν κυττάρων εἰς ἀντιγονικὰς πρωτεΐνας ἢ πολυσακχαρίτας εἶναι δυνατὸν νὰ προκαλέσῃ τὸν σχηματισμὸν νέας πρωτεΐνης ὑπὸ τὴν μορφήν ἀντισώματος. Διευτυπώθη ἡ ὑπόθεσις, ὅτι τὸ ἀντιγόνον ἐ-

ξασκεῖ κάποιαν ἐπιρροὴν ἐπὶ τῆς κυττοπλασματικῆς πρωτεϊνικῆς συνθέσεως μέσω ἐνὸς πυρηνικοῦ μηχανισμοῦ μᾶλλον παρὰ δι' ἀπ' εὐθείας ἐπιδράσεως. Ὁ ὀμιλητὴς εἶναι τῆς γνώμης, ὅτι τὸ πρόβλημα τοῦ μηχανισμοῦ τῆς εἰδικεύσεως τῶν πρωτεϊνῶν, θὰ λυθῆ, ἐὰν κατορθωθῆ σύνθεσις τοιούτων εἰδικῶν πρωτεϊνῶν εἰς διάφορα ελεύθερα κυττάρων συστήματα.

Ἐνσωμάτωσις ἐνώσεων ἀναλόγων πρὸς τ' ἀμινοξέα εἰς κρυσταλλικὰς πρωτεΐνας. Martha Vaughan, D. Steinberg (Public Health Service Bethesda, Maryland U.S.A.)

Ἡ σπουδὴ τῆς διαδοχικῆς σειρᾶς κατὰ τὴν ὁποίαν τ' ἀμινοξέα εἶναι ἠνωμένα εἰς τὸ μόριον μιᾶς πρωτεΐνης καταδεικνύει μίαν σημαντικὴν εἰδικευσιν (Specificity) εἰς τὸν μηχανισμὸν τῆς βιοσυνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν. Ἐξ ἄλλου ὁμως ἔχει ἐπιτευχθῆ ἐνσωματώσεις εἰς πρωτεΐνας διαφόρων «ἀναλόγων» τῶν ἀμινοξέων, δηλ. μορίων μὲ ὁμοίαν σύνταξιν ἀλλὰ πάντως σαφῶς διάφορον τῆς συντάξεως τῶν εἰς τὴν φύσιν ἀπαντώντων ἀμινοξέων. Πολλὰ ἀνάλογα τῶν ἀμινοξέων προσενοῦν παρεμπόδισιν τῆς ἀναπτύξεως καὶ τῆς πρωτεϊνικῆς συνθέσεως, ἥτις δύναται νὰ ὑπερνηκθῆ δι' αὐξήσεως τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἀντιστοιχῶν κανονικῶν ἀμινοξέων. Δὲν γνωρίζομεν ὁμως, ἐὰν ὁ συναγωνισμὸς γίνεται δι' ἐνσωματώσεως εἰς τὸ τελικὸν μόριον τῆς πρωτεΐνης ἢ εἰς κάποιον προηγούμενον στάδιον κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν πρωτεϊνῶν. Εἰς τινὰς περιπτώσεις ἐν ἀνάλογον δύναται ν' ἀντικαταστήσῃ εἰς ἓνα βαθμὸν τὰς ἀνάγκας ἐνὸς ὄργανισμοῦ δι' ἐν φυσικὸν ἀμινοξύ π. χ. ὁ Pardee κ.ἄ. εὔρεν, ὅτι βακτηρίδια ἀπαιτοῦνται θρυπτοφάνην συνθέτουσαν πρωτεΐνην καὶ αὐξάνουσαν παρουσίᾳ ὠρισμένων ἀναλόγων τῆς θρυπτοφάνης. Οἱ Cross καὶ Tarber ἀπεμόνωσαν ^{14}C -αἰθιονίνη ἀπὸ πεπτιδία προκύπτοντα δι' ὑδρολύσεως πρωτεΐνης, ὥστε δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι τὸ ἀνάλογον πράγματι ἐνσωματώθη εἰς τὴν πρωτεϊνικὴν μηχανὴν καὶ ὅτι δὲν πρόκειται περὶ προσροφήσεως, δεσμῶν μὲ πλεονεξίαν ἀλύσεις ἢ ἐνσωματώσιν μεταβολίτου τινός τῆς ἀρχικῆς οὐσίας. Διὰ ν' ἀποκλεισθῆ καὶ τὸ ἐνδεχόμενον, ὅτι πρόκειται δι' ἀτελῆ πρωτεϊνικὰ τεμάχια καὶ ὄχι διὰ πλήρη πρωτεΐνην, ἀπαιτεῖται ἀκόμη χημικὴ ἀπόδειξις διὰ τὴν ἐμφάνισιν ἐνὸς «ἀναλόγου» ὡς μέρους μιᾶς καθαρᾶς κρυσταλλικῆς πρωτεΐνης. Πρὸς τοῦτο οἱ ὀμιληταὶ ἔκαμαν πειράματα ἐνσωματώσεως ραδιενεργῶν ο- καὶ p-φθοροφαινυλαλανίνης εἰς κρυσταλλικὴν ἀλβουμίνην καὶ λυσόζυμον. Τεμάχια ὠσθήκης ὀρνίθου ἐτέθησαν ἐντὸς ρυθμιστικοῦ διαλύματος μετὰ ο- ἢ p-φθοροφαινυλαλανίνης ἐπισημανθείσας μὲ τρίτιον. Τὸ μίγμα μετὰ ταῦτα ὁμοιογενοποιήθη καὶ ἔκ τοῦ διαλυτοῦ κλάσματος ἀπεμονώθησαν ἀλβουμίνη καὶ λυσόζυμον εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν, διὰ καθαρισμοῦ μέχρι σταθερᾶς ραδιενεργείας. Παράλληλα πειράματα ἐγένοντο καὶ μὲ 3- ^{14}C -φαινυλαλανίνη. Ἡ ἀλβουμίνη, ἥτις ἀπεμονώθη καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις, ἔδωσε τὸ αὐτὸ ἠλεκτροφορητικὸν διάγραμμα καὶ τὸ λυσόζυμον τὴν αὐτὴν δραστηκότητα ἀνὰ μονάδα. Ἡ

απόδειξις χωλαίνει εκ του γεγονότος, ότι το ποσόν τῆς ἀπομονωθείσης ἐπισημασμένης πρωτεΐνης εἶναι μικρόν. Δείγματα οὕτω ληφθείσης ἀλβουμίνης ὑπέστησαν ὑδρόλυσιν δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἢ ο, ἢ p, φαινυλαλανίνη ἀπεμονώθη χρωματογραφικῶς καὶ εὐρέθη ὅτι περιεῖχε τὰ 80% τῆς ραδιενεργείας τῆς πρωτεΐνης. Παρόμοια εὐρέθησαν καὶ εἰς τὸ λυσόζυμον. Διὰ τὰ ἀποκλεισθῆ καὶ τὸ ἐνδεχόμενον, ὅτι τὸ ἀνάλογον ἀμινοξύ ἐνεργοποιήθην με ATP ἀντέδρασε διὰ τοῦ καρβοξυλίου του πρὸς ἐλευθέραν ἀμινομάδα τῆς πρωτεΐνης, ἐν δείγμα ἀλβουμίνης κατειργάσθη με m-δινιτρο-φθοροβενζόλιο (FDNB), τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ, ὡς γνωστόν, με ἐλευθέρας ἀμινομάδας. Ἐὰν ἀληθεύῃ ἢ ὡς ἂν ὑπόθεσις τότε ἡ ἀμινομάς τοῦ ἀναλόγου θὰ εἶναι ἐλευθέρα. Μετὰ ὀξινόν ὑδρόλυσιν καὶ ἀπομάκρυνσιν τῶν δινιτροφαινύλ-αμινοξέων, ὅλη ἡ ἀρχικὴ ραδιενέργεια εὐρέθη εἰς τὸ κλάσμα τῶν ὑπολοίπων ἀμινοξέων. Ἄρα ἡ ἀμινομάς τοῦ ἀναλόγου δὲν εἶναι ἐλευθέρα, πιθανώτατα λοιπὸν θὰ εἶναι δεσμευμένη εἰς πεπτιδικὸν δεσμόν. Ἄλλο δείγμα τῆς αὐτῆς ἀλβουμίνης ὑπέστη ὀξειδωσιν διὰ ὑπερμυρμηκικοῦ ὀξέος καὶ μετὰ ταῦτα ὑδρόλυσιν διὰ χυμοθρυψίνης. Τὰ προκύπτοντα πεπτιδία ἐχρωματογραφήθησαν ἐπὶ χάρτου ὁπότε εὐρέθη ραδιενέργεια εἰς πολλὰς περιοχὰς τοῦ χάρτου, ἄρα τὸ ἀνάλογον ὑπῆρχεν εἰς διαφόρους θέσεις τοῦ μορίου τῆς πρωτεΐνης. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω δυνάμεθα νὰ συμπεράνωμεν ὅτι ἡ ο- ἢ p-φθοροφαινυλαλανίνη ἐνσωματοῦται εἰς πεπτιδικὰς ἀλύσεις ἀλβουμίνης καὶ λυσοζύμου, τὰ ὁποῖα εἶναι κανονικὰ πρωτεῖναι κατὰ τὰ ἄλλα.

Ὡστε δὲν μένει ἀμφιβολία, πὼς ὁ μηχανισμὸς τῆς βιοσυνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν δὲν εἶναι ἀπολύτως εἰδικός. Γενᾶται τὸ ἐρώτημα ἐὰν συμβαίνουν λάθη καὶ παρουσίᾳ μόνον τῶν φυσικῶν ἀμινοξέων π.χ. χρησιμοποίησις τῆς ἀλανίνης ἀντὶ τῆς σερίνης κλπ. Μέχρι τοῦδε εἰς τὰς πρωτεΐνας διὰ τὰς ὁποίας εὐρέθη ἡ διαδοχικὴ σειρὰ τῶν ἀμινοξέων δὲν παρετηρήθη τοιοῦτον τι. Π.χ. ἀπεμονώθη ἰνσουλίνη ἐκ πέντε εἰδῶν ζώων καὶ εὐρέθησαν χαρακτηριστικαὶ διαφοραὶ ἀμινοξέων εἰς ὠρισμένους θέσεις τοῦ μορίου. Ἐὰν ὑπῆρχε καὶ ἄλλη ἰνσουλίνη προερχομένη ἐκ λάθους κατὰ τὴν βιοσύνθεσιν, θὰ προέκυπταν διαφοραὶ εἰς τ' ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως. Ἄλλ' αἱ μέθοδοι ἀναλύσεως τῶν συστατικῶν ἀμινοξέων μιᾶς πρωτεΐνης δὲν δύνανται νὰ μᾶς δείξουν πολὺ μικρὰς διαφορὰς, ὅπως τὴν ὑπαρξιν λαυθασμένων συντάξεων εἰς ποσότητα 5-10% τῶν ἐξεταζομένων μορίων.

Πρέπει ἐπίσης νὰ προσδιορίσωμεν ποῖον ἀμινοξύ ἀντικαθίσταται ἀπὸ ἐν δεδομένον ἀνάλογον, ἢτοι τὸ ἀνάλογον με ποῖον ἀμινοξύ ὁμοιάζει περισσότερο. Εὐρέθη π.χ. ὅτι ἡ νορλευκίνη ἀντικαθιστᾷ τὴν μεθιονίνη (με τὴν ὁποίαν συμπίπτει ἂν φαντασθῶμεν τὴν εἰς θέσιν 5 μεθυλενικὴν ὁμάδα ἀντικαθιστάμενην ὑπὸ S) καὶ ὄχι τὴν λευκίνη ἢ ἰσολευκίνη. Ἡ p-φθοροφαινυλαλανίνη ἀντικαθιστᾷ καὶ τὴν φαινυλαλανίνη καὶ τὴν τυροσίνη. Ἡ συστηματικὴ ἐξέτασις σειρᾶς διαφορετικῶν ὑποκατεστημένων ἀναλόγων δυνατὸν νὰ μᾶς δώσῃ πληροφορίας διὰ

τὰ ἀρχέτυπα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν πρωτεϊνικὴν σύνθεσιν. Ἡ βιολογικὴ δραστηριότης τῶν πρωτεϊνῶν πολλάκις διατηρεῖται διὰ τῆς ἐνσωματώσεως τῶν ἀναλόγων π.χ. ἡ σελένομεθιονίνη ἀντὶ τῆς μεθιονίνης ἐπιτρέπει τὴν ἐκθετικὴν ἀνάπτυξιν τοῦ E. Coli ἐνῶ ἡ νορλευκίνη μόνον τὴν γραμμικὴν ἀνάπτυξιν. Τοῦτο δὲν εἶναι παράδοξον, διότι ἦτο ἤδη γνωστὸν ὅτι χημικαὶ μετατροπαὶ εἰς τὰς πλευρικὰς ἀλύσεις πολλῶν ἀμινοξέων ἐντεταγμένων εἰς ἐνζυματικὰς πρωτεΐνας δὲν καταστρέφουν τὴν δραστηριότητα τοῦ ἐνζύμου. Τὸ ἀνάλογον δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς μετατροπὴ τῆς πλευρικῆς ἀλύσεως ἐνὸς ἀμινοξέος. Μόνον ἐὰν τὸ δραστικὸν κέντρον τοῦ ἐνζύμου περιλαμβάνει ρίζας τοῦ ἐν λόγω ἀμινοξέος ἢ ἐὰν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τοῦτο διὰ τὴν διατήρησιν τὴν ἀναγκαίαν σύνταξιν, θὰ πρέπει τὸ ἀνάλογον νὰ ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς ἐνζυματικῆς δραστηριότητος.

Πάντως δὲν ὑπάρχει ἀντίφασις μεταξὺ τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν πειραμάτων ἐνσωματώσεως τῶν ἀναλόγων καὶ τῆς μελέτης τῆς διαδοχῆς τῶν ἀμινοξέων εἰς καθαρὰς πρωτεΐνας. Πιθανώτατα, ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας περιβάλλοντος, ἡ πρωτεϊνικὴ σύνθεσις εἶναι ἀπολύτως εἰδική. Ἄλλωστε, λάθη ἐπετεύχθησαν μόνον με μόρια τὰ ὁποῖα διαφέρουν ἐλάχιστα ἀπὸ τὴν σύνταξιν τῶν εἰς τὴν φύσιν ἀπαντωντων ἀμινοξέων, ἢτοι διαφέρουν ὀλιγώτερον ἀπὸ τὰ φυσικὰ ἀμινοξέα μεταξὺ των.

Φυσικοχημικαὶ ἀπόψεις ἐπὶ τῆς βιοσυνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν. R. B. Loftfield (Massachusetts General Hospital, Boston U.S.A.).

Μέχρι πρό τινων ἐτῶν ἐπιστεῦετο ὅτι τὰ πρωτεολυτικὰ ἐνζυμα μεσολαβοῦν τόσον κατὰ τὴν σύνθεσιν, ὅσον καὶ κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τῶν πρωτεϊνικῶν μορίων. Οἱ Borsook καὶ Dubnoff ἐφήρμισαν θερμοδυναμικοὺς ὑπολογισμοὺς εἰς τὴν ὑδρόλυσιν τῶν πεπτιδίων καὶ ἔδειξαν, ὅτι ἡ κανονικὴ ἐλευθέρα ἐνέργεια ὑδρόλύσεως ὠρισμένων τυπικῶν πεπτιδίων εἶναι ἀρνητικὴ καὶ μεγάλου μεγέθους.

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῆς ὑδρόλύσεως ἐνὸς πεπτιδίου

$$A - B - C - D - \dots - Z : \\ n H_2O + A - B - C - D \dots Z \rightleftharpoons A + B + C + D + \dots + Z$$

ἡ ἰσορροπία κεῖται τόσον πολὺ πρὸς τὰ δεξιὰ, ὑπὸ κανονικὰς φυσιολογικὰς συνθήκας, ὥστε ἡ ὑδρόλυσις πραγματοποιεῖται πλήρως. Τ' ἀποτελέσματά των ἀπορρίπτουν τὴν ἰδέαν, ὅτι αἱ πρωτεῖναι συντίθεται δι' αὐθορμήτου ἀντιστροφῆς τῆς ἰρωτεολύσεως.

Πρὸ 15 ἐτῶν ὁ Linderström - Lang ἔλεγε, ὅτι ὁ μηχανισμὸς τῆς πρωτεϊνικῆς συνθέσεως δύναται νὰ γίνῃ ἀντιληπτὸς μόνον διὰ τῆς μελέτης τῶν συννεζυγμένων (coupled) ἀντιδράσεων εἰς τὸ σύστημα μεταβολισμοῦ καὶ ὁ Lippmann, ὅτι ἡ ἐνέργεια, ἡ ὁποία περικλείεται εἰς ἐνα φωσφορικὸν ἀνυδρίτην, δύναται νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς ἐνεργοποίησιν τοῦ καρβοξυλίου τοῦ ἀμινοξέος. Πολλοὶ ἐρευνῆται ὑπέθεσαν ἐνδιαμέσους ἐνώσεις εἰς τὰς ὁποίας τὰ ἀμινοξέα ἐνεργοποιοῦνται διὰ σχηματισμοῦ μικτῶν ἀνυδριτῶν ἢ ἀμιδίων μετὰ φωσφορικοῦ ὀξέος ἢ

προϊόντων αυτού, διότι η έλευθέρα ενέργεια υδρολύσεως των προϊόντων αυτών του φωσφορικού όξους είναι μεγαλύτερα της έλευθέρας ενέργειας υδρολύσεως του πεπτιδικού έσμου. Με την εισαγωγή των θερμοδυναμικών δεδομένων νέα σκέψεις και νέα πειραματικά συστήματα προέβησαν. Ο Chantrenne έδειξε ότι αμινοακyl-φωσφορικά παράγωγα αντιδρούν μετά πεπτιδίων προς αύξησιν της πεπτιδικής αλύσεως. Συγχρόνως έγιναν προσπάθειαι διά να συζεύξουν αντιδράσεις αποδιδούσας ενέργειαν με την αντίστροφον πορείαν της πρωτεολύσεως, δηλ. να χρησιμοποιήσουν τοιουτοτρόπως τα πρωτεολυτικά ένζυμα διά πρωτεϊνικήν σύνθεσιν. Η πραγματική δοκιμή των θερμοδυναμικών υπολογισμών έγινε με την χρήση των έπισημανθέντων αμινοξέων. Εύρεθη διά τούτων, εις πολλά έργαστήρια συγχρόνως, ότι η ένωμάτωσις έλευθέρων αμινοξέων εις πρωτεΐνην, υπό φυσιολογικής συνθήκας, απαιτεί έξωτερικήν ενέργειαν και είναι κατά κάποιον τρόπον συνδυασμένη με τὸ ATP (βλ. Hoagland).

Κατά τὰς σημερινὰς μας γνώσεις, η̄ πρωτεϊνική σύνθεσις πραγματοποιεῖται ἀπ' εὐθείας ἀπὸ τὰ ἐλεύθερα αμινοξέα χωρὶς σημαντικὴν συμμετοχὴν πολυπεπτιδίων. Τοῦτο ἀπεδείχθη εἰς διαφόρους περιπτώσεις, ὅπως εἰς τὴν σύνθεσιν τῆς πρωτεΐνης τοῦ γάλακτος, τῆς φερριτίνης εἰς τὸ ἥπαρ κλπ. Ἐξ ἄλλου ὁ χρόνος ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται διά τὴν συνένωσιν πολλῶν ἑκατοντάδων αμινοξέων εἶναι πολὺ μικρὸς, μικρότερος τῶν 30 min διά τὴν σύνθεσιν τοῦ γάλακτος, 1 min διά τὴν πενικιλινάσιν, 6 min διά τὴν φερριτίνην καὶ 2 min διά τὴν αἱμοσφαιρίνην. In vitro ἐγινε δυνατόν νὰ μιμηθῶμεν τὴν in vivo σύνθεσιν τῶν πρωτεϊνῶν. Ἐπισημανθέντα αμινοξέα εἰς συστήματα ἐλεύθερα κυττάρων ἔδωσαν ἐπισημασμένας πρωτεΐνας. Ἐὰν ἐν ἐπισημανθέν αμινοξῡ εἰσαχθῆ̄ εἰς σύστημα παράγον πρωτεΐνην ὑπὸ σταθερὰν ταχύτητα, ἡ ταχύτης ἐμφανίσεως τῆς ραδιενεργείας εἰς διάφορα ἐνδιάμεσα δύναται νὰ δείξη τὴν διαδοχικὴν σειρὰν καὶ τὸν μηχανισμόν τῶν αντιδράσεων ὅπως καὶ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἐνδιάμεσων ἐνώσεων. Τοιουτοτρόπως θὰ ἐφαρμοσθοῦν ἡ κινητικὴ καὶ ἡ θερμοδυναμικὴ εἰς τὴν βιοσύνθεσιν τῶν πρωτεϊνῶν. Ἐκ πειραμάτων τοῦ Hoagland κ.ἄ. με̄ ἀκέραια ἀσκητικὰ κύτταρα καὶ ἐπισημασμένην λευκίνην, υπολογίζεται ὅτι περίπου 10^{-10} μόρια λευκyl-RNA εὐρίσκονται εἰς ἕκαστον ml ἀσκητικῶν κυττάρων. Διὰ τελειοποιημένης τεχνικῆς τοῦ ὀμιλητοῦ εὐρέθησαν 5×10^{-10} μόρια ἐνεργοποιημένης λευκίνης κατὰ ml ἀσκητικῶν κυττάρων εἰς χρόνον 1-10 min. Ἡ παρατηρηθεῖσα ἐνωμάτωσις τῆς λευκίνης εἶναι 5×10^{-10} moles/ml/sec. Ἐκ τούτου βάσει θεωρητικῶν υπολογισμῶν προκύπτει, ὅτι διά νὰ διατηρηθῆ̄ ἡ ταχύτης τῆς πρωτεϊνικῆς σύνθεσεως, ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐνεργοποιηθέντος ἐνδιάμεσου δὲν χρειάζεται νὰ εἶναι μεγαλύτερα τῶν 10^{-12} moles/ml δηλ. πολὺ μικρότερα τῆς παρατηρηθείσης.

Τὰ ἐνεργοποιημένα αμινοξέα χρησιμοποιοῦνται ταχέως ἐντὸς τῶν κυττάρων, οὕτως ὥστε δὲν προφθαίνουσι νὰ ὑδρολυθοῦν. Ἐὰν ἕκαστον μόριον ἐνεργοποιημένου αμινοξέος ἐνοῦται με̄ ἓν μόριον RNA

μ.β. 20 000 καὶ εὐρίσκεται εἰς συγκέντρωσιν 10^{-9} moles/ml, ἡ ὀλικὴ συγκέντρωσις τοῦ διαλυτοῦ RNA θὰ πρέπει νὰ εἶναι 0,4 mg/ml περίπου ἡ ποσότης, ἣτις εὐρέθη εἰς τὸ ἥπαρ καὶ τ' ἀσκητικὰ κύτταρα. Ἐκ πειραμάτων κινητικῆς τῆς ἐνωματώσεως βεβαιοῦται, ὅτι δὲν ὑπάρχει μεγάλον ἐνδιάμεσον βαθμηδὸν ἐπισημαινόμενον, μεταξὺ ἐλευθέρων ἐνδοκυτταρικῶν αμινοξέων καὶ πρωτεΐνης.

Ὡς γνωστὸν ἐν ἀπὸ τὰ κύρια χαρακτηριστικὰ τῆς κανονικῆς πρωτεϊνικῆς συνθέσεως εἶναι ἡ πολὺ ὑψηλὴ εἰδίκευσις, ἡ ὁποία εἶναι μεγαλύτερα ἀφ' ὅ,τι εὐρέθη εἰς τὰ γνωστὰ πρωτεολυτικὰ ένζυμα. Τὰ ένζυμα ἅτινα βοηθοῦν εἰς τὴν ἐνεργοποίησιν τῶν αμινοξέων με̄ ATP δεικνύουσι σημαντικὴν εἰδίκευσιν καὶ ἴσως ἡ ἀρχικὴ κωδικοποίησις νὰ λαμβάνη χώραν εἰς τὸ στάδιον τῆς ἐνεργοποίησεως. Κάποια ἀναγνώρισις ἐπίσης φαίνεται ὅτι γίνεται καὶ ὅταν τὸ ἐνεργοποιημένον αμινοξῡ προσκολλᾶται εἰς τὸ διαλυτὸν RNA.

Ὁ ὀμιλητῆς τελικῶς παρουσιάζει ἐν ἀφηρημένον φυσικοχημικὸν πρότυπον πρωτεϊνικῆς συνθέσεως ὑπὸ τὴν ἔνοιαν τοῦ κύκλου τοῦ Carnot: Μία ἐπιφάνεια καταλύτου τῆς ὁποίας ἡ λειτουργία εἶναι ν' ἀπορροφᾷ εἰδικῶς ἐνεργοποιημένα αμινοξέα εἰς εἰδικὰς θέσεις κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε νὰ διευκολύνῃ τὴν συνένωσιν των πρὸς πρωτεΐνην, πρέπει νὰ κέκτηται ὠρισμένας ιδιότητας. Ὑποθέτομεν ὅτι καὶ τὰ 20 ἐνεργοποιημένα αμινοξέα εἶναι παρόντα εἰς σχεδὸν ἴσους συγκεντρώσεις καὶ ὅτι ὁ καταλύτης δὲν κάνει λάθος περισσότερο ἀπὸ μίαν φοράν εἰς τὰς χιλιάς λειτουργίας. Ἐὰν ἕκαστον ἐνεργοποιημένον αμινοξῡ ἀντιδρᾷ ἐξ ἴσου ταχέως ἀπαξ καὶ εὐρεθῆ̄ ἠνωμένον εἰς κάποιαν θέσιν τοῦ καταλύτου ἔπεται ὅτι ἡ θέσις A πρέπει νὰ δεσμευῆ̄ τὸ ἐνεργοποιημένον A αμινοξῡ 1000 φορές περισσότερο συχνὰ ἀπὸ ὁποιοδήποτε ἐκ τῶν ὑπολοίπων 19 αμινοξέων ὁμοῦ. Ἡ κανονικὴ ἐλευθέρα ἐνέργεια τοῦ ἐνεργοποιημένου A ἠνωμένου με̄ τὸν καταλύτην πρέπει νὰ εἶναι $RT \ln (19 \times 1000) \approx 4500$ cal/mole μικρότερα ἀπὸ τὴν κανονικὴν ἐλευθέραν ἐνέργειαν ἄλλων ἐνεργοποιημένων αμινοξέων ἠνωμένων εἰς τὴν θέσιν A. Αὐτὴ ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας δυνατόν νὰ ὀφείλεται εἰς πολλοὺς παράγοντας ἀλλὰ τελικῶς ἀποδίδεται μόνον εἰς τὴν πλευρικὴν ἄλυσιν. Ἐνῶ ὅλα τὰ μὴ ἠνωμένα ἐνεργοποιημένα αμινοξέα δύναται νὰ ὑδρολυθοῦν με̄ μίαν κανονικὴν ἐλευθέραν ἐνέργειαν ἴσως 14.000 cal/mole ἡ κανονικὴ ἐλευθέρα ἐνέργεια τῆς ὑδρολύσεως καὶ διαστάσεως τοῦ ἐνεργοποιημένου A ἐπὶ τῆς θέσεως A θὰ εἶναι 4500 cal μικρότερα παρ' ὅ,τι διά τὰ ὑπόλοιπα 19 ἐνεργοποιημένα αμινοξέα ἠνωμένα εἰς τὴν θέσιν A.

Ὅταν εἰς τὴν θέσιν A εἶναι ἠνωμένον ἐνεργοποιημένον αμινοξῡ C, τοῦτο συγκρατεῖται χαλαρῶς. Ἡ καρβονυλικὴ ὀμάς τοῦ C δύναται ν' ἀντιδράσῃ με̄ τὴν αμινομάδα ἐνὸς παρακειμένου αμινοξέος B ὑπὸ ἀπελευθέρωσιν ≈ 12.000 cal/mole καὶ τὸ προϊόν ἀφίσταται εὐκόλως ἐκ τοῦ καταλύτου. Ἐν τούτοις ἐὰν ἐνεργοποιημένον A ἠνωμένον εἰς τὴν θέσιν A ἀντιδράσῃ με̄ τὸ B, ἡ χαμηλότερα ἐλευθέρα ἐνέργεια τοῦ ἠνωμένου ἐνεργοποιημένου A θὰ

έκδηλωθη ως χαμηλότερα ελευθέρα ενέργεια του ήνωμένου προϊόντος αντίδρασης (δηλαδή ως μικρότερα δύναμεις διαστάσεως) εκτός εάν είναι μικρότερα και η ελευθέρα ενέργεια αντίδρασης κατά τον σχηματισμόν του πεπτιδικού δεσμού. Με άλλους λόγους διά να είναι το προϊόν ικανόν ν' αποσπασθῆ ἐκ τοῦ καταλύτου ἢ ελευθέρα ενέργεια αντίδρασης τοῦ Α εἰς τὴν θέσιν Α πρέπει νὰ εἶναι μικρότερα ἀπὸ τὴν ελευθέραν ἐνέργειαν ἀντιδράσεως τοῦ C εἰς τὴν θέσιν Α. Τοιοῦτοτρόπως μέρος τῆς ἀφθονούσης ἰκανότητος πρὸς δρᾶσιν τοῦ ἀμινοακλ-νουκλεοτιδίου ἢ ἐστέρος πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν ἀντισταθμίση, «νὰ πληρώση», τὴν εἰδικὴν διαδοχικὴν σειρὰν τῶν ἀμινοξέων εἰς τὴν πρωτεΐνην, ἴσως δι' εἰσαγωγῆς τῶν τάσεων αἱ ὁποῖαι βοηθοῦν τὸ τελειωμένον μόριον ν' ἀποχωρισθῆ ἐκ τοῦ καταλύτου.

Ἄν καὶ αἱ σκέψεις αὗται δὲν μᾶς δίδουν τὸν πραγματικὸν μηχανισμόν τῆς συνθέσεως, μᾶς βοηθοῦν ν' ἀποκλείσωμεν ὠρισμένας πιθανότητας. Τοιοῦτοτρόπως ὑπάρχει πολὺ μικρὰ πιθανότης δι' ἕνα σχῆμα βιοσυνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν, κατὰ τὸ ὁποῖον τ' ἀμινοξέα ἐνοῦνται βαθμηδὸν τῇ βοηθείᾳ ἐνζύμων πρὸς ἐλεύθερα πεπτιδικὰ ὡς ἐνδιάμεσα. Διότι ἐὰν π.χ. ἐν ὠρισμένον ἐνεαπεπτιδίου πρέπει νὰ ἐνωθῆ μετὰ τὸ ἐνζύμον του ἀποκλειόμενων ὄλων τῶν ἄλλων ἐνεαπεπτιδίων, ἐκάστη ὁμάς R θ' ἀντιδράση μετὰ τοῦ ἐνζύμου ὑπὸ ἀπόδοσιν τουλάχιστον 4.500 cal/mole καὶ ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ συμπλόκου κατὰ (Michaelis) θὰ εἶναι $\approx 10^{-90}$. Ἀφοῦ τὸ δεσμευμένον ἐνεαπεπτιδίου ἀντιδράση μετὰ μίαν ἀκόμη ρίζαν ἐνεργοποιημένου ἀμινοξέος ἀπὸ μὲν τὴν διάσπασιν τοῦ ἀνυδριτικοῦ δεσμοῦ θὰ ἐλευθερωθῶν 14.000 cal/mole ἐνῶ διὰ τὴν ἀπόσπασιν τοῦ δεκαπεπτιδίου θ' ἀπαιτοῦνται 40.500 cal/mole. Ὡστε συμπεραίνωμεν ὅτι τὸ στάδιον τοῦ σχηματισμοῦ τῶν πεπτιδικῶν δεσμῶν κατὰ τὴν σύνθεσιν πρωτεϊνῶν, εἶναι μία κλιμακωτὴ ἀντίδρασις κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ ρίζαι τῶν ἀμινοξέων ἀποσπῶνται ἐκ τοῦ ἀρχετύπου συγχρόνως μετὰ τὴν συνένωσιν των εἰς τὴν αὐξάνουσαν πεπτιδικὴν ἄλυσιν. Βεβαίως δὲν ἀποκλείωμεν τὴν πιθανότητα ὅτι μετὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν πεπτιδικῶν δεσμῶν μερικαὶ πεπτιδικαὶ ἀλύσεις δύνανται νὰ ἐνωθῶν διὰ ὁμοιοπολικῶν ἢ δευτερευόντων ἢ ἀκόμη καὶ πεπτιδικῶν δεσμῶν μεταξύ των διὰ τὴν σχηματίσιν τὸ βιολογικῶς ἰδιαιτέρον πρωτεϊνικὸν εἶδος.

Β'. Φυσικαὶ μέθοδοι ἐρεύνης τῆς συντάξεως τῶν πρωτεϊνῶν

Ὡς εἰσαγωγὴν παραθέτομεν περίληψιν ἐκ τοῦ ἄρθρου τοῦ M. F. Perutz: *Μερικαὶ τελευταῖαι πρόοδοι εἰς τὴν μοριακὴν βιολογίαν, Endeavour No 68, 190 (1958).*

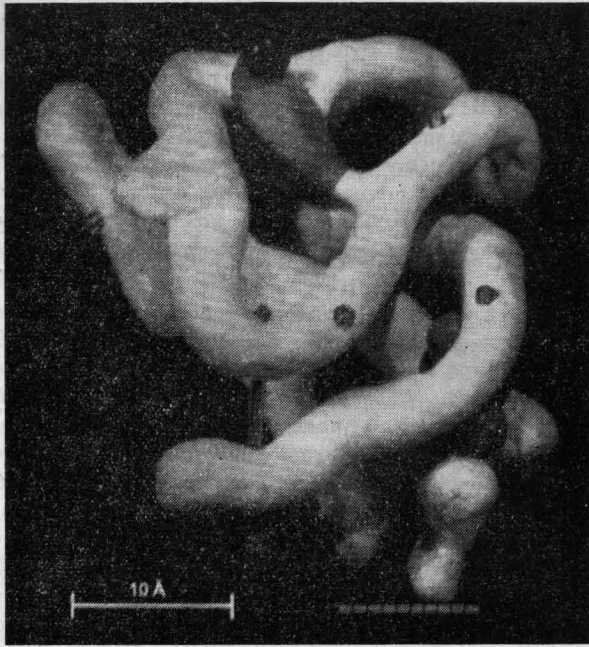
Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀλύσεων καὶ ἡ διαδοχὴ τῶν ἀμινοξέων ἐντὸς τοῦ πρωτεϊνικοῦ μορίου συνιστᾷ τὴν π ρ ω τ ο τ α γ ῆ σύνταξιν μιᾶς πρωτεΐνης. Ἄλλ' εἶναι γνωστὸν ὅτι αἱ ἀλύσεις εἶναι διατεταγμένα εἰς τρό-

πον ὥστε νὰ σχηματίζουσι ἑλικας, ἢ γενικώτερον, ὁ τρόπος κατὰ τὸν ὁποῖον μίαν ρίζαν σχετίζεται μετὰ τὰς γειτονικὰς κατὰ μῆκος τῆς ἀλύσεως, συνιστᾷ τὴν δευτεροταγῆ σύνταξιν τῆς πρωτεΐνης. Τὰ περισσότερα πρωτεϊνικὰ μόρια ἔχουσι σχῆμα σφαιρικὸν διὰ τοῦτο συμπεραίνωμεν, ὅτι αἱ ἀλύσεις καὶ αἱ ἑλικας κατὰ κάποιον τρόπον τυλίγονται ὥστε τὸ τελικὸν μόριον ν' ἀποτελῆ σφαῖραν. Αὕτη εἶναι ἡ τριτοταγῆς σύνταξις τῆς πρωτεΐνης. Εἰς μίαν πρωτεΐνην καὶ αἱ τρεῖς συντάξεις εἶναι ὠρισμένα καὶ εἰδικαί. Ἐξ ἄλλου πολλὰ ἐνζύμα περιέχουσι μίαν ἢ περισσότερας μὴ πρωτεϊνικὰς (προσθετικὰς) ὁμάδας.

Τοιοῦτοτρόπως τὸ πρόβλημα τῆς εὔρεσεως τῆς συντάξεως μιᾶς πρωτεΐνης, ἀπαιτεῖ προσέγγισιν κατὰ δύο κατευθύνσεις μίαν διὰ χημικῶν μεθόδων, ἢ ὁποῖα συνίσταται εἰς τὴν εὔρεσιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀλύσεων, τῆς διαδοχῆς τῶν ριζῶν καὶ τῆς φύσεως τοῦ δεσμοῦ μεταξύ πρωτεΐνης καὶ προσθετικῆς ὁμάδος καὶ μίαν διὰ φυσικῶν μεθόδων διὰ τῶν ὁποίων πρέπει νὰ εὔρεθῆ πῶς εἶναι περιστραμμένα αἱ πολυπεπτιδικαὶ ἀλύσεις καὶ ποῖα εἶναι ἡ φύσις τῶν δευτερευόντων χημικῶν δεσμῶν, οἱ ὁποῖοι τὰς συγκρατοῦν εἰς ὠρισμένην θέσιν εἰς τὸν χῶρον. Παράδειγμα τῆς πρώτης κατευθύνσεως ἀποτελοῦν αἱ ἐργασίαι τοῦ F. Sanger (βραβεῖον Nobel Χημείας 1958), αἵτινες κατέληξαν εἰς τὸν καθορισμὸν, διὰ πρώτην φοράν, τῆς πρωτοταγοῦς συντάξεως μιᾶς πρωτεΐνης, τῆς Ἰνσουλίνης. Ἡ προσέγγισις διὰ φυσικῶν μεθόδων βασίζεται εἰς τὴν ἀνάλυσιν δι' ἀκτίνων Χ. Συνίσταται δὲ εἰς μελέτην τοῦ διαγράμματος περιθλώσεως δι' ἀκτίνων Χ ὑπὸ μεμονωμένον κρυστάλλων. Ἡ τεχνικὴ τῆς ἀναλύσεως δι' ἀκτίνων Χ ἔχει εὔρεως ἐφαρμοσθῆ πρὸς προσδιορισμὸν τῆς διατάξεως τῶν ἀτόμων εἰς ὀργανικὰς ἐνώσεις ἀλλ' ἦτο πολὺ δύσκολον νὰ ἐφαρμοσθῆ εἰς μόρια πολὺ μεγάλου μοριακοῦ βάρους ὡς αἱ πρωτεΐναι. Ὁ Perutz ἐργαζόμενος εἰς τὸ τμήμα μοριακῆς βιολογίας τοῦ Cambridge ἀνεκάλυψεν, ὅτι τὸ πρόβλημα δύναται νὰ λυθῆ διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ἐνὸς ἰσομόρφου ζεύγους κρυστάλλων ἐκ τῶν ὁποίων ὁ εἰς ἀνήκεν εἰς τὴν πρωτεΐνην καὶ ὁ ἄλλος ἀπετελεῖτο ἐξ ἐνὸς συμπλόκου τῆς πρωτεΐνης μεθ' ἐνὸς βαρέος ἀτόμου π.χ. Hg. Χρησιμοποιοῦνται πολλὰ τοιαῦτα σύμπλοκα μετὰ διαφόρων βαρέων μετάλλων, τὰ ὁποῖα δεσμεύονται εἰς διαφορετικὰς θέσεις τοῦ πρωτεϊνικοῦ μορίου.

Τριτοδιάστατος χάρτης τῆς πυκνότητος ἠλεκτρονίων τῆς μυοσφαιρίνης J. C. Kendrew (Cambridge, England).

Βάσει τῆς μεθόδου ἀναλύσεως δι' ἀκτίνων Χ ὁ ὀμιλητὴς κατάρθωσε νὰ κατασκευάσῃ τὸ πρῶτον τρισδιάστατον μοντέλλον μιᾶς πρωτεΐνης. Παριστᾷ τὴν μυογλοβίνη (βλ. εἰκ. 1, 2) μίαν πρωτεΐνην μ.β. 17.000, ἢ ὁποῖα ἀποτελεῖται ἀπὸ μίαν πολυπεπτιδικὴν ἄλυσιν μετὰ 153 ρίζας ἀμινοξέων κατ' ἄγνωστον ἀκόμη διαδοχικὴν σειρὰν διατεταγμένας, μετὰ μίαν αἰμίνην ὡς προσθετικὴν ὁμάδα. Τὸ μοντέλλον τοῦ Kendrew εἶναι τὸ ἀποτελέσμα τῆς ἀναλύσεως δι' ἀκτίνων Χ κατὰ τὰς τρεῖς διαστάσεις βάσει τῆς ὁποίας κατέγραψε χάρτην τῆς κατανομῆς τῆς πυκνότητος

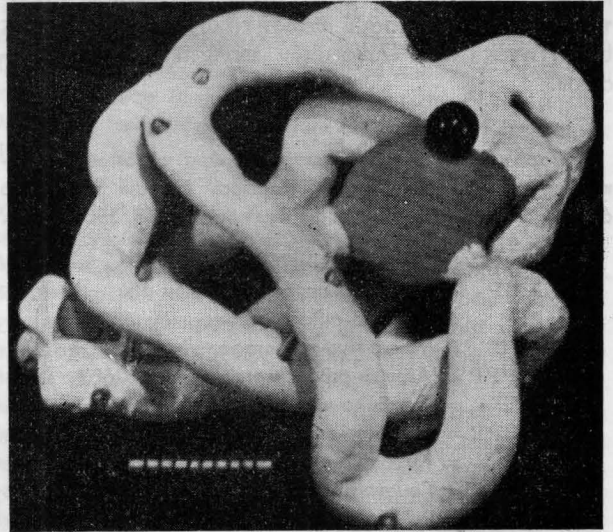


Εικ. 1. Μοντέλλον του μορίου της μυογλοβίνης. Ο λευκός κύλινδρος παριστά την πολυπεπτιδική αλυσιν και ο γκριζός δίσκος είναι η ομάδα της αίμινης. Αί μικράι σφαιραί παριστούν τās θέσεις τών διαφόρων βαρέων μετάλλων, άτινα έχρησιμοποιήθησαν διά τόν προσδιορισμόν τής συντάξεως.

ήλεκτρονίων εις τὸ μόριον τῆς μυογλοβίνης κατὰ μήκος σειρᾶς παραλλήλων τομῶν. Ὁ χάρτης οὗτος ὁμοιάζει μὲ γεωφυσικὸν χάρτην, ὅπου οἱ λόφοι καὶ αἱ πεδιάδες παριστοῦν περιοχὰς ὑψηλῆς καὶ χαμηλῆς πυκνότητος. Εἰς αὐτὸ τὸ πρῶτον στάδιον ἐρεύνης τῆς μωσφαιρίνης δι' ἀκτίνων Χ, ἡ διασπορὰ (Resolution) εἶναι μόνον 6 Å πολὺ χονδροειδῆς διὰ νὰ διακριθῶν αἱ πλευρικαὶ ἀλύσεις τῶν ἀμινοξέων, ἀλλ' ἀρκετὴ διὰ νὰ δείξη τὴν ὁμάδα τῆς αίμινης καθὼς καὶ μεγάλα μέρη τῆς πολυπεπτιδικῆς ἀλύσεως. Ἡ πολυπεπτιδικὴ αλυσιν διπλώνεται καὶ γυρίζει ὥστε νὰ σχηματίζεται ἐν πολὺπλοκον τρισδιάστατον σχῆμα καλᾶθου ἐνῶ ἡ ὁμάς τῆς αίμινης προβάλλεται κατὰ θαυμάσιον τρόπον. Ἐκ τῆς ἀποστάσεως μεταξὺ διαφόρων μερῶν τῆς ἀλύσεως ἐκεῖ ὅπου αὕτη γυρίζει καὶ ἐκ τοῦ κυλινδρικοῦ τῆς σχήματος, συμπεραίνεται ὅτι πρόκειται περὶ ἕλικος. Ἐπίσης εἶναι δυνατὸν νὰ ἐξαχθοῦν μερικαὶ λεπτομέρειαι περὶ τῆς συνδέσεως τῆς ἀλύσεως μὲ τὸν πρωτοπορφυρινικὸν δακτύλιον καὶ τὸ άτομον τοῦ σιδήρου. Δι' ἐφαρμογῆς διασπορᾶς 2 Å ὁ Kendrew ἐλπίζει νὰ δείξη τὰς στροφὰς τῆς ἕλικος καὶ τὰς θέσεις τῶν μεγαλυτέρων πλευρικῶν ἀλύσεων τῆς πεπτιδικῆς ἀλύσεως.

Ὀπτικὴ στροφικὴ ἰκανότης καὶ ἡ σύνταξις τῶν πολυπεπτιδίων καὶ πρωτεϊνῶν. P. Doty (Harvard University, Cambridge, Massachusetts U.S.A.)

Εἶναι πρὸ πολλοῦ γνωστὸν, ὅτι ἡ ὀπτικὴ στρο-



Εικ. 2. Κάτωπις τοῦ μορίου τῆς εικ. 1.

φικὴ ἰκανότης τῶν πρωτεϊνῶν ἐλαττοῦται κατὰ τὴν μετουσίωσιν αὐτῶν. Τὸ 1953 οἱ Blout καὶ Doty κατέστρωσαν ἐν πρόγραμμα παρασκευῆς καὶ χαρακτηρισμοῦ συνθετικῶν πολυπεπτιδίων πρὸς τὸν σκοπὸν νὰ δοκιμάσουν ἂν τὰ πολυπεπτιδία ἔχουν ἐν διαλύσει μοναδικὴν στερεοχημικὴν διάταξιν, ὅπως π.χ. εἶναι ἡ α-ἕλιξ τῶν Pauling καὶ Corey. Οἱ αὐτοὶ ἐρευνηταὶ εὔρον τὸ 1954, ὅτι ὁ βενζυλεστήρ τοῦ πολυ-L-γλουταμινικοῦ ὀξέος δύναται νὰ ὑπάρχη εἰς δύο στερεοχημικὰς διατάξεις, ἤτοι τὴν α-ἕλικα καὶ μίαν ἀτάκτως περιστραμμένην αλυσιν ἀναλόγως τοῦ διαλύτου καὶ ὅτι ἐπὶ πλέον αἱ δύο μορφαὶ εἴδειχαν μίαν οὐσιαστικὴν διαφορὰν εἰς τὴν στροφικὴν ἰκανότητα ὁμοιάζουσαν εἰς σημείον καὶ μέγεθος πρὸς τὴν διαφορὰν μεταξὺ φυσικῶν καὶ μετουσιωμένων πρωτεϊνῶν. Ἐτι ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ ἐξάρτησις τῆς ὀπτικῆς στροφικῆς ἰκανότητος ἐκ τοῦ μήκους κύματος (Rotatory Dispersion, ὀπτικὴ διασκόρπησις) διότι φαίνεται ὅτι διὰ τὴν ἀτάκτως περιστραμμένην μορφήν τῶν πολυπεπτιδίων ἀκολουθεῖται ἀπλοῦς τύπος, ὅστις ἐφαρμόζεται εἰς τὰς περισσότερας ὀργανικὰς ἐνώσεις μὲ ἀσύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος, ἐνῶ διὰ τὴν α-ἕλικοειδῆ μορφήν εἶναι ἀνώμαλος. Τὸ πολυ-L-γλουταμινικὸν ὀξύ εὐρέθη ὅτι εἶναι ἕλικοειδῆς εἰς ὄξινον καὶ ἀτάκτως περιστραμμένον εἰς οὐδέτερον καὶ ἀλκαλικὸν διάλυμα. Τὸ ἐνδιαφέρον τῶν ἐρευνητῶν ἐστράφη κυρίως εἰς τὸ νὰ καθορίσουν ἐὰν τὰ δεδομένα τῆς ἐξαρτήσεως τῆς στροφικῆς ἰκανότητος ἐκ τοῦ μήκους κύματος τῶν ἕλικοειδῶν πολυπεπτιδίων δύνανται νὰ συσχετισθοῦν ποσοτικῶς μὲ τὴν ἕλικοειδῆ σύνταξιν ἀνεξαρτήτως τῆς χημικῆς συνθέσεως καὶ νὰ συμπεράνουν, ἐὰν αἱ στροφικαὶ ἰδιότητες τῶν πρωτεϊνῶν δύνανται νὰ γίνων ἀντιληπταὶ ἀπὸ τὰς στροφικὰς ἰδιότητας τῶν α-ἕλικοειδῶν καὶ ἀτάκτων στερεοχημικῶν διατάξεων, τὰς ὁποίας λαμβάνουν αἱ πολυπεπτιδικαὶ ἀλύσεις ἐν διαλύσει. Ὁ Doty κ. ἄ. ἐπρότειναν ἕνα ἐμπειρικὸν τύπον διὰ τὴν στροφικὴν ἰκανότητα

και οι Moffit, Kirkword, Pitts κατέβαλον προσπάθειαν να εξηγήσουν θεωρητικῶς τὰς στροφικὰς ἰκανότητας τῶν ἑλικοειδῶν πολυπεπτιδικῶν ἀλύσεων.

Βιβλιογραφία

Παραπέμπομεν εἰς τὰ ἀνωτέρω ἄρθρα τὰ ὁποῖα θὰ κυκλοφορήσουν προσεχῶς εἰς ἰδιαιτέραν ἔκδοσιν καὶ εἰς τὸ ἄρθρον τοῦ M. F. Perutz : Endeavour No 68, 190 (1958).

Συντμήσεις

AMP	= Ἀδενοσίνιμονοφωσφορικὸν ὄξύ	ἦ
ArP	= Ἀδενίνο-ριβόζο-φωσφορικὸν ὄξύ	
ATP	= Ἀδενοσίνιο-τριφωσφορικὸν ὄξύ	ἦ
ArPPP	= Ἀδενίνο-ριβόζο-τριφωσφορικὸν ὄξύ	ἦ
CTP	= Κυτιδύλο-τριφωσφορικὸν ὄξύ	ἦ
CrPPP	= Κυτοσίνιο-ριβόζο-τριφωσφορικὸν ὄξύ	
CrP	= Κυτοσίνιο-ριβόζο-φωσφορικὸν ὄξύ	
GTP	= Γουανσίνιο-τριφωσφορικὸν ὄξύ	
RNA	= Ριβόζο-νουκλεϊνικὸν ὄξύ	
DNA	= Δεσόξυριβόζο-νουκλεϊνικὸν ὄξύ	
aa	= ἀμινοξύ	
E	= ἔνζυμον	
PP	= πυροφωσφορικὸν ὄξύ	
Ad	= ἀδενοσίνη	

Ἰφιγένεια Φωτάκη

Χρωματομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν βιταμινῶν τοῦ ἰδιοσκευάσματος «gériastène».—Τὰ δισκία «gériastène» περιέχουν τὰς βιταμίνες B₁, C, B₆, καὶ PP, αἱ ὁποῖαι, διὰ τῆς περιγραφομένης κατωτέρω μεθόδου, δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν χρωματομετρικῶς ἔναντι προτύπου καμπύλης ἐκάστης βιταμίνης καὶ χωρὶς ὁ προσδιορισμὸς τῆς μιᾶς νὰ παρεμποδίζῃ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἄλλης.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς βιταμίνης B₁ ἐκχυλίζομεν τὰ δισκία δι' ἀλκοόλης καὶ κανονίζομεν τὴν ἀραιώσιν οὕτως ὥστε νὰ ἔχωμεν τελικῶς μίαν περιεκτικότητα περίπου 2γ ἀνά cc κατόπιν δὲ τῇ βοθηεῖα σιδηρικουανιούχου καλίου εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον, σχηματίζομεν τὸ θειόχρωμα, τοῦ ὁποῦ μετρώμεν τὸν φθορισμὸν εἰς ἠλεκτροφωτόμετρον.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς βιταμίνης C ἐκχυλίζομεν τὰ δισκία μὲ ἀλκοόλην καὶ κανονίζομεν τὴν ἀραιώσιν οὕτως ὥστε νὰ ἔχωμεν τελικῶς μίαν περιεκτικότητα 50γ περίπου ἀνά cc. Διὰ τοῦ διαλύματος αὐτοῦ ἀνάγομεν ἓνα διάλυμα dichloro-rhénoI-indorhénoI προστιθεμένου ἐν περισσεῖα, παραλαμβάνομεν κατόπιν τὴν περισσειαν τοῦ ἀντιδραστηρίου διὰ χλωροφορμίου καὶ ἐκτελοῦμεν χρωματομετρικὸν προσδιορισμὸν διὰ φωτόμετρον. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς βιταμίνης B₆, ἢ ἐκχύλις τῶν δισκίων γίνεται διὰ ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ ἡ ἀραιώσις κανονίζεται οὕτως ὥστε τελικῶς νὰ ἔχωμεν μίαν περιεκτικότητα 15γ περίπου ἀνά cc. Μετρώμεν εἰς τὸ ἠλεκτροφωτόμετρον τὴν ἔντασιν τῆς κυανῆς χροιάς, ἣτις σχηματίζεται διὰ προσθήκης 2-6-dichloroquinone-chlorimide εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον. Ἡ μέτρησις αὕτη πρέπει νὰ γίνῃ ταχέως διότι ἡ χρωστικὴ ἀλλοιοῦται. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς βιταμίνης PP ἢ nicotinamide ἢ ἐκχύλις τῶν δισκίων

γίνεται δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος, ἢ δὲ ἀραιώσις κανονίζεται οὕτως ὥστε τελικῶς νὰ ἔχωμεν μίαν περιεκτικότητα 30γ περίπου ἀνά cc. Μετρώμεν καὶ ἐδῶ εἰς τὸ ἠλεκτροφωτόμετρον τὴν ἔντασιν τῆς κιτρίνης χροιάς ἣτις σχηματίζεται διὰ προσθήκης bromure de cyanogène παρουσίᾳ aminobenzène sulfonamide.

Διὰ τὴν εὔρεσιν τῶν προτύπων καμπυλῶν συγκρίσεως ἐκάστης βιταμίνης ἐργαζόμεθα μὲ σειρὰς διαλυμάτων γνωστῶν συγκεντρώσεων καὶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς συνθήκας ὡς εἰς τὸν προσδιορισμὸν ἐκάστης βιταμίνης.

Χημικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ δισκίων περιεχόντων βενζυλοπενικιλινικὸν νάτριον καὶ βιταμίνην B₁₂.—Ὁ προσδιορισμὸς τῆς πενικιλίνης εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, γίνεται δι' ὑδρολύσεως διὰ καυστικοῦ νατρίου, σταθεροποιήσεως τοῦ προστιθεμένου, εἰς περισσειαν, διαλύματος ἰωδίου εἰς τὸ σχηματισθὲν πενικιλινικὸν ὄξύ καὶ ὄγκομετρήσεως τῆς περισσεῖας τοῦ ἰωδίου διὰ διαλύματος ὑποθειῶδους νατρίου. Πρὸς τοῦτο λαμβάνομεν τὸ διήθημα τῆς κατεργασίας τριῶν δισκίων ἐντὸς ὄγκομετρικῆς φιάλης τῶν 200 cc. Εἰς 5 cc τοῦ διηθήματος, ἅτινα θὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὸ τυφλὸν πείραμα, προσθέτομεν 5 cc ἐκ διαλύματος N/10 ἰωδίου καὶ ὄγκομετροῦμεν ἀμέσως διὰ διαλύματος ὑποθειῶδους νατρίου, παρουσίᾳ ἀμύλου. Ἔστωσαν N τὰ καταναλωθέντα cc ὑποθειῶδους νατρίου. Εἰς ἕτερα 5 cc τοῦ διηθήματος προσθέτομεν 5 cc κανονικοῦ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου, ἀφήνομεν 15 λεπτὰ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος καὶ ἐξουδετερώνομεν διὰ κανονικοῦ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος παρουσίᾳ ἐνὸς μικτοῦ δείκτου ἀποτελουμένου ἐκ πρασίνου βρωμοκρεζόλης καὶ ἡλιανθίνης. Κατόπιν προσθέτομεν 5 cc N/10 διαλύματος ἰωδίου, ἀφήνομεν ἐν ἡρεμίᾳ καὶ εἰς τὸ σκότος ἀκριβῶς ἐπὶ 15 λεπτὰ καὶ ὄγκομετροῦμεν τὴν περισσειαν τοῦ ἰωδίου διὰ διαλύματος N/10 ὑποθειῶδους νατρίου παρουσίᾳ ἀμύλου. Ἔστω n τὰ καταναλωθέντα cc. Γνωστοῦ ὄντος ὅτι 1 cc N/10 J₂ = 6434 μονάδες βενζυλοπενικιλινικοῦ νατρίου, θὰ ἔχομεν
$$\frac{(N-n) \times 6430 \times 200}{5 \times 3} = \text{ἀριθμὸς μονάδων βενζυλοπενικιλινικοῦ νατρίου ἀνά δισκίον.}$$

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς βιταμίνης B₁₂ γίνεται διὰ φασματοφωτομετρικῆς μετρήσεως μετὰ τὸν διαχωρισμὸν τῆς ἀπὸ τῆς πενικιλίνης.

Λειοτριβοῦμεν ἐν δισκίον καὶ μεταφέρομεν ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης τῇ βοθηεῖα ὕδατος ἀπεσταγμένου. Προσθέτομεν μερικὰς σταγόνας φωσφορικοῦ ὀξέος 20% καὶ ἐκχυλίζομεν τὴν πενικιλίνην ἀρκετὰς φορὰς διὰ χλωροφορμίου. Ἡ ὀξινισθεῖσα ὕδατικὴ στιβάς διηθεῖται ἀπὸ ξηροῦ ἡθμοῦ, τὸ διήθημα παραλαμβάνομεν ἐντὸς ὄγκομετρικῆς φιάλης τῶν 25 cc καὶ συμπληρώνομεν δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος. Εἰς τὸ διήθημα αὐτὸ προσδιορίζομεν τὴν βιταμίνην B₁₂ διὰ μετρήσεως τῆς ἀποκλίσεως εἰς φασματοφωτόμετρον καὶ εἰς μῆκος κύματος λ = 361 μμ. Ὑπολογίζομεν δὲ τὴν περιεκτικότητα γνωστοῦ ὄντος ὅτι ὁ συντελεστὴς ἀποκλίσεως τῆς βιταμίνης B₁₂ διὰ μῆκος κύματος 361 μμ εἶναι $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 207$.

(Ἐκ τῶν ἐργαστηρίων ἐλέγχου τῆς Γαλλικῆς Φαρμακοβιομηχανίας Délagrangé). Ἀμαλία Λαγανοπούλου

Τὸ ὕδωρ ὡς διαλυτικὸν χρωμάτων. G. Jwanp. C. A. No 19 (1958) 16757c. Συστηματικὰ μελέται ἀφορῶσαι εἰς τὴν χρῆσιν τοῦ H_2O ὡς διαλυτικοῦ χρωμάτων, ἀποδεικνύουσι ὅτι τοῦτο παρουσιάζει ἀφ' ἑνὸς μὲν τὰ ἐξῆς πλεονεκτήματα: 1) εὐχρηστον, 2) χαμηλὸν κόστος, 3) οὐχὶ τοξικόν, 4) οὐχὶ εὐφλεκτον καὶ 5) πιθανὴ χρῆσις αὐτοῦ διὰ χρώματα πάστας, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὰ μειονεκτήματα: 1) ὑδρόφιλος φύσις τῶν στεγνῶν ταινιῶν ζωγραφικῆς, 2) ὑψηλὴ λαυθάνουσα θερμότης ἀτμοποιήσεως τοῦ H_2O (540 cal/g) εἰς τὸ τελικὸν ψήσιμον, 3) ἡ δυσκολία διαβροχῆς μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν καὶ 4) χημικὴ ἀντίδρασις τοῦ H_2O μὲ τὸ χρῶμα ὅταν ἔχωμεν μακροχρονίους παρακαταθήκας. Ἐπίσης ἐγένοντο συζητήσεις διὰ ὕδατοδιαλυτὰς ρητίνας ὡς πολυαιθυλενο-γλυκολο-άλκυδο-πολυεστέρες, πολυεστερο-αμιδία, άλκυδο-φαινολικά καὶ άλκυδο-αμινο συστήματα (Hopel's alkylid —). Τὰ οἰκονομικὰ πλεονεκτήματα τοῦ H_2O ὡς διαλύτου, ἀνοίγουν νέον πεδίον ἐρευνῆς εἰς αὐτὸν τὸν τομέα.

Χρῆσις τοῦ Βινυλὸν (Vinylon). S. Nomura and K. Tauahe. C. A. No 19 (1958) 16747b. Οἱ συγγραφεῖς μελετοῦν τὸν χρωματισμὸν τῶν πολυμερῶν παραγωγῶν τοῦ Vinylon. Πρὸς τοῦτο δι' ἀναδεύσεως ὕδατικοῦ διαλύματος περιέχοντος 3,2% πολυβινυλαλκοόλης, 5% $HCHO$, καὶ 15-35% H_2SO_4 εἰς 50° κατὰ διάφορα χρονικὰ διαστήματα, ἐλήφθησαν προϊόντα πολυμερισμοῦ, τῶν ὁποίων ὁ βαθμὸς πολυμερισμοῦ ἦτο 1600. Τῶν οὕτω λαμβανομένων πολυμερῶν μελετᾶται ἡ συντακτικὴ δομὴ. Ἡ ἐπίδρασις θερμότητος καὶ ἐφελκυσμοῦ μεταβάλλουν τὰς βαφικὰς αὐτῶν ιδιότητας. Ἀπ' εὐθείας βάφοντα χρώματα, θειοχρώματα, ἀναγωγῆς ἐπὶ τῆς ἰνὸς ἀναπτυσσόμενα, διασπορᾶς καὶ ἐτοιμοὶ λάκκακι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν πρὸς βαφὴν τοῦ Vinylon. Ἡ στερεότης τῶν χρωμάτων αὐτῶν εἶναι ἡ ἀναμενομένη τοιαύτη. Τὸ μέγεθος τῶν κόκκων τῶν λακκῶν, ἡ σταθερότης τοῦ διαλύματος νηματοποιήσεως, ἡ κατάλληλος ἀναλογία διαχωρισμοῦ, ἡ ἱκανοποιητικὴ στερεότης τοῦ χρώματος καὶ ἡ λογικὴ τιμὴ τῶν χρωμάτων εἶναι ἀνάγκη νὰ μελετηθοῦν.

M. Ραπτοπούλου - Θεοδωράκη

Νέα βᾶσις διὰ τὰ ἀτομικὰ βάρη. Petroleum XXII, I, 2 January (1959).—Ἀπὸ τῆς στιγμῆς τῆς ἀνακαλύψεως τῆς ὑπάρξεως τριῶν ἰσοτόπων τοῦ ὀξυγόνου ἔχει ἐπέλθῃ σύγχυσις εἰς τὸ πεδίον τῆς χημείας καὶ φυσικῆς, διότι ἐνῶ οἱ χημικοὶ καθορίζουν τὰ ἀτομικὰ βάρη ἐπὶ

τῆ βᾶσει τοῦ ὅτι τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ μίγματος τοῦ ὀξυγόνου, ὅπως εὐρίσκεται εἰς τὴν φύσιν, λαμβάνεται ἴσον πρὸς 16, οἱ φυσικοὶ χρησιμοποιοῦν τὸ ἰσότοπον τοῦ ὀξυγόνου 16 ὡς τὸ πρότυπον, οὕτω δὲ τὰ ἀποτελέσματα διαφέρουν κατὰ τὴν ἀναλογίαν 15,9956 πρὸς 16.0000.

Κατόπιν τούτου ἐγένετο πρότασις ὅπως τὸ στοιχεῖον φθόριον ληφθῆ ὡς πρότυπον διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν, πρᾶγμα ὅμως τὸ ὁποῖον δὲν εἶναι εὐκόλως ἀποδεκτόν, διότι τὸ φθόριον μὲ ἀτ. β. 19 (περιττὸς ἀριθμὸς), δυσκολεῖ ὡς βᾶσις ὑπολογισμοῦ, ἀφοῦ ὑπάρχουν ὀλίγα μόνον ἄτομα ἔχοντα ἀπλὴν σχέσιν, ὡς πρὸς τὰ ἀτομικὰ τῶν βάρη, μὲ τὸ ἀτ. βᾶρος 19 τοῦ φθορίου.

Εἰς τοὺς φυσικοὺς ἐπὶ πλέον δημιουργεῖται κάποια δυσκολία, τοῦ νὰ ἔχη δηλαδὴ ἕνας πυρὴν περισσότερα νετρόνια παρὰ πρωτόνια. Ἐπὶ πλέον τούτων, ὑπάρχουν ἀνακοινώσεις, ἂν καὶ μὴ ἐπιβεβαιωθεῖσαι εἰσέτι, ὅτι δυνατόν νὰ ὑπάρχουν περισσότερα τοῦ ἑνὸς ἰσότοπα τοῦ φθορίου.

Ὁ μόνος τρόπος διὰ τὴν ἀποτροπὴν τῆς δυσκολίας, τῆς ἀντιμετωπίσεως δηλαδὴ τῆς ἐμφανίσεως νέων ἰσοτόπων, ὅπως ἤδη συνέβη μὲ τὸ ὕδρογόνον καὶ τὸ ὀξυγόνον, φαίνεται ὅτι ὀδηγεῖ εἰς τὴν ἐκλογὴν τῆς βᾶσεως τῶν ἀτομικῶν βαρῶν, ἐξ αὐτοῦ τοῦ ἰδίου τοῦ κόσμου τῶν ἰσοτόπων καὶ δὴ τοῦ ἀνθρακος 12.

Ὁ ἀνθραξ 12 παράγεται τώρα εἰς ἀρκετὴν ποσότητα ὥστε νὰ εἶναι δεύτερον πρότυπον δι' εὐκόλον ἀναδρομὴν. Ἄν καὶ πρὸς τὸ παρὸν λαμβάνεται μὲ καθαρότητα 99%, αὕτη δύναται νὰ βελτιωθῆ ἐπὶ τῶν μικρῶν ποσοτήτων, αἵτινες ἀπαιτοῦνται διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν ἐπ' αὐτοῦ τοῦ δευτέρου προτύπου.

Ἡ ἀποδοχὴ αὐτοῦ τοῦ ἰσοτόπου, θὰ ἀναγκάσῃ νὰ ὑπολογισθοῦν ἐκ νέου ὄλαι αἱ ἄλλαι τιμαί, ἂν καὶ διὰ χονδρικοὺς ὑπολογισμοὺς τὸ σφάλμα τῶν 43 P.P.M. δὲν εἶναι σπουδαῖον. Ὁ ἀνθραξ 12 δίδει μίαν ἀριθμητικὴν βᾶσιν, ἡ ὁποία εἶναι διαιρητὴ ὑπὸ τοῦ 2, 3, 4 καὶ 6 καὶ ἐνῶ πρακτικοὶ ὑπολογισμοὶ ἐφαρμοζόμενοι γενικῶς, ὅσον ἀφορᾷ τὸν ἄργυρον καὶ τὰ ἀλογόνα θὰ παραμείνουν ἀνεπηρέαστοι, ἡ βασικὴ ἐργασία θὰ οἰκοδομηθῆ ἐπὶ μιᾶς σταθερᾶς καὶ ἴσως τελικῆς βᾶσεως.

Δ. Χούλης

ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ - ΝΕΑΙ ΕΚΔΟΣΕΙΣ

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

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

* Ἀνόργανος Χημικὴ Τεχνολογία, τεῦχος 3. Ὑπὸ Ἀντ. Ἀθ. Δεληγιάννη, καθηγητοῦ τοῦ Πολυτεχνείου. Συνεργ-

γασία Ο. Ἀργυροπούλου, Κ. Γεωργαντᾶ, Α. Κώνστα καὶ Α. Πολίτη. Σελίδες 352. Πίνακες 57. Σχήματα 93. Ἀθήναι 1958.

Τὸ 3ον τεῦχος τῆς Ἀνοργάνου Χημικῆς Τεχνολογίας τοῦ καθηγητοῦ κ. Ἀντ. Ἀθ. Δεληγιάννη πραγματοποιεῖται τὰ τεχνικὰ ἀέρια καὶ τὸν ἐξευγενισμόν τοῦ ἀνθρακος. Τὰ κυριώτερα κεφάλαια εἶναι: Ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀήρ καὶ ἡ ὑγροποίησις του, τὸ ὀξυγόνον, τὸ ὄζον, αἱ τεχνικαὶ ἐφαρμογαὶ τοῦ ὀξυγόνου, ἡ ἐξαέρωσις τῶν καυσίμων ὑλῶν, ἡ μεταλλουργία τοῦ σιδήρου καὶ τοῦ χάλυβος, τὸ ἀζωτον, τὰ εὐγενῆ ἀέρια, οἱ ὀρυκτοὶ ἀνθρακες, ἡ σύστασις καὶ αἱ ιδιότητες ὀρυκτῶν ἀνθράκων, καθαρά καύσιμος οὐσία καὶ θερμαντικὴ δύναμις, ἡ χρῆσις τῶν στερεῶν καυσίμων, ἡ καὶ

σις και η τεχνική της καύσεως, το μονοξειδιον και διοξειδιον του ανθρακος, τα καύσιμα αέρια, το φυσικόν αέριον, η κλασική μέθοδος παραγωγής φωταερίου, η παραγωγή του κώκ, η εξανθράκωσις του γαιάνθρακος υπό χαμηλήν, μέσην και υψηλήν θερμοκρασίαν, η παραγωγή φωταερίου και κώκ εις την Ελλάδα (έγγραφή υπό του Α. Πολίτη), το ήμικώκ λιγνίτου, ο εξευγενισμός του λιγνίτου της Πτολεμαίδος (έγγραφή υπό του Κ. Γεωργαντά), οι λοιποί ελληνικοί λιγνίται (έγγραφή υπό 'Ο. 'Αργυροπούλου), η εξαέρωσις των στερεών καυσίμων, το υδραέριον, αι ειδικοί μέθοδοι εξαερώσεως λιγνιτών, το υδρογόνον και τα αέρια συνθέσεως, η παραγωγή υδρογόνου εις την Ελλάδα (έγγραφή υπό Α. Κώνστα), το δευτέριον, το τρίτιον, άλλα καύσιμα αέρια, το χλώριον, το φωσγένιον κτλ.

Το σύγγραμμα του κ. Δεληγιάννη έγγραφή βεβαίως με σκοπόν να εξυπηρετήση τους σπουδαστάς του Πολυτεχνείου και τους φοιτητάς της Χημείας. Η διάταξις της ύλης, η έκτασις και ο τρόπος της περιγραφής των διαφόρων μεθόδων και συσκευών καθώς και τα περιεχόμενα αναλυτικά άριθμητικά παραδείγματα συντελούν ώστε η περιεχομένη ύλη να καθίσταται εύκόλως προσιτή εις τον σπουδαστήν. Το βιβλίον τουτο παρουσιάζει διά τον Έλληνα άναγνώστην, έναντι των παρομοίων ξένων βιβλίων, τό προσόν ότι πραγματεύεται και θέματα άφορώντα την Ελλάδα, τα όποια έγράφσαν από ειδικούς Έλληνας τεχνικούς. Τα παρεχόμενα δε ελληνικά στατιστικά στοιχεία καθιστούν το βιβλίον τουτο χρήσιμον όχι μόνον διά τους σπουδαστάς, διά τους όποιους και κυρίως προορίζεται, άλλα και διά κάθε έπιστήμονα και τεχνικόν ασχολούμενον γενικώτερον με την ελληνικήν βιομηχανίαν.

Ο μεγάλος αριθμός σχημάτων και πινάκων εξυπηρετεί τον άναγνώστην. Διά τους έπιθυμούντας να ασχοληθούν συστηματικώτερον με ώρισμένα εκ των πραγματευομένων θεμάτων, παρέχει χρήσιμα βιβλιογραφικά στοιχεία ό εις τό τέλος του τεύχους δημοσιευόμενος κατάλογος ξένων ενδιαφερόντων συγγραμμάτων.

Εις την πτωχήν ελληνικήν τεχνικήν βιβλιογραφίαν τό εις σειράν τευχών εκδιδόμενον σύγγραμμα του κ. 'Α. Δεληγιάννη «'Ανόργανος χημική τεχνολογία» μαζί με τας άλλας ύπ' αυτού εκδοθείσας μονογραφίας άνοργάνου χημικής τεχνολογίας και χημικής μηχανολογίας παρέχει ούσιαστικήν συμβολήν.

Μιχ. 'Οθ. Δέφνερ

Γλεῦκος, οινόγλευκος και οἶνος. 'Υπό Δημ. Π. 'Αραπάκη, χημικοῦ Πανεπιστημίου 'Αθηνῶν. Σελίδες 160. 'Αθήναι 1958. Δρχ. 100.

Πρόκειται περι πρωτοτύπου μελέτης του συγγραφέως άνακινωθείσης εις την 'Ακαδημίαν 'Αθηνῶν διά της όποιας καθορίζονται σταθεραί σχέσεις μεταξύ των πυκνοτήτων γλεῦκους, ζυμουμένου γλεῦκους, οἴνου, αλκοολικοῦ άποστάγματος και υπολείμματος άνευ αλκοόλης τούτων. Διά των σχέ-

σεων τούτων και των προσεχῶς εκδοθησομένων ειδικῶν πινάκων βάσει της πυκνότητος (βαθμοί Βέ) του ζυμουμένου γλεῦκους, του οἴνου, του μιστελλίου, του αλκοολικοῦ άποστάγματος εύρίσκονται η άρχική πυκνότης και η αντίστοιχος παραχθισομένη αλκοόλη, η πυκνότης του υπολείμματος άνευ αλκοόλης του οἴνου, τό ξηρόν εκχύλισμα τούτου και η πυκνότης γλεῦκους χρησιμοποιηθέντος διά την παρασκευήν μιστελλίου κλπ.

Μ.Ο.Δ.

Αί φυσικαί έπιστήμαι, χημεία και χημικοί. 'Αναμνηστικόν τεύχος των συνταξιούχων του Τ.Ε.Α.Χ. Τεύχη 2 και 3. 'Αθήναι 1958.

'Αν και άναγράφεται ότι τα τεύχη αυτά εξεδόθησαν υπό 'Επιτροπής Συνταξιούχων, έμεις οι παλαιοί μαθηταί του Δημ. Δάλμα άναγνωρίζομε μέσα σε κάθε γραμμή τον παληό μας δάσκαλο.

'Υπάρχουν χρήσιμα βιογραφικά στοιχεία των συναδέλφων που μάς άφισαν από την εποχή του πρώτου καθηγητου της χημείας Ζ. Λάνδερερ που έδίδαξε στο Πανεπιστήμιο που είχεν εγκαταστασθή κάτω από την 'Ακρόπολι, στο σπίτι του Κλεάνθη στην Πλάκα, μέχρι και των διδασκάλων μας που πρόσφατα μάς εγκατέλειψαν. 'Επίσης για κάθε συνάδελφο που έργασθηκε είτε στη βιομηχανία είτε και άλλαχου και που ό καθένας τους, άλλος περισσότερο και άλλος όλιγώτερο, πρόσθεσε κάτι στο οικοδόμημα της χημείας στον τόπο μας βρήκε ό παληός μας διδάσκαλος κάτι να γράψη. Δέν λείπουν βέβαια και τα βιογραφικά στοιχεία των ξένων πρωτοπόρων της έπιστήμης καθώς και διάφορα άρθρα γενικώτερον ιστορικοῦ έπιστημονικοῦ ενδιαφέροντος, θέματα που ήσαν και είναι πάντα άγαπητά στον Δ. Δάλμαν.

Μιχ. 'Οθ. Δέφνερ

Νέαι εκδόσεις

* *Traité de biochimie générale.* 'Υπό Μ. Javillier Μ. Polonovski, Μ. Florin, Ρ. Boulanger, Μ. Lemoigne, J. Roche, R. Wurmser. Εις 3 τόμους. Tome I (2 ήμίτομοι) : Composition chimique des organismes 1959, 1476 σελ., 190 σχ. 'Ο ΙΙ τόμος θα εκδοθή τό 1960 (Les agents des synthèses et des dégratations biochimiques) και ό ΙΙΙ τόμος (2 ήμίτομοι) (Les processus biochimiques de synthése et de dégratation et leurs coordinations) τό 1961. 'Εκδότης Masson & Cie Paris 599. 'Αδետον 22.000 Fr. ό Ι τόμος.

* *Physico-Chimie biologique et médicale.* 'Υπό Chr. Bénézecch σελ. 684, σχ. 235. 1958 'Εκδότης Masson & Cie Paris 599. Fr. 8800.

* *Identification des substances organiques.* Un manuel des méthodes qualitatives et quantitatives. 'Υπό Stig-Weibel. Adaption française par R. Panico 310 σελ., 26 σχ. 1957. 'Αδետον 3400 Fr. Δεμένον 4300 Fr.