

Περὶ τῆς συστολῆς τῆς κερατίνης τοῦ ἔριου τῆς προκαλουμένης ὑπὸ ἀμμωνιακῶν διαλυμάτων ὑδροξειδίου τοῦ καδμίου

ὑπὸ ΑΙΝ. ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗ

Σύμπλοκα τοῦ καδμίου παρασκευαζόμενα διὰ διαλύσεως εἰς ἀμμωνίαν θειικοῦ ἢ νιτρικοῦ καδμίου ἢ πλουσίων εἰς χλώριον ἐνώσεων αὐτοῦ, λαμβανομένων ἐκ χλωριούχου καδμίου διὰ καταβυθίσεως δι' ἀμμωνίας ἢ καυστικοῦ νατρίου, δὲν δύνανται νὰ προκαλέσουν συστολὴν τοῦ ἔριου. Κατάλληλα διὰ τὴν πρόκλησιν συστολῆς εἰς τὸ ἔριον εἶναι τὰ σύμπλοκα τὰ παρασκευαζόμενα διὰ διαλύσεως εἰς ἀμμωνίαν ὑδροξειδίου ἢ ὀξειδίου τοῦ καδμίου ἀπηλλαγμένων ξένων ἰόντων. Ἡ ταχύτης τοῦ φαινομένου αὐξάνει μετὰ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος εἰς κάδιον, τοῦτο δὲ ἐξηγεῖται ὡς συνέπεια τῆς ἠύξημένης ὑδρολυτικῆς δράσεως τοῦ ἀντιδραστηρίου ἐπὶ τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν τῆς κυστίνης τοῦ ἔριου. Ἡ συστολὴ ἐπηρεάζεται ἐπίσης ὑπὸ τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἀμμωνίας εἰς τὸ διάλυμα, δύνανται δὲ καὶ νὰ μηδενισθῇ διὰ καταλλήλου ἐλαττώσεως τῆς εἰς ἀμμωνίαν περιεκτικότητος. Ἡ ἐπίδρασις τῆς ἀμμωνίας ἐπὶ τῆς συστολῆς ἐξηγεῖται ὡς ὀφειλομένη εἰς τὴν ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ συμπλόκου τὴν ὁποίαν προκαλεῖ διὰ λόγους ἰσορροπίας. Ἐριον σταθεροποιηθὲν διὰ μετατροπῆς τῆς κυστίνης εἰς λαυθιονίνην συστέλεται, ἡ ἔναρξις ὁμοῦ τῆς συστολῆς καθυστερεῖ. Τοῦτο θεωρεῖται ὡς ἔνδειξις τῆς συμμετοχῆς τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν εἰς τὸ φαινόμενον καὶ ἐπίσης ὡς ἔνδειξις τῆς ἰκανότητος τοῦ ἀντιδραστηρίου νὰ διασπᾷ τοὺς νέους δεσμούς.

Εἰσαγωγή

Ὡς ὅλαι σχεδὸν αἱ πρωτεΐναι, οὕτω καὶ ἡ κερατίνη τοῦ ἔριου συστέλλεται (1) ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων ἀντιδραστηρίων ἄλλοτε μονίμως καὶ ἄλλοτε ἀντιστρεπτῶς. Ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ ἀντιστρεπτὴ συστολὴ λόγῳ τῆς ὁμοιότητος τῆς μετὰ τῆς βιοχημικῆς συστολῆς τῆς μυοσίνης εἰς τὸν ὄργανισμόν, τὸ γεγονός δὲ ὅτι τὸ ἔριον παρουσιάζει μεγάλην ἀνθεκτικότητα εἰς τὰ διάφορα χημικὰ ἀντιδραστήρια τὰ δυνάμενα νὰ προκαλέσουν τὴν συστολὴν του ἐπιτρέπει τὴν ἀνετον παρακολούθησιν τοῦ φαινομένου. Μέχρι τῆς στιγμῆς ἔχουν εὐρεθῆ ἴσως δύο κατηγορίαι ἀντιδραστηρίων δυνάμενων νὰ προκαλέσουν ἀντιστρεπτὴν συστολὴν τῆς κερατίνης τοῦ ἔριου. Εἰς τὴν μίαν ἀνήκει τὸ βρωμιούχον λίθιον (2), τὸ ὁποῖον εἰς πυκνὰ ὑδατικά διαλύματα προκαλεῖ ἀντιστρεπτὴν συστολὴν ἐφ' ὅσον ὁ χρόνος κατεργασίας τοῦ ἔριου ἐντὸς τοῦ διαλύματος δὲν εἶναι μέγας. Ὁ Alexander ἐξηγεῖ τὸ φαινόμενον παραδεχόμενος ὅτι εἰς τὰ πυκνὰ διαλύματα τὰ προκαλοῦντα τὴν συστολὴν δὲν ὑπάρχουν ἀρκετὰ μόρια ὕδατος διὰ τὴν ἐφυδάτωσιν τῶν ἰόντων τοῦ λιθίου, (ὡς γνωστόν, τὸ λίθιον ἔχει μεγάλην ἰκανότητα ἐφυδατώσεως λόγῳ τῆς μικρᾶς ἀτομικῆς του ἀκτίνας) καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ λίθιον ἀναγκάζεται νὰ ἀντιδράσῃ μετὰ τῶν ἰμιδικῶν ὁμάδων τῆς κερατίνης, διασπωμένων κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον τῶν ὑδρογονοειδῶν δεσμῶν. Ἡ ἀντιστρεπτότης τοῦ φαινομένου δι' ἐκπλύσεως τῶν κατεργασθεισῶν ἰνῶν τοῦ ἔριου δι' ὕδατος ὀφείλεται εἰς τὴν ἐπερχομένην ἐφυδάτωσιν τῶν ἰόντων τοῦ λιθίου καὶ τὴν ἐλευθέρωσιν τῶν ἰμιδικῶν

δεσμῶν τῆς κερατίνης, οἱ ὁποῖοι δυνάμενοι τῶρα νὰ ἀντιδράσῃ ἀνασχηματίζουσι τοὺς πρότερον καταστραφέντας δεσμούς. Ἡ δευτέρα κατηγορία ἀντιδραστηρίων δυνάμενων νὰ προκαλέσουν ἀντιστρεπτὴν συστολὴν τῶν ἰνῶν τοῦ ἔριου, περιλαμβάνει διάφορα σύμπλοκα μετάλλων μετ' ἀμμωνίας ἢ ἀλειφατικών ἀμινῶν, τῆς πρώτης παρατηρήσεως γενομένης ὑπὸ τοῦ Whewell (3), ὁ ὁποῖος εἰργάζετο διὰ πυκνῶν διαλυμάτων χαλκαμμωνίας. Ἐκτοτε τὸ θέμα ἔχει εὐρύτερον μελετηθῆ ὑπὸ τοῦ Whewell καὶ τῶν συνεργατῶν του, εἰς σειράν δὲ διδακτορικῶν διατριβῶν περιγράφονται τὰ ἀποτελέσματα μελετῶν ἐπὶ τῆς δράσεως τῶν συμπλόκων τοῦ χαλκοῦ, τοῦ νικελίου καὶ τοῦ κοβαλτίου δι' ἀμμωνίας καὶ ἄλλων ἀμινῶν ἐπὶ τῆς κερατίνης τοῦ ἔριου. Ἐν ὀλίγοις, ἡ ἀντίδρασις μετὰ τῶν συμπλόκων καὶ ἔριου ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀπορρόφησιν μετάλλου (4) ὑπὸ σύγχρονον συστολὴν τῶν ἰνῶν, ἀπομάκρυνσις ὁμοῦ τοῦ μετάλλου δι' ἀραιοῦ διαλύματος ὀξέος ἐπαναφέρει τὴν ἴνα εἰς τὸ ἀρχικόν της μῆκος, ἐφ' ὅσον ἡ κατεργασία διὰ τοῦ συμπλόκου δὲν εἶναι μεγάλης διαρκείας.

Ἡ διὰ τῶν ἀντιδραστηρίων αὐτῶν προκαλουμένη συστολὴ δυνάτων νὰ ὀφείλεται εἰς τὴν διάσπασιν τῶν δισουλφιδικῶν ἢ ὑδρογονοειδῶν δεσμῶν τῆς κερατίνης ἢ καὶ ἀμφοτέρων, δεδομένου ὅτι οἱ μὲν δισουλφιδικοὶ δεσμοὶ δύνανται νὰ διασπασθοῦν ὑπὸ τοῦ ἰσχυρῶς ἀλκαλικοῦ ἀντιδραστηρίου, οἱ δὲ ὑδρογονοειδεῖς διασπῶνται ὁμοίως κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ συμπλόκου μετὰ τῆς κερατίνης. Ὅλαι αἱ προηγούμεναι ἐργασίαι ἔδειξαν ὅτι ἡ μετατροπὴ τῆς κυστίνης τοῦ ἔριου εἰς λαυθιονίνην, δηλ. ἡ σταθεροποίησις τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν, δὲν παρεμ

ποδίζει την συστολήν, κατά την μελέτην όμως του φαινομένου διά διαλυμάτων συμπλόκων του χαλκού (1) εύρηθησαν διαφοραί τόσοσιν εἰς τὸ ἐπιτυγχανόμενον μέγιστον, ὅσον καὶ εἰς τὴν ἀντιστρεπτότητα τῆς συστολῆς. Ἡ τελευταία αὐτῆ παρατήρησις ἀκριβῶς ἔθεσε καὶ τὸ ἐρώτημα μήπως ὁ μηχανισμὸς τοῦ φαινομένου εἶναι δυαδικῆς μορφῆς.

Εἶναι πιθανόν, δηλαδή, ὅτι ἡ συστολὴ ὀφείλεται εἰς τὴν ἀντίδρασιν τοῦ χαλκοῦ μετὰ τῶν πεπτιδικῶν ομάδων, ὅποτε λόγω τῆς διασπάσεως τῶν ὑδρογονοειδῶν δεσμῶν μετὰ τῶν γειτονικῶν καρβονυλομάδων καὶ ἱμιδομάδων ἐπέρχεται ἀναδίπλωσις τῶν πολυπεπτιδικῶν ἀλύσεων. Ἀπομάκρυνσις τοῦ χαλκοῦ ἐπαναφέρει τὴν ἴνα εἰς τὴν ἀρχικὴν τῆς κατάστασιν, διότι λόγω τῆς ὑπάρξεως τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν δὲν ἔχει καταστραφῆ ἡ τάξις τῶν μορίων καὶ ὁ ἐπανασχηματισμὸς τῶν ὑδρογονοειδῶν δεσμῶν εἰς τὰς προτέρας τῶν θέσεις εἶναι εὐκόλος. Ἐὰν ὅμως μετὰ τῶν ὑδρογονοειδῶν δεσμῶν διασπασθῆ καὶ ἡ κυστίνη τοῦ ἔριου, τότε ὁ παραλληλισμὸς τῶν πολυπεπτιδικῶν ἀλύσεων καταστρέφεται καὶ ἡ ἀντιστρεπτότης μειοῦται, τοῦ μορίου μὴ ἐπανερχομένου εἰς τὴν προτέραν κρυσταλλικὴν κατάστασιν. Συγχρόνως αὐξάνει καὶ ἡ συστολὴ λόγω τῆς συμμετοχῆς εἰς τὸ φαινόμενον καὶ τῶν τμημάτων ἐκείνων τῆς ἰνός, εἰς τὰ ὁποῖα, ἂν καὶ αἱ πολυπεπτιδικαὶ ἀλύσεις δὲν εἶναι τελείως προσανατολισμέναι, χαρακτηρίζονται ὑπὸ κάποιας τάξεως ὥστε νὰ μὴ δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς τελείως ἄμορφα.

Ὁ προτεινόμενος μηχανισμὸς (1) εὐρίσκει ἐπιδοκιμασίαν καὶ εἰς προσφάτους ἐργασίας ἐπὶ τῆς συστολῆς συνθετικῶν πολυμερῶν. Οὕτω π. χ. (15) κατὰ τὴν τῆξιν ἰνῶν προσανατολισμένου πολυαιθυλενίου προκαλεῖται μὴ ἀντιστρεπτὴ συστολὴ. Ἐὰν ὅμως αἱ ἴνες αὐτοῦ ἀκτινοβοληθοῦν πρὸ τῆς τῆξεως δι' ἀκτίνων γ ἐκ πηγῆς Co^{60} , ὅποτε σχηματίζονται μετὰ τῶν ἀλύσεων τοῦ πολυαιθυλενίου μεσοδεσμοὶ (crosslinkages), τότε τὸ φαινόμενον καθίσταται ἀντιστρεπτόν, τῆς ἰνός συσπασμένης κατὰ τὴν τῆξιν καὶ ἐπιμηκνυμένης κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν. Συμφώνως καὶ πρὸς θεωρητικὰ δεδομένα (16), τὸ μέγεθος τῆς τοιαύτης μεταβολῆς τῶν διαστάσεων τῆς ἰνός εὐρέθῃ ἐξαρτώμενον ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ὑπαρχόντων μεσοδεσμῶν.

Πρέπει νὰ τονισθῆ πάντως ὅτι ἡ εἰσαγωγὴ νέων δεσμῶν εἰς τὸ μόριον τῆς κερατίνης διὰ χημικῶν μέσων ἐπιδρᾷ κατὰ περίπλοκον τρόπον ἐπὶ τῆς συστολῆς τοῦ ἔριου, ὅχι μόνον διότι εἶναι δυνατόν νὰ ἔχωμεν καὶ παραπλεύρους ἀντιδράσεις ὑποβοηθούσας τὴν συστολήν, ἀλλὰ καὶ διότι οἱ νέοι δεσμοὶ δυνατόν νὰ σχηματισθοῦν κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ ἐπηρεάζουν τὴν συστολήν τὴν προκαλουμένην ὑπὸ ὠρισμένων μόνον ἀντιδραστηρίων. Οὕτω π.χ. προκατεργασία τοῦ ἔριου διὰ φορμαλδεΐδης, ὅποτε σχηματίζονται νέοι δεσμοὶ μετὰ τῶν ἀμιδικῶν ομάδων, ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα σταθεροποίησιν τῆς κερατίνης ἔναντι τοῦ ὀξίνου θειώδους νατρίου, δὲν παρεμποδίζει ὅμως τὴν συστολήν ἐντὸς βρωμιούχου λιθίου (5).

Ἐὰν ὁ μηχανισμὸς τοῦ φαινομένου εἶναι πρᾶγματι δυαδικῆς φύσεως παρόμοια ἀντιδραστήρια παρουσιάζοντα μικρὰς διαφορὰς εἰς τὰς ιδιότητάς των θὰ συμπεριφέρονται διαφοροτρόπως ἔναντι τοῦ ἔριου. Τὰ ὑδροξειδία τῶν μεταλλικῶν συμπλόκων π.χ., θεωρούμενα ὡς βάσεις, εἶναι διαφορετικῆς ἰσχύος, ἡ ἱκανότης των ἐπομένως νὰ διασποῦν τοὺς δισουλφιδικοὺς δεσμοὺς τῆς κερατίνης θὰ εἶναι διάφορος. Διάφορος ἐπίσης πρέπει νὰ εἶναι ἡ ἱκανότης αὐτῶν νὰ διασποῦν τοὺς ὑδρογονοειδεῖς δεσμοὺς, ἀφοῦ τοῦτο εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ἀντιδράσεως τοῦ μετάλλου μετὰ τῶν καταλλήλων ομάδων τῆς κερατίνης, ὡς εἶναι δὲ φυσικὸν ἡ τοιαύτη ἀντίδρασις θὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ εἶδος τοῦ συμπλόκου. Ἡ παρούσα ἐργασία εἶναι ἀπόρροια αὐτῶν ἀκριβῶς τῶν συλλογισμῶν, μελετᾶται δὲ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ συστολὴ τῶν ἰνῶν τοῦ ἔριου ἐντὸς ἀμμωνιακῶν διαλυμάτων ὑδροξειδίου τοῦ καδμίου, ἀντιδραστηρίου τὸ ὁποῖον ἂν καὶ παρόμοιον τῶν λοιπῶν ἐξετασθέντων μεταλλικῶν συμπλόκων δὲν ἔχει ἀκόμη μελετηθῆ.

Πειραματικὸν

Ἐριον. Τὸ χρησιμοποιούμενον ἔριον τύπου Λίνκολν καθαρίζεται δι' ἐκχύλισης ἐντὸς συσκευῆς Soxhlet, πρῶτον δι' αἰθέρος, κατόπιν δι' ἀλκοόλης καὶ τέλος διὰ ρέοντος ὕδατος, ἐκάστης κατεργασίας διαρκούσης 24 ὥρας. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν ξένων ὑλῶν διὰ τῆς χειρὸς ἐπαναλαμβάνεται ἡ ἐκχύλισις δι' αἰθέρος καὶ ἀλκοόλης ἐπὶ 4 ὥρας καὶ ὁ καθαρισμὸς συμπληροῦται δι' ἐκπλύσεως τοῦ ἔριου δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρι πλήρους ἀπομακρύνσεως τῆς ἀλκοόλης.

Σταθεροποιηθὲν ἔριον (6). Ἐριον εἰς τὸ ὁποῖον ἡ κυστίνη ἔχει μετατραπῆ κατὰ τὸ ἥμισυ εἰς λανθιονίνην παρασκευάζεται διὰ κατεργασίας 10 g. ἔριου ἐντὸς 1 lit O.IN καυστικοῦ νατρίου ἐπὶ 16,5 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 21° C ἀκολουθουμένης ὑπὸ ἐκπλύσεως ἐπὶ 24 ὥρας διὰ ρέοντος ὕδατος καὶ ἐπὶ 2-3 ὥρας δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Παρασκευὴ τοῦ διαλύματος τοῦ συμπλόκου.

α) *Παρασκευὴ ὑδροξειδίου τοῦ καδμίου (7).* 10 g. θεικοῦ καδμίου ($3CdSO_4 + 8H_2O$) διαλύονται εἰς 100 ml ὕδατος καὶ θερμαίνονται ἐπὶ ἀτμούτρου. Τὸ ὑδροξείδιον τοῦ καδμίου καταβυθίζεται ἐκ τοῦ θερμοῦ διαλύματος διὰ μικρᾶς περισσεῖας διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου ἀπηλλαγμένου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Τὸ οὕτω λαμβανόμενον ἴζημα ἐκπλύνεται διὰ προσφάτως βρασθέντος ἀπεσταγμένου ὕδατος δι' ἀποχύσεως μέχρις ὅτου τὸ διήθημα δὲν δίδει θετικὴν τὴν διὰ χλωριούχου βαρίου ἀντίδρασιν τῶν θεικῶν ἀνιόντων καὶ ξηραίνεται εἰς τὸν ἀέρα ἐπὶ πορδους πορσελάνης.

β) *Παρασκευὴ τοῦ ἀμμωνιακοῦ διαλύματος τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ καδμίου:* 10 g. τοῦ ὡς ἀνωτέρω παρασκευασθέντος ὑδροξειδίου τοῦ καδμίου ἀναταράσσονται μετὰ 200 ml ἀμμωνίας 25% ἐπὶ 5 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν περιβάλλοντος (14° - 18° C) ἐντὸς κλειστοῦ δοχείου καὶ διηθοῦνται ὑπὸ κενόν (πίεσιν περίπου 200 mm Hg) δι' ὑαλίνου χωνευτηρίου No 4.

Τὸ χρησιμοποιούμενον διάλυμα τοῦ συμπλόκου ἦτο πάντοτε πρόσφατον, ἡ δὲ κατάλληλος συγκέντρωσις ἐπετυγ-

χάνετο δι' αραίωσης δι' άμμωνίας ή άπεσταγμένου ύδατος.

Άνάλυσις του διαλύματος του συμπλόκου.

α) Άμμωνία. Προσδιορίζεται διὰ διαλύσεως ώρισμένου όγκου του διαλύματος του συμπλόκου εις N/1 όξύ και όγκομετρήσεως τής περισεείας του όξέος διὰ N/1 άλκάλεος. Κατά τους ύπολογισμούς λαμβάνεται ύπ' όψιν ή περιεκτικότητα του διαλύματος εις κάδμιον.

β) Κάδμιον. Ό προσδιορισμός γίνεται δι' έξατμίσεως του διαλύματος επί άτμολούτρου έντός χωνευτηρίου, πυρώσεως και ζυγίσεως του σχηματιζομένου όξειδίου του καδμίου.

Η μέθοδος αύτη δέν εφαρμόζεται προκειμένου περί διαλυμάτων έντός των όποίων έχει προκατεργασθή τó έριον, λόγω διαλύσεως μέρους του έριου κατά την κατεργασίαν. Είς τās περιπτώσεις αύτάς ή άνάλυσις έκτελείται όγκομετρικώς διὰ σιδηροκυανιούχου καλίου (8).

Κατεργασία διὰ του συμπλόκου και μέτρησις τής συστολής.

Έκάστη ίς κατεργάζεται κεχωρισμένως έντός 5 ml διαλύματος εις θερμοκρασίαν 25° C άφοϋ έχει προηγουμένως στερεωθή επί άγκίστρων έξ ύάλου και μετρηθή. Μετά την κατεργασίαν επί τόν άπαιτούμενον χρόνον άκολουθει άπόχυσις του άντιδραστηρίου και έκπλυσις τής ινός, πρώτον μέν διὰ ρέοντος ύδατος επί 20 λεπτά, κατόπιν δέ τρις δι' άπεσταγμένου ύδατος έντός 15 λεπτών, ξήρασις διὰ συμπίεσεως τής ινός μεταξύ φύλλων διηθητικού χάρτου και μέτρησις. Ύως συστολή, έκφραζόμενη επί τοίς έκατόν άρχικού μήκους, λαμβάνεται ό μέσος όρος τής συστολής 6 ινών. Η άντιστρεπτότης τής συστολής, έκφραζόμενη επί τοίς έκατόν τής πραγματοποιουμένης συστολής, μετράται κατόπιν άπομακρύνσεως έκ τής ινός του καδμίου διὰ θειικού όξέος 5 % και έκπλύσεως και ξηράσεως ώς άνωτέρω.

Άποτελέσματα

Προκαταρκτικά πειράματα έδειξαν ότι διαλύματα ύδροξειδίου ή όξειδίου του καδμίου έντός άμμωνίας δύνανται ύπό καταλλήλους συνθήκας νά προκαλέσουν συστολήν του έριου ύπό σύγχρονον άπορρόφησιν καδμίου έκ του διαλύματος, δηλ. τó άμμωνιακόν σύμπλοκον του καδμίου συμπεριφέρεται κατ' άρχήν ώς και τά μέχρι τουδε έξετασθέντα άλλων μετάλλων. Τό μετά καδμίου σύμπλοκον όμως παρουσιάζει μίαν σημαντικήν διαφοράν, ήτοι ότι ή άντιστρεπτότης τής συστολής είναι πολύ μικρά, άκόμη και εις άραιά διαλύματα.

Η έκτελεσθεΐσα έργασία διαιρείται εις τρία μέρη: α) Παρασκευή του διαλύματος του συμπλόκου, β) Μέτρησις τής συστολής του έριου έντός διαλυμάτων διαφόρου περιεκτικότητας εις άμμωνίαν και κάδμιον διὰ την έξακρίβωσιν τής επίδράσεως τής συγκεντρώσεως του μετάλλου και τής άμμωνίας επί τής συστολής και γ) Μελέτη τής συστολής σταθεροποιηθέντος διὰ καυστικού νατρίου έριου, ώστε νά καταστή δυνατή ή έξαγωγή συμπερασμάτων ώς προς τους δεσμούς, οι όποιοι διασπώμενοι διευκολύνουν την συστολήν.

α) Παρασκευή του διαλύματος του συμπλόκου. Ο κλασικός τρόπος παρασκευής των δι' άμμωνίας

συμπλόκων των μετάλλων είναι διὰ διαλύσεως ή άναταράξεως τής καταλλήλου ένώσεως του μετάλλου εις άμμωνίαν έντός κλειστών δοχείων προς άποφυγήν έξατμίσεως τής άμμωνίας. Η συγκέντρωσις του ούτω παρασκευαζομένου συμπλόκου έξαρτάται κυρίως έκ τής χρησιμοποιουμένης ένώσεως του μετάλλου, έπηρεάζεται όμως αισθητώς έκ τής πυκνότητος τής άμμωνίας και τής θερμοκρασίας εις την όποιαν γίνεται ή παρασκευή και διατήρησις του διαλύματος του συμπλόκου. Ούτω εύρέθις εις την παρούσαν έργασίαν ότι κεκορεσμένον διάλυμα ύδροξειδίου του καδμίου έντός άμμωνίας 25 % εις συνήθη θερμοκρασίαν περιέχει περίπου 1 % κάδμιον, ένώ έλάττωσις τής θερμοκρασίας εις 0° C και αύξησις τής συγκεντρώσεως τής άμμωνίας εις 33 % αύξάνει την περιεκτικότητα του διαλύματος εις 5 %.

Αί ιδιότητες των μεταλλικών συμπλόκων παρουσιάζονται διάφοροι άνάλόγως τής ένώσεως του μετάλλου, αλλά και του τρόπου παρασκευής αύτης, τής χρησιμοποιουμένης προς παρασκευήν του συμπλόκου. Ούτω π. χ. είναι γνωστόν ότι τó διάλυμα τής βάσεως τής χαλκαμμωνίας, τó χρησιμοποιούμενον προς διάλυσιν τής κυτταρίνης πρέπει νά παρασκευάζεται καθ' ώρισμένον τρόπον (9) διὰ νά λαμβάνωνται συγκρίσιμα άποτελέσματα κατά τās διαφόρους αναλύσεις. Επίσης έχει εύρεθή (10), ότι τó έριον δέν συστέλλεται έντός διαλυμάτων χαλκαμμωνίας περιεχόντων χλωριούχον άμμώνιον, αλλά και δέν άπορροφά σημαντικόν ποσόν χαλκού έκ διαλυμάτων περιεχόντων ξένα ίόντα (11). Ούτω π.χ. έριον κατεργαζόμενον έντός διαλύματος 2,5 g. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ εις 100 ml άμμωνίας 25 % άπορροφά μόνον 2 % χαλκόν, ένώ έκ διαλύματος άντιστοίχου συγκεντρώσεως εις χαλκόν, αλλά παρασκευαζόμενον διὰ διαλύσεως ύδροξειδίου του χαλκού εις άμμωνίαν ή άπορρόφησις ύπερβαίνει τó 20 %.

Διὰ την παρασκευήν του άπαιτούμενου εις την παρούσαν έργασίαν διαλύματος του μετ' άμμωνίας συμπλόκου του καδμίου ήκολούθηθησαν διάφοροι μέθοδοι προς έξακρίβωσιν τυχόν ύπαρχόντων διαφορών όσον άφορᾷ την επίδρασιν των επί του έριου. Ούτω εύρέθη ότι σύμπλοκα παρασκευασθέντα διὰ διαλύσεως θειικού ή νιτρικού καδμίου έντός άμμωνίας δέν δύνανται νά προκαλέσουν συστολήν του έριου άν και άπορροφάται κάδμιον ύπό τής ινός. Άδρανή, επίσης, έναντι του έριου παρουσιάζονται τά σύμπλοκα τά λαμβανόμενα διὰ διαλύσεως εις άμμωνίαν των πλουσίων εις χλώριον ένώσεων των παρασκευαζομένων (12) έκ χλωριούχου καδμίου διὰ καταβυθίσεως του καδμίου δι' άμμωνίας ή καυστικού νατρίου και περαιτέρω έκπλύσεως δι' άκετόνης. Άξιοπρόσεκτον εις την περίπτωσιν αύτην είναι και τó γεγονός ότι τά άνωτέρω σύμπλοκα του καδμίου παρουσιάζουν ήλαττωμένην ικανότητα διαλύσεως τής κυτταρίνης (13).

Σύμπλοκα του καδμίου δυνάμενα νά προκαλέσουν συστολήν του έριου λαμβάνονται διὰ διαλύσεως εις άμμωνίαν ύδροξειδίου ή όξειδίου του καδμίου άπηλλαγμένων ξένων ίόντων. Ούτω ύδροξειδίου παρασκευασθέν συμφώνως προς την ύπό του

Vanino (7) ή των Fricke και Blaschke (14) περιγραφόμενη μέθοδο, ως επίσης οξειδίων λαμβανόμενον κατά Vanino και οξειδίων ή υδροξειδίων λαμβανόμενον κατ' ανάλογον τρόπον εκ θειικού ή χλωριούχου καδμίου δύνανται διαλυόμενα εις πυκνήν αμμωνίαν να προκαλέσουν συστολήν του έριου εις συνήθη θερμοκρασίαν. Τα ως άνωτέρω παρασκευαζόμενα διαλύματα των συμπλόκων συμπεριφέρονται σχεδόν όμοιομόρφως άπέναντι του έριου, έφ' όσον είναι τής αύτης συγκεντρώσεως ως προς κάδμιον και άμμωνίαν. Μικροδιαφοραί εις την παρατηρούμενην συστολήν, έφ' όσον άποδειχθή ότι δεν όφείλονται εις πειραματικά σφάλματα, θα άποτελέσουν το θέμα μελλοντικής δημοσιεύσεως. Διά την έξασφάλισιν πάντως του άναπαραγωγίμου των εις την περαιτέρω έργασίαν εκτελουμένων πειραμάτων το χρησιμοποιούμενον σύμπλοκον παρεσκευάσθη έξ υδροξειδίου του καδμίου ληφθέντος εκ θειικού καδμίου συμφώνως προς τήν εις το πειραματικόν μέρος τής παρούσης έργασίας περιγραφόμενην μέθοδο.

β) 'Η συστολή έριού μη ύποσάντιος οίανδήποτε προκατεργασίαν πλην του καθαρισμού. Διά την έξακρίβωσιν τής επιδράσεως τής συγκεντρώσεως του διαλύματος του συμπλόκου εις κάδμιον και άμμωνίαν επί τής συστολής του έριου έξετελέσθησαν τρεις σειραι πειραμάτων. Εις την πρώτην το διάλυμα του συμπλόκου περιείχε 0,064 mol/l κάδμιον και 12,4 mol/l άμμωνίαν, εις την δευτέραν σειράν 0,032 mol/l κάδμιον και 12,4 mol/l άμμωνίαν και εις την τρίτην 0,032 mol/l κάδμιον και 6,2 mol/l άμμωνίαν. Ούτω καθίστατο δυνατή ή σύγκρισις των συστολών των προκαλουμένων υπό διαλυμάτων τής αύτης περιεκτικότητας ως προς έν μόνον συστατικόν (κάδμιον ή άμμωνίαν) του συμπλόκου, δηλ. καθίστατο δυνατή ή έξακρίβωσις τής επιδράσεως του ένός ή του άλλου συστατικού του συμπλόκου επί τής συστολής.

Τά άποτελέσματα των πειραμάτων αυτών διδονται συνοπτικώς εις τον πίνακα 1.

ΠΙΝΑΞ 1. 'Η συστολή του έριού έντός άμμωνιακών διαλυμάτων υδροξειδίου του καδμίου.

Χρόνος κατεργασίας εις ώρας	Διάλυμα *		
	I	II	III
1	0	0	0
2	1,5 (100)	0	0
3	4,3 (70)	—	—
5	6,1 (20)	2,5 (100)	3,1 (0)
9	14,8 (17)	—	—
16	29,4 (15)	3,2 (90)	—
24	37,9 (0)	4,1 (70)	0
36	—	14,5 (20)	—
48	—	25,0 (20)	3,1 (0)
70	—	31,5 (5)	2,4 (0)
98	—	36,0 (8)	2,6 (0)

* Συγκέντρωσις διαλύματος I: 0,64 mol/l Cd, 12,4 mol/l NH₃
 » » II: 0,32 mol/l Cd, 12,4 mol/l NH₃
 » » III: 0,32 mol/l Cd, 6,2 mol/l NH₃
 Αί έντός παρενθέσεως τιμαί παριστοιούν την άντιστοιχείτητα.

Έκ των στοιχείων αυτών (στήλαι I και II του πίνακος 1) είναι προφανές ότι ή συγκέντρωσις του καδμίου εις το διάλυμα έπηρεάζει σημαντικώς την ταχύτητα του φαινομένου χωρίς όμως να μεταβάλλη ούσιωδώς το επιτυγχανόμενον μέγιστον. Τουτο είναι δυνατόν να εξηγηθή ως εξής:

α) Το κάδμιον άντιδρά μετά των πεπτιδικών ομάδων τής κερατίνης και διασπᾶ τους υδρογονοειδείς δεσμούς μεταξύ των ομάδων >CO και >NH. 'Ως είναι εύνητον ό αριθμός των ούτω διασπώμενων δεσμών, και έπομένως και ή συστολή, θα είναι ανάλογος του άπορροφούμενου καδμίου και κατά συνέπειαν τής συγκεντρώσεως αυτού εις το διάλυμα.

Διά τον έλεγchon τής ύποθέσεως αύτης έμετρήθη άφ' ένός μεν ή συστολή του έριού, άφ' άλλου δέ ή άπορρόφησης καδμίου ύπ' αυτού έντός των δύο διαλυμάτων (I και II του πίνακος 1). Τα άποτελέσματα των πειραμάτων αυτών έδειξαν ότι δεν ύπάρχει άπλή σχέση μεταξύ άπορροφήσεως και συστολής και ότι πάντως διά την αύτην άπορρόφησην ή συστολή είναι διάφορος. Πρέπει να ύποτεθή συνεπώς ότι ό μηχανισμός του φαινομένου είναι διάφορος, άν και είναι ανάγκη να τονισθή ότι λόγω πειραματικών δυσχειριών ή άπορρόφησης και ή συστολή έμετρήθησαν επί διαφορετικών δειγμάτων και ως εκ τούτου τα άποτελέσματα δεν είναι απολύτως συγκρίσιμα.

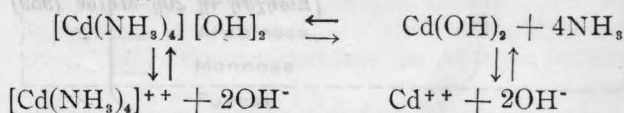
β) 'Εάν ή συστολή δεν όφείλεται εις την διάσπασιν των υδρογονοειδών δεσμών θα πρέπει, βάσει των γενικώς παραδεδεγμένων, να όφείλεται εις την διάσπασιν των δισουλφικών δεσμών. Εις την περίπτωση αυτην ή διάφορος ταχύτης του φαινομένου θα είναι συνέπεια του γεγονότος ότι το σύμπλοκον ως βάσις ισχυροτέρα τής άμμωνίας θα προκαλεί ηύξημένην διάσπασιν των δισουλφιδικών δεσμών. 'Η τοιαύτη διάσπασις θα είναι, φυσικά, συνάρτησις τής συγκεντρώσεως του συμπλόκου.

'Αλλη πιθανή αίτία τής διαφόρου ταχύτητος συστολής του έριού, αναλόγως τής περιεκτικότητας του διαλύματος του συμπλόκου εις κάδμιον, είναι ή διάφορος διόγκωσις του έριού ή προκαλουμένη υπό του άντιδραστηρίου ως συνέπεια τής άπορροφήσεως καδμίου. 'Η τοιαύτη διόγκωσις είναι άσφαλώς συνάρτησις τής άπορροφήσεως του μετάλλου, έπηρεάζει δέ εις σημαντικόν βαθμόν την διάσπασιν των δισουλφιδικών δεσμών λόγω τής τάσεως ή όποία δημιουργείται κατά την άπομάκρυνσιν άπ' άλλήλων των πολυπεπτιδικών αλύσεων.

Μεγάλον ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης τα άποτελέσματα των στηλών II και III του πίνακος 1. Είναι προφανές ότι έλάττωσις τής άμμωνίας εις 6,2 mol/l έχει ως άποτέλεσμα πλήρη έξουδετέρωσιν τής ικανότητας του άντιδραστηρίου να προκαλή συστολήν, άν και ή συγκέντρωσις του διαλύματος εις κάδμιον παραμένει ή αύτη. 'Αξιοσημείωτον εις την περίπτωση αυτην είναι και το γεγονός ότι ή άπορρόφησης καδμίου υπό του έριού έπηρεάζεται έλάχιστα εκ τής συγκεντρώσεως του δια-

λύματος του συμπλόκου εις άμμωνίαν, όπωςδήποτε δέ ή άπορρόφηση εις την ίσορροπίαν είναι πρακτικώς ή αύτή. Τό pH επίσης του διαλύματος του συμπλόκου παραμένει σχεδόν άμετάβλητον κατά την άραίωσιν.

Λαμβανομένου ύπ' όψιν ότι άμμωνία οίασδήποτε πυκνότητος ούδεμίαν επίδρασιν έχει επί του έρίου, μία πιθανή εξήγησις του φαινομένου εύρίσκεται ίσως άποκλειστικώς εις την έμμεσον επίδρασιν τής άμμωνίας επί του σχηματισμού του συμπλόκου εις τό διάλυμα βάσει του νόμου τής δράσεως των μαζών. Ός γνωστόν τό μετ' άμμωνίας σύμπλοκον του καδμίου είναι άτελές και έπομένως ή διάστασις του εις ίόντα καδμίου και άμμωνίας θά έπηρεάζεται έκ τής συγκεντρώσεως τής άμμωνίας εις τό διάλυμα κατά τό σχήμα :



Εις μεγάλας συγκεντρώσεις άμμωνίας ύπερτερεί τό σύμπλοκον, ένώ εις μικρότερας τό ύδροξειδιον του μετάλλου. Έπειδή δέ κατά κανόνα τό σύμπλοκον είναι βάσις ίσχυροτέρα του ύδροξειδίου του μετάλλου θά προκαλήται μεγαλυτέρα διάσπασις των δισουλφιδικών δεσμών και κατά συνέπειαν μεγαλυτέρα συστολή δι' αύξήσεως τής συγκεντρώσεως τής άμμωνίας.

Αν τουτο πράγματι συμβαίνει, άν δηλαδή ή συστολή όφείλεται κυρίως εις την διάσπασιν των δισουλφιδικών δεσμών, έξηγείται και ή σχεδόν άνύπαρκτος άντιστρεπτότης του φαινομένου (όπως συμβαίνει συνήθως διά συστολήν όφειλομένην εις διάσπασιν των δισουλφιδικών δεσμών).

Η συστολή σταθεροποιηθέντος διά καυστικού νατρίου έρίου.

Συνοπτικά άποτελέσματα συγκριτικών πειραμάτων, έκτελεσθέντων ύπό τας αύτας συνθήκας, επί έρίου τύπου Λίνκολν και έρίου του αυτού τύπου προκατεργασθέντος έντός καυστικού νατρίου, κατά την εις τό πειραματικόν μέρος περιγραφομένην μέθοδον, δίδονται εις τόν πίνακα 2.

Έξέτασις του πίνακος 2 δέν αφήνει καμίαν άμφιβολίαν ότι μετατροπή τής κυστίνης του έρίου εις λανθιονίνην έχει ως άποτέλεσμα έξαιρετικήν αύξησιν τής άντοχής του έρίου εις την επίδρασιν του άντιδραστηρίου. Όταν π.χ. ή κανονική συστολή άνέρχεται εις 20%, τό σταθεροποιηθέν διά καυστικού νατρίου έριον δέν παρουσιάζει ούδεμίαν μεταβολήν του μήκους του. Αντιθέτως όμως προς τό άναμενόμενον άποτέλεσμα (1) ή συστολή όταν άρχίση προχωρεί και φθάνει τά αύτά όρια όπως και εις τό μή σταθεροποιηθέν έριον. Τοϋτο άγει εις τόν συλλογισμόν ότι οί νέοι δεσμοί πράγματι παρεμποδίζουν την συστολήν, άλλ' ότι μή όντες άρκούντως άνθεκτικοί εις την επίδρασιν του άντιδραστηρίου διασπώνται ως και οί δισουλφιδικοί δεσμοί μετά τινα χρόνον, με άποτέλεσμα νά άρχίση ή συστολή

ΠΙΝΑΞ 2. Συστολή έντός άμμωνιακού διαλύματος ύδροξειδίου του καδμίου*.

Χρόνος εις ώρας	% συστολή	
	Καθαρισθέν έριον	Έριον προκατεργασθ. έντός καυστ. νατρίου
1	—	0
2	1,5 (100) **	0
3	—	0
5	6,1 (20)	0
6	13,5	0
7	22,5 (15)	2 (100) **
9 1/2	28,3 (20)	—
17	35,0 (4)	7,1 (15)
24	41,5 (0)	27,0 (12)
31	—	42,5 (5)
48	—	44,0 (0)

* Συγκέντρωσις : Cd = 0,064 mol/l, NH₃ = 12,4 mol/l.

** Αί έντός παρενθέσεως τιμαί παριστοϋν την άντιστρεπτότητα.

και νά συνεχισθῆ ως και διά τό μή σταθεροποιηθέν έριον.

S U M M A R Y

The contraction of wool keratin treated in solutions of cadmium ammonium hydroxide.

By A. VASSILIADIS

Wool fibres treated in solutions of cadmium complexes prepared by dissolving in ammonia cadmium sulphate, or nitrate, or basic salts containing large quantities of foreign anions, do not contract in length. Suitable reagents for the promotion of contraction are prepared from cadmium oxide or cadmium hydroxide, free of other anions. The rate of contraction in such solutions increases with the concentration of cadmium in the solution, probably because of the increased hydrolytic action of the reagent on the disulphide bonds. The contraction also depends upon the concentration of the solution in respect of ammonia. Reagents not containing enough ammonia may not be able to cause any contraction to wool fibres. The action of ammonia is explained as being due to changes caused, for equilibrium reasons, to the effective concentration of the complex. When the concentration of ammonia in the solution is low, cadmium remains almost in the form of cadmium hydroxide which is not strong enough to break the disulphide bonds. Wool pretreated in sodium hydroxide solution, so that cystine is partly converted into lanthionine, contracts but only after very prolonged treatments, surely because the new linkages are more stable towards the reagent.

(Department of Industrial Chemistry, University of Athens, Athens, Greece).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Βασιλειάδης Α.: *Χημικά Χρονικά*, **23A**, 1 (1958).
2. Alexander P.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **53**, 653 (1951).
3. Whewell C. S. and Woods, H. J.: *Nature* **154**, 546 (1944); Soc. Dyers Col., «*Fibrous Proteins*», 1946, 50.
4. Βλ. π.χ. Βασιλειάδης Α.: *Χημικά Χρονικά*, **22A**, 202 (1957).
5. Alexander, P.: *Kolloid-Z.*, **122**, 8 (1951).
6. Phillips H. et. al.: *Biochem. J.*, **39**, 7, 17, (1954).
7. Vanino L.: *Präparative Chemie*, Ferd. Enke, 1925, 563.
8. Charlot G. et Bézier D.: *Méthodes modernes d'Analyse Quantitative Minérale*, Mason & Cie, 1949, 349.
9. Clibbens D. A. and Little: *J. Text. Inst.*, **27**, T285 (1936).
10. Srinivason: *Ph. D. Thesis*, 1948, Leeds University.
11. Βασιλειάδης Α.: Μη δημοσιευθείσα έρευνα.
12. Feitknecht W.: *Helv. Chim. Acta*, **20**, 1344 (1937).
13. Jayme G. und Neuschäffer. K.: *Makromol. Chem.*, **23**, 71 (1957).
14. Fricke R. und Blaschke F.: *Handbuch der Präparativen Anorganische Chemie*. Ferd. Enke, 1954, 813.
15. Mandelkern L. et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 500 (1958).
16. Flory P. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5222 (1956).

(Έκ τού Έργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών),

(Εισήχθη τῆ 20ῆ Μαΐου 1959)

Serologically active saccharides from plants and human milk*

By DIMITRIS S. GALANOS**

A short introduction to the chemistry and immunochemistry of the blood group substances, followed by a brief presentation of data based on two review articles and one publication which appeared subsequently.

During the last five years, as you probably know, a group of investigators under the guidance of Professor H. E. Carter has been studying phytosphingosine-containing lipides which occur in plant seeds. As a result of these efforts, a paper appeared in a recent volume of the Journal of Biological Chemistry by Carter and his associates (1) describing the partial characterization of a new phytosphingosine - containing lipide, termed PGL, isolated from mixtures of corn and soya phosphatides. According to the evidence provided by these authors the molecule of the isolated PGL is represented by the following formula (figure 1).

Unpublished data (2) from experiments carried out after this paper was submitted for pu-

* Lecture given by the author in the University of Illinois, Urbana, Ill., U.S.A. (Department of Biochemistry. Spring semester 1959).

The author is deeply indebted to professor G. F. Springer, Professor P. György, and the Publishers of the CIBA Foundation Symposium «Chemistry and Biology of Mucopolysaccharides» (5) (7), who made possible the reproduction of a number of figures and tables presented in this article.

** Present address: National University of Athens, Laboratory of Food Chemistry, 104 Solonos street, Athens, Greece.

blication, provided evidence that a similar compound can be isolated from flax phosphatide mixtures. This compound — termed flax PGL — has not as yet been completely characterized; but it could with certainty be said that the material from flaxseed is built from the same building stones as is the one from soya and corn, contain-

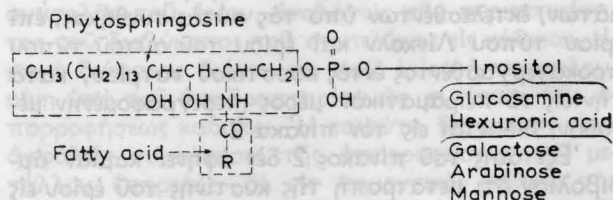


Figure 1. Phytoglycolipide from corn - and soya - phosphatides [Carter H.E. et al. (1)]

ning one additional component; namely, L - fucose (figure 2).

The discovery of these fascinating compounds, which contain in the same molecule so many groups of extreme biological interest, such as inositol, glucosamine, uronic acid, and three or four sugars, raises some interesting questions concerning the biological significance of these lipides. Unfortunately such data is not as yet availa-

ble, so another topic had to be selected for a seminar in this group.

At first thought I decided to talk about recently discovered lipides, selecting my material from such papers which, as you know, have been

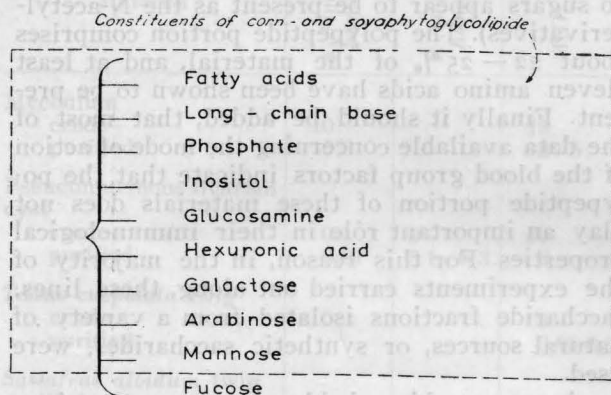


Figure 2. *Phytoglycolipide from flax-phosphatides*
[Carter H.E. and Galanos D. S. (2)]

published *en masse* during the last few years. I changed my mind, however, with the thought that lipides are well known to lipide specialists; so let us speak about another biological phenomenon, in which future work could prove that PGL's play an important rôle.

Having made this first decision, I had then to make a second one; to choose from among the many biological phenomena, one which future work will probably prove to be closely related to lipides. I have decided, therefore, to speak to you about blood group activities and saccharides associated with these phenomena. Two factors actually played an important rôle when I made this final decision.

a) PGL's contain most of the groups found as common constituents of the blood group factors — such as galactose fucose and glucosamine.

b) Certain experiments by T. Yamakawa and his associates (3) (4), point to possible relations between lipides and blood group activity; Globoside fractions from persons belonging to different blood groups give specific immunological reactions.

Blood group active substances have been the subject of many investigations, because of their fundamental importance in blood transfusion and in the etiology of various diseases.

Many blood group active substances have been isolated from many sources. Many phenomena concerning the mode of action of these compounds have already been described, so even a try for a general review of this field in an hour's talk would certainly be, at least, unrea-

listic. So the material to be presented here is limited and refers to saccharides only; and especially to saccharides occurring in plants, including data on some blood group active compounds isolated from one animal source only; namely, milk.

Two factors dictated such an orientation of today's seminar.

a) Blood group active saccharides from plants are closer — at least as far as origin is concerned — to phytosphingolipides.

b) The only blood group active substance occurring in nature, and having been completely characterized chemically is a saccharide isolated from human milk.

Before presenting these papers I will try to give you some information on blood group substances, their occurrence, and on the methods used for their investigation.

The term *blood group substance* refers to any of a number of substances on or in the surface of erythrocytes, which are present in certain individuals of a species, and lacking in others. These substances are *antigens*, i.e. they can induce the formation of *antibodies*, when erythrocytes containing the particular blood group substance are injected into an individual of the same species, which lacks this particular blood group substance (*isoimmunization*), or into members of another species which do not possess this particular antigen (*heteroimmunization*).

The antibodies so produced are present in the serum of the *immunized* individual, and possess the property of reacting with erythrocytes of persons containing the particular blood group substance, to cause visible clumping (*agglutination*) of the erythrocytes.

The distribution of a blood group factor, or substance, can be determined of testing erythrocytes from a large number of individuals of a given species with serum containing an antibody to a given blood group factor.

The occurrence of blood group substances in a given erythrocyte can be established by the use of antisera to each of several blood group factors. This procedure is termed *blood grouping* or *blood typing*.

K. Landsteiner found (1901) that when the erythrocytes of one individual were mixed with the serum of another, agglutination frequently, although not invariably, occurred. By such cross-testing of cells and sera of a large number of individuals, he was able to classify most human bloods into three groups. Within any one group all of the blood samples of individuals were *compatible*, i.e. the erythrocytes of one person in the group were not agglutinated by the serum of another person in the group. A year later A. Decastello and A. Sturli recognized a fourth

group. The four blood groups recognized by Landsteiner and by Decastello and Sturli are designated as *O*, *A*, *B* and *AB*; depending on the presence in the erythrocytes of the three antigens, termed the *O*, *A* and *B substances*, respectively. The occurrence of these antigens may be revealed through the use of two antibodies, *anti-A* and *anti-B*, which are found in the serum of individuals lacking the corresponding antigens. The reciprocal relationship between the antigens in the erythrocytes, and the antibodies in the serum is shown in table 1. Besides these four major blood groups, which compose what is termed the *ABO system*, many other minor groups have since been discovered. These minor groups were recognized with the aid of antibodies to other antigens found rarely in man and animals; for instance, the *O(H)* antibody, the two *Lewis factors* *Le^a* and *Le^b*, etc.

TABLE 1. The four major human blood groups, *O*, *A*, *B*, *AB*.

Blood group (antigens on erythrocytes)	Antibodies in serum	Reaction of ery- throcytes with known antisera		Reaction of serum with known	
		<i>Anti-A</i>	<i>Anti-B</i>	erythrocytes <i>A</i>	<i>B</i>
<i>O</i>	<i>Anti-A</i> ; <i>anti-B</i>	—	—	+	+
<i>A</i>	<i>Anti-B</i>	+	—	—	+
<i>B</i>	<i>Anti-A</i>	—	+	+	—
<i>AB</i>	—	+	+	—	—

The purification and characterization of the various blood group substances are among the important modern problems of *immunochemistry*, and are essential prerequisites to the elucidation of the structural basis of their *immunological specificity*. Fortunately for this purpose certain of the blood group substances occur in a soluble form in secretions such as saliva, gastric juice, etc. from a large proportion of individuals, termed *secretors* of a given blood group. Such water-soluble products showing blood group activity have also been obtained from tissues of man and various animals. They can readily be detected in very minute quantities, since they have the property of reacting with the corresponding antibodies and thereby neutralizing or inhibiting the capacity of the antibody to agglutinate erythrocytes containing this blood group antigen. This reaction is termed *isohemagglutination inhibition*, and provides a means of assaying the relative activity or potency of these water-soluble blood group substances.

The blood group substances: *A*, *B*, *O(H)*, and *Le^a*, which have been isolated from different animal sources, show striking simi-

larities in their chemical composition. They are composed of carbohydrate and polypeptide. Four sugars have been shown to be present in all preparations regardless of source; namely, *D-galactose*, *L-fucose*, and the two amino sugars *D-glucosamine* and *D-galactosamine* (both amino sugars appear to be present as the *N-acetyl-derivatives*). The polypeptide portion comprises about 22—25% of the material, and at least eleven amino acids have been shown to be present. Finally it should be added, that most of the data available concerning the mode of action of the blood group factors indicate that the polypeptide portion of these materials does not play an important rôle in their immunological properties. For this reason, in the majority of the experiments carried out along these lines, saccharide fractions isolated from a variety of natural sources, or synthetic saccharides, were used.

As one would probably expect, most workers were interested in finding out first what happens in the animal kingdom; so papers dealing with blood group active substances from plant sources appeared rather rarely in the literature until a few years ago. The first systematic studies on blood group active substances occurring in plants and bacteria were actually carried out by G. F. Springer, whose results I will try to present here*.

From investigations on a large number of higher and lower plants, Springer was able to show that some of them contain materials showing high and specific blood group activities; and reported furthermore, some interesting data on their chemical composition. The investigated blood group active materials were heat-stable, non-dialyzable carbohydrate fractions obtained from *Escherichia coli* *O₈₆*, *Salmonella poona*, *Salmonella atlanta*, *Taxus cuspidata*, *Sassafras albidum* and *Fucus vesiculosus*.

As can be shown from the data presented in table 2. the most active plant materials were the ones isolated from *E. coli* *O₈₆* for blood group *B* and the polysaccharides from *Taxus cuspidata* and *Sassafras albidum* for (*O*)*A* activity; the activities observed being as high as those found for human blood group mucoids.

It is interesting to mention here that many of the plants investigated were found to contain varying amounts of blood group active materials throughout the year. This was the case with *Taxus cuspidata*, where the highest blood group titres were observed during the months of October, November and December (figure 3).

Many efforts have already been made to cha-

* Data obtained from (5). References to specific publications mentioned by the author are not recorded here.

TABLE 2. Minimum amount of material giving complete inhibition of agglutination* (µg./ml.)

Material	A ₁ (immune human)	B (immune human)	H(O) (eel)
Meconium crude	10		15
purified	0.3		2-5
Pseudomucinous ovarian cyst crude	0.1	5	10
purified	0.01	0.1-0.3	2
<i>Taxus cuspidata</i> twig crude			5
purified			0.05-0.3
<i>Sassafras albidum</i> twig purified			2
<i>Fucus vesiculosus</i> purified fraction			250
<i>Salm. atlanta</i> crude			50
<i>Salm. poona</i> crude			50
<i>Esch. coli</i> O ₈₆ crude		5	
<i>Esch. freundii</i> crude	100	>1000	>5000
L-fucose			80-100

* Reproduced from (5)

racterize these blood group active compounds. As far as the homogeneity of the investigated fractions is concerned, there is not much which can be said, except that the *Taxus* polysaccharide moves in the ultracentrifuge as a single peak. The major part of the experiments along these lines, was carried out with the purpose of identifying the monosaccharides occurring in

Table 3. Monosaccharides found in blood group active saccharides of plants*

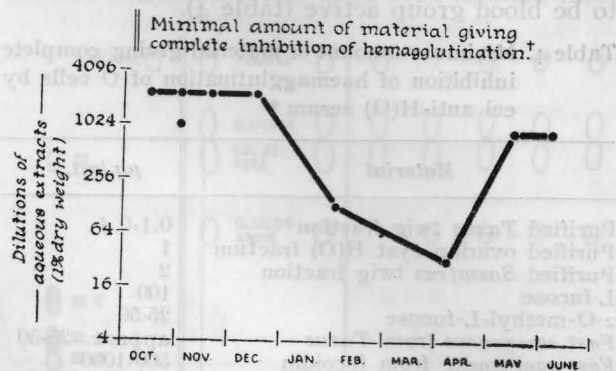
Blood group mucoids	<i>Esch. Coli</i> O ₈₆ (smooth) B-active	<i>Salm. poona</i> (smooth) O(H)-active	<i>Taxus cuspidata</i> twigs O(H)-active	<i>Sassafras albidum</i> twigs O(H)-active	<i>Fucus vesiculosus</i> twigs O(H)-active
N-Ac-glucosamine	Hexosamine** (1 or 2)	N-Ac-glucosamine**	Arabinose	Arabinose	
N-Ac-galactosamine	Galactose**	N-Ac-galactosamine**	Fructose	Xylose	Fucose**
Galactose	Fucose**	Galactose**	Galactose**	Galactose**	
Fucose	Rhamnose	Fucose**	Rhamnose	Rhamnose	3-O-CH ₃ -fucose (fast component)
	Glucose	Glucose	Glucose	CH ₃ -pentose (unknown)	
	Heptose		Xylose 2-O-CH ₃ -fucose (fast component)		

* Reproduced from (5).

** Recognized building stones of human blood group mucoids.

these polysaccharide. The data obtained from these studies is summarized in table 3.

Before discussing the possibility of the exi-



† Eel natural anti H (O) serum, human O cells used.

Figure 3. Blood group titres of crude *Taxus* stem extracts [Reproduced from (5)]

stence of a relationship between the immunological properties of these compounds and their chemical constitution, it is worthwhile to say a few words about the two new fucoses found in *Taxus cuspidata* and *Fucus vesiculosus* and about the unknown methyl-pentose present in *Sassafras albidum*. The first signs which indicated the presence of these two methyl-fucoses were, in both cases spots obtained on papergrams. In a number of butanol-containing systems these materials move faster than fucose and for that reason are termed «fast components» (table 3). The material from *Fucus* has a lower R_F value than the one from *Taxus*. Both give a positive Waldron-Rimini reaction and behave paperchromatographically like authentic samples of 2-O-methyl- and 3-O-methyl-L-fucose, sugars not found previously in nature. Furthermore it could be shown that the fast component from *Taxus* has the same serological potency as 2-O-me-

thyl-fucose (table 4). The methyl-pentose from *Sassafras* has not as yet been characterized. It was separated only on papergrams and was shown to be blood group active (table 4).

Table 4. Minimum amount of material giving complete inhibition of haemagglutination of O cells by eel anti-H(O) serum *

Material	μg./ml.
Purified <i>Taxus</i> twig fraction	0.1-0.3
Purified ovarian cyst H(O) fraction	1
Purified <i>Sassafras</i> twig fraction	2
L-fucose	100
2-O-methyl-L-fucose	25-50
Fast component from <i>Taxus</i>	approx. 25-50
Fast component from fucoidin	500-1000
Active eluate from <i>Sassafras</i>	50
3:4-O-dimethyl-L-fucose	>1000
2:3:4-O-trimethyl-L-fucose	>2000
2-deoxy-L-fucose	100-200
α-methyl-L-fucoside	10

* Reproduced from (5).

Having now sketched chemically these compounds, let us try to see if their serological and immunological similarity to the human blood group mucoids is paralleled by a chemical similarity. As mentioned previously the recognized building stones of all human blood group mucoids are four; N-acetyl-glucosamine, N-acetyl-galactosamine, galactose and fucose, which for the sake of comparison are also listed in table 3. It is interesting to note that only the blood group active compounds from *Salmonella poona* and *E. coli* O₈₈ contain all four of the building stones composing the human blood group mucoids; all others lack most of them. As shown in table 3, *Taxus* and *Sassafras* share only galactose, and *Fucus*, only fucose with the blood group mucoids. From the data presented in table 4, and from the established fact that galactose is inactive in the O(H) system it could

be surmised that the activity of *Taxus*, *Sassafras* and *Fucus* could be attributed in the first case to the 2-O-methyl-fucose, in the second case to the unknown methyl-pentose, and in the third case to the 3-O-methyl-fucose found in these materials. Certainly a definite conclusion concerning the factors responsible for the observed blood group activities can be made only after these materials have been completely characterized since the arrangement of the building stones within the molecule seems also to be decisive for activity. For example: *E. coli* O₁₂₇ are devoid of any demonstrable blood group activity although containing the same sugars as the highly active *E. coli* O₈₈.

Concluding the presentation of Springer's work it could be said that in addition to the large amount of knowledge gained from such a systematic approach to the problem, his publications serve also as an excellent demonstration on how useful serological reactions can be in carbohydrate studies because of the extreme specificity of these tests. For instance from the data presented in table 4, it can be seen that O-substitution in position 2 of L-fucose increases the O(H) activity of the parent compound, whereas ether formation in positions 3 and 4 sharply decreases the serological potency.

Another excellent example of a striking serological differentiation as a result of a different arrangement of the same carbohydrate units is the case of the two isomers: Lacto-N-fucopentaose I and Lacto-N-fucopentaose II (figure 4),

The second isomer acts as a Le^a factor (6), while the first one lacks any demonstrable blood group activity. These two pentasaccharides are present in human milk and their discovery followed the first observation of P. György that human milk promotes the growth of a special variant of *Lactobacillus bifidus*. Since this observation was the stimulating influence for the development of a new field closely associa-

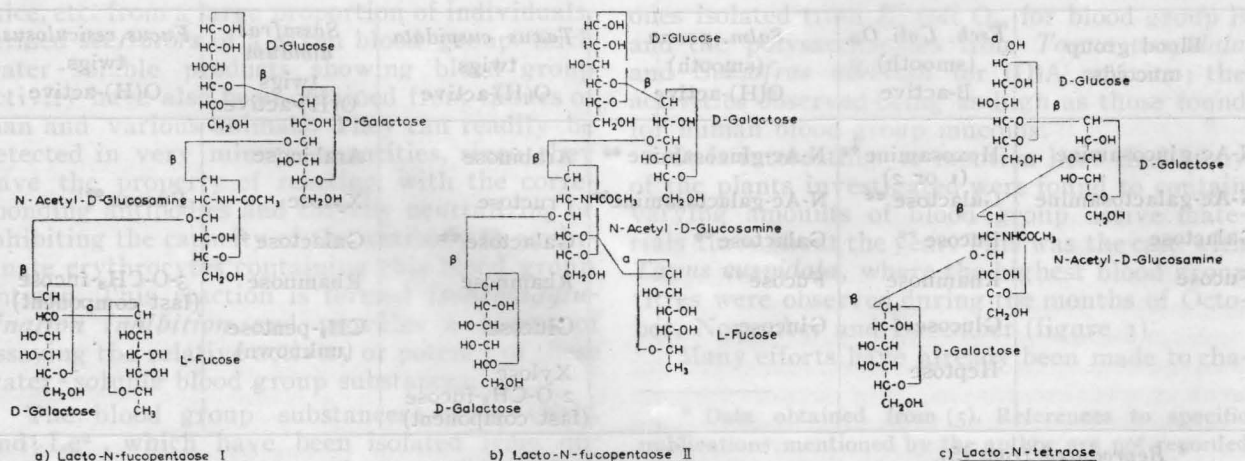


Figure 4. Conclusively characterized neutral N-containing oligosaccharides present in the human bifidus factor

ted with blood group saccharides, I would like to summarize here our present knowledge in this fast growing area*.

Most of our present knowledge in this field is to be attributed to two leading research groups, working closely together for a number of years; the group under Professor György in America, working out mostly the microbiological aspects of these problems, and Professor Richard Kuhn and his associates in Germany, who characterized chemically a number of related compounds.

The special variant of *Lactobacillus bifidus* which I mentioned before was isolated by György from feces of young infants, and was named *Lactobacillus bifidus, variant pennsylvanicus*. Furthermore, it was observed that this new variant did not grow in regular milk-free media, and that with the addition of increasing amounts of human milk to the original medium, the bacterial growth increased exponentially toward a maximum, indicating that a constituent of human milk must be an essential growth factor of *Lactobacillus bifidus, var. pennsylvanicus*.

It was shown later that other milks also contain factors promoting the growth of these bacteria. Human colostrum has the highest activity followed by rat colostrum, then by human milk, rat milk, cow's and sow's colostrum. The milk of ruminants, such as cows, sheep, and goats have a very low activity, approximately 50 times lower than that of human milk.

The microbiologically active constituents of human milk can be isolated by adsorbing deproteinized skimmed milk on charcoal, washing the column with water, which removes lactose and inorganic salts and eluting the adsorbate with 20% acetic acid. Fractional precipitation with alcohol may also be used with practically the same results. Concentrates obtained by these methods are usually termed the *bifidus factor of human milk*.

The *bifidus factor of human milk* is not homogenous, containing dialyzable and non-dialyzable materials. By submitting charcoal eluates from human milk to paper chromatography several spots are obtained. At least four of these spots show *bifidus activity*, specifically the shadowed ones, which all contain N-acetylglucosamine. In addition to N-acetylglucosamine the *bifidus factor* contains glucose, galactose, and fucose distributed in the various spots as shown in figure 5.

The nitrogen free saccharide (Spot IV) was isolated and shown to be a triose (fucosido-lac-

tose) which does not show any *bifidus activity*. Besides this triose, a number of N-containing neutral oligosaccharides have been isolated from

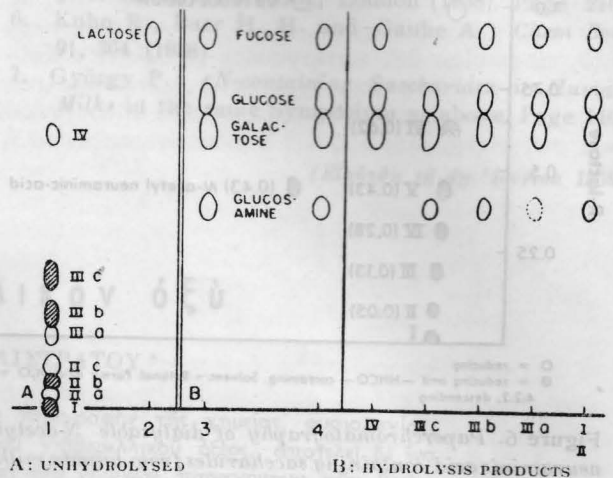


Figure 5. Paperchromatography of the *bifidus factor* of human milk and its hydrolysis products

A charcoal eluate was investigated. Solvent: pyridine-ethyl acetate-water (1:2:2). Part A: Running time, 36 hours. 1. Charcoal eluate, 2. Lactose. Spots positive to Elson-Morgan reagents are shaded. Part B: Running time 18 hours. 3. Hydrolyzed charcoal eluate. 4. Mixture of standard sugars, IV, IIIc, IIIb, IIIa and I and II, individual components from part A hydrolyzed and chromatogrammed. Hydrolysis was accomplished by heating with 0.5N sulfuric acid at 97° for 12-20 hours. [Reproduced from (7)]

the human *bifidus factor*; a tetraose (lacto-N-tetraose), two isomeric pentaoses (lacto-N-fucopentaose I and II) and one hexaose (lacto-N-difucohexaose). With one exception; hexaose, the structure of all these carbohydrates has been conclusively established and is shown in figure 4.

In addition to the neutral N-containing saccharides human milk contains also some acidic ones. The acidic constituent of these saccharides has been identified as N-acetylneuraminic acid. The acidic saccharides of human milk occur also as the neutral ones in dialyzable and undialyzable forms. Several of them have been separated (figure 6) and two of them are shown to be highly *bifidus active* (Spot I and II). The simplest acidic saccharide in milk is a triose, lactose-N-acetylneuraminic acid.

Milk is not the only source of *bifidus active* compounds. Such materials have also been isolated from other sources. The distribution of the *bifidus factor* in natural products closely parallels that of blood group substances.

Blood group factors isolated from animal tissues usually promote the growth of *Lactobacil-*

* Data obtained from (7). References to specific publications mentioned by the author are not recorded here.

lus bifidus var. pennsylvanicus, while of all the neutral N-acetylated saccharides contained in

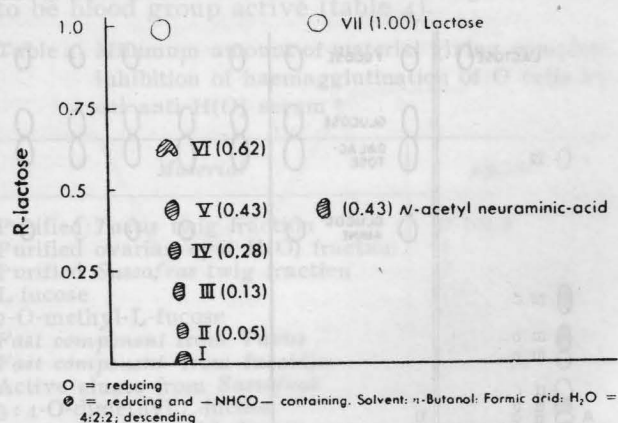


Figure 6. Paperchromatography of dialyzable N-acetyl-neuraminic acid-containing saccharides from human milk. The figures on the ordinate indicate the R_F values of each compound as related to the R_F of lactose (=1). [Reproduced from (7)]

human milk, only two act as blood group active substances; N-acetyl fucopentaose II and the partially characterized fucohexaose.

The major difference in the chemical composition of the *bifidus* active saccharides in human milk from the microbiologically active blood group factors is the presence of glucose in these molecules normally absent from the blood group factors.

Concluding this short review on «*Serologically active saccharides*», I would like to add one comment concerning this topic. It is my intention to present the possibility: that the fucose-free and fucose-containing PGL are probably blood group active and may even show different specific activities. Experimental data to support this hypothesis is certainly not as yet available. Work along these lines has just been started in these Laboratories, which I hope to be able to present to you in the near future.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Όρολογικώς δραστικοί πολυσακχαρίται εκ φνιων και εκ ανθρωπινου γαλακτος *

*Υπό ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Σ. ΓΑΛΑΝΟΥ **

Μετα σύντομον ανασκόπησιν των σήμερον κρατουσων απόψεων περι των ουσιων ομάδος αιματος,

* Διάλεξις δοθείσα υπό του συγγραφέως εις τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Illinois (Urbana, Ill., U.S.A.) κατὰ τὸ β' ἐξάμηνον τοῦ ἀκαδημαϊκοῦ ἔτους 1958 — 1959.

** Παροῦσα διεύθυνσις: Ἐργαστήριον Χημείας Τροφίμων τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν, ὁδὸς Σόλωνος, ἀριθ. 104, Ἀθῆναι.

ἐκτίθενται τὰ ἀποτελέσματα των ἐργασιων του G. F. Springer ἐπὶ των εις τὸ φυτικὸν βασίλειον ἀνευρισκομένων τοιαύτης φύσεως ἐνώσεων (5), δυνάμενα νὰ συνοψισθοῦν εις τὰ ἑξῆς:

α) Εἰς ὠρισμένα φυτὰ περιέχονται ἐνώσεις ἔχουσαι ὑψηλὴν καὶ εἰδικὴν δραστικότητα ομάδος αιματος συγκρινομένην πρὸς τὴν των μυκοπολυσακχαριτων του ἀνθρωπίνου αιματος (πίναξ 2).

β) Ἐγένετο πιστοποίησησις τῆς ταυτότητος των εις τους ἐν λόγω πολυσακχαρίτας ἀνευρισκομένων μονοσακχαριτων, ὑποδειχθείσης ἐπὶ πλέον οὕτω, διὰ πρώτην φοράν τῆς εις τὴν φύσιν παρουσίας 2-0-μεθυλο-φουκόζης, 3-0-μεθυλο-φουκόζης, ὡς καὶ ἀγνώστου συντάξεως μεθυλο-πεντόζης, ἀνευρεθεισων ἀντιστοιχως εις τὰ φυτὰ *Taxus cuspidata*, *Fucus vesiculosus* καὶ *Sassafras albidum*.

γ) Διὰ συγκρίσεως των βιολογικων ιδιοτήτων καὶ τῆς χημικῆς συντάξεως, των φυτικῆς προελεύσεως αυτων πολυσακχαριτων, πρὸς τὰς των πολυσακχαριτων του αιματος, ὑπεδείχθη ὅτι ἡ δραστικότης ομάδος αιματος εἶναι συνάρτησις καὶ τῆς ἐν τῷ μορίῳ θέσεως των βιολογικῶς δραστικων μονοσακχαριτων.

Ἀναφέρεται, πρὸς τούτοις, ἡ ὑπὸ ομάδος ἐρευνητων ὑπὸ τὸν R. Kühn πρόσφατος ἀπομόνωσις ἐξ ἀνθρωπίνου γαλακτος δύο ἰσομερων πεντασακχαριτων — λακτο-N-φουκο-πενταόζη I καὶ II (σχῆμα 4) — ἐκ των ὁποίων ἡ δευτέρα μόνον ἐμφανίζει δραστικότητα ομάδος αιματος (6).

Περαιτέρω ἐκτίθενται αἱ ἐργασίαι του G. György πρὸς ἀπομόνωσιν καὶ καθορισμὸν τῆς συνθέσεως των μικροβιολογικῶς δραστικων συστατικων του γαλακτος κληθέντων «*συντελεστής bifidus*», κατόπιν τῆς ὑπὸ του ἰδίου γενομένης παρατηρήσεως ὅτι τὸ γάλα (κυρίως ἀνθρώπινον) εὐνοεῖ τὴν ἀνάπτυξιν εἰδικῆς ποικιλίας του *Lactobacillus bifidus*, κληθείσης ποικιλίας *pennsylvanicus* (7).

Τὰ πιστοποιηθέντα ἐπὶ μέρος συστατικὰ του μικροβιολογικῶς δραστικοῦ αυτοῦ μίγματος (ἀνάλογον του ὁποίου ἀπεμονώθη ἐκ ζωικων ἰστων καὶ ἄλλων πηγῶν), εἶναι N-ἀκετυλο-γλυκοζαμίνη, γλυκόζη, γαλακτόζη καὶ φρουκτόζη (σχῆμα 5) καθὼς καὶ ὄξινα συστατικὰ ὡς N-ἀκετυλο-νευραμινικὸν ὄξύ (σχῆμα 6).

Τέλος ἐκφράζεται ἡ σκέψις, ὅτι δραστικότης ομάδος αιματος εἶναι δυνατόν νὰ ἐμφανίζουσι καὶ τὰ ὑπὸ του H. E. Carter καὶ των συνεργατων του (1)(2) μελετηθέντα φυτοσφιγγοσινοῦχα λιποειδῆ (σχῆμα 1 καὶ 2), πλὴν ὁμως ἐλλείπουσι πειραματικὰ στοιχεῖα πρὸς ὑποστήριξιν τῆς ἐν λόγω ἀπόψεως.

B. M. ΚΑΠΟΥΛΑΣ

LITERATURE

a) General literature

1. Kabat E. A.: «*Blood Group Substances — Their Chemistry and Immunology*», Academic Press Inc. Publishers, New York (1956).
2. Boyd W. C.: «*Fundamentals of Immunology*», Interscience Publishers Inc., New York (1956).

b) References

1. Carter H. E., Gigg R. H., Law J. H., Nakayama T. and Weber E.: *J. Biol. Chem.* **233**, 1309 (1958).
2. Carter H. E. and Galanos D. S.: Unpublished data 1959.
3. Yamakawa T. and Suzuki S.: *J. Biochem. (Japan)*, **39**, 393, (1952).
4. Yamakawa T. and Iida T.: *Jap. Exptl. Med.*, **23**, 327 (1953).
5. Springer G. F.: «Blood Group Active Substances of Plant Origin» in «Chemistry and Biology of Mucopolysaccharides-CIBA Foundation Symposium 1957», J. & A. Churchill Ltd., London (1958). Page 216.
6. Kuhn R., Baer H. H. and Gauhe A.: *Chem Ber.* **91**, 364 (1958).
7. György P.: «N-containing Saccharides in Human Milk» in the same Symposium as above. Page 140.

(Εισήχθη τη 4η Ιουνίου 1959)

Γιββερελλικόν οξύ

Υπό Γ. ΚΑΛΛΙΣΤΡΑΤΟΥ

Το κατωτέρω άρθρον δίδει μίαν γενικήν περιγραφὴν τῆς χημείας, φυσιολογίας, βιολογικῶν ἰδιοτήτων καὶ τοξικολογίας τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος, ἀποτελεῖ δὲ ἓνα μέρος μιᾶς γενικῆς πειραματικῆς ἐργασίας ἐπὶ τῶν χημικῶν παραγόντων τῶν δρῶντων ἐπὶ τῆς διαίρεσεως τῶν κυττάρων τῆς ὀποίας τὸ πειραματικόν μέρος θέλει ἀνακοινωθῆ εἰς προσεχεῖς δημοσιεύσεις.

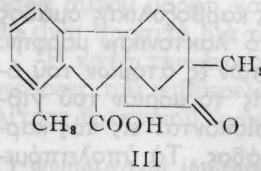
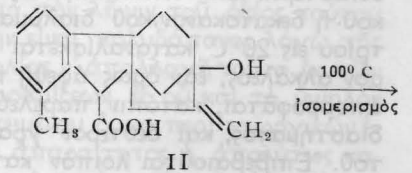
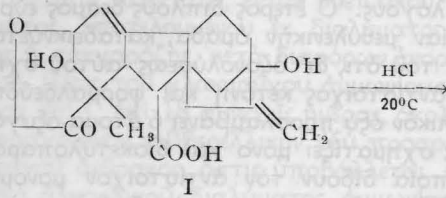
Ἡ ἱστορία τῆς ἀνακαλύψεως τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος, ὁμοιάζει κατὰ πολὺ μετὰ τὴν τῆς πενικιλίνης. Τὸ 1926 ὁ Ἰάπων φυτοπαθολόγος Kurosawa (1) διεπίστωσε εἰς φυτείας ὀρύζης ὅτι ὠρισμένα φυτὰ παρουσίαζον ὑπερβολικὸν ὕψος. Τὰ φυτὰ ταῦτα, εἶχον προσβληθῆ ὑπὸ τινος μύκητος, ὀνομαζομένου *gibberella fujikuroi* (εἰς τὸ στάδιον τοῦ κωνιδίου, εἶναι ἐπίσης γνωστὸς ὡς *fajarium moniliforme*). Αἱ φυτεῖαι αὗται ἐδίδον τὴν ἐντύπωσιν ὅτι εἶχον φυτευθῆ μετὰ δύο ποικιλίας ὀρύζης, τὴν μίαν τοῦ τύπου γίγαντος καὶ τὴν ἄλλην τοῦ κανονικοῦ τύπου. Ὁ Kurosawa ἀπεμόνωσε τὸν μύκητα τὸν προκαλοῦντα καὶ εἰς ἄλλα φυτὰ τὴν ἐπιτάχυνσιν τῆς ἀναπτύξεώς των. Κατόπιν ἐπιμόνων ἐργασιῶν, αἱτνες διήρκεσαν ἐπὶ 13 ὀλόκληρα ἔτη, κατῶρθωσαν οἱ Ἰάπωνες ἐπιστήμονες (2-3) ἄπομονώσου ἐπίσης καὶ τινος ἐκ τῶν δραστηκῶν οὐσιῶν. Πλὴν ὁμως, λόγῳ τοῦ πολέμου, δὲν ἔγιναν αὗται εὐρέως γνωσταί, παρὰ μόνον μετὰ τὸ τέλος αὐτοῦ.

A) Χημεία τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος

Αἱ σπουδαιότεραι δραστικαὶ ἐνώσεις, αἵτινες ἀπεμονώθησαν ἀπὸ τὸν μύκητα *gibberella fujikuroi*, εἶναι τὸ γιββερελλικόν ὀξύ, ἡ γιββερελλίνη Α καὶ ἡ γιββερελλίνη Β. Ἐξ αὐτῶν, τὸ γιββερελλικόν ὀξύ ἔχει μελετηθῆ καλλίτερον, ἐνῶ ὁ χημικὸς τύπος τῶν γιββερελλινῶν Α καὶ Β δὲν εἶναι εἰσέτι πλήρως γνωστὸς. Κατὰ πᾶσαν πιθανότητα, ἡ γιββερελλίνη Α, ἀποτελεῖ τὸ διϋδροπαραγῶγον τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος. Τὸ ὀξύ τοῦτο ἔχει τὴν μορφήν κόνεος λευκῆς, τηκομένης ὑπὸ ἀποσύνθεσιν εἰς 233-235°C καὶ τὸν ἔμπειρικόν τύπον $C_{19}H_{20}O_6$. Εἶναι δὲ ὀπτι-

κῶς ἐνεργόν, στρέφον τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτὸς πρὸς τὰ δεξιὰ, $[\alpha]_D^{20} = +92^\circ$.

Τῇ προσθήκῃ κανονικοῦ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, εἰς θερμοκρασίαν 20°C, ἀποβάλλεται ἐκ τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος (I) ἓν μόριον διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ἓν μόριον ὕδατος, ὑπὸ ταυτόχρονον σχηματισμὸν τοῦ ἄλλογιββερελλικοῦ ὀξέος (II) μετὰ χημικὸν τύπον $C_{18}H_{20}O_5$. Διὰ θερμάνσεως τοῦ ὀξέος τούτου εἰς 100°C σχηματίζεται τὸ γιββερελλικόν ὀξύ, ἰσομερὲς τοῦ ἄλλογιββερελλικοῦ ὀξέος (III).

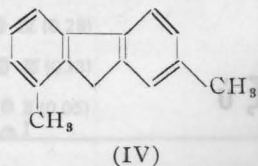


Τὸ γιββερελλικόν ὀξύ σχηματίζει μονοξίμην, ἄρα πρόκειται περὶ κετονοξέος. Ἐπίσης παρουσιάζει εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα αὐτοῦ μίαν ἰσχυρὰν ταινίαν ἀπορροφῆσεως 1741 cm^{-1} , ἐξ οὗ συμπεραίνεται ὅτι ἡ κετονικὴ ὁμὰς εὑρίσκεται εἰς πενταμελῆ δακτύλιον.

* Παροῦσα διεύθυνσις: Max-Planck Institut. Abt. für Ernährungsphysiologie und Radiobiologie. Mariensee-Trenthorst.

Ἐκ τοῦ ὑπεριώδους φάσματος καταφαίνεται περαιτέρω ἢ ὑπαρξίς ἑνὸς βενζολικοῦ δακτυλίου.

Δι' ὀξειδώσεως τοῦ ὀξέος αὐτοῦ με' ὀξειδιον τοῦ σεληνίου (SeO_2) σχηματίζεται δικετονικὸν ὀξύ, τὸ ὀξύ τῆς γιββερδιόνης ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$) ἢ γιββερδιονικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον διὰ κατεργασίας με' σελήνιον ἀφυδρογονοῦται, ὑπὸ ταυτόχρονον σχηματισμὸν μιᾶς ἀρωματικῆς ἑνώσεως, παραγώγου τοῦ φλουορενίου καὶ συγκεκριμένως τοῦ 1,7-διμεθυλοφλουορενίου ἢ τῆς γιββερένης (IV).



Ἐκ τῆς σειρᾶς τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν διεπιστώθη ὅτι τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ εἶναι παράγωγον τοῦ φλουορενίου. Ἐπειδὴ δὲ διὰ κατεργασίας αὐτοῦ με' πυκνὸν θεικὸν ὀξύ καὶ φορμαλδεϋδην, δὲν δίδεται θετικὴ ἢ ἀρωματικὴ ἀντίδρασις, συμπεραίνεται καὶ καταφαίνεται ὅτι πρόκειται περὶ ἀλεικυκλικὸν παραγώγου αὐτοῦ.

Διὰ περαιτέρω ἐξετάσεως τοῦ ὑπερύθρου φάσματος τοῦ γιββερελλικῦ ὀξέος εἰς διοξάνην, παρουσιάζεται μία ἰσχυρὰ ταινία ἀπορροφῆσεως εἰς 1780 cm^{-1} καταδεικνύουσα τὴν ὑπαρξίς ἑνὸς δακτυλίου γ-λακτόνης. Δι' ὑδρογονώσεως προσλαμβάνονται 4 ἄτομα H καὶ κατὰ συνέπειαν ἔχομεν 2 διπλοῦς δεσμούς. Ἐκ τῶν δύο σὺτῶν διπλῶν δεσμῶν, εὑρίσκεται πιθανῶς ὁ εἰς εἰς θέσιν 4, λόγῳ τῆς εὐκόλου ἀρωματοποιήσεως τοῦ δακτυλίου με' ὑδροχλωρικὸν ὀξύ, ἀποκλειομένων τῶν λοιπῶν θέσεων, διὰ στερεοχημικῶν λόγους. Ὁ ἕτερος διπλοῦς δεσμὸς εὑρίσκεται εἰς μίαν μεθυλενικὴν ὁμάδα, καταδεικνύεται δὲ τοῦτο, ἕκ τοῦ ὅτι, δι' ὀζονολύσεως αὐτοῦ σχηματίζεται ἢ ἀντίστοιχος κετόνη καὶ φορμαλδεϋδῆ. Τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ προσλαμβάνει 6 ἄτομα ὀξυγόνου. Ἐπίσης σχηματίζει μόνον καὶ διακετυλοπαραγωγά, τὰ ὁποῖα δίδουν τὸν ἀντίστοιχον μονομεθυλεστέρα. Διὰ τιτλοποιήσεως αὐτοῦ διὰ κανονικοῦ ἢ δεκατοκανονικοῦ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου εἰς 20°C καταναλίσκεται ἕν γραμμοῖσοδύναμον ἀλκάλειος, ἔαν ὁμως ἀφεθῆ περίσσεια ἀλκάλειος, ἀπορροφᾶται, κατόπιν παρελεύσεως ἑνὸς χρονικοῦ διαστήματος, καὶ δεῦτερον γραμμοῖσοδύναμον αὐτοῦ. Ἐπιβεβαιοῦται λοιπὸν κατὰ τὸν τρόπον αὐτόν, ἢ ὑπαρξίς μιᾶς ἐλευθέρως καρβοξυλικῆς ὁμάδος καὶ μιᾶς ἑτέρας τοιαύτης, ὑπὸ λακτονικὴν μορφήν. Καταδεικνύεται οὕτω ὅτι ἕκ τῶν ἕξ ἀτόμων τοῦ ὀξυγόνου, τῶν περιεχομένων εἰς τὸ μόριον τοῦ γιββερελλικῦ ὀξέος τὰ μὲν 4 εὑρίσκονται εἰς τὰς καρβοξυλικὴν καὶ λακτονικὴν ὁμάδας. Τὰ ὑπολειπόμενα 2 ἄτομα ὀξυγόνου εὑρίσκονται εἰς ὑδροξυλίου καί, ὡς ἀπεδείχθη, τὸ μὲν ἕν ὡς δευτεροταγὲς τὸ δὲ ἄλλο ὡς τριτοταγὲς. Ἐκ τῶν ὡς ἄνω ἐκτεθέντων προκύπτει ὅτι εἰς τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ περιέχονται αἱ κάτωθι ὁμάδες:

α) Μία καρβοξυλική.

β) Μία λακτονική.

γ) Δύο ὑδροξυλίου

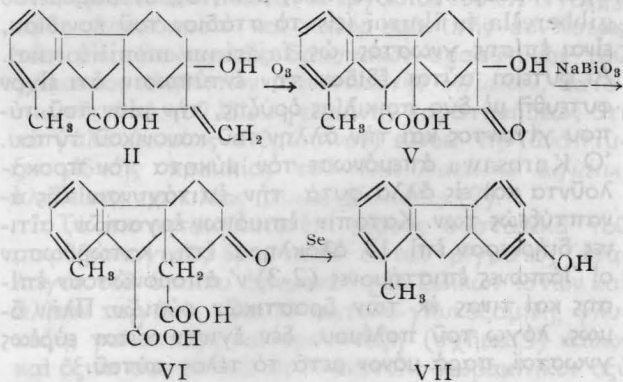
δ) Δύο διπλοῖ δεσμοί

ε) Μία μεθυλενικὴ ὁμάς

καὶ ὅτι τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ εἶναι παράγωγον ὑδροξυφλουορενίου, καὶ συγκεκριμένως, ἕν τετρακυκλο-διυδροξυλακτονικὸν ὀξύ.

Ὁ ὡς ἄνω τύπος τοῦ γιββερελλικῦ ὀξέος ἐπιβεβαιοῦται ἔτι περισσότερον ἕκ τῆς ἐξετάσεως τῶν ὑποπροϊόντων αὐτοῦ, τῶν σχηματιζομένων κατὰ τὰς διαφόρους χημικὰς ἀντιδράσεις.

Ἄλλογιββερικὸν ὀξύ: ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$) Τετρακυκλικὸν παράγωγον, περιέχον ἕνα πλήρως ἀρωματικὸν δακτύλιον, μίαν μεθυλενικὴν ὁμάδα, μίαν καρβοξυλικὴν ὁμάδα καὶ ἕν τριτοταγὲς ὑδροξυλίου. Τὸ ὅτι ἢ ὑδροξυλικὴ ὁμάς εἶναι τριτοταγῆς, καταδεικνύεται ἕκ τῆς δυσκόλου ἀκετυλιώσεως αὐτῆς, καὶ ἕκ τοῦ γεγονότος ὅτι δὲν δύναται νὰ ὀξειδωθῆ πρὸς τὴν ἀντίστοιχον κετόνην. Ἐπίσης δι' ἰσομερισμοῦ αὐτοῦ κατὰ Wagner-Meerwein, προκύπτει μετάστασις τῆς μεθυλενικῆς ὁμάδος, με' ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀντιστοίχου ἰσομεροῦς ἑνώσεως δηλαδὴ τοῦ γιββερικῦ ὀξέος. Δι' ὀζονολύσεως τοῦ ἀλλογιββερικῦ ὀξέος, σχηματίζεται φορμαλδεϋδῆ καὶ ἕν α-κετοναλκολικὸν παράγωγον (V), δυνάμενον νὰ ὀξειδωθῆ διὰ βισμούθικοῦ νατρίου (NaBiO_3). μετατρεπόμενον εἰς διβασικὸν ὀξύ (VI), τὸ ὁποῖον δι' ἀφυδρογονώσεως τῆ βοηθείᾳ σεληνίου, ἀποδίδει τὸ 7-ὑδροξυ-1-μεθυλοφλουορενίου (VII).

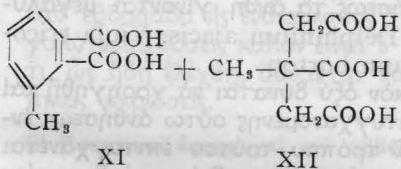
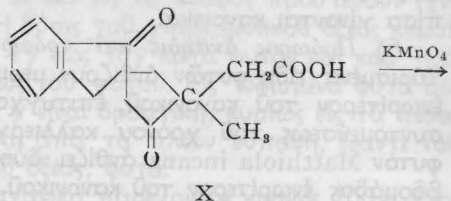
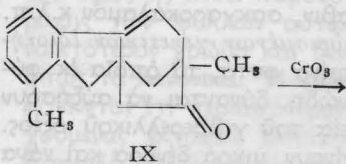
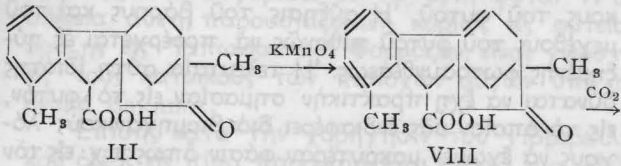


Γιββερικὸν ὀξύ: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ὡς ἀνεφέρθη ἄνωτέρω, πρόκειται περὶ κετονοξέος δεδομένου ὅτι δύναται νὰ σχηματίσῃ ὀξίμην, ἑστέρα καὶ ὀξιμοεστέρα, περιέχει δὲ ἐπίσης καὶ ἕνα βενζολικὸν δακτύλιον εἰς τὸν τετρακυκλικὸν του τύπον.

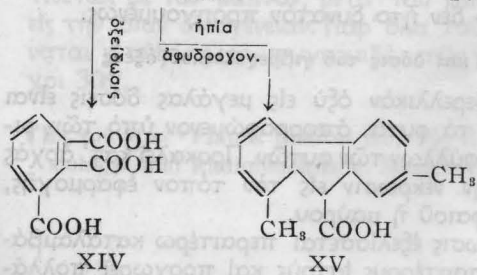
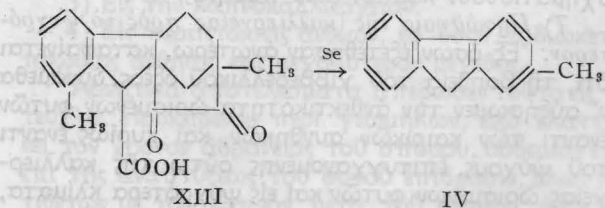
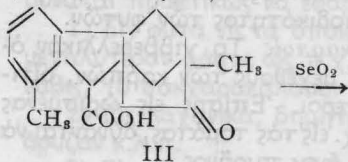
Δι' ὀξειδώσεως τοῦ γιββερικῦ ὀξέος δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, σχηματίζεται τὸ δεϋδρογιββερικὸν ὀξύ (VIII), τὸ ὁποῖον ἀποβάλλει εὐκόλως μίαν καρβοξυλικὴν ὁμάδα, σχηματίζοντας τὴν γιββερόνην (IX). Αὕτη, διὰ περαιτέρω ὀξειδώσεως με' χρωμικὸν ὀξύ δίδει ἕν παράγωγον τοῦ ἰνδανο-καρβοξυλικοῦ ὀξέος (X), τὸ ὁποῖον διασπᾶται τῆ βοηθείᾳ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, εἰς 3-μεθυλοφθαλικὸν ὀξύ (XI), καὶ β-μέθυλοκαρβαλλυλικὸν ὀξύ (XII).

Ἐάν ἐπιτελεσθῆ ἢ ὀξειδωσις τοῦ γιββερικῦ ὀξέος με' ὀξειδιον τοῦ σεληνίου, ἀντὶ τοῦ σχηματισμοῦ ἑνὸς διπλοῦ δεσμοῦ, προστίθεται εἰς τὸ μό-

ριον αὐτοῦ, ἐν εἰσέτι ἄτομον ὀξυγόνου καὶ σχηματίζεται οὕτω ἐν κίτρινον δικετονικόν ὄξύ (XIII), τὸ γιββερδιονικόν ὄξύ τοῦ ὁποίου τὸ ὑπεριῶδες φά-

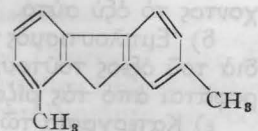
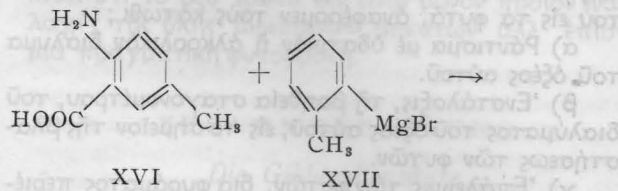


σμα, εἶναι σχεδὸν τὸ αὐτὸ μὲ τὸ τοῦ γιββερικοῦ ὄξέος. Ἡ ὀξειδῶσις τοῦ γιββερδιονικοῦ ὄξέος δίδει τὸ 1, 2, 3-τρικαρβοξυλικόν ὄξύ τοῦ βενζολίου (XIV), ἐνῶ ἡ ἀφυδρογόνωσις αὐτοῦ μὲ σελήνιον, δίδει τὴν γιββερέρην. Διὰ ἡπίας ἀφυδρογονώσεως, δύναται νὰ ληφθῇ τὸ 1, 7-διμεθυλο-9-καρβοξυλικόν ὄξύ τοῦ φλουορενίου (XV).

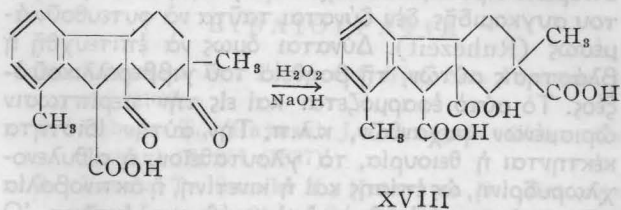


Ἡ γιββερέρην παρεσκευάσθη συνθετικῶς, διὰ

συμπυκνώσεως τοῦ 2-ἀμινο-5-μεθυλοβενζοϊκοῦ ὄξέος (XVI), μὲ τὸ ὀρθο-τολουολο-μαγνησιοβρωμίδιον (XVII).



Δι' ὀξειδώσεως τοῦ γιββερδιονικοῦ ὄξέος, μὲ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, εἰς ἀλκαλικὸν διάλυμα, σχηματίζεται ἐν τρικαρβοξυλικόν ὄξύ τοῦ τύπου (XVIII). Τοιοῦτοτρόπως καθορίζεται ἡ θέσις τοῦ τετάρτου δακτυλίου τοῦ γιββερελλικῦ ὄξέος.



Β) Παρασκευὴ τοῦ γιββερελλικῦ ὄξέος

Τὸ ὄξύ τοῦτο παρασκευάζεται, συμφώνως πρὸς μέθοδον (6-8) ἀνάλογον τῆς τῶν ἀντιβιοτικῶν, δηλαδὴ διὰ καλλιέργειας ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν, τοῦ μήκυντος *Gibberella fujikuroi*, ἐντὸς θρεπτικοῦ παρασκευάσματος ἀποτελουμένου ἐκ διαλύματος 4% γλυκόζης ἢ σακχαρόζης, μετὰ διαφόρων ἀνοργάνων ἀλάτων, ἰδίως τοῦ χλωριούχου ἀμμωνίου εἰς θερμοκρασίαν 25° C ἐπὶ 18 συνεχεῖς ἡμέρας, ἀκολούθως δὲ τὸ παραγόμενον γιββερελλικόν ὄξύ προσροφᾶται ὑπὸ ἔνεργου ἀνθρακος, ὅστις ὑποβάλλεται εἰς ἐκχύλισιν μετὰ ἀλκοολικοῦ διαλύματος ἀμμωνίας. Ἡ περαιτέρω κατεργασία διὰ τὴν λήψιν τοῦ ὄξέος τοῦτου ὑπὸ καθαρὰν μορφήν εἶναι πολυδάπανος λόγῳ τῆς ἐμφανιζομένης δυσκολίας ν' ἀπαλλαγῇ τοῦτο ἐκ τῶν διαφόρων ξένων προσμίξεων, ἐξ οὗ καὶ τὸ ὑψηλὸν αὐτοῦ κόστος. Προκειμένου ὁμως περὶ γεωργικῶν ἐφαρμογῶν, δὲν εἶναι ἀπαραίτητος ἡ ἀπολύτως καθαρὰ αὐτοῦ μορφή, καὶ κατὰ συνέπειαν, ἡ τιμὴ του θὰ εἶναι προσιτὴ διὰ τὰς γεωργικὰς ἐφαρμογὰς του.

Ἡ κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀναφερθεῖσαν μέθοδον ἀπόδοσις τοῦ γιββερελλικῦ ὄξέος εἶναι 200mg κατὰ λίτρον θρεπτικοῦ ὑγροῦ.

Γ) Φυσιολογικαὶ ιδιότητες αὐτοῦ (9-14)

Πρὶν ἢ προχωρήσωμεν εἰς τὰς φυσιολογικὰς ιδιότητας τοῦ ὄξέος εἶναι ἐπ'ἀνάγκης νὰ λεχθοῦν ὀλίγα τινά, ὡς πρὸς τὸν τρόπον τῆς χορηγήσεως καὶ τῆς ἀπορροφῆσεως αὐτοῦ ὑπὸ τῶν φυτῶν.

Τὸ γιββερελλικόν ὄξύ δύναται νὰ ἀπορροφηθῇ

από σχεδόν άπαντα τὰ μέρη τοῦ φυτοῦ δηλαδή τὰς ρίζας, τὰ φύλλα, τὸν κορμὸν καὶ τοὺς καρπούς. Ὡς γενικούς δὲ τρόπους χορηγήσεως τοῦ ὀξέος τούτου εἰς τὰ φυτά, ἀναφέρομεν τοὺς κάτωθι :

α) Ράντισμα μὲ ὕδατικὸν ἢ ἀλκοολικὸν διάλυμα τοῦ ὀξέος αὐτοῦ.

β) Ἐνστάλαξις, τῇ βοηθείᾳ σταγονομέτρου, τοῦ διαλύματος τοῦ ὀξέος αὐτοῦ, εἰς τὸ σημεῖον τῆς βλαστήσεως τῶν φυτῶν.

γ) Ἐπάλειψις τῶν φυτῶν, διὰ φυράματος περιέχοντος τὸ ὀξύ αὐτό.

δ) Ἐμπλουτισμὸς τῆς καλλιεργουμένης ἐκτάσεως διὰ τοῦ ὀξέος τούτου, τὸ ὁποῖον ἀκολούθως ἀπορροφᾶται ἀπὸ τὰς ρίζας τῶν φυτῶν.

ε) Κατεργασία τῶν σπόρων διὰ διαλύματος τοῦ ὀξέος τούτου.

Γενικῶς τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ ἔχει τὰς ἐξῆς φυσιολογικὰς ιδιότητες :

1) *Προκειμένον περὶ σπόρων* : Ἀποτίναξις τῆς φυσιολογικῆς νάρκης τῆς βλαστικῆς ἰκανότητος τῶν σπόρων. Προκειμένου π.χ. περὶ γεωμήλων, προσφάτου συγκομιδῆς, δὲν δύναται ταῦτα νὰ φυτευθοῦν ἀμέσως (Ruhezelt). Δύναται ὅμως νὰ ἐπιτευχθῇ ἡ βλάστησις αὐτῶν, τῇ βοηθείᾳ τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος. Τὸ αὐτὸ ἐφαρμόζεται καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ὠρισμένων ψυχανθῶν, κ.λ.π. Τὴν αὐτὴν ιδιότητα κέκτηνται ἡ θειουρία, τὸ γλουταθειὸν, ἡ αἰθυλενοχλωρυδρίνη, ὡς ἐπίσης καὶ ἡ κινετίνη, ἡ ἀκτινοβολία τῶν σπόρων μὲ ἐρυθρὰς ἢ ὑπερύθρους ἀκτίνιας. Ὁ μηχανισμὸς τῆς ἐπιδράσεως τῶν οὐσιῶν αὐτῶν πιθανὸν νὰ εἶναι ὁ αὐτὸς μὲ τὸν τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος. Ἀντιθέτως αἱ διάφοροι αὐξίνοι, ὡς π.χ. τὸ 3-ἰνδολοξεϊκὸν ὀξύ, οὐδεμίαν ἔχουν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς μειώσεως τοῦ χρόνου τῆς ἀδρανείας τῶν σπόρων. Ἄλλη διαφορά μεταξὺ τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος καὶ τῶν αὐξινῶν, ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι τὸ ὀξύ τοῦτο δρᾶ κατὰ τρόπον ἐντονώτερον εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν πίσων καὶ τῶν δημητριακῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως φυτῶν ἀνωτέρας συνομοταξίας, δροῦν αἱ αὐξίνοι ἰσχυρῶς, ἐνῶ τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ δρᾶ ἀρηθτικῶς. Μία τρίτη διαφορά μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν προϊόντων, εἶναι ὅτι τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ δὲν ἔχει ριζογεννητικὰς ιδιότητες ὡς αἱ αὐξίνοι καὶ εἰς περίπτωσιν μεγαλύτερων δόσεων, δρᾶ κατὰ τρόπον ἀνασταλτικόν, ὡς πρὸς τὴν δημιουργίαν δευτερογενῶν ριζῶν, ἐνῶ αἱ αὐξίνοι δροῦν κατὰ τρόπον θετικὸν εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην.

2) *Συντόμευσις τοῦ χρόνου τῆς βλαστήσεως τῶν σπόρων* : Οἱ διὰ τοῦ ὀξέος αὐτοῦ κατεργασθέντες πρὸς βλάστησιν σπόροι, βλαστάνουν ταχύτερον ἀπὸ τοὺς σπόρους - μάρτυρας, ἐπιτυγχανομένης κατὰ τὸν τρόπον αὐτόν, κάπως ταχύτερας βλαστήσεως καὶ κατὰ συνέπειαν, οὐχὶ μικροῦ κέρδους, ὡς πρὸς τὸν χρόνον καλλιεργείας.

3) *Ταχύτερα ἀνάπτυξις τῶν φυτῶν* : Ὀρισμένα φυτὰ ὅπως π.χ. τὰ πῖσα (*Pisum sativum*), τὰ ὁποῖα εἶναι ἐξαιρετικῶς εὐαίσθητα εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος, δύναται μετὰ παρέλευσιν ἑβδομάδων τινῶν νὰ ἔχουν τὸ διπλάσιον ὕψος ἐν συγκρίσει μὲ τὸ φυτόν, εἰς τὸ ὁποῖον δὲν ἐχορηγεῖτο

τοῦτο. Ἡ αὐξησις ἀφορᾷ κυρίως τὸν κορμὸν. Ἡ ἐπιτάχυνσις τῆς ἀναπτύξεως τοῦ φυτοῦ ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν αὐξησιν τοῦ ὀλικοῦ βάρους καὶ τοῦ μήκους τοῦ φυτοῦ. Ἡ αὐξησις τοῦ βάρους καὶ τοῦ μεγέθους τοῦ φυτοῦ πιθανῶς νὰ προέρχεται ἐξ ἠϋξημένης φωτοσυνθέσεως. Ἡ τελευταία αὕτη ιδιότης δύναται νὰ ἔχη πρακτικὴν σημασίαν εἰς τὸ φυτόν, εἰς τὸ ὁποῖον μᾶς ἐνδιαφέρει διὰ βιομηχανικούς λόγους νὰ ἔχωμεν μακρύτεραν φάσιν ὅπως π.χ. εἰς τὸν βάμβακα, ἰνδικὴν κάνναβιν, σακχαροκάλαμον κ.λ.π.

4) *Ἐπίδρασις ἐπὶ ὠρισμένων γενετικῶν ιδιοτήτων τῶν φυτῶν* : Ὀρισμένα φυτὰ, τὰ ὁποῖα ἐκ φύσεως εἶναι νάνα ἢ θαμνώδη, δύναται νὰ αὐξήσουν τὸ ὕψος τῶν τῇ βοηθείᾳ τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος. Θάμνοι δύναται νὰ γίνουσι μικρὰ δένδρα καὶ νάνα πῖσα γίνονται κανονικά.

5) *Πρόωρος ἀνθῆσις καὶ πρόωρος συγκομιδῆ* : Ὀρισμένα εἶδη φυτῶν ἀνθίζουν μερικὰς ἑβδομάδας ἐνωρίτερον τοῦ κανονικοῦ, ἐπιτυγχανομένης οὕτω συντομέσεως τοῦ χρόνου καλλιεργείας. π.χ. τὸ φυτόν *Matthiola incana* ἀνθίζει δύο ἕως πέντε ἑβδομάδας ἐνωρίτερον τοῦ κανονικοῦ. Ἐπίσης ἐκτὸς τῆς πρόωρου ἀνθήσεως τὰ ἀνθη γίνονται μεγαλύτερα ὅπως εἰς τὰ *Delphinium ajacis*, *Viola tricolor* καὶ *Pelargonium hortorum*.

Τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ δύναται νὰ χορηγηθῇ καὶ εἰς διηθητὰ ἐπιτυγχανομένης οὕτω ἀνθήσεως ἐντὸς ἔτους. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἐπιτυγχάνεται ἀποτίναξις τῆς χειμερίας νάρκης διὰ φυτὰ διαρκείας δύο ἐτῶν.

Ἐπίσης τῇ βοηθείᾳ τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος ἡ ἀνθῆσις δὲν ἐξαρτᾶται πλέον ἐκ τῆς μακρᾶς διαρκείας τῆς ἡμέρας καὶ τῆς μικρᾶς νυκτός, ἀλλ' ὠρισμένα φυτὰ δύναται νὰ ἀνθίζουν καὶ εἰς θερμοκρασίαν νυκτός δηλαδή κάτω τῶν 15° C. Ἐκ τούτου συνάγεται, ὅτι τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ ἐπιδρᾶ καὶ ἐπὶ τοῦ ἐλέγχου τῆς φωτοπεριοδικότητος τῶν φυτῶν.

6) *Μεγαλύτεροι καρποὶ* : Τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ ἐπιδρᾶ καὶ ἐπὶ τοῦ μεγέθους τῶν καρπῶν, οἵτινες γίνονται μεγαλύτεροι. Ἐπίσης εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις, ὅπως π.χ. εἰς τὰς τομάτας, δύναται νὰ σχηματισθοῦν καρποὶ ἄνευ πυρῆνος.

7) *Προώθησις τῆς καλλιεργείας πρὸς τὸ ψυχρότερον* : Ἐξ ὅσων ἐξετέθησαν ἀνωτέρω, καταφαίνεται ὅτι, τῇ βοηθείᾳ τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος, δυνάμεθα ν' αὐξήσωμεν τὴν ἀνθεκτικότητα ὠρισμένων φυτῶν ἔναντι τῶν καιρικῶν συνθηκῶν, καὶ κυρίως ἔναντι τοῦ ψύχους, ἐπιτυγχανομένης οὕτω τῆς καλλιεργείας ὠρισμένων φυτῶν καὶ εἰς ψυχρότερα κλίματα, ὅπου τοῦτο δὲν ἦτο δυνατόν προηγουμένως.

Δ) *Τοξικότης καὶ δόσις τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος*

Τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ εἰς μεγάλας δόσεις εἶναι τοξικὸν διὰ τὰ φυτὰ, ἀπορροφώμενον ὑπὸ τῶν ριζῶν ἢ τῶν φύλλων τῶν φυτῶν. Προκαλεῖ κατ' ἀρχὰς μίαν τοπικὴν νέκρωσιν εἰς τὸν τόπον ἐφαρμογῆς, χρώματος φαιοῦ ἢ μαύρου.

Ἡ νέκρωσις ἐξελίσσεται περαιτέρω καταλαμβάνουσα περισσοτέρους ἰστούς καὶ προχωρεῖ πολλὰς μέχρι τελείας νεκρώσεως τοῦ φυτοῦ. Ἐν πρώι-

μον σύμπτωμα τῆς ἀσθενείας εἶναι ἡ ὑπερβολικὴ ἀνάπτυξις τῶν προσβληθέντων φυτῶν καὶ τῶν φύλλων αὐτῶν ἐν συγκρίσει μὲ τὰ ὑγιῆ φυτά. Ἡ ἀσθένεια αὕτη, παρουσιαζομένη κυρίως εἰς φυτείας ὀρύζης εἰς Ἰαπωνίαν καὶ Φορμόζαν, εἶναι γνωστὴ εἰς τοὺς κατοίκους τῶν περιοχῶν αὐτῶν ὑπὸ τὸ ὄνομα Bakanac.

Ἐπίσης κατὰ τὴν χορήγησιν τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος εἰς πῖσα παρουσιάζεται συχνὰ μίαν χλωρῶσιν τῶν φύλλων αὐτῶν. Τὰ φύλλα ἔχουν ἀνοικτότερον χρῶμα καὶ δὲν εἶναι ζωηρῶς πράσινα ὅπως τὰ κανονικά. Ἡ χλωρῶσις αὕτη τῶν φύλλων ἐντείνεται ἔτι περισσότερο ὅταν ἀπὸ τὰς καλλιεργουμένας ἐκτάσεις ἐλλείπουν ὠρισμένα μέταλλα, ἐξαφανίζεται δὲ ἂν εἰς τὸ ἔδαφος προστεθοῦν ἴχνη μετάλλων. Ἡ δόσις τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος κυμαίνεται μεταξὺ 1γ ἕως 10γ κατὰ φυτὸν καὶ καθ' ἡμέραν, ἀναλόγως τοῦ φυτοῦ. Εἰς ὠρισμένα φυτὰ δόσις μέχρι 0,1 γ εἶναι δραστικὴ, κυρίως εἰς τὰ πῖσα, τὰ ὁποῖα εἶναι ἀπὸ τὰ πλέον εὐπαθῆ, ἐναντι τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος, φυτά.

Εἰς τὰ λαχανικά παρέχονται κυρίως 100γ ὀξέος καθ' ἑβδομάδα εἰς ἐνδιαμέσους 5 δόσεις τῶν 20γ. Μεγαλύτεραι δόσεις καλὸν εἶναι ν' ἀποφεύγῃται διότι, ὡς ἤδη ἐλέχθη, δύνανται νὰ προκαλέσουν τοπικὰς νεκρώσεις.

Ε) Πρακτικαὶ ἐφαρμογαὶ τοῦ γιββερελλικοῦ ὀξέος

Ἐξ ὅσων ἀνωτέρω ἐξετέθησαν δύναται τις νὰ σχηματίσῃ τὴν γνώμην ὅτι τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ, δύναται νὰ ἔχῃ ἀπεριορίστους ἐφαρμογὰς εἰς τὴν γεωργίαν. Κατεδείχθη ὁμως ἐκ τῆς πείρας τὸ ἀντίθετον. Ἐὰν προστεθῆ ἐπίσης ἡ ὑψηλὴ τιμὴ τοῦ προϊόντος αὐτοῦ, αἱ πρακτικαὶ ἐφαρμογαὶ του περιορίζονται ἔτι περισσότερο. Τὸ γιββερελλικὸν ὀξύ δύναται πρακτικῶς νὰ ἐφαρμοσθῆ κυρίως:

1) Εἰς φυτὰ εἰς τὰ ὁποῖα ἐπιθυμοῦμεν νὰ ἔχωμεν μεγαλύτεραν φάσιν, ὡς π.χ. ὁ βάμβας, ἡ ἰνδικὴ κἀναβις, τὸ σακχαράκαλον κ.λ.π.

2) Εἰς λαχανικά, δημητριακά, φροῦτα, τομάτας, ὄρυζαν κ.λ.π.

3) Εἰς τὴν καπνοκαλλιέργειαν.

4) Εἰς περιπτώσεις ἀνθέων, ἐφ' ὅσον ἐπιδιώκεται πρῶτος ἀνθῆσις καὶ μεγαλύτερον μέγεθος.

Ἀρνητικὰ ἀποτελέσματα ἀπέδωκεν τοῦτο εἰς τὰ τεῦτλα. Προκειμένου περὶ γεωμήλων, ἐνῶ ἐλαττῶνει τὸν χρόνον ἀδρανεῖας τοῦ σπόρου, οὐδεμίαν ἔχει ἐπὶ τῆς ἀναπτύξεως τοῦ φυτοῦ ἐπίδρασιν, ὅλως ἀντιθέτως μὲ τὸν καπνόν, μετὰ τοῦ ὁποῖου ἀνήκουν εἰς τὴν ἰδίαν οἰκογένειαν. Παρ' ὅλα ταῦτα ὁμως, δύναται ν' αὐξήσῃ τὴν συγκομιδὴν τῶν γεωμήλων, μὲχρι 30%.

(*Ἐκ τοῦ Max - Planck Institut Abt. für Ernährungsphysiologie und Radiobiochemie. Mariensee - Trenthorst).

Τελευταίως ἀνεκοινώθη ἡ ἀνίχνευσις τοῦ ὀξέος τούτου εἰς τινὰ φυτὰ, πράγμα τὸ ὁποῖον καταδεικνύει ὅτι τὸ ὀξύ τοῦτο δὲν εἶναι μόνον προϊόν ἐναλλαγῆς τῆς ὕλης ὠρισμένων μηκῦτων ἀλλ' ἐπίσης μίαν πραγματικὴν φυτορμόνην.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gibberellinsäure

Von G. KALLISTRATOS *

Es wird eine allgemeine Übersicht über die Chemie, Physiologie, biologischen Eigenschaften, und Toxikologie der Gibberellinsäure gegeben. Diese Übersicht fasst einen Teil einer grösseren experimentellen Arbeit zusammen: «Über die Frage der chemischen Beeinflussung der Zellteilung», deren experimenteller Teil in späteren Veröffentlichungen erfolgen soll.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

1. Kurosawa E.: *Trans. nat. Hist. Soc. Formosa*, 16, 213 (1926).
2. Yabuta T., Hayashi J.: *J. Agric. Chem. Soc. (Japan)* 15, 257 (1937).
3. Yabuta T., Sumiki Y., Katayama E., Motoyama K.: *J. Agric. Chem. Soc. (Japan)* 16, 1157 (1940).
4. Curtis P. T., Cross B. E.: *Chemistry and Industry*, 1066 (1954).
5. Stodola F. H. et al.: *Arch. of Biochem. and Biophys.* 54, 240 (1955).
6. Borrow A. et al.: *J. Scien. Food Agric.* 6, 340 (1955).
7. Cross B. E.: *J. Chem. Soc.* 4670 (1954).
8. Cross B. E. et al.: *Chemistry and Industry* 954 (1956).
9. Fischnich O., Thielebein M., Grahl A.: *Naturwissenschaften* 44, 642 (1957).
10. Lockhart James A.: *Plant Physiology* 32, 204 (1957).
11. Harder R., Bunsow R.: *Naturwissenschaften* 44, 454 (1957).
12. Mavamorosch K.: *Ber. über die wissens. Biologie* 121, 313 (1958).
13. Kuraishi, Susumu, Hashimoto: *Ber. über die wissens. Biol.* 121, 313 (1958).
14. Wittwer S. H., Bukovac M. J., Lindstrom R. S., Teubner F. B.: *Gartenwelt* 58, 33, 80 (1958).

* Gegenwärtige Adresse: Max - Planck Institut. Abt. für Ernährungsphysiologie und Radiobiochemie. Mariensee - Trenthorst.

(Εἰσέχθη τῇ 14ῃ Μαΐου 1959)

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

Επίδρασις τῆς ἐπιδιαλυτώσεως ἐπὶ τοῦ φάσματος Raman τοῦ χλωριούχου ὑδραργύρου καὶ ἰοντικὸς χαρακτήρ τοῦ δεσμοῦ Hg-Cl. G. Allen καὶ E. Warhurst. *Trans. of the Farad. Soc.* **54**, 1786 (1958).—Ὡς γνωστὸν αἱ θεμελιώδεις συχνότητες δονήσεως ὠρισμένων μορίων ἐλαττοῦνται ὅταν ταῦτα ὑγροποιῦνται ἢ διαλύονται εἰς μέσα εἰς τὰ ὁποῖα δὲν ἰονίζονται. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ δὲν περιορίζεται μόνον διὰ τίς περιπτώσεις δημιουργίας δεσμοῦ ὑδρογόνου ἀλλὰ ἐμφανίζεται καὶ στὰ ἀλογονίδια Hg, P, As καὶ Sb. Ἡ σχετικὴ μεταβολὴ τῆς συχνότητος ἦτοι $\left(\frac{v_{\text{ἀεθ}} - v_{\text{διαλ.}}}{v_{\text{ἀεθ.}}} \right)$ αὐξάνει

δι' αὐξήσεως τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς ϵ τοῦ διαλυτικοῦ καὶ δι' ἡ μεταβάλλεται εὐθυγράμμως μὲ τὸν $\log \epsilon$ ἦτοι αἱ κλίσεις τῶν εὐθειῶν αὐτῶν αὐξάνουσι περίπου εὐθυγράμμως μὲ τὸν ἰοντικὸν χαρακτήρα τοῦ δεσμοῦ. Οὕτω ἐκ τῶν εὐρεθειῶν σχέσεων μεταξὺ $\log \epsilon$ καὶ σχετικῆς μεταβολῆς τῆς συχνότητος Raman οἱ συγγραφεῖς καταλήγουσι ὅτι ὁ ἀντιστοιχῶν διὰ τὸν δεσμὸν Hg-Cl ἰοντικὸς χαρακτήρ εἶναι $\sim 28\%$. Διὰ χρησιμοποίησιν τῆς σχέσεως τοῦ Pauling: $\% \text{ ἰοντικὸς χαρακτήρ} = \frac{\mu}{e r_0} \times 100$ ὅπου μ , ἡ ροπή τοῦ δεσμοῦ Hg-Cl (εὐρεθείσα τιμὴ: $2,50 \pm 0,16$ D) καὶ $e r_0$ (10,94 D) ἢ διπολικὴ ροπή τοῦ καθαροῦ ἰοντικοῦ δεσμοῦ Hg-Cl δι' ἀπόστασιν πυρήνων r_0 (παρατηρηθείσα τιμὴ διὰ μόριον HgCl₂ εἰς ἀέριον φάσιν $2,30 \pm 0,03$ Å) προκύπτει δι' ἀντικαταστάσεως τιμὴ ἰοντικοῦ χαρακτήρος 23%. Δεδομένου ὅτι τὰ δύο αὐτὰ ἀποτελέσματα εὐρίσκονται εἰς ἀρκετὴν μεταξὺ τῶν προσέγγισιν φαίνεται λογικὸν τὸ συμπέρασμα τῆς συνδέσεως τοῦ ἑτεροπολικοῦ χαρακτήρος δεσμοῦ καὶ τῆς εὐαισθησίας τῆς συχνότητος δονήσεως εἰς μεταβολὰς τοῦ μοριακοῦ περιβάλλοντος.

K. Μπέζας

Παραγωγή ἀμμωνίας τῇ ἐπιδράσει ἀκτινοβολίας γ. C. H. Cheek καὶ V. J. Linpenbom. *J. Phys. Chem.* **62**, 1475 (1958).—Ἐμελετήθη ὑπὸ τῶν συγγραφέων ἡ παραγωγή NH₃ ἐκ μίγματος N₂ καὶ H₂ ἐκτεθέντος εἰς ἀκτινοβολίαν γ προερχομένην ἐκ πηγῆς Co⁶⁰. Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων προκύπτει ὅτι ἡ συγκέντρωσις NH₃ αὐξάνει εὐθυγράμμως μετὰ τῆς δόσεως τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ ρυθμοῦ αὐξήσεως ἐξαρτωμένου ἀφ' ἑνὸς μὲν ἐκ τῆς

μερικῆς πίεσεως τοῦ N₂ ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐκ τῆς μερικῆς πίεσεως τοῦ H₂ διὰ χαμηλὰς τιμὰς αὐτῆς. καθιστάμενος ἀνεξάρτητος αὐτῆς διὰ αὐξῆσιν αὐτῆς. Οὕτω εἰς πεδῖον ἀκτινοβολίας 3,4 10⁵ r/hr καὶ διὰ μερικὴν πίεσιν N₂ 34 atm, ἡ ταχύτης παραγωγῆς NH₃ αὐξάνει εἰς 1,2 10⁻⁵ Mol/l. hr δι' αὐξῆσιν τῆς μερικῆς πίεσεως τοῦ H₂ εἰς 14 atm καὶ ἐν συνεχείᾳ ἡ ταχύτης παραμένει σταθερὰ διὰ περαιτέρω αὐξῆσιν τῆς μερικῆς πίεσεως τοῦ H₂. Ἡ ταχύτης παραγωγῆς εὐρέθῃ ἀνάλογος τοῦ ρυθμοῦ τῆς δόσεως. Προσθήκη O₂ ἀναστέλλει ἰσχυρῶς τὴν ἀντίδρασιν ἐνῶ προσθήκη ἀδρανῶν ἀερίων ὅπως Kr, Xe ἐπιταχύνει ταύτην. Τοῦτο ἀποδίδεται ὑπὸ τῶν συγγραφέων εἰς τὸ ὅτι ταῦτα ἀπορροφῶν ἀκτινοβόλον ἐνέργειαν μεταδιδόμενην ἐν συνεχείᾳ εἰς μόρια N₂, διεγείροντας ταῦτα.

Προσθήκη ὑαλοβάμβακος (Pyrex) ὥστε νὰ αὐξηθῇ ἡ ἐπιφάνεια εἰς τὸ 40πλάσιον δὲν ἐπηρεάζει τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως.

K. Μπέζας

Συμβολὴ εἰς τὴν δρᾶσιν τῶν ἀντιδιαβρωτικῶν. Ἡ διαπερατότης μοριακῶν στιβάδων ὑπὸ ὑδρογονοϊόντων. Γ. Καραγκούνης καὶ H. Reis. *Z. Elektrochem.* **62**, 865-70 (1958).—Ἡδη ἐκ προηγουμένων πειραμάτων γενομένων ὑπὸ τοῦ Lütttringhaus καὶ τῶν συνεργατῶν του ἀπεδείχθη ὅτι ἡ τάξις τῶν τριθειῶν κέκτηται ἐμφανῆ ἀνασταλτικὴν δρᾶσιν ἐπὶ τῆς διαλύσεως τοῦ σιδήρου εἰς ἀραιὰ δξέα.

Οἱ συγγραφεῖς βασιζόμενοι εἰς τὸ ὅτι τὰ μεταξὺ τῶν μορίων διάκενα εἶναι διαπερατὰ διὰ τὰ ὑδρογονοϊόντα ἐδοκίμασαν σειρὰν θειούχων ἐνώσεων διασπείροντες αὐτὰς εἰς μονο- καὶ πολυμοριακὰς στιβάδας ἐπὶ ἐπιφανείας σιδήρου καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐμελέτησαν τὴν προστατευτικὴν τῶν ἰκανότητα ὡς πρὸς τὴν προσβολὴν ὑπὸ δξέων.

Οὕτω ἀπεδείχθη ὅτι τὴν μεγαλύτεραν ἀντιδιαβρωτικὴν ἰκανότητα κέκτηται δικτυωτὸν πολυσουλφίδιον καὶ μάλιστα ἀρκετὰ μεγαλύτεραν ἀπὸ τὴν ἐμφανιζομένην ὑπὸ γραμμικοῦ πολυσουλφιδίου. Τὸ γεγονός τοῦτο ἀποδίδεται ὑπὸ τῶν συγγραφέων, εἰς τὸ ὅτι τὰ ἐφυδατωμένα ὑδρογονοϊόντα δὲν δύνανται νὰ διαπεράσουν τὸν μεταξὺ τῶν ὁμάδων τοῦ πολυσουλφιδίου χάδρον.

K. Μπέζας

Ἄνόργανος Χημεία καὶ Ἄνόργανος Βιομηχανικὴ Χημεία

Ὄξιον ἀνθρακικὸν κάλιον καὶ ὄξιον ἀνθρακικὸν νάτριον ἀπὸ μίγματα χλωριούχου νατρίου καὶ καλίου. *Societè d' études chimiques pour l' Industrie et l' Agriculture. Brit.* 791, 410, Mar. 5, (1958).—Περιγράφεται ὁ διαχωρισμὸς K⁺ καὶ Na⁺ διὰ προσθήκης εἰς τὸ διάλυμα τῶν χλωριούχων ἀλάτων νατρίου καὶ καλίου ὄξινης ἀνθρακικῆς ἰσοπροπυλαμίνης. Διὰ προσθήκης ὄξινης ἀνθρακικῆς ἰσοπροπυλαμίνης εἰς ποσότητα ἰσοδύναμον πρὸς τὸ περιεχόμενον ποσὸν τοῦ νατρίου, 90% περίπου τοῦ περιεχομένου νατρίου ἀποχωρίζονται ὡς ὄξιον

ἀνθρακικὸν νάτριον πρακτικῶς ἀπηλλαγμένον καλίου. Διὰ νὰ ληφθῇ ὠρισμένη ἀναλογία νατρίου-καλίου εἶτε εἰς τὸ ἴζημα εἶτε εἰς τὸ διήθημα προστίθεται ἰσοπροπυλαμίνη εἰς μικρότερα ἢ μεγαλύτερα ποσά. Ἀναφέρεται ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου εἰς τὸν σουλβινίτην.

M. B. Κορομάντζου

Φθοριούχον ὄζον ἢ Τριοξυγονο-διφθορίδιον, O₃F₂. A. D. Kirshenbaum καὶ A. V. Grosse. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1277 (1959).—Ἡ ὑπαρξις τῆς ἐνώσεως O₃F₂

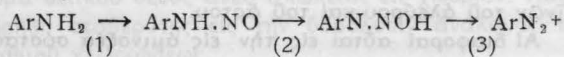
(ή όποια αναγγεληθείσα από είκοσαετίας δέν είχε γίνει είσέτι γενικώς αποδεκτή) έδραιούται διά τής παρούσης έργασίας κατόπιν τής απομονώσεώς της εις καθαράν κατάστασιν και αναλύσεώς της. Είναι υγρόν βαθέως αίματέρυθρον, στερεοποιούμενον εις 83° K και

άποσυντιθέμενον εις περίπου 116° κατά μίαν καθωρισμένην αντίδρασιν πρὸς O₂ και O₂F₂. Είναι ένδόθερμος ένωσις και έν από τὰ πλέον ίσχυρά έκ τών γνωστών όξειδωτικών, ίσχυρότερον τών F₂, OF₂, ή μιγμάτων O₂ και F₂. K. N. Πολυδωρόπουλος

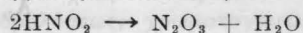
Όργανική Χημεία και Όργανική Βιομηχανική Χημεία

Ή διαζώτωση του βενζυδραζιδίου και τής 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνης διά H¹⁵NO₂. K. Clusius και K. Schwarzenbach. Helv. Chim. Acta, 41, 1413 (1958).— Ή άνωτέρω διαζώτωση παρέχει άποκλειστικώς άζίδια του τύπου RN=N=N, ένω έκ φαινυλδραζίνης λαμβάνονται μέχρις 7% του ίσοτοπο-ίσομερούς RN=N=N. Τουτό άποδίδεται εις τας γειτονικάς ήλεκτροφίλους ομάδας αί όποία καταυθύνουν τήν αντίδρασιν πρὸς τό έξωτερικόν άτομον άζώτου. Το ένδιαμέσως σχηματιζόμενον β-νιτρωδοπαράγωγον διασπάται αυτόμάτως εις τό ύδωρ πρὸς τό τελικόν άζίδιον. Ή άνωτέρω συμπεριφορά είναι σύμφωνος πρὸς τό γεγονός ότι τά νιτρωδοπαράγωγα του βενζυδραζιδίου και τής 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνης είναι άγνωστα εις καθαράν κατάστασιν. A. Βασιλειάδης

Ό μηχανισμός τής διαζώτωσης. J. M. Ridd. Text. Manuf., 84, 632 (1958).— Ή διαζώτωση των άμινών εις άσθενώς δξίνα διαλύματα λαμβάνει χώραν κατά τήν κατωτέρω αντίδρασιν :



Ή ταχύτης των αντιδράσεων (2) και (3) είναι μεγάλη και ως έκ τούτου τό ρυθμίζον τήν ταχύτητα τής διαζώτωσης στάδιον είναι τό (1). Ή νιτροζαμίνη, ιδίως παρουσία θειικού ή υπερχλωρικού όξέος, σχηματίζεται δι' αντίδρασεως τής άμίνης μετά τριοξειδίου του άζώτου λαμβανομένου κατά τήν κάτωθι αντίδρασιν :



Ύπό ώρισμένας συνθήκας ή αντίδρασις αύτη είναι βραδυτάτη και κατά συνέπειαν ρυθμίζει τήν ταχύτητα τής όλης αντίδρασεως. Εις ίσχυρως δξινον περιβάλλον (60% H₂SO₄ ή 60% HClO₄) τό νιτρώδες όξύ μετατρέπεται εις άλας του νιτροζωνίου περιέχον τό ίδον NO⁺, τό όποϊον φαίνεται ότι αντιδρά μετά τής άμίνης. Το ίδον του νιτροζωνίου είναι δραστικώτερον των ένώσεων των ύπαρχουσών εις όλιγώτερον δξίνα διαλύματα, φαίνεται δε ότι ή άξία των ίσχυρως δξινων διαλυμάτων κατά τήν διαζώτωση άσθενώς βασικών ά-

μινών όφείλεται εις τόν σχηματισμόν του ίόντος του νιτροζωνίου. Ή κινητική τής αντιδράσεως παρέχει ένδειξεις ότι ή αντίδρασις λαμβάνει χώραν μέσω τής έλευθέρας άμίνης, έστω και άν αύτη εύρίσκεται εις ίχνη. A. Βασιλειάδης

Βιολογική άποικοδόμησις παραγώνων τής κυτταρίνης. E. T. Reese. Ind. Eng. Chem. 49, 89 (1957).— Διά να καταστή άδύνατος ή βιολογική άποικοδόμησις διαλυτών παραγώνων τής κυτταρίνης πρέπει να ύπάρχη τουλάχιστον εις ύποκαταστάτης εις έκάστην ρίζαν άνυδρογλυκόζης. Πάντως, βαθμός αντικαταστάσεως (μέσος όρος άριθμού ύποκαταστατών ανά μόριον άνυδρογλυκόζης) ίσος με τήν μονάδα δέν είναι έπαρκής διότι έν ή κατανομή των ύποκαταστατών είναι άσύμμετρος θά ύπάρχουν ρίζαι άνυδρογλυκόζης άνευ ύποκαταστατών και κατά συνέπειαν ή δράσις των ένζύμων δέν θά παρεμποδίζεται. Ή φύσις έπίσης των ύποκαταστατών και ή θέσις των εις τό μόριον παίζουν κάποιον ρόλον. Διά τόν αυτόν βαθμόν αντικαταστάσεως π. χ. λαμβάνεται περισσότερο γλυκόζη έξ έστέρων ή έκ καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης. Ό κανών, ότι δι' ίκανοποιητικήν προστασίαν έναντίον μικροοργανισμών πρέπει να ύπάρχη τουλάχιστον εις ύποκαταστάτης εις έκάστην ρίζαν άνυδρογλυκόζης, δέν έφαρμόζεται προκειμένου δι' έπιφανειακήν κατεργασίαν ίνδων. Έχει εύρεθή π. χ. ότι κατά τήν μεθυλίωσιν ή άκετυλίωσιν βάμβακος, βαθμός αντικαταστάσεως ίσος με 0,70 είναι ίκανοποιητικός. A. Βασιλειάδης

Ένας άϊων προόδου εις τήν σύνθεσιν των χρωμάτων των χρησιμοποιούμενων εις τήν φωτογραφίαν. L. G. S. Brooker και P. W. Vittum. Proceedings of the Perkin Centennial, σελ. 369-408. Έκ του J. Soc. Dyers Colourists, 74, 765-767 (1958).— Περιγράφονται οι διάφοροι τύποι χρωμάτων των χρησιμοποιούμενων εις τήν κατασκευήν των παγχρωματικών και έγχρωμών φίλμς. Δίδονται τύποι χρωμάτων, τρόποι χρησιμοποιήσεως και δράσεως αυτών, χημικαι αντίδρασεις λαμβάνουσαι χώραν μεταξύ χρώματος και ευαισθητοποιηθέντος άργύρου κ.λ.π. A. Βασιλειάδης

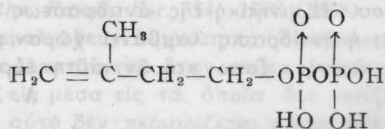
Βιολογική Χημεία

Κινητική τής αντίδρασεως «Ίνωδογόνου-Ίνικη». A. Sheraga. Συμπόσιον επί των συντελεστών τής πήξεως του αίματος, IV διεθνές Συν. Βιοχημείας, Βιέννη 1-6 Σεπτ. 1959.— Ή Ίνικη προκύπτει από τό Ίνωδογόνον εις τρία άντιστρεπτά στάδια ήτοι, τό Ίνωδογόνον διασπάται διά τής θρομβίνης εις έν μονομερές Ίνικης και έν πεπτιδιον, τό μονομερές πολυμερίζεται πρὸς πολυμερές Ίνικης, και τουτό τελικώς συμπυκνούται πρὸς έν δικτυον. Ή διάσπασις του Ίνωδογόνου υπό τής θρομ-

βίνης είναι μιá αντίδρασις πρώτης τάξεως ως πρὸς τό Ίνωδογόνον αλλά και ως πρὸς τήν θρομβίνην (ένέργεια ένεργοποιήσεως 21 kcal/mol). Το Ίνωδογόνον και ή θρομβίνη ένοϋνται προφανώς διά γεφυρών ύδρογόνου πρὸς σύμπλοκον φύραμα-ύπόστρωμα εις τό όποϊον λαμβάνουν μέρος ύδροξυλικαι ομάδες τής σερίνης, ήτις ύπάρχει εις τήν θρομβίνην. Έπίσης λαμβάνουν μέρος ρίζαι ιστιδίνης και ή ε-δμινομάς τής λυσίνης, Ό πολυμερισμός συμβαίνει διά γεφυρών ύδρογόνου μεταξύ

τυροσίνο-δοτών και ιστιδίνο-δεκτών. Η συμπύκνωση του πολυμερούς προς δίκτυον Ίνικης ακολουθεί την κινητική μιας κρυσταλλώσεως. I. Φωτάκη

Έπι της βιοσυνθέσεως των Τερπενίων. F. Lynen, H. Eggerer, U. Henning και I. Kessel. *Angew. Chem.* **70**, 738 (1958).—Το βιολογικώς «ένεργον» Ίσοπρένιον είναι το 3-μέθυλο-Δ³-βουτένυλο-1-πυροφωσφορικό οξύ (ή Ισοπεντένυλο-πυροφωσφορικό).



Χημεία Τροφίμων και Φαρμακευτική Χημεία

Η περιεκτικότητα εις άμινοξέα του σίτου, αλεύρου και άρτου. F. N. Herburn, E. W. Lewis, jr. και C. A. Elvenjem. *Cereal Chem.* **34**, 313 (1957).—Εκτίθενται μέθοδοι διά την ανάλυσιν των 18 συνήθως εις τον σίτον και τὰ προϊόντα αυτού εύρισκομένων άμινοξέων. Δι' όξινου ύδρολύσεως υπό ήπίας συνθήκας άποφεύγεται καταστροφή των ύδατανθράκων. Ύδρολύσις με ύδροξείδιον του βαρίου (έν συνεχεία καθίζησις του βαρίου ως άνθρακικού) ύπήρξεν ή πλέον ίκανοποιητική μέθοδος διά τον προσδιορισμόν της θρυποφάνης. Περαιτέρω αναφέρονται άποτελέσματα μικροβιολογικών πειραμάτων διά την μελέτην τεσσάρων μιγμάτων σίτου Άμερικής Hard Red, των έξ αυτών αλεύρων, και των έξ αυτών παραχθέντων άρτων.

Η εις άμινοξέα σύνθεσις των πρωτεϊνών δύο μιγμάτων σίτου Hard Red Spring και δύο μιγμάτων Hard Red Winter ήτο περίπου σταθερά. Η περιεκτικότητα των πρωτεϊνών των έξ των σίτων αυτών βιομηχανικώς

Τούτο προκύπτει έκ του μεβαλονικού όξέος (β-μέθυλο-β,δ-διύδροξυβαλεριανικόν όξύ) διά φωσφορυλίωσews με ATP, άποσπάσεως ύδατος και άποκαρβοξυλίωσεως. Συνθετικώς παρασκευασθέν 1-¹⁴C-Ισοπεντένυλο-πυροφωσφορικόν όξύ έδωσε κατόπιν τοποθετήσεως με Mg²⁺, έκχυλίσματα ζύμης και TPNH, ραδιενεργόν σκουαλένιον, άνευ TPNH ραδιενεργόν φαρνεσύλο-πυροφωσφορικόν όξύ, με ένζυμα του ήπατος ένεσωματώθη ταχέως εις χοληστερίνην και με Latex έκ του Taraxacum Kok Saghyz προσέκυψε ραδιενεργόν καουτσούκ. Ούτως εύρέθη ό από μακροϋ άναζητούμενος «δομικός λίθος» των ένώσεων, των όποιων ή σύνταξις ακολουθεί τον Ισοπρενικόν κανόνα του L. Ruzicka.

I. Φωτάκη

παραχθέντων αλεύρων εις άμινοξέα ήτο περίπου ή αυτή, άν και ό βαθμός λεπτότητος αυτών έκυμαίνετο από 98,5 έως 80%.

Ός άνεμένετο ή πρωτεϊνη των δειγμάτων άρτου έδειξεν επίσης σταθεράν σύστασιν, καθ' όσον τὰ άλευρα ύπέστησαν την αυτήν κατεργασίαν κατά την άρτοποιήσιν.

Στατιστικώς εύρέθησαν σοβαρά διαφορά εις την αναλογίαν ώρισμένων άμινοξέων μεταξύ των πρωτεϊνών του σίτου και του αλεύρου, ως επίσης και των πρωτεϊνών του αλεύρου και του άρτου.

Αί διαφοράι αυται εις την εις άμινοξέα σύστασιν του σίτου και του αλεύρου όφείλονται εις την διαφορετικήν κατανομήν των πρωτεϊνών του σίτου και την άλεσιν, ένω αί διαφοράι εις τας περιεκτικότητας εις άμινοξέα του αλεύρου και του άρτου όφείλονται εις την προσθήκην του άπισχανθέντος γάλακτος και της ζύμης εις τον άρτον, ως και αυτήν καθ' έαυτήν την άρτοποιήσιν.

A. Δ. Διαμαντίδης

Άναλυτική Χημεία και Συσκευαί

Καταβύθισις του μαγνησίου διά αιθυλενοδινιτροτετραοξεικού όξέος. C. K. Bricker, και G. H. Parker. *Anal. Chem.* **29**, 1470 (1958).—Το μαγνήσιον καταβυθίζεται βραδέως και ποσοτικώς υπό περισσεΐας αιθυλενοδινιτροτετραοξεικού νατρίου εις pH 3,5-4 ως MgC₁₀H₁₄O₈N₂ + 6H₂O. Δίδονται αί ιδιότητες και ή ταχύτης καταβυθίσεως του άλατος. A. Βασιλειάδης

Άνίχνευσις ρητινών ούρίας, μελαμίνης ισοκυανικού και ούρεθάνης. Ταχεία άνίχνευσις άζώτου, πυριτίου, τιτανίου και φωσφόρου. M. H. Swann και G. G. Esposito. *Anal. Chem.* **30**, 107 (1958).—Εις ειδικά πειράματα τὰ όποια έχουν σκοπόν την άνίχνευσιν των ρητινών ούρίας-φορμαλδεϋδης ή μελαμίνης-φορμαλδεϋδης, τὸ υπό έξέτασιν δείγμα κατεργάζεται έντός φιάλης μετά καθέτου ψυκτήρος διά μίγματος όξεικού όξέος και όξεικού άνυδρίτου ένέχοντος παραδιμεθυλαμινοβενζαλδεϋδην.

Αί ρητίνα ούρίας δίδουν κυανήν χρώσιν και αί ρητίνα μελαμίνης αδιάλυτον ύπόλειμμα. Τὸ άζωτον, ό φωσφόρος, τὸ πυρίτιον και τὸ τιτάνιον άνιχνεύονται ταχέως διά μιας νέας μικροαναλυτικής μεθόδου.

A. Τσανάκα

Προδιορισμός μικρών ποσοτήτων πυροφωσφορικών έντός διαλυτών όρθοφωσφορικών άλάτων. W. B. Chess και D. N. Bernhart. *Anal. Chem.*, **30**, 111 (1958).—Περιγράφεται μία ταχεία και εύαίσθητος μέθοδος διά τον προσδιορισμόν μικρών ποσοτήτων πυροφωσφορικών (κατωτέρων της 1%) παρουσία όρθοφωσφορικών άλάτων διά χρησιμοποίησεως της ιδιότητος των πυροφωσφορικών να σχηματίζουν σύμπλοκα μετά του σιδήρου. Ό σίδηρος προσδιορίζεται χρωματομετρικώς διά της μεθόδου της φαινανθρολίνης.

A. Τσανάκα

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

Όβις άποσυνθέσεως δι' οργανικὰς ούσιαις. R. D. Glubhonskaya και N. A. UgoInikov. C. A. 52, 16801h (1958).— Περιγράφεται νέου τύπου όβις άποσυνθέσεως, ή όποία διαφέρει από τὰς συνήθως έν χρήσει τοιαύτας. Αύτη έχει πώμα μη βιδωτόν και μη διαχωριζόμενον. Διά φύξιν, κάλυψιν και άποκάλυψιν δέν άπαιτεί πολύν χρόνον. Διά χρησιμοποίησεως σωλήνων διαφόρου χωρητικότητος, ή όβις παρέχει τήν δυνατότητα πρὸς άνάλυσιν ούσιων εις μικρο-, ήμισμικρο- και μακρο-κλίμακα. Παρέχεται λεπτομερές σχηματικόν διάγραμμα ώς και μέθοδος έργασίας, και δίδονται διαστάσεις και ύλικά διά τήν κατασκευήν. E. Δηλάρη

Χλωρίωσις τής κυτταρίνης διά θειονυλοχλωριδίου έντός πυριδίνης R. L. Boehm *J. Org. Chem.*, 23, 1716, (1958).— Ένεργοποιημένα linters υπέστησαν κατεργασίαν διά θειονυλοχλωριδίου έντός άνύδρου πυριδίνης πρὸς σχηματισμόν παραγώγων κυτταρίνης περιεχόντων έως 13 σταθερά άτομα χλωρίου ανά μονάδα άνυδρογλυκόζης. Παρατηρήθη σύγχρονος εισαγωγή άσταθών ομάδων περιεχουσών θείον υπό μορφήν κυρίως έστερων τοῦ θειώδους όξέος. Η περιεκτικότης εις θείον έξαρτάται από τήν θερμοκρασίαν, τήν διάρκειαν τής αντίδράσεως και τὸ αντιδραστήριον περατώσεως αὐτῆς. Αί χλωροκυτταρίνη ύδρολύθησαν εις ύδατικόν διάλυμα θειϊκοῦ όξέος άνευ άπωλείας εις χλώριον. Παρατηρήθη σταθερότης εις τήν ύδρόλυσιν άνάλογος τοῦ βαθμοῦ χλωρίωσης.

Κατά τήν χρωματογραφικὴν κλασμάτωσιν ένός ύδρολυθέντος δείγματος άπεμονώθησαν γλυκόζη από ένα κλάσμα και μονοχλωρογλυκόζη από ένα άλλο. Εις τὸ πειραματικόν μέρος περιγράφεται ή προκατεργασία τῶν αντιδραστηρίων, ή παρασκευή τῶν διαφόρου περιεκτικότητος εις θείον χλωροκυτταρινῶν, άνάλυσις αὐτῶν, μελέτη τής ύδρολύσεως, χρωματογραφικὸς διαχωρισμός και έλεγχος τής ταυτότητος τής γλυκόζης και τῶν χλωροκυτταρινῶν. Προτείνεται δέ και πιθανὸς μηχανισμός αντίδράσεως. Χαρίκλεια Ίωαννίδου

Θερμοστοιχείον θερμαινόμενον διά ραδιενεργῶν ατόμων.— Η Άμερικανική έπιτροπή ατομικῆς ένεργείας έν συνεργασίᾳ μετὰ τῶν εταιρειῶν Martin Co και Minnesota Mining and Mfg Co, κατεσκεύασε θερμοστοιχείον, εις τὸ όποίον ή άπαιτουμένη θερμικὴ ένέργεια παρέχεται υπό ραδιενεργῶν ύλικῶν. Η πρώτη κατασκευασθεῖσα θερμοστήλη, χρησιμοποιηθεῖσα εις τὸν τελευταίως έκτοξευθέντα άμερικανικόν δορυφόρον έχει ισχύν αντίστοιχοῦσαν πρὸς τήν παρεχομένην υπό 1 600 ξηρῶν στοιχείων και δύναται νὰ λειτουργῆί έπ' άόριστον.

Ήλιακὸς κλίβανος άναπτύσσει θερμοκρασίαν 3000° C. Ο Άμερικανικὸς στρατός κατεσκεύασε εις τὸ έν Βοστώνη έρευνητικόν του κέντρον ήλιακόν κλίβανον, τοῦ όποίου τὸ κυρίως κάτοπτρον άποτελεῖται έκ 356 τεμαχίων. Αί οὔτω συλλαμβανόμεναι ήλιακαί άκτινοβολία συγκεντροῦνται, τῆ βοηθεῖα συστήματος και άλλων κατόπτρων εις επιφάνειαν πλευρᾶς 10 cm ὅπου και άναπτύσσουσαν θερμοκρασίας μέχρι 3000° C. Οί χειριζόμενοι

τὸν κλίβανον έπιστήμονες έλπίζουν οὔτω νὰ άναπαράγουν τὰς συνθήκας τῶν πυρηνικῶν έκρήξεων, ώστε νὰ δυνηθοῦν νὰ μελετήσουν ύλικά κατάλληλα νὰ χρησιμοποιηθοῦν ώς προστατευτικά.

Αινείας Βασιλειάδης

Τὸ βενζοϊκὸν νάτριον ώς αντιδιαβρωτικόν.— Ηδη από τοῦ 2ου παγκοσμίου πολέμου ήτο γνωστὴ ή αντιδιαβρωτικὴ δράσις τοῦ βενζοϊκοῦ νατρίου, τὸ όποίον χρησιμοποιεῖτο εις τὰ αντιψυκτικὰ υγρὰ τῶν αὐτοκινήτων.

Περαιτέρω έρευναι απέδειξαν ότι διάφορα ύλικά περιτυλίξεως και έπικαλύψεως, μέσα άνταλλαγῆς θερμότητος, συγκολλητικὰ έλαια, γαλακτώματα έλαιοχρωμάτων κλπ. άποκτοῦν αντιδιαβρωτικὰς ίκανότητας κατεργαζόμενα με βενζοϊκὸν νάτριον.

Άπαιτούμεναι άναλογίαι βενζοϊκοῦ νατρίου εις τὰ είδη περιτυλίξεως 5—7%· εις άλλας έφαρμογὰς 1—3%.

Όπως και εις άλλα αντιδιαβρωτικά, ή αντιδιαβρωτικὴ δράσις αὐτοῦ έλαττοῦται παρουσίᾳ ίόντων χλωρίου ή θεικῶν.

Όταν χρησιμοποιεῖται ποσότης 2% βενζοϊκοῦ νατρίου τὰ ίόντα χλωρίου (ως NaCl) και τὰ θεικὰ ίόντα (ως Na₂SO₄) δέν πρέπει νὰ άνέρχωνται άνω τοῦ 0,1% ένῶ μέχρι 5% βενζοϊκοῦ νατρίου έπιτρέπεται ποσότης 0,25% έξ αὐτῶν.

Οὔτω διάφορα μεταλλικὰ αντικείμενα έκ χάλυβος, λευκοσιδήρου ή έπιχρωμιωμένα δύνανται νὰ διαφυλαχθοῦν τελειῶς έκ τής διαβρώσεως διά περιτυλίξεως εις χάρτιν περιέχοντα βενζοϊκὸν νάτριον.

Έπίσης άλλα είδη περιτυλίγματος, π.χ. έξ άναγεννημένης ή όξικῆς κυτταρίνης, διά κατεργασίας με βενζοϊκὸν νάτριον άποκτοῦν όμοίως αντιδιαβρωτικὰς ιδιότητας.

Εις συστήματα άνταλλαγῆς θερμότητος, ψυκτικὰ μηχανήματα κτλ. χρησιμοποιοῦντα ύδωρ τὸ βενζοϊκὸν νάτριον προστίθεται εις τὸ ύδατικόν μέσον εις άναλογίαν 1—3%.

Εις συστήματα έκ χυτοσιδήρου πρὸς πλήρη διαβρωτικὴν άναχαίτισιν επιβάλλεται επί πλέον προσθήκη 0,1—0,3% νιτρώδους νατρίου.

Τέλος προσθήκη 0,5—2% βενζοϊκοῦ νατρίου και 0,1—0,2% νιτρώδους νατρίου εις ύδατικὰ γαλακτώματα έλαιοχρωμάτων κατά τήν διάρκειαν τής κατασκευῆς τῶν, προφυλάσσουσαν ταῦτα από σοβαρόν άποχρωματισμόν και καταστροφὴν.

Μαρία Προβατᾶ

Θεικὸν όξὺ από γύψον ή άνυδρίτην. W. A. Hull, F. Schon, H. Zirugibe. *Ind. Eng. Chem.* 49, 1204, (1957).— Λόγω τής διακοπῆς τής προμηθείας σιδηροπυριτῶν εις τήν Γερμανίαν κατά τήν διάρκειαν τοῦ 1ου παγκοσμίου πολέμου, διά παρασκευὴν θειικοῦ όξέος, αἱ προσπάθειαι έστράφησαν πρὸς νέαν κατεύθυνσιν, δηλ. εις τήν έξεύρεσιν μεθόδου χρησιμοποίησης τὸ θείον, τὸ περιεχόμενον εις τὸν γύψον ή τὸν άνυδρίτην, όρυκτὰ άτινα εύκόλως έπρομηθεύοντο. Έκτοτε ή μέθοδος αὐτῆ χρησιμοποιεῖται γενικώτερον.

Ός άναγωγικὸν χρησιμοποιεῖται κώκ, ένῶ συγχρό-

νωσ δια τής προσθήκης ύλικών περιεχόντων όξειδια άργιλίου, παράγεται τοιμέντον Portland εις άναλογίαν 1:1 ώς πρòς τò όξύ κατά βάρος.

Η πορεία τής αντίδράσεως άκολουθεί 3 στάδια, ήτοι:

1. $\text{CaSO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{CaS} + 2\text{CO}_2$
2. $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4 \rightarrow 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2$
3. $3\text{CaS} + \text{CaSO}_4 \rightarrow 4\text{CaO} + 2\text{S}_2$

άτινα και έξετάζονται έν έκτάσει καθώσ και αί διαφοραί κατά τήν παρασκευήν τοϋ τοιμέντου.

Η μέθοδος καθίσταται οίκονομική έφ' όσον ύπάρχει άγορά δια τò τοιμέντον.

Δ. Χούλης

Η ελάχιστη θερμοκρασία έκρήξεως κεκορεσμένων ύδρογονανθράκων με πρωτοταγή και δευτεροταγή άτομα άνθρακο εις τò μόριον. M. Quequin, C. R. Acad. Sci. (Paris), 246, 2747 — 50 (1958). — Προσδιορίζεται ή ελάχιστη θερμοκρασία έκρήξεως κεκορεσμένων ύδρογονανθράκων, υπό άσθηρώσ καθοριζόμενας συνθήκας, με σκοπόν νά φανή ή μεταβολή τής θερμοκρασίας ταύτης

συναρτήσει τής R, όπου R είναι ή άναλογία τοϋ άριθμοϋ τών πρωτοταγών ατόμων άνθρακος εις τò μόριον πρòς τόν αριθμόν τών πρωτοταγών και δευτεροταγών ατόμων άνθρακος.

Οί έξετασθέντες ύδρογονάνθρακες ποικίλλουν άπό τò κυκλοπεντάνιον και κυκλοεξάνιον, έως τò νεοπεντάνιον, όπου R = 1. Τά ληφθέντα άποτελέσματα, άν και ένδιαφέροντα, δίδουν τò συμπέρασμα ότι ή R δέν είναι ή μόνη συντακτική παράμετρος, ήτις δέον μόνον νά ληφθῆ ύπ' όψιν.

Δ. Χούλης

Η χρησιμοποίησις τών ραδιοϊσοτόπων δια τήν σπουδήν τής διαβρώσεως μεταλλικών έπιφανειών εις άλκαλικόν μέσον. H. Makram, C. R. Acad. Sci. (Paris), 246, 99 — 101 (1958). — Τò δείγμα τοϋ πρòς έλεγchon μετάλλου άκτινοβολείται εις άτομικήν στήλην και κατόπιν τίθεται εις τò διάλυμα. Ούτω είναι δυνατόν νά προσδιορισθῆ ή μετάβασις έπισημασμένων ιόντων εις τò διάλυμα, συναρτήσει τοϋ χρόνου. Η μέθοδος δίδει ποσοτικών μέτρον τής διαβρώσεως.

Δ. Χούλης

BIBΛΙΟΚΡΙΣΙΑ - ΝΕΑΙ ΕΚΔΟΣΕΙΣ

Εις τήν παροϋσαν στήλην θά κρίνονται ή θ' άναγγέλλονται βιβλία, μονογραφαί και περιοδικά τὰ όποια έστάλησαν πρòς τὰ «Χημικά Χρονικά». Τὰ βιβλία και τὰ περιοδικά ταϋτα θά εδρίσκονται εις τήν βιβλιοθήκην τής Ε.Ε. Χημικών εις τήν διάθεσιν τών ένδιαφερομένων.

Εκτός τούτων θά άναγγέλλονται εις τήν στήλην αϋτήν και ξενόγλωσσα βιβλία, τὰ όποια παρουσιάζουν ένδιαφέρον δια τούς Έλληνας Χημικούς. Οί τίτλοι τών βιβλίων τούτων θά σημειούνται δι' άστερίσκον, έφ' όσον δέν θά ύπάρχουν εις τήν βιβλιοθήκην τής Ε.Ε.Χ.

Βιβλιοκρισία

Τὰ συνθετικά έλαστικά πολυμερή και αί κυριώτεραι έφαρμογαί των. *Υπό Γ. Δ. Λευκαδίτη. Αθήναι 1959, σελ. 72, δραχ. 50.

Ο μικρός αριθμός τών έκτυπουμένων άντιτύπων δέν έπιτρέπει εις τήν Ελλάδα μεγάλας έπιστημονικάς έκδόσεις, όσονδήποτε χρήσιμοι και άν είναι αϋται, διότι και ό μετριοπαθέστερος συγγραφεύς έχει τήν άπαίτησιν νά επανακτήσῃ τò κεφάλαιόν του έντός λογικού χρονικού διαστήματος. Δέν ήτο δυνατόν, έπομένως, τò βιβλίον τοϋ κ. Λευκαδίτη νά άποτελέσῃ έξαιρεσιν τοϋ κανόνος, τοσοϋτω μάλλον καθόσον πρόκειται περι έκδόσεως επί τελείως ειδικοϋ θέματος. Αξιζουν πάντως συγχαρητήρια και εύχαριστίαι εις τόν συγγραφέα δια τήν μικράν μέν, αλλά έπιμελημένην έκδοσιν τήν όποιαν μάς παρουσιάζει και ή όποια πιστεύομεν ότι θά είναι χρήσιμος όχι μόνον εις τούς άσχολουμένους με τόν κλάδον τοϋτον τής χημικής τεχνολογίας ή τούς φοιτητάς, ώς τονίζει εις τόν πρόλογόν του ό κ. Λευκαδίτης, αλλά και εις όλους τούς συναδέλφους τούς διατηροϋντας μίαν έγκυκλοπαιδικήν χημικήν βιβλιοθήκην.

Αποτελεσμα πείρας 25 έτών ή ανά χείρας έκδοσις είναι γραμμένη εις γλαφυρότατον ύφος, χωρίζεται δε εις τρία μέρη, εκ τών όποιών τò τελευταίον μάς εισάγει εις τὰς άπαιτήσεις τής αϋριον. Τὰ δύο άλλα μέρη

μάς παρέχουν τὰς μεθόδους παρασκευής, ιδιότητας και χρήσεις τών συνθεστέρων τύπων συνθετικών έλαστομερών.

Ούτω εις τò πρώτον μέρος περιγράφονται τò Buna S και τὰ μίγματα αϋτοϋ μετ' αιθάλης και όρυκτελαίων, αί ρητίνα ύψηλοϋ βαθμοϋ στυρολίου, τò βουτυλικόν καουτσούκ και τò κοραλλιοκαουτσούκ, άνακαλυφθέν τò 1956 και όμοιάζον άπολύτως κατά τήν σύνταξιν πρòς τò φυσικόν καουτσούκ.

Εις τò δεύτερον μέρος τοϋ βιβλίου περιγράφονται έλαστομερή ειδικών χρήσεων, ως τò Perbunan, τò Lactoprene, τò νεοπρένιον και τò Thiokol, έπίσης δε πολυμερή όλως ειδικών έφαρμογών, ως τò Silopren (σιλικόνη) τò Hyralon (χλωροσουλφονωμένον πολυαιθυλένιον), τò Teflon (τετραφθοροαιθυλένιον) κ.ά.

Τò βιβλίον συμπληροϋται δια συγκριτικοϋ πίνακος τών ιδιοτήτων τών διαφόρων τύπων έλαστομερών και δι' έκτεταμένης βιβλιογραφίας.

Αινείας Βασιλειάδης

Νεαί έκδόσεις

* *Steroid Chemistry*. *Υπό C. W. Shoppee, σελ. 314, 1958. Έκδότης Butterworths Scientific Publications Ltd, London. Τιμή 50 s.

* *Paper Chromatography: Chromatographic Techniques, Clinical and Biochemical Applications*. *Υπό I. Smith σελ. 309, 1958. Έκδότης William Heinemann Ltd, London. Τιμή 45 s.

* *Modern Organic Chemistry*. *Υπό F. Packer and F. Vaughan σελ. 973, 1958. Έκδότης Oxford University Press, London. Τιμή 84 s.

* *Protein Structure: Symposium on Protein Structure*. *Υπό A. Neuberger σελ. 351, 1958. Έκδόται. Methuen and Co [Ltd, London και John Wiley and Sons Inc., New York. Τιμή 45 s.