

Φυραματικός έλεγχος καθαρότητας τών όπτικώς ένεργών α-άμινοξέων

Υπό ΓΕΡΑΣΙΜΟΥ Κ. ΣΤΕΛΑΚΑΤΟΥ *

Η χρησιμοποίησις καθαρών πρώτων ύλών άποτελεί άπαραίτητον προϋπόθεσιν διά την καλήν άπόδοσιν μιās άντιδράσεως εις την συνθετικήν Χημείαν. Ύως γνωστόν δέ, ό τρόπος έλέγχου τής καθαρότητος τών χρησιμοποιουμένων ούσιών έξαρτάται έκ τής φύσεως αύτών.

Εις την περίπτωσιν τών όπτικώς ένεργών α-άμινοξέων, ή στοιχειακή ποσοτική ανάλυσις, ή διεξαγωγή [δι' ώρισμένα άμινοξέα, ώς π. χ. ιστιδίνη (1), άργινίνη (2)] χαρακτηριστικών χρωστικών άντιδράσεων, ώς και ή διά χαρτοχρωματογραφίας έξέτασις τής όμοιογενείας αύτών δέν έπαρκούν πλήρως. Απαιτείται πρὸς τούτοις και έλεγχος τής όπτικής καθαρότητος τούτων (L- ή D- στερεοχημική σύνταξις) ώς και, προκειμένου περι άμινοξέων έχόντων πλέον του ένός ασύμμετρα άτομα άνθρακος, καθορισμός τής «στερεοχημικής των καθαρότητος» (στερεοϊσομέρεια όφειλόμεναι εις ασύμμετρίαν και έτέρου, πλην του εις την α-θέσιν, ατόμου άνθρακος).

Εάν διά ν χαρακτηρισθῆ ή αριθμός τών όπτικώς ένεργών άμινοξέων, τά όποία θά άποτελέσουν έν ν-πεπτίδιον, διά δέ κ τὸ ποσοστὸν προσμίξεως ένός έκάστου τών χρησιμοποιουμένων άμινοξέων εις τὸν όπτικόν του αντίποδα (τὸ κ, διά την άπλούστευσιν τών ύπολογισμῶν, λαμβάνεται ώς έχον την αύτην τιμήν δι' έν έκαστον τών ν άμινοξέων) τότε ή πιθανότης τ, ὅπως τὸ ν-πεπτίδιον σύγκεται έξ άμινοξέων μιās μόνου όπτικής συντάξεως, άποδίδεται ύπό τής σχέσεως:

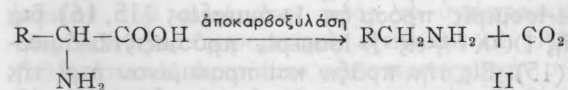
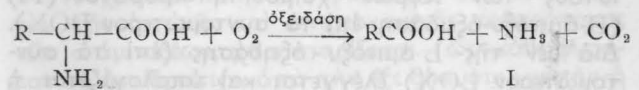
$$\tau = (1 - \kappa)^{\nu}$$

Εάν, π. χ. ν = 3 και κ = 1 · 10⁻⁴, τότε ή πιθανότης τ είναι 73 · 10⁻², ένῶ διά κ = 1 · 10⁻⁴, ή πιθανότης είναι 99,9 · 10⁻². Ύως έκ τούτου, πεπτίδια παρασκευασθέντα με άμινοξέα όπτικής καθαρότητος μικροτέρας του 99%, θά είναι όπτικώς άνομοιογενῆ εις σημαντικόν βαθμόν. Η όπτική καθαρότης τών άμινοξέων άποκτᾶ ἔτι μεγαλυτέραν σημασίαν, ἐφ' ὅσον εἴτε ταύτα, εἴτε τὰ έξ αύτῶν παρασκευαζόμενα πεπτίδια, πρόκειται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ώς ύποστρώματα εις φυραματικές άντιδράσεις, ἢ εις μελέτας προβλημάτων μεταβολισμοῦ.

Η διά συνήθους πολωσιμέτρου μέτρησις τής γωνίας στροφῆς του επιπέδου πολώσεως α, όπτικώς ένεργοῦ ούσίας, ενέχει σφάλμα συνήθως ± 1%. Η χρησιμοποίησις φωτοηλεκτρικῶν, αὐτογραφικῶν, κατὰ προτίμησιν, πολωσιμέτρων άποκλείει, βεβαίως, τὸ εις τὸν παρατηρητὴν όφειλόμενον σφάλμα· πλην ὅμως, δέν άποκλείονται τὰ κατὰ την παρασκευὴν τών άπαραιτήτων διαλυμάτων διά

την βαθμολογίαν του ὄργάνου σφάλματα, ὡς και ἐκεῖνα κατὰ την παρασκευὴν του δείγματος. Έξ άλλου, ή ἔλλειψις προτύπων συνθηκῶν μετρήσεως, διεθνῶς άνεγνωρισμένων, τής τιμῆς του α, έκτός, ἴσως, του μήκους κύματος του χρησιμοποιουμένου φωτός, δυσχεραίνει πολλάκις την σύγκρισιν μετρήσεων γενομένων ύπό διαφορετικῶν έρευνητῶν.

Ακριβέστερον μέσον προσδιορισμοῦ τής όπτικής καθαρότητος τών α-άμινοξέων, άποτελεῖ ή χρησιμοποίησις ειδικῶν φυραμάτων, τὰ όποία εἴτε ὀξειδώνουν (ὀξειδάσαι), εἴτε άποκαρβοξυλιώνουν (άποκαρβοξυλάσαι), ἐκλεκτικῶς τὸν ένα μόνον αντίποδα και οὕτω δύνανται, ἐφ' ὅσον ή αντίδρασις θά λαμβάνη χώραν ύπό έλεγχόμενας συνθήκας, νὰ ὀδηγήσουν εις ύπολογισμὸν τής ποσότητος τούτου εις τὸ ύπό έξέτασιν μίγμα. Αἱ δύο περιπτώσεις (ὀξείδωσις, άποκαρβοξυλίωσις) άποδίδονται διά τών εξισώσεων I και II.



Η παρακολούθησις τής πορείας τής άντιδράσεως I, ή όποία λαμβάνει χώραν εις ρυθμιστικόν διάλυμα [pH 7 — 8,8, έξαρτώμενον έκ του φυράματος· θερμοκρασία επώασεως 37 — 38° C (3, 4, 5, 6)] γίνεται κυρίως, διά μετρήσεως του καταναλισκομένου οξυγόνου. Η πρὸς τούτο χρησιμοποιουμένη συσκευή είναι ή μανομετρική συσκευή Warburg (7, 8, 9). Διά τής αύτῆς συσκευῆς γίνεται και ή παρακολούθησις τής πορείας τής άντιδράσεως II, ύπολογιζομένης τής ποσότητος του άποκαρβοξυλιουμένου άμινοξέος έκ τής έκλυομένης ποσότητος του διοξειδίου του άνθρακος. Η φυραματική άποκαρβοξυλίωσις λαμβάνει χώραν εις ὀξινον περιβάλλον [ρυθμιστικόν διάλυμα pH 5,3 ή κατώτερον, θερμοκρασία επώασεως 30 — 38° C (10)] διά νὰ είναι δυνατή ή ποσοτική έκλυσις του διοξειδίου του άνθρακος εις την άέριον φάσιν. Εάν ὅμως τὸ μέγιστον τής ταχύτητος άποκαρβοξυλίωσεως απαιτῆ pH ανώτερον τής τιμῆς 5,3, τότε κατὰ τὸ τέλος τής άντιδράσεως, ὅτε ή πίεσις παραμένει σταθερά, προστίθεται (11) μικρὰ ποσότης ισχυροῦ ὀξέος, ὡστε νὰ εξασφαλισθῆ ή ποσοτική έκλυσις του διοξειδίου του άνθρακος (10).

Διά τής μεθόδου ταύτης, καθίσταται δυνατή ή μέτρησις και μικρῶν ἔτι ποσοτήτων του ὀξειδωσίμου ἢ άποκαρβοξυλιωσίμου άμινοξέος εις τὸ μίγμα του όπτικῶς ίσομεροῦς τούτου, ἐφ' ὅσον θά πληροῦνται οἱ κάτωθι περιορισμοί (12):

α) 1 · 10⁻³ του γραμμομορίου (1000 μM) του

* Παροῦσα διεύθυνσις: Laboratory of Biochemistry, National Cancer Institute, National Institutes of Health, Bethesda 14, Maryland, U.S.A.

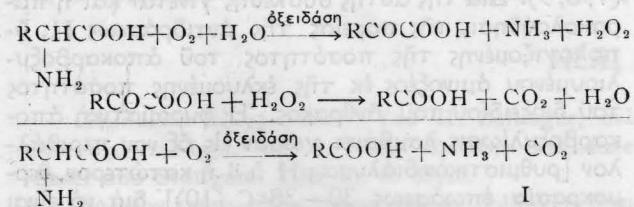
υπό έλεγχον ίσομερούς, πρέπει να καταναλίση ποσότητα οξυγόνου μικροτέραν του ένός μικρογραμμοατόμου ή να έκλυη διοξειδίου του άνθρακος εις ποσότητα μικροτέραν του ένός μικρογραμμοατομίου (1 μM).

β) $1 \cdot 10^{-6}$ του γραμμοατομίου (1 μM) του οξειδωσίμου ή άποκαρβοξυλιωσίμου ίσομερούς πρέπει, παρουσία 1000 μM του υπό έλεγχον ίσομερούς, να οξειδούται ή ν' άποκαρβοξυλιούται ποσοτ.κώς, ως τουτο έμφαίνεται εκ της διαφοράς των τιμών α' και β', άφοϋ, βεβαίως, έπέλθη ή σχετική διόρθωσις του τυφλου πειράματος (φύραμα και ρυθμιστικόν διάλυμα άνευ υποστρώματος).

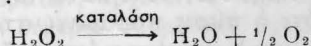
Ούτω είναι δυνατόν να άν.χνευθη πρόσμιξις 1 %/100. Είς την περίπτωση της L-άλανίνης (12) και L-σερίνης (12) ή εύα σθησία της μεθόδου δύναται να φθάση μέχρι 1:10.000.

Αί χρησιμοποιούμεναι οξε δάσαι λαμβάνονται από ίον όφρων [L-άμινόξυ-οξειδάση (5, 6) άκρ:βέστερον όφ ο-L-άμινόξυ-οξε δάση, προς διάκρισιν από L-άμινόξυ-οξειδάσας άλλης προελεύσεως, ως π.χ. από ίστους θηλαστικών (13)] και από τους ίστους των νεφρών χοίρου ή προβάτου (14) (D-άμινόξυ-οξειδάση επί το συντομώτερον DOX). Διά μέν της L-άμινόξυ-οξειδάσης (επί το συντομώτερον LOX) έλέγχεται και υπολογίζεται ή εις L-ίσομερές πρόσμιξις D-άμινοξέος (15, 16) διά δέ της DOX ή εις D-ίσομερές πρόσμιξις L-άμινοξέος (15). Είς την πράξιν και προκειμένου περι της LOX, χρησιμοποιείται, κυρίως άποξηρανθείς ίος κροταλία (*Crotalus adamanteus*) ή είδους έχίδνης της Νοτίου Άμερικης (*Bothrops jararaca*), τους όποιους προμηθεύουν ειδικά κέντρα έρεύνης επί των έρπετων*, υπό την μορφήν κρυσταλλικής ύφης κόπης, διατηρουμένης εις 5° C.

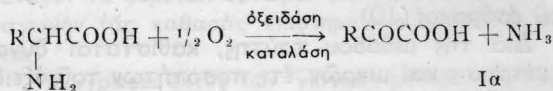
Η προηγουμένως άναφερθείσα αντίδρασις I, λαμβάνει χώραν, λεπτομερέστερον, ως εξής:



Παρουσία καταλάσης, το ένδισμέσως σχηματ ζόμενον κετονοξύ, δέν οξειδούται υπό του παραγομένου ύπεροξειδίου του ύδρογόνου, καθ' όσον διασπάται υπό ταύτης:



Τελικώς ή αντίδρασις I λαμβάνει την μορφήν:



Η οξειδωσις με LOX (5,6, 17) παρακολουθείται καλύτερον παρουσία καταλάσης, ότε καταναλίσκε-

ται έν μόνον γραμμοάτομον οξυγόνου διά την οξειδωσιν ένός γραμμοατομίου υποστρώματος (αντίδρασις Ia). Έπειδή όμως οι ίοι των όφρων στεροϋνται καταλάσης, προστίθεται, πρό της έναρξεως της οξειδωσεως, περίσσεια ταύτης, υπό κρυσταλλικήν ως επί το πλείστον μορφήν. Προκειμένου περι της DOX, χρησιμοποιείται παρασκευάσμα, λαμβανόμενον διά σειράς κατεργασιών εκ των ίστων των νεφρών χοίρου ή προβάτου (14). Η λαμβανομένη, τελικώς άμορφος κόνις, διατηρείται πάντοτε υπό ψύξιν (5° C). Δεδομένου, ότι εις τους ίστους των νεφρών ύπάρχει καταλάση, το συνοδεϋον την DOX ποσοστόν ταύτης εξαρτάται εκ του βαθμού καθαρισμού, εις τον όποιον ύπεβλήθη αύτη. Έφ' όσον όμως ή κατεύθυνσις της φυραματικής οξειδωσεως εξαρτάται εκ της παρουσίας ή μή καταλάσης (αντιδράσεις Ia και I), διά τουτο και ίνα ή οξειδωσις άκολουθη την υπό της αντιδράσεως Ia άποδιδομένην πορείαν (1/2 γραμμοατομίου οξυγόνου ανά γραμμοατομίου υποστρώματος), προστίθεται έξ άρχής περίσσεια καταλάσης, ως και εις την περίπτωση της LOX, έφ' όσον ή χρησιμοποιούμενη DOX είχε ύποβληθεί εις καθαρισμόν άλλως δέν ύφίσταται λόγος προσθήκης καταλάσης, ούτε και της προσθετικής ομάδος του φυράματος [φλαβίνο-άδενίνο-δινουκλεοτιδίου, FAD (18)]. Αντιθέτως, κατά την χρησιμοποίησιν καθαρού και, έπομένως, πλέον δραστικού ανά μονάδα βάρους, παρασκευάσματος DOX, απαιτείται προσθήκη FAD [λαμβανομένου και κατά τον καθαρισμόν της DOX. έφ' όσον χρησιμοποιούνται νεφρά προβάτου δά την άπομόνωσιν της DOX (19)] διά να εξασφαλισθη ή παρουσία του ένζύμου υπό την σύμπλοκον, μετά της προσθετικής ομάδος, φυραματικώς ένεργόν μορφήν.

Αί χρησιμοποιούμεναι άποκαρβοξυλάσαι λαμβάνονται, κυρίως, από ειδικά βακτήρια* (10), ως π.χ. το *Bacterium Cadaveris* (N.C.T.C. 6578) το όποιον παρέχει το φύραμα, το άποκαρβοξυλιούν την L-λυσίνη (10, 20) (λυσίνο-άποκαρβοξυλάση) υπό σχηματισμόν καδαβερίνης και διοξειδίου του άνθρακος. Συνήθως, καλλιέργειαι των βακτηρίων διατηρουνται υπό ψύξιν επί άγάρ. Διά την παρασκευήν φυραματικώς ένεργού παρασκευάσματος, αί καλλιέργειαι πολλαπλασάζονται διά χρησιμοποίησεως καταλλήλου θρεπτικού μέσου. Διά φυγοκεντρήσεως άποχωρίζονται του θρεπτικού μίγματος τά κύτταρα του μικροοργανισμού, τά όποια, τελικώς, έκπλύνονται δι' άκετόνης και αίθέρος (10). Κατ' άλλην μέθοδον (21, 22, 23, 24) το λαμβανόμενον φυραματικώς δραστικόν παρασκευάσμα είναι, τελικώς, έλεύθερον κυττάρων. Η ούτω λαμβανομένη κόνις, διατηρείται εις ξηραντήρα και - αναλόγως του φυράματος - είτε εις θερμοκρασίαν δωματίου είτε υπό ψύξιν. Η διάρκει α της φυραματικής της δραστικότητας κυμαίνεται από μερικών ώρων, μέχρι μηνών, αναλόγως του ένζύμου.

* Οι μικροοργανισμοί τουτοι δύναται να ληφθούν από την American Type Culture Collection, 2029 M street, N.W., Washington, D.C., U.S.A.

* Ός π. χ. το Ross Allen's Reptile Institute, Silver Springs, Florida, U.S.A.

Όπτικώς ίσομερή (L ή D) ώρισμένων αμινοξέων π.χ. D-σερίνη, D-προλίνη, L-λυσίνη, L-θρεονίνη, D-θρεονίνη, L-άσπαραγινικόν όξύ, δέν πληροούν τούς ήδη έκτεθέντας περιορισμούς τής μεθόδου και ώς έκ τούτου, δέν είναι δυνατόν νά γίνη έλεγχο τής καθαρότητας αύτών φυραματικώς.

Αί αμινοξυ-όξειδάσαι στεροϋνται άπολύτου χημικής έξειδικεύσεως ώς πρòς τò υπόστρωμα, κατέχουσαι όπτικήν μόνον έξειδίκευσιν. Ός έκ τούτου, δέν δύνανται νά διαχωρίσουν τò όπτικώς ίσομερές τού υπό έξέτασιν αμινοξέος έξ έτέρου ξένου μèn αμινοξέος, τής αύτής όμως όπτικής συντάξεως (L ή D). Αί άποκαρβοξυλάσαι κατέχουν μèn χημικήν έξειδίκευσιν ώς πρòς τò υπόστρωμα — έκτός, βεβαίως, τής όπτικής τοιαύτης, ήτις άναφέρεται εις τήν L-σύνταξιν — πλην όμως είτε αντιδρουν βραδύτερον άπό τας αμινοξυ-όξειδάσας, είτε λαμβάνονται δυσκολώτερον τούτων. Ός έκ τούτου, ó δια τής μεθόδου ταύτης έλεγχο τής όπτικής καθαρότητας α-άμινοξέος, πρέπει πάντοτε νά συνδυάζεται πρòς τά αναλυτικά (ποσοτική άνάλυσις, χαρτοχρωματογραφία) και πολωσιμετρικά δεδομένα τής υπό έξέτασιν ούσίας.

Ό έλεγχο τής «στεροχημικής καθαρότητας» α-άμινοξέος με δεύτερον ασύμμετρον άτομον άνθρακος, άντιμετωπίζεται κατά διαφορετικόν, δι' έν έκαστον τούτων, τρόπον. Παράδειγμα φυραματικής λύσεως τού προβλήματος, άποτελεί ή περίπτωση τής ίσολευκίνης. Έάν δια d και l παρασταθή ή στεροχημική διάταξις εις τò β-άτομον άνθρακος τής ίσολευκίνης (D και L είναι πάντοτε ή στεροχημική σύνταξις τού εις τήν α-θέσιν άτόμου άνθρακος) τότε τά δυνατά στερεοίσομερή άποδίδονται σχηματικώς ώς έξης :



Έάν τò ίσομερές L, d είναι ή L-ίσολευκίνη, τότε τò L, l, είναι έξ όρ-ισμοϋ ή L-άλλοίσολευκίνη, τò ίσομερές D, l είναι ή D-ίσολευκίνη και τò D, d είναι ή D-άλλοίσολευκίνη. Τά δύο ρακεμικά μίγματα, τά όποία λαμβάνονται κατά τήν ολικήν σύνθεσιν τής ίσολευκίνης, θά είναι : DL-ίσολευκίνη (L, d και D, l) και DL-άλλοίσολευκίνη (L, l και D, d). Έπίδρασις DOX επί τού μίγματος τών τεσσάρων ίσομερών (25), καταστρέφει τήν ασύμμετριάν εις τò α-άτομον άνθρακος, έφ' όσον τούτο έχει τήν D στεροχημικήν σύνταξιν. Παρουσία καταλάσης, τά D, l και D, d όξειδοϋνται πρòς l-α-κετο-β-μεθυλ-βαλεριανικόν όξύ και d-α-κετο-β-μεθυλ-βαλεριανικόν όξύ, άντιστοίχως. Αί ύδραζόνας τούτων με 2,4-δινιτροφαινυλυδραζίνην, έχουν τήν αύτήν μèn — κατ' άπόλυτον τιμήν — ειδικήν στροφικήν ικανότητα (16,9°), αντίθετον δέ κατά σημείον.

Η ασύμμετρία τού α-άτόμου άνθρακος, έχοντος τήν L-στεροχημικήν σύνταξιν, καταστρέφεται κατά τήν επίδρασιν τής LOX. Τò λαμβανόμενον προϊόν θά είναι κετονοξύ, εάν προστεθή καταλάση κατά τήν φυραματικήν όξειδωσιν. Εις τήν περίπτωση τών τεσσάρων στερεοίσομερών τής ίσολευκίνης, τά L, l

και L, d όξειδοϋνται πρòς l-α-κετο-β-μεθυλ-βαλεριανικόν όξύ και d-α-κετο-β-μεθυλ-βαλεριανικόν όξύ (26). Αί ύδραζόνας τούτων έχουν τήν αύτήν μèn, κατ' άπόλυτον τιμήν, ειδικήν στροφικήν ικανότητα (16,9°) αντίθετον δέ κατά σημείον. Τά στερεοίσομερή L, d και D, d είναι έπιμερή, ώς και τά D l και L, l. Ός έκ τούτου, ή L-ίσολευκίνη και ή D-άλλοίσολευκίνη δίδουν κατά τήν όξειδωσιν τò αύτò κετονοξύ, τού όποιου ή ύδραζόνη έχει ίσην και αντίθετον (κατά σημείον) ειδικήν στροφικήν ικανότητα με εκείνην τού κετονοξέος τού λαμβανομένου κατά τήν όξειδωσιν τής D-ίσολευκίνης και L-άλλοίσολευκίνης. Έάν έπομένως, μίγμα τών τεσσάρων στερεοίσομερών τής ίσολευκίνης ύποβληθή εις δύο φυραματικές όξειδώσεις παρουσία καταλάσης (με LOX ή μία και DOX ή άλλη) θά είναι δυνατόν νά έκτιμηθή ή σύνθεσις τούτου άπό τήν ειδικήν στροφικήν ικανότητα τού μίγματος τών λαμβανομένων δύο ύδραζονών (25, 27). Έφαρμογή τής μεθόδου ταύτης εις άλλα α-άμινοξέα με δεύτερον ασύμμετρον άτομον άνθρακος, δέν είναι πάντοτε εύκολο, λόγω τής άντιστάσεως, τήν όποιαν παρουσιάζουν ώρισμένα τών ίσομερών των κατά τήν φυραματικήν όξειδωσιν.

Η χρησιμοποίηση σ φυραμάτων δια τόν έλεγχο τής όπτικής και στεροχημικής καθαρότητας τών α-άμινοξέων, χαρακτηρίζεται — ώς κάθε φυραματική αντίδρασις — άπό τήν έξεδίκευσιν γενικήν ή μερικήν τού φυράματος πρòς τò υπόστρωμα. Η ήδη έκτεθεισα φυραματική όξειδωσις με DOX ή LOX άπαιτεί ώρισμένην μèn στεροχημικήν σύνταξιν, αλλά όχι και άπόλυτον χημικήν έξειδίκευσιν, ώς ή άποκαρβοξυλίωσις με βακτηριακής προελεύσεως άποκαρβοξυλάσας, κατά τήν όποιαν τò ένζυμον αντιδρά με έν και μόνον L-άμινοξύ, χαρακτηριστικόν τού φυράματος. Ός έκ τούτου, ώρισμένα αμινοξέα π.χ. τά μονοάμινο-μονοκαρβονικά όξέα αντιδρουν ταχέως με DOX ή LOX, ένω άλλα π.χ. D-όξυπρολίνη, L-ιστιδίνη, α-άμινο-δικαρβονικά όξέα ώς και διάαμινο-μονοκαρβονικά όξέα αντιδρουν βραδέως ή και καθόλου. Έπομένως, αί άνωτέρω αναφερθείσαι φυραματικά μέθοδοι έλέγχου δέν δύνανται νά εφαρμοσθουν έφ' όλων γενικώς τών έν τή φύσει, ή μή, άπαντώντων α-άμινοξέων. Δι' ώρισμένα έξ αύτών, άπαιτείται ή εύρεσις τών καταλλήλων φυραμάτων, ίνα ύπερνικηθουν αί επί τού παρόντος δυσχέρειαι.

S U M M A R Y

Enzymatic testing of purity of the optically active α-amino acids.

By GERASSIMOS STELAKATOS*

The use of optically specific amino acid oxidases and decarboxylases to test the purity of α-amino acids is reviewed. In the case of the optical purity, the enzymatic method is more sen-

* Present adress : Laboratory of Biochemistry, National Cancer Institute, National Institutes of Health, Bethesda 14, Maryland, U.S.A.

sitive than the polarimetric method. The determination of the steric purity is illustrated in the case of the isoleucine.

The method is not a general one, because some amino acids are resistant to enzymatic oxidation or decarboxylation.

Β Ι Β Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Pauly H.: *Z. physiol. Chem., Hoppe-Seyler's*, **42**, 508 (1904).
2. Sakaguchi S.: *J. Biochem. (Japan)* **5**, 25 (1925).
3. Zeller E. A.: «*Advances in Enzymology*». Τόμος VIII, σελ. 459, Interscience Publishers Inc., N.Y., 1948.
4. Krebs H. A.: *Biochem. J.* **29**, 1620 (1935).
5. Zeller E. A., Maritz A.: *Helv. Chim. Acta* **27**, 1888 (1944) καὶ **28**, 365 (1945).
6. Singer T. P., Kearney E. B.: *Arch. Biochem.* **29**, 190 (1950).
7. Umbreit W. W., Burris R. H., Stauffer J. F.: «*Manometric Techniques*» Burgess Publishing Co., Minnesota, 1957.
8. Warburg O.: *Biochem. Z.* **142**, 317 (1923). **152**, 51 (1924) ὡσαύτως ὑπὸ τοῦ ἰδίου: «*Über den Stoffwechsel der Tumoren*» Springer, Berlin (μετάφρασις εἰς τὴν Ἀγγλικὴν ὑπὸ F. Dickens, 1930, Constable, London).
9. Krebs H. A.: *Z. physiol. Chem., Hoppe-Seyler's* **217**, 191, (1933).
10. Gale E. F.: *Biochem. J.* **39**, 46 (1945).
11. Σελίς 74 τῆς ὑπ' ἀριθ. 7 παραπομπῆς.
12. Meister A., Levintow L., Kingsley R. B., Greenstein J. P.: *J. Biol. Chem.* **192**, 535 (1951).
13. Blanchard M., Green D. E., Nocito V., Ratner S.: *J. Biol. Chem.* **161**, 583 (1945).
14. Negelein E., Brömel H.: *Biochem. Z.* **300**, 225 (1939).
15. Greenstein J. P., Birnbaum S. M., Otey M. C.: *J. Biol. Chem.* **204**, 307 (1953).
16. Birnbaum S. M., Greenstein J. P.: *Arch. Biochem. and Biophys.* **39**, 108 (1952).
17. Bender A. E., Krebs H. A.: *Biochem. J.* **46**, 210 (1950).
18. Burton K.: *Biochem. J.* **48**, 458 (1951).
19. Burton K.: «*Methods in Enzymology*» Τόμος II, σελ. 199, Academic Press Inc., N. Y., 1955.
20. Birnbaum S. M., Levintow L., Kingsley R. B., Greenstein J. P.: *J. Biol. Chem.* **194**, 455 (1952).
21. Najjar V. A., Fisher J.: *J. Biol. Chem.* **206**, 215 (1954).
22. Taylor E. S., Gale E. F.: *Biochem. J.* **39**, 52 (1945).
23. Epps H. M. R.: *Biochem. J.* **39**, 42 (1945).
24. Meister A., Sober H. A., Tice S. V.: *J. Biol. Chem.* **189**, 577 (1951).
25. Greenstein J. P., Levintow L., Baker C. G., White J.: *J. Biol. Chem.* **188**, 647 (1951).
26. Meister A.: *Nature* **168**, 1119 (1951).
27. Greenstein J. P., Birnbaum S. M., Levintow L.: «*Biochemical Preparations*» Τόμ. 3, σελ. 84, John Wiley, N. Y., 1953.

(Εἰσήχθη τῇ 11ῃ Ἰουνίου 1959)

Ὁ καρκίνος τῶν φυτῶν

ὑπὸ ΧΡ. ΑΛ. ΦΟΥΦΑ

Ὁ Καρκίνος, νόσος λίαν διαδεδομένη εἰς τὸν ἄνθρωπον, τὰ ζῶα καὶ ἰδίως εἰς τὰ φυτὰ, καταλέγεται εἰς τὰ νεοπλάσματα, ἧτοι εἰς τοὺς ὄγκους ἐκείνους, οἵτινες ἀναφαίνονται καὶ ἀναπτύσσονται ἐκ κυττάρων ὑποστάντων διαταραχὴν τῆς ζωῆς των, ἀποτέλεσμα τῆς ὁποίας εἶναι ἡ βασικὴ μεταβολὴ τοῦ χαρακτῆρος των.

Τὰ νεοπλάσματα συνίστανται ἐκ κυττάρων ἀτύπου κατασκευῆς καὶ ἰδιοτελοῦς αὐτονόμου βίου, συμπεριφέρονται δὲ ἔναντι τοῦ λοιποῦ ὀργανισμοῦ εἴτε ἀδιαφόρως εἴτε ἐπιβλαβῶς. Ἀναλόγως τῆς συμπεριφορᾶς των ταύτης διακρίνονται τὰ νεοπλάσματα ταῦτα εἰς καλοήθη καὶ κακοήθη.

Ὅσον ἀφορᾷ τὸ αἷτιον ἢ τὰ αἷτια τῆς γενέσεως τῶν νεοπλασμάτων, εἶναι ζήτημα τὸ ὁποῖον παραμένει εἰσέτι σκοτεινὸν μόνον δὲ εἰκασίαι καὶ ὑποθέσεις ἔχουν ἐξενεχθῆ σχετικῶς.

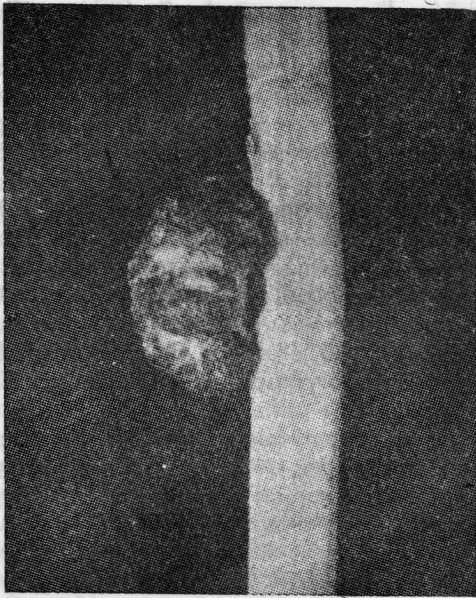
Πλὴν τοῦ Καρκίνου τοῦ ἀνθρώπου καὶ τῶν ζώων, πολλοὶ ἐρευνῆται ἔστρεψαν τὴν προσοχὴν των καὶ εἰς τὴν ἐρευναν τῶν ἐμφανιζομένων ἐπὶ διαφόρων φυτῶν καρκινωδῶν ὄγκων τῶν ὁποίων ὁ σχη-

ματισμὸς ὀφείλεται εἰς διάφορα αἷτια: δηλαδὴ ἄλλοτε προκαλοῦνται ἀπὸ ἰόν, ἄλλοτε ἀπὸ βακτήριον, ἄλλοτε δὲ ἀναπτύσσονται αὐτομάτως καὶ εἶναι προελεύσεως γενετικῆς καὶ ἄλλοτε χημικῆς.

Ὁ πλέον ἐνδιαφέρων καρκινώδης ὄγκος εἶναι ὁ διεθνῶς γνωστὸς ὑπὸ τὴν ὀνομασίαν Crown—Gall, ὅστις προκαλεῖται ἀπὸ βακτήριον τοῦ ὁποίου ἡ σπουδὴ ἀπεκάλυψε γεγονότα πολὺ περιέργα.

Τῷ 1907 οἱ Erwin Smith καὶ Townsend (1) ἀπεμόνωσαν ἐκ τῶν ἰστών τῶν ὄγκων Crown—Gall ἓνα ἰδιάζον βακτήριον (*Agrobacterium tumefaciens* ἢ *Phytomonas tumefaciens*) ὅπερ ἐγγυόμενον εἰς ἓνα μεγάλον ἀριθμὸν ὑγιῶν φυτῶν προκαλεῖ τὴν ἀνάπτυξιν ὄγκων, οἵτινες συχνὰ παρεβλήθησαν πρὸς τὰ ζωϊκὰ καρκινώματα. Εἰς τινὰς περιπτώσεις (*Chrysanthemum frutescens*, *Helianthus tuberosus*) ἐνεφανίζοντο εἰς ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ σημείου τῆς ἐγγύσεως, ὅπου παρήγατο πρωτογενῆς ὄγκος, δευτερογενεῖς ὄγκοι παραβαλλόμενοι πρὸς τὰς μεταστάσεις τῶν ζωϊκῶν καρκινωμάτων. Οἱ δευτερογενεῖς ὄγκοι οὗτοι ἦσαν πλήρως

ἀπηλλαγμένοι βακτηρίων. Διὰ καλλιέργειας τῶν δευτερογενῶν ὄγκων εἰς τὸ θρεπτικὸν μέσον τοῦ White παρήγοντο νέοι ἱστοί, οἵτινες ἐμβολιαζόμε-



Εἰκ. 1. Καρκίνωμα ἀναπτυχθὲν ἐπὶ βλαστοῦ Ἡλιάνθου κατόπιν ἐμβολιασμοῦ ἰστοῦ Crown-Gall καλλιεργηθέντος κατὰ ἀσηπτικῶς. (Κατὰ Braun καὶ White).

νοι ἐπὶ ὑγιῶν φυτῶν παρήγον ὄγκους ἀπηλλαγμένους βακτηρίων.

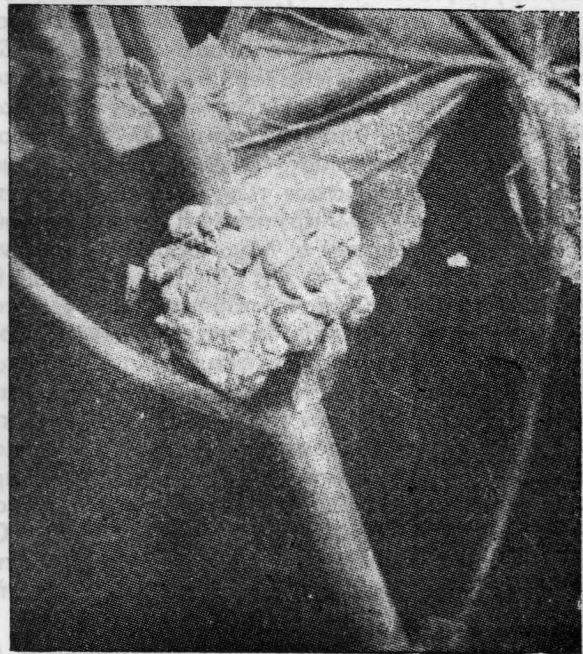
Διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου τῆς καλλιέργειας φυτικῶν ἰσθῶν *in vitro* ἐξήχθησαν χρησιμώτατα συμπεράσματα ἐπὶ τοῦ καρκίνου τῶν φυτῶν, ἐξ ἄλλου ἢ ἀνακάλυψις τῶν αὐξινῶν ὑπεκίνησεν εἰς ἐρευνητικὰς ἐργασίας, διὰ τῶν ὁποίων ἐπεκυρώθησαν ἐκφρασθεῖσαι ἀπόψεις ὅτι τὸ *Agrobacterium* παράγει οὐσίαν ἱκανὴν νὰ διαχέεται ἐντὸς τῶν ἰσθῶν καὶ νὰ προκαλῆ τὴν κυτταροπλασίαν. Πράγματι τῷ 1938 ὁ Berthelot καὶ ἡ Amoureux (2) διεπίστωσαν ὅτι τὸ *Agrobacterium* ἐκκρίνει ἰνδολυλοξικὸν ὄξύ εἰς ποσότητα ἱκανὴν νὰ προκαλῆ τὴν κυτταροπλασίαν.

Τῷ 1933 ὁ Laibach (3,4) καὶ βραδύτερον οἱ Solacolu καὶ Constantinesco (5) παρατήρησαν ὅτι διὰ τῆς ἐφαρμογῆς ἰνδολυλοξικοῦ ὄξεος ἐπὶ βλαστῶν ἐσχηματίζοντο ἐνίοτε καρκινώματα. Οἱ Brown καὶ Gardner (6) τῷ 1936 καὶ οἱ Link καὶ Wilcox τῷ 1937 (7) διεπίστωσαν ὅτι οἱ ἱστοὶ τῶν Crown-Gall ἐνεῖχον 30-50/πλάσιαν ποσότητα ἰνδολυλοξικοῦ ὄξεος τῆς τῶν φυσιολογικῶν ἰσθῶν καὶ ὅτι δι' ἐπιδράσεως τούτου ἐπὶ βλαστῶν εἰς ποσότητα ἀνάλογον πρὸς τὴν περιεχομένην εἰς τοὺς ἰστούς τῶν Crown-Gall, ἐπετυγχάνετο ἀνάπτυξις ὄγκων παρομοίων μὲ τοὺς Crown-Gall. Διὰ παραλλήλου ἐξετάσεως τῶν ἐπιτευχθέντων ὡς ἄνω ἀποτελεσμάτων, θὰ ἠδύνατό τις νὰ ἀχθῆ εἰς τὴν σκέψιν ὅτι ἡ ἀνάπτυξις Crown-Gall εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς δράσεως τοῦ ἰνδολυλοξικοῦ ὄξεος, ὃ δὲ

σχηματισμὸς δευτερογενῶν ὄγκων ἐπακόλουθον γέννημα τῆς διαχύσεως τοῦ ὄξεος τούτου πᾶσι τῆς πρωτογενοῦς ἐστίας.

Ἡ ἐρμηνεία αὕτη ἠλέγχθη τῷ 1941-1942 ὑπὸ τῶν Braun καὶ White (8) ὡς οὐχὶ ὀρθή. Οἱ ἐρευνηταὶ οὗτοι διὰ σειρᾶς ἐρευνῶν πρὸς τὸν σκοπὸν νὰ διαπιστώσουν, ἐὰν οἱ ἱστοὶ Crown-Gall, οἱ στερούμενοι βακτηριδίων, διετήρουν καρκινογόνους ιδιότητες, ἐχρησιμοποίησαν πρὸς τοῦτο δευτερογενεῖς ὄγκους τοῦ *Helianthus* ἐπιτευχθέντας δι' ἐγχύσεως τοῦ *Agrobacterium* καί, ἀφ' οὗ διεπίστωσαν ὅτι οἱ οὕτω παραχθέντες ἱστοὶ ἦσαν στείροι βακτηρίων, ἐνεβολίασαν τούτους ἐπὶ ὑγιῶν ἰσθῶν καὶ παρατήρησαν τὸν σχηματισμὸν ὄγκων ἀναλόγων πρὸς ἐκείνους οἵτινες ἐπετεύχθησαν διὰ τοῦ *Agrobacterium*. Ἐκ τούτων ὁ White (9) ἀνέλαβε τῷ 1945 σχετικὰς ἐρεῦνας ἐπὶ τοῦ φυτοῦ *Vinca rosea*, εἰς τὸ ὁποῖον δὲν παρατηροῦνται μεταστάσεις τῶν Crown-Gall. Οἱ κατόπιν ἐγχύσεως τοῦ *Agrobacterium* ἐπιτευχθέντες εἰς τοῦτο ὄγκοι ὑπεβλήθησαν ἐπὶ πενθήμερον εἰς ἐπίδρασιν θερμοκρασίας 45° ἀπαλλαγέντες οὕτω τῶν βακτηρίων. Παρατηρήθη ὅτι τὰ ἐπιτευχθέντα καρκινώματα ταῦτα ἀπηλλαγμένα τοῦ παθογόνου παράγοντος, καλλιεργούμενα *in vitro* καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐμβολιαζόμενα ἐπὶ ὑγιῶν ἀτόμων τῆς *Vinca rosea*, παρήγον ἐκ νέου καρκινώματα ὄγκωδη.

Ὁ Braun κατέδειξε βραδύτερον ὅτι ὁ μετασχη-



Εἰκ. 2. Crown-Gall ἀναπτυχθὲν ἐπὶ βλαστοῦ Πελαργονίου κατόπιν ἐπιδράσεως τοῦ βακτηρίου *Agrobacterium tumefaciens*. (Κατὰ Gautheret).

ματισμὸς τῶν ὑγιῶν κυττάρων εἰς κύτταρα Crown-Gall δύναται νὰ πραγματοποιηθῆ ἐντὸς 36 μόνων ὥρων. Διὰ τοῦ πειράματος τούτου ἐπεσημάνθη ἡ

ταχύτης τής καρκινογόνου μεταμορφώσεως.

Οι Gautheret (10) και de Ropp (11) κατώρθωσαν τῶν 1947 - 1948 νὰ ἐπιτύχουν ἀποικίας ἰστών Crown - Gall, ἀπηλλαγμένας τελείως βακτηριδίων, δι' ἀπ' εὐθείας ἀσηπτικής καλλιέργειας τμημάτων πρωτογενῶν ὄγκων Crown - Gall τῶν φυτῶν *Scorzonera*, *Helianthus* κ.λ.π. Δι' ἐμβολιασμοῦ εἶτα τῶν ὡς ἄνω ἐπιτευχθέντων ἰστών ἐπὶ τμημάτων βλαστῶν ὑγιῶν φυτῶν, ἀνεπτύχθησαν νεοπλάσματα, ἅτινα ἠδύναντο νὰ καλλιεργῶνται ἐπ' ἀόριστον εἰς θρεπτικά μέσα στερούμενα αὐξίνης καὶ νὰ συμπεριφέρονται πλήρως ὡς οἱ ἴστοι τῶν Crown - Gall. Διὰ τῶν ἀποτελεσμάτων τούτων οἱ ἐν λόγῳ ἐρευνηταὶ ἐβεβαιώθησαν ὅτι τὸ *Agrobacterium* προκαλεῖ μόνιμον * μεταμόρφωσιν τῶν φυσιολογικῶν κυττάρων εἰς καρκινικά. Οὐσιώδης χαρακτήρ τῆς μεταμορφώσεως ταύτης εἶναι ἡ ἔξαρσις τῆς ἰκανότητός των νὰ συνθέτουν αὐξίνη, συνεπεία δὲ ταύτης τὰ κύτταρα πολλαπλασιάζονται ἀδιακόπως διὰ νὰ δώσουν νεοπλάσματα. Ὅθεν τὰ κύτταρα ταῦτα καθίστανται αὐτότροφα ἔναντι τῶν αὐξινῶν καὶ τοῦτο ἐξηγεῖται διὰ τὸ ὅτι Gautheret ἐπέτυχεν ἀνάπτυξιν καρκινικῶν ἰστών εἰς θρεπτικά μέσα στερούμενα παραγόντων προκαλούντων τὴν κυτταροπλασίαν, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς φυσιολογικοὺς ἰστούς οἵτινες, εἶναι ἀδύνατον ἄνευ τῶν οὐσιῶν τούτων νὰ πολλαπλασιάζονται.

Ὁ White (15, 16) ἐσκέφθη νὰ χρησιμοποιήσῃ καλλιέργειας ἰστών τῶν ὄγκων, οἵτινες ἀναπτύσσονται συνεπεία τραυματισμοῦ ἐπὶ τοῦ ὕβριδιου τοῦ προερχομένου ἐκ τῆς διασταυρώσεως τῶν φυτῶν *Nicotiana glauca* × *Nicotiana langsdorfii*. Οἱ ὄγκοι οὗτοι παρόμοιοι πρὸς τοὺς καρκινικοὺς τῶν ζώων δὲν προκαλοῦνται ὑπὸ παρασίτου ἀλλ' εἶναι προΐοντα γενετικής ἀνωμαλίας, (ἐν εἶδος ἀσυμφωνίας μεταξὺ τῶν χρωμοσωμάτων τῶν γονέων). Ὁ ἐρευνητὴς οὗτος ἀφ' οὗ ἐκαλλιέργησεν ἐπὶ πενταετίαν τοὺς ἰστούς τῶν ὄγκων τοῦ ἐν λόγῳ ὕβριδιου, τοὺς ἐνεβολίασεν ἀκολούθως ἐπὶ τῆς *Nicotiana glauca*, ἥτις, σημειωτέον, οὐδέποτε παράγει ὄγκους αὐτομάτως καὶ παρετήρησε τὴν ἀνάπτυξιν καρκινωμάτων.

Ὁ Gautheret (10, 17) ἐπέτυχεν, ὑπὸ συνθήκας αὐστηρῶς ἀσηπτικής, καρκινογόνου μετασχηματισμὸν ἀνάλογον πρὸς τὸν τοῦ Crown - Gall κατόπιν παρατεταμένης ἐπιδράσεως ἑτεροαυξίνης ἐπὶ φυσιολογικῶν ἰστών Καρότου καὶ Σκορζονέρας καλλιεργούμενων εἰς θρεπτικά μέσα περιέχοντα τὴν οὐσίαν ταύτην εἰς δόσιν τουλάχιστον ἴσην πρὸς 10⁻⁷. Οἱ ἴστοι οὗτοι ἔχανον τελείως τὴν ριζογόνον ἰκανότητά των, ἦσαν διαφανεῖς, εὐθρυπτοὶ καὶ εἶχον τὴν

* Ἐρευνηταὶ τινες (11, 12, 13, 14) παρατηρήσαντες ἀνάπτυξιν ὀφθαλμῶν καὶ ριζῶν ἐξ ἰστών Crown - Gall εἶχον πιστεύσει, ἄλλοτε, ὅτι ὠρισμένα καρκινικά κύτταρα ἐπανέρχονται εἰς τὴν φυσιολογικὴν των κατάστασιν, πρόσφατοι ὅμως ἐρευνᾶν κατέδειξαν ὅτι πρόκειται περὶ φαινομένου ἀπατηλοῦ. Τὰ οὕτω παραχθέντα ὄργανα εἶναι ἰκανὰ νὰ δημιουργοῦν περαιτέρω καρκινώματα, τῶν ὁποίων ἡ καρκινογόνος φύσις δὲν ἐπιδέχεται ἀμφισβήτησιν, παρουσιάζοντα ὅλας τὰς ἰδιότητας τοῦ πρωτογενοῦς καρκινώματος.

ἰκανότητα νὰ πολλαπλασιάζονται ἀπεριορίστως ἀπουσία ἰνδολυλοξικοῦ ὀξέος, ἀπεκλήθησαν δὲ ὑπὸ τοῦ Gautheret «ἐθισμένοι ὡς πρὸς τὴν ἑτεροαυξίνη» καὶ εἶναι, κατ' αὐτόν, ὄγκοι χημικῆς προελεύσεως.

Τὰ δύο εἶδη καρκινικῶν ἰστών (Crown - Gall καὶ ἐθισμένοι) χαρακτηρίζονται τὸ μὲν ἀπὸ τὴν ἰδιότητα αὐτῶν νὰ αὐξάνονται κατὰ τρόπον ἀναρχικόν, τὸ δὲ ἀπὸ τὴν μετάβασιν ἐκ τῆς ἑτεροτροφίας εἰς τὴν αὐτοτροφίαν, παρουσιάζουν ὅμως διαφορὰν ὡς πρὸς τὴν ταχύτητα τῆς γενέσεώς των· δηλαδή ἐνῶ ὁ προκαλούμενος ὑπὸ τῆς ἑτεροαυξίνης καρκινικός μετασχηματισμὸς παράγεται μετὰ πάροδον ὀλοκλήρων μηνῶν, ὁ ἐπιτυγχανόμενος ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ *Agrobacterium* παράγεται μόνον μετὰ 2 - 3 ἡμέρας. Ἡ διαφορὰ αὕτη δύναται νὰ ἐξηγηθῆ, ἐὰν γίνῃ δεκτὸν ὅτι τὸ *Agrobacterium* παράγει πλὴν τοῦ ἰνδολυλοξικοῦ ὀξέος καὶ ἄλλην οὐσίαν, ἔτι περισσότερο ἐνεργόν, ἥτις εἶναι ἰκανὴ νὰ προκαλῆ ταχύτατα καρκινικὸν μετασχηματισμὸν.

Ἐξεφράσθη ἐσχάτως ἡ γνώμη ὅτι τὸ *Agrobacterium* συνοδεύεται ὑπὸ διηθητοῦ ἰοῦ, ὅστις ἀντιπροσωπεύει τὸν κυρίως καρκινογόνον παράγοντα. Ἡ γνώμη αὕτη ἐστηρίχθη ἐπὶ τῆς ἀνακαλύψεως πρωτεΐνης τινός, ἥτις δὲν ἀπαντᾷ εἰς τοὺς φυσιολογικοὺς ἰστούς ἀπομένει ὅμως νὰ ἀποδειχθῆ ὅτι ἡ πρωτεΐνη αὕτη ἀνήκει εἰς τοὺς διηθητοὺς ἰοὺς. Ὑπὲρ τῆς θεωρίας ταύτης συνηγοροῦν τὰ ἐξαχθέντα συμπεράσματα ἐκ συγκριτικῶν πειραμάτων σχέσεως θερμοκρασίας καὶ καρκινικοῦ μετασχηματισμοῦ. Οὕτω λ.χ. διὰ μόλυνσεως φυτῶν διὰ τοῦ *Agrobacterium* καὶ ἐκθέσεώς των εἰς περιβάλλον θερμοκρασίας κυμαινομένης ἀπὸ 26° - 29° C ἐσημειώθη ὅτι εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 26° C ἡ καὶ κατωτέρα αὐτῆς ὁ καρκινικός μετασχηματισμὸς ἐπιτυγχάνεται ἐντὸς 10 ὥρῶν, εἰς θερμοκρασίαν 27° C ἐντὸς 16 ὥρῶν, εἰς θερμοκρασίαν 28° C ἐντὸς 40 ὥρῶν, ἐνῶ εἰς θερμοκρασίαν 29° C δὲν πραγματοποιεῖται ἡ καρκινοποίηση καίτοι τὸ βακτήριον ἐξακολουθεῖ νὰ εὐρίσκειται ἐν ζωῇ, προφανῶς λόγῳ καταστροφῆς τοῦ καρκινογόνου παράγοντος.

Ὁ Gautheret (18) συνέκρινε τὰς εἰς τροφὰς ἀνάγκας τῶν φυσιολογικῶν καὶ τῶν καρκινικῶν ἰστών. Τὰ πειράματά του ἐγένοντο ἐπὶ ἰστών τῶν *Helianthus tuberosus* καὶ *Scorzonera*, διεπιστώθη δὲ ὅτι οἱ καρκινικοὶ ἴστοι εἶναι ὀλιγώτερον ἀπαιτητικοὶ εἰς τροφὰς τῶν φυσιολογικῶν, δύναται δὲ νὰ καλλιεργῶνται ἄνευ ἑτεροαυξίνης ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς φυσιολογικοὺς ἰστούς τῶν ἀνωτέρω εἰδῶν, οἵτινες δὲν αὐξάνονται ἀπουσία τῆς οὐσίας ταύτης.

Διὰ τῆς μεθόδου τῆς χρωματογραφίας διεπιστώθη ὑπὸ τῶν Bitancourt, Schwartz καὶ Dierberger (19) ἡ παρουσία αὐξινῶν ἐν ἀφθονίᾳ εἰς τοὺς καρκινικοὺς ἰστούς πολλαριθμῶν φυτῶν, γεγονός ὅπερ δικαιολογεῖ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν ὡς ἄνω ἰστών ἐπὶ θρεπτικῶν μέσων ἀπηλλαγμένων τῶν οὐσιῶν τούτων.

Ὁ Gautheret (20) διεπίστωσε μορφολογικὰς καὶ ἀνατομικὰς διαφορὰς μεταξὺ καρκινικῶν καὶ φυσιολογικῶν ἰστών τοῦ *Helianthus tuberosus*· οὕτω οἱ καρκινικοὶ ἴστοι εἶναι εὐθρυπτοὶ καὶ διαφανεῖς

ένω οι αντίστοιχοι φυσιολογικοί είναι συμπαγείς και σκιεροί, οι καρκινικοί ιστοί έτι συνίστανται έξ άπλου παρεγγύματος έπιδεκτικού να άποφυλοΰται κατά περιοχάς ένω οι φυσιολογικοί ιστοί φέρουν ήθμαγγειώδεις σχηματισμούς.

Οί Riker και Gutsché (21) έμελέτησαν τώ 1948 την ανάπτυξιν των καρκινικών ιστών του *Helianthus annuus* έπί θρεπτικών μέσων περιεχόντων διαφόρους πηγάς άζώτου. Παρατηρήθη έξαιρετική ανάπτυξιν των ιστών τούτων παρουσία νιτρικού νατρίου ή ούρίας, καλή ανάπτυξιν παρουσία άλανίνης, γλυκίνης, άργινίνης, άσπαραγινικού όξέος και ύδρολύματος καζείνης, σχετικώς ίκανοποιητική παρουσία νιτρικού άμμωνίου, μετρία παρουσία πεπτόνης και έκχυλίσματος ζυθοζύμης, άσθενής ή μηδαμινή παρουσία νιτρώδους νατρίου. Τέλος παρατηρήθη ότι ένδεκα άμινοξέα παρημπόδιζον την ανάπτυξιν των ιστών. Άνάλογα άποτελέσματα έσημειώθησαν εις τους καρκινικούς ιστούς του *Helianthus annuus* και του ύβριδίου *nicotiana glauca* X *nicotiana Langsdorfii* και ύπό των Frank, Riker και Dye (22).

Οί Hildebrandt και Riker (23) έμελέτησαν την έπίδρασιν διαφόρων όργανικών ένώσεων (σακχάρων, άλκοολών, όργανικών όξέων) έπί της αναπτύξεως ιστών καλλιεργούμενων *in vitro*.

Ο King (24) έξετάσας τώ 1949 την έπίδρασιν των άκτινων X έπί της *in vitro* αναπτύξεως των όγκων του ύβριδίου της νικοτιανής, διεπίστωσεν ότι δόσεις 1000 r προκαλοΰν ευεργετικήν έπίδρασιν έπί της αναπτύξεως καλλιεργειών 10 ήμερών, δόσεις άπό 10.000 r και άνω προκαλοΰν άνάσχεσιν, ήτις εις τας 60.000 r είναι ίσχυρά καθ' όλην την καλλιέργειαν, εις δέ τας 100.000 r ή άνάσχεσις είναι ολοκληρωτική. Τά φυτικά τμήματα, άτινα άνέχονται την δόσιν ταύτην, έχουν άφυμενιωμένην έπιφάνειαν έν έκτάσει.

Οί Eberts, Burriss και Riker (25) χρησιμοποίησαντες ραδιενεργά ισότοπα κατέδειξαν ότι ή άνάσχεσις της ανάπτυξεως των καλλιεργειών των *Crown-Gall* του *Helianthus annuus* παρουσία ώρισμένων άμινοξέων όφείλεται πιθανώς εις τά όργανικά όξέα άτινα προέρχονται έκ της άποσπάσεως της άμινικής ομάδος. Οί Reinert και White (26) μελετώντες την καλλιέργειαν καρκινικών ιστών της *Picea glauca* παρατήρησαν ότι οί ιστοί οΰτοι έχουν άνάγκην Βιταμίνης B₁₂, ήτις δέν είναι άναγκαία δια τους φυσιολογικούς ιστούς. Ύπό του Black (27,28) άνεκαλύφθη κατά τώ 1945-1946 και τρίτη κατηγορία καρκινικών ιστών των φυτών όφειλομένη εις διηθητούς ιούς. Οί ιστοί των νεοπλασμάτων τούτων δύνανται να καλλιεργηθοΰν *in vitro*, ως και οί ιστοί *Crown-Gall*, άπουσία αύξίνης. Οί όγκοι οΰτοι έμελετήθησαν ιδιαιτέρως ύπό των Burkholder και Nickell (29) έπί καλλιεργειών όγκων της ρίζης του *Rumex acetosa*. Έπί της προκειμένης περιπτώσεως είναι δυνατή ή διαφοροποίησης άγγειωδών στοιχείων άνευ όργανώσεως.

Ο Nickell (14) μελετήσας την καλλιέργειαν *in vitro* καρκινικών ιστών του *Melilotus officinalis*, ό-

φειλομένων εις διηθητόν ίόν, διεπίστωσεν ότι ή ταχεία ανάπτυξιν των ιστών τούτων άπαιτεί ποσότητα φωσφορικών άλάτων δεκαπλασίαν έως εκατονταπλασίαν της συνήθως χρησιμοποιομένης ως και μεγάλην ποσότητα άζώτου, του όποιου ή άρίστη πηγή είναι τά νιτρικά άλατα και ότι τώ άσπαραγινικόν όξύ έξασκει ευνοϊκήν έπίδρασιν έπί της αύξσεως των ως άνω ιστών.

Οί Nickell, Greenfield και Burkholder (30) πειραματισθέντες δια πουργικών παραγώγων (*guanazolo*) έπί καρκινικών όγκων του *Rumex acetosa*, προερχομένων έκ διηθητού ίού, διεπίστωσαν ότι τά παράγωγα ταΰτα έμφανίζουν δρασιν άνασχεσεως έξουδετερουμένην κατόπιν προσθήκης άδενίνης ή γουανίνης.

Έκ της συγκρίσεως των γνωστών ύπό τώ όνομα *Crown-Gall* φυτικών καρκινωμάτων προς τόν ζωϊκόν καρκίνον διαπιστοΰμεν ότι και ταΰτα ως γνήσια καρκινώματα έχουν χαρακτήρας προσομοίους προς τόν δεύτερον, τόν καρκίνον των ζώων, ήτοι: έξαιρετικήν ίκανότητα κυτταροπλασίας, θρεπτικάς άνάγκας μειωμένας, ίκανότητα δημιουργίας μεταστάσεων, στέρησιν πραγματικής άνατομικής ύφης, λόγω της συστάσεως των έξ ιστών, άνευ όργανώσεως, κατά μάζας δημιουργηθείσας ένεκα του άναρχικού πολλαπλασιασμοΰ των κυττάρων και εις τας δύο περιπτώσεις τά αυτά προβλήματα έτέθησαν πρό των έρευνητών, αί αυταί θεωρίαί διευτώθησαν και τέλος οί έρευνηταί προσέκρουσαν εις τας αυτάς δυσκολίας. Όθεν ευνόητον καθίσταται, οί έρευνηταί οί άσχολούμενοι με την διαλεύκανσιν του αινίγματος του καρκίνου του άνθρώπου και των ζώων, να προσβλέπουν με συμπάθειαν τας άναλαμβάνομένας έρεύνας έπί του καρκίνου των φυτών.

R É S U M É

Le Cancer Végétal

Par CHR. PHOUPHAS

Il existe chez les plantes, comme chez les animaux, d'une part des tumeurs bénignes d'autre part des tumeurs malignes. Les premières sont très fréquentes, les deuxièmes sont plus rares et d'origine différente. La plus connue est la *galle du collet* ou *Crown-Gall*, tumeur d'origine bactérienne causée par l' *Agrobacterium tumefaciens* qui sécrète, dans le milieu où on le cultive, de l'acide Indole-acétique ou hétéroauxine. On a pensé que cette substance, qui est capable de provoquer la multiplication des cellules, déterminerait la transformation tumorale mais cette hypothèse est fragile car la transformation tumorale provoquée par l'hétéroauxine se produit au bout de quelques mois tandis que la bactérie est capable de déterminer la cancérisation en quelques heures. On ne peut donc admettre que la cancérisation provoquée par l' *Agrobacterium* soit le résultat de l'action directe de l'acide indole-acétique qu'il sécrète. Cette différence peut s'expliquer en admettant

que la bactérie sécréterait sauf de l'acide indole-acétique et une autre substance plus active qui serait capable de provoquer rapidement la cancérisation. Récemment on a décelé dans les tissus de Crown-Gall une protéine qui n'existe pas dans les tissus normaux et on a formulé une théorie virologique selon laquelle la bactérie du Crown-Gall est accompagnée d'un virus qui représenterait le véritable facteur de la cancérisation.

Le problème du Cancer Végétal est étroitement lié à celui des animaux. Il existe une profonde analogie entre les deux Cancers. L'étude du Cancer végétal aboutit aux mêmes conclusions que celles formulées par les spécialistes du Cancer animal, dans les deux cas se sont posés les mêmes théories, les mêmes problèmes et les mêmes difficultés.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Smith J. E. and Townsend C. O.: *Science*, **25**, 671—673 (1907).
2. Berthelot A. et Amoureux G.: *C. R. Acad. Sc.*, **206**, 537—540 (1938).
3. Laibach F.: *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* **51**, 336 (1933).
4. Laibach F.: *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* **53**, 359—364 (1935).
5. Solacolu Th. et Constantinesco D.: *C. R. Acad. Sc.*, **203**, 437—440 (1936).
6. Brown N. A. et Gardner F. E.: *Phytopath.*, **26**, 708—713 (1936).
7. Link G. K. K. et Wilcox H. W.: *Science*, **28**, 126, (1937).
8. Braun A. C. and White Ph. R.: *Phytopath.*, **33**, 85—100 (1943).
9. White Ph. R.: *Am. J. Bot.*, **32**, 237—241 (1945).
10. Gautheret R. J.: *C. R. Acad. Sc.*, **226**, 270—271 (1948).
11. Ropp R. S. de: *Phytopath.*, **37**, 201—206 (1947).
12. Braun A. C.: *Cancer Res.*, **11**, 839—844 (1951).
13. Braun A. C.: *Phytopathol.*, **43**, 204—205 (1953).
14. Nickell L. G.: *Symposia in Biology*, **6**, 174—186 (1954).
15. White Ph. R.: *Bull. Torrey Bot. Club*, **66**, 507—513 (1939).
16. White Ph. R.: *Cancer Research*, **4**, 791—794 (1944).
17. Gautheret R. J.: *Bull. Soc. Ch. Biol.* **24**, 13—47 (1942).
18. Gautheret R. J.: *Rev. gén. Bot.* **62**, 39—87 (1955).
19. Bitancourt A., Schwartz K. et Dierberger R.: *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 822 (1945).
20. Gautheret R. J.: *C. R. Soc. Biol.* **141**, 598—601 (1947).
21. Riker A. J. and Gutsche A. E.: *Am. J. Bot.* **35**, 227—238 (1948).
22. Frank E. M., Riker A. J. and Dye S. L.: *Plant Physiol.*, **26**, 258—267 (1951).
23. Hildebrandt A. C. and Riker A. J.: *Am. J. Bot.* **36**, 74—85 (1949).
24. King G. S.: *Am. J. Bot.* **36**, 265—270 (1949).
25. Eberts F. S., Burris R. H. and Riker A. J.: *Plant Physiol.*, **29**, 1—10 (1954).
26. Reinert and White Ph. R.: *Physiol. Plant.*, **9**, 177—189 (1956).
27. Black L. M.: *Am. J. Bot.*, **32**, 408—415 (1945).
28. Black L. M.: *Nature*, **158**, 56—58 (1946).
29. Burkholder P. R. and Nickell L. G.: *Bot. Gard.*, **110**, 428—437 (1949).
30. Nickell L. G., Greenfield Ph. and Burkholder P. R.: *Gaz.*, **112**, 42—52 (1950).

(Εισήχθη τῆ 7ῆ Ἰουλίου 1959)

Ἄκαυστα ὑφάσματα

Ἐπὶ ΑἸΝ. ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗ

Ἐπισκόπησις τῶν προσφάτων ἐξελίξεων εἰς τὰς μεθόδους κατασκευῆς ἀκαύστων ὑφασμάτων. Συζητοῦνται ἐπίσης τὰ θεωρητικὰ δεδομένα τοῦ φαινομένου τῆς καύσεως καὶ τῆς προστασίας τῶν ὑφασμάτων ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τῆς φλογός.

Ὁ ἀνωτέρω ὅρος δὲν σημαίνει, φυσικὰ, ὅτι κατασκευάζονται σήμερον ὑφάσματα συμπεριφερόμενα ὡς ὁ ἀμίαντος, ἀλλὰ ὅτι κατόπιν ὠρισμένων μετακατεργασιῶν εἶναι δυνατόν νὰ ληφθοῦν ὑφάσματα, τὰ ὁποῖα εἴτε ἀπλῶς παρουσιάζουν ἠὺξημένην ἀντίστασιν εἰς τὴν καύσιν, εἴτε παρεμποδίζουν τὴν διάδοσιν τῆς φλογός κατὰ μῆκος τοῦ ὑφάσματος, εἴτε τέλος καίονται, ἀλλ' ἄνευ φλογός. Τὸ εὐνοϊκώτερον ἐπιτευχθὲν μέχρι σήμερον ἀποτέλεσμα συνίσταται εἰς τὴν διακοπὴν τῆς καύσεως τοῦ ὑφάσματος ἀφ' ἑαυτοῦ ὅταν ἀπομακρυνθῆ τὸ προκαλοῦν τὴν καύσιν αἴτιον.

Ἡ καύσις ἐνὸς ὑφάσματος ἔχει συνήθως ὡς συνέπειαν τὴν δημιουργίαν φλογός, ἡ ὁποία καὶ κυρίως προξενεῖ ζημίας. Εἶναι δυνατόν ὁμως νὰ ἐχῶμεν καύσιν ἄνευ φλογός, ἡ ὁποία εἶναι ἐξ ἴσου ἐπικίνδυνος, διότι δὲν γίνεται εὐκόλως ἀντιληπτὴ, καὶ ἡ ὁποία δύναται νὰ προκαλέσῃ ἀνάφλεξιν ἄλλων ἀντικειμένων.

Τὸ πρόβλημα τῆς κατασκευῆς ἀκαύστων ὑφασμάτων περιορίζεται μόνον εἰς τὰ ἐκ βράμβακος ἢ ἀναγεννημένης κυτταρίνης τοιαῦτα, δεδομένου ὅτι τὰ μὲν ἐξ ἐρίου ἢ μετάξης παρουσιάζουν φυσικῶς ἠὺξημένην ἀντίστασιν εἰς τὴν καύσιν, τὰ δὲ ἐκ τῶν

νεωτέρων συνθετικών ινών κατασκευαζόμενα δὲν καίνονται ἀλλὰ τήκονται.

Προτού ἐξετάσωμεν τὰς μεθόδους διὰ τῶν ὁποίων ἐπιτυγχάνεται ἡ κατὰ τὸ μέτρον τοῦ δυνατοῦ προστασία τῶν υφασμάτων ἐκ τῶν κινδύνων τῆς ἀναφλέξεως, καλὸν θὰ ἦτο νὰ ἀναφέρωμεν κάπως λεπτομερέστερον τὰ ἀποτελέσματα μερικῶν πειραμάτων καὶ τὰ ἐξ αὐτῶν συναγόμενα θεωρητικά συμπεράσματα (1).

Ὄταν ὑδρόφιλος βάμβαξ θερμαίνεται ὑπὸ ὑψηλὸν κενὸν εἰς θερμοκρασίαν 500° C, λαμβάνει χώραν μίαν ταχέϊα πυρολυτικὴν ἀντίδρασιν μὲ ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν στερεῶν, ὑγρῶν καὶ ἀερίων προϊόντων. Τὸ ὑγρὸν ἐλαιώδες ἀπόσταγμα ἀποτελεῖται ἐξ εὐφλέκτων ὑλών, ἔχει δὲ δειχθῆ πειραματικῶς ὅτι τὸ εὐφλεκτὸν ἐνὸς υφάσματος εἶναι συνάρτησις τοῦ ποσοῦ καθὼς καὶ τῆς ταχύτητος παραγωγῆς τῆς ἐλαιώδους αὐτῆς ὕλης.

Πειράματα κατὰ τὰ ὁποῖα ἡ θέρμανσις ἐγένετο παρουσίᾳ ἀέρος, δηλ. ὑπὸ συνθήκας παρομοίας τῶν εἰς τὴν πρᾶξιν ἀπαντωμένων, ἔδωσαν ἀκριβῶς ἀντίστοιχα ἀποτελέσματα. Εἶναι προφανές, λοιπόν, ὅτι τὰ χρησιμοποιούμενα διὰ τὴν κατασκευὴν ἀκαύστων υφασμάτων ὑλικά πρέπει νὰ ἔλαττωνουν ὅσον τὸ δυνατόν περισσότερον τὸ ποσὸν τοῦ παραγομένου εὐφλέκτου ἐλαιώδους ἀποστάγματος (βλ. πίνακα 1).

ΠΙΝΑΞ 1. Ἐπίδρασις τῆς προστατευτικῆς ὕλης ἐπὶ τοῦ ποσοῦ τοῦ παραγομένου ἀποστάγματος καὶ τῆς ταχύτητος διαδόσεως τῆς φλογὸς κατὰ μήκος τοῦ υφάσματος.

Προσθεμένη ποσότης % τοῦ βάρους τοῦ υφάσ.	Ἐφλεκτὸν ἀποστάγμα mg/cm ² υφάσματος	Ταχύτης διάδοσεως τῆς φλογὸς cm/sec
0	12.7	0.40
—	8.6	0.30
1.0	5.2	0.25
—	4.3	0.20
2.1	3.8	0.15
3.1	3.2	—
5.1	2.8	—
—	2.5	0.0
9.6	2.2	0.0
18.8	1.5	0.0

Ἡ δράσις τῶν προστατευτικῶν ὑλών περιορίζεται πολλὰκις ἀπλῶς εἰς τὴν ὑποβοήθησιν τῆς θερμικῆς καταστροφῆς τῆς κυτταρίνης. Τοῦτο ἐκ πρώτης ὄψεως φαίνεται παράλογον. Ἐν τούτοις, ἡ τοιαύτη δράσις τοῦ προστατευτικοῦ ὑλικοῦ δικαιολογεῖται, ἀν λάβῃ κανεὶς ὑπ' ὄψιν ὅτι σκοπὸς δὲν εἶναι ἡ προστασία τοῦ υφάσματος ἐκ τῆς καταστροφῆς, ἀλλ' ἡ παρεμπόδισις τῆς ἐξαπλώσεως τῆς φλογὸς. Ὅπως ἔχει ἐξακριβωθῆ ἡ καταστροφὴ τοῦ υφάσματος ὑπὸ τῶν προστατευτικῶν ὑλών κατὰ τὴν στιγμήν τῆς καύσεως ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μείωσιν τοῦ ποσοῦ τῶν παραγομένων εὐφλέκτων ὑλών, διότι τὰ προϊόντα τῆς τοιαύτης διασπάσεως

τῆς κυτταρίνης ἀντιδροῦν μετὰ τῶν προστατευτικῶν ὑλών καὶ οὕτω παράγονται ἐνώσεις παραμένουσαι εἰς τὴν στερεάν φάσιν. Ἐξυπακούεται, φυσικὰ, ὅτι αἱ χρησιμοποιούμεναι ἐνώσεις περιέχουν ὀμάδας δυναμέναν νὰ ἀντιδράσουν μετὰ τῆς κυτταρίνης, ὡς π. χ., —OH, NH₂, =O, κ.τ.λ., αἱ ὁποῖαι σχηματίζουσι εὐκόλως ὑδρογονοξειδεῖς δεσμούς.

Εἰς τὴν περίπτωσιν καύσεως ἄνευ παραγωγῆς φλογὸς σπουδαῖον ρόλον παίζει τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα τῆς καύσεως. Ὡς ἔχει δειχθῆ, μέτρον τοῦ εὐφλέκτου ἐνὸς υφάσματος εἰς παρομοίας περιπτώσεις εἶναι ἡ ποσότης τοῦ παραγομένου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος κατὰ τὴν τελείαν καῦσιν τοῦ στερεοῦ ὑπολείμματος τῆς καύσεως (βλ. πίνακα 2).

ΠΙΝΑΞ 2. Ἐπίδρασις διαφόρων ὑλών ἐπὶ τοῦ ποσοῦ τοῦ ἐλευθερουμένου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος κατὰ τὴν τελείαν καῦσιν τοῦ στερεοῦ ὑπολείμματος τῆς καύσεως.

Προσθεμένη ἐπὶ τοῦ υφάσματος ὕλη	gr. CO ₂ /gr στερεοῦ υπολείμματος τῆς καύσεως
0	2.5
10% βόραξ	2.0
10% βορικόξον ὀξύ	1.3
10% μονόξινον φωσφορικόξον ἀμμώνιον	0.7

Παρουσίᾳ τῶν προστατευτικῶν ὑλικῶν ἀντὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος παράγεται μονοξειδίον, ἐπειδὴ δὲ κατὰ τὴν τοιαύτην καῦσιν ἐλευθεροῦται μικρότερον ποσὸν θερμότητος (26kcal ἀντὶ 94kcal), τὸ ὁποῖον δὲν εἶναι ἀρκετὸν διὰ νὰ διατηρήσῃ τὴν θερμοκρασίαν εἰς τὸν σημεῖον ἀναφλέξεως, ἡ καῦσις διακόπτεται εὐθὺς ὡς ἔλλειψι τὸ προκαλοῦν αἴτιον. (βλ. πίνακα 3).

ΠΙΝΑΞ 3. Σχέσις CO₂/CO κατὰ τὴν τελείαν καῦσιν τοῦ στερεοῦ ὑπολείμματος τῆς καύσεως τῶν υφασμάτων.

Προστατευτικὴ ὕλη	CO ₂ /CO
0	5.00
4% μονόξινον φωσφορικόξον ἀμμώνιον	0.70
5% » » » » »	0.56

Ποῦ ἀκριβῶς ὀφείλεται ἡ ἀλλαγὴ πορείας εἰς τὴν καῦσιν δὲν εἶναι ἀπολύτως ἐξηκριβωμένον. Κατὰ πᾶσαν πιθανότητα πρόκειται περὶ καταλυτικῆς παρεμποδίσσεως, εἴτε διὰ τῆς ἐμφανίσσεως ὑψηλοτέρων τιμῶν ἐνεργείας ἐνεργοποίησεως, εἴτε διὰ προσροφῆσεως τῆς προστατευτικῆς ὕλης ἐπὶ τῶν ἐνεργῶν κέντρων τοῦ ὑπολείμματος τῆς καύσεως μειουμένης οὕτω τῆς δραστηκότητος τούτου.

Μέθοδοι κατασκευῆς ἀκαύστων υφασμάτων.

Τὰ ἀπλούστερα προστατευτικὰ ὑλικά εἶναι ὄρισμένα ὕδατοδιαλυτὰ ἄλατα, ἤδη δὲ ἀπὸ τοῦ 1875 ἐξυπηρετοῦντο τὸ βολφραμικὸν νάτριον καὶ τὸ

φωσφορικών άμμωνίων. Το τελευταίον έξακολουθεί άκόμη νά θεωρηθεί ώς έξαιρετικά ίκανοποιητικόν με μοναδικόν μειονέκτημα τó ευδιάλυτόν του εις ύδωρ, άποτελεί δέ τó κύριον συστατικόν πολλών τοιούτων προϊόντων του έμπορίου. Άλλα ένώσεις αί όποίαι χρησιμοποιούνται με καλά άποτελέσματα είναι τó σουλφαικόν άμμώνιον (2), τó θεικόν άμμώνιον, τó βορικόν όξύ και ó βόραξ. Το σουλφαικόν άμμώνιον είναι τó κύριον συστατικόν του προϊόντος τής DuPont «Fire Retardant CM», έχει δέ τó πλεονέκτημα ότι δέν μεταβάλλει τήν άφήν του ύφασματος και δέν άπομακρύνεται υπό τών συνήθων διαλυτικών τών χρησιμοποιούμενων εις τó ξηρόν καθάρισμα.

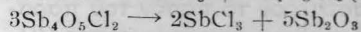
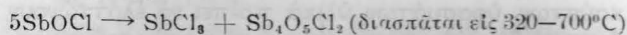
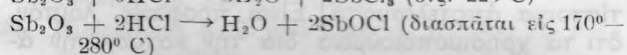
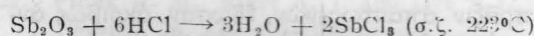
Ύφρισμένα μίγματα τών άνωτέρω ένώσεων διδουν ίκανοποιητικώτερα άποτελέσματα τών άπλών συστατικών, έκάστου έξ αύτών δρώντος άνεξαρτήτως του άλλου. Είναι δυνατόν π.χ. νά χρησιμοποιηθούν δύο ούσαι έκ τών όποιων ή μόν μία νά παρεμποδίζη τήν διάδοσιν τής φλογός, ή δέ δευτέρα τήν πυράκτωσιν του ύπολείμματος τής καύσεως. Το μίγμα όμως βορικού όξέος—βόρακος δρᾶ διαφοροτρόπως, διότι ή επιτυχανομένη προστασία του ύφασματος είναι άσυγκρίτως μεγαλύτερα τής επιτυχανομένης ύφ' έκάστου έξ αύτών. Ο βόραξ π.χ. παρεμποδίζει τήν δημιουργίαν φλογός εις τó καιόμενον ύφασμα μόνον όταν χρησιμοποιείται εις άναλογία 60% επί του βάρους του ύφασματος, ένώ τó βορικόν όξύ δέν είναι άποτελεσματικόν άκόμη και εις ποσοτόν 90%. Άν όμως χρησιμοποιηθή μίγμα ίσων ποσοτήτων βόρακος και βορικού όξέος άρκει ποσοτόν 10% διά νά έπιτευχθή τó αυτό άποτελεσμα.

Διά τήν καλήν προστασίαν του ύφασματος έκ τών κινδύνων τής άναφλέξεως είναι άπαραίτητος ή ύπαρξις έπ' αύτου ποσοτήτων 10-15% του καταλλήλου προστατευτικού, ή κατεργασία όμως πρέπει νά επαναλαμβάνεται περιοδικώς άν τó ύφασμα ύφίσταται τήν έπίδρασιν ύδατος (όταν π.χ. πρόκειται περι ένδυμάτων, τεντών κ.τ.λ.). Ένα νέον προϊόν του έμπορίου, γνωστόν υπό τó όνομα «A-boron», έχει ώς κύριον συστατικόν έν βοριο-φωσφορικό σύμπλοκον, τó όποϊον πλεονεκτεί τών λοιπών διότι είναι ουδέτερον, συγχρόνως δέ άδιάλυτον εις ψυχρόν ύδωρ και τά όργανικά διαλυτικά του ξηρού καθάρισματος.

Διά τήν έπίτευξιν μονίμου προστασίας του ύφασματος χρησιμοποιούνται άδιάλυτοι εις ύδωρ ένώσεις (3, 4) ώς π.χ. όξυχλωριούχον άντιμόνιον, τó όποϊον πλεονεκτεί όλων τών άλλων, όξειδια σιδήρου, άντιμόνιου και μολύβδου, ένυδρα όξειδια βολφραμίου και κασσιτέρου, κ.τ.λ. Αί ένώσεις αύται καταβυθίζονται επί του ύφασματος έξ ύδατοδιαλυτών ένώσεων του καταλλήλου μετάλλου· πολλάκις μετά τών άνωτέρω ένώσεων καταβυθίζονται και όξειδια του πυριτίου ή άργιλίου, τά όποια άν και δέν προστατεύουν τó ύφασμα έκ τής καύσεως, επανύψανουν τήν άντοχήν του προστατευτικού εις τās δυσμενείς καιρικές συνθήκας. Όπωςδήποτε, παρατεταμένη έπίδρασις βροχής ή επανειλημμένα πλυσί-

ματα έχουν ώς άποτέλεσμα τήν άνάγκην επαναλήψεως τής κατεργασίας. Έπίσης μετά παρατεταμένην παραμονήν εις τó ύπαιθρον έπέρχεται μείωσις τής άντοχής του ύφασματος δυναμένη νά φθάση και μέχρι πλήρους καταστροφής αύτου όταν χρησιμοποιούνται όξυχλωριούχον άντιμόνιον, ή όξειδια του κασσιτέρου και του τιτανίου.

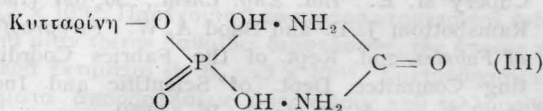
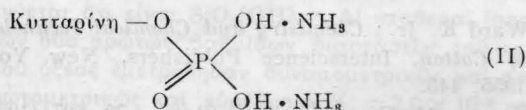
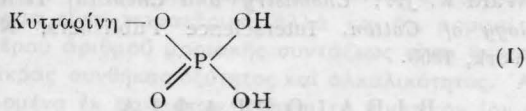
Κατ' άλλην μέθοδον χρησιμοποιούνται γαλακτώματα μεταλλικών όξειδίων και χλωροπαρραφινών, χλωριουμένου έλαστικού, πολυβινυλοχλωριδίου κ.τ.λ., ώς π.χ. όξειδίου του άντ μονίου και πολυβινυλοχλωριδίου (50% χλώριον). Η χλωροένωσις πρέπει νά λαμβάνεται εις περιόσειαν ώστε τó παραγόμενον κατὰ τήν καϋσιν ύδροχλώριον νά έπαρκή προς παρασκευήν του δραστικού συστατικού, τó όποϊον σχηματίζεται κατὰ τήν στιγμήν τής καύσεως (κυρίως χλωριούχον άντιμόνιον). Η περιόσεια του ύδροχλωρίου σχηματίζει άδρανή άτμόσφαιραν. Αί χωροϋσαι άντιδράσεις είναι πιθανώς αί άκόλουθοι (5).



Διά τόν λόγον αύτον ή αξία τής χλωροένώσεως είναι συνάρτησις όχι μόνον του άποδιδομένου χλωρίου, αλλά και τής άσταθείας της εις τήν θερμοκρασίαν τής καύσεως (ó έλεγχος γίνεται συνήθως εις 170° C). Πρέπει πάντως νά τονισθη ότι αί χλωροένώσεις παρεμποδίζουν μόνον τόν σχηματισμόν φλογός, διά τήν πλήρη δέ προστασίαν του ύφασματος άπαιτείται ή συνδεδυασμένη χρῆσις και άλλων ένώσεων, ώς π.χ. βορικού ψευδαργύρου ή φωσφορικής μελαμίνης, παρεμποδίζουσών τήν πυράκτωσιν του ύπολείμματος τής καύσεως.

Κατὰ τήν διάρκειαν του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου έπενόηθη μία νέα μέθοδος μονίμου προστασίας τών ύφασμάτων έκ τών κινδύνων τής άναφλέξεως διά τροποποίησεως τής χημικής συστάσεως τής κυτταρίνης (6). Ούτω φωσφορυλίωσις τής κυτταρίνης διά φωσφορικό όξύ, φωσφορικό άμμώνιον ή διά τινος όξίνου φωσφορικού έστέρος έδωσε θαυμάσια άποτελέσματα, διότι πλην τής επιτυχανομένης προστασίας διατηρούνται άμετάβλητα ή όψις και ή άφή του ύφασματος. Δυστυχώς όμως αί συνθήκαι τής φωσφορυλίωσεως είναι τοιαύται ώστε νά έπέρχεται πλήρης καταστροφή του ύφασματος. Η δυσμενής έπίδρασις του άντιδραστηρίου επί τής άντοχής του ύφασματος μειούται, χωρίς όμως νά έξαλείφεται τελείως, άν ή φωσφορυλίωσις γίνη παρουσίαξ όξικού όξέος (ένωσις I), χλωριούχου άμμωνίου (II), ούρίας (III) ή άλλων άζωτούχων όργανικών ένώσεων. Διά τών τελευταίων έπιτυγχάνονται πολλάκις χαμηλότεραι θερμοκρασία φωσφορυλίωσεως και κατὰ συνέπειαν μικρότερα καταστροφή του ύφασματος. Χαμηλότεραι θερμοκρασία άπαιτούνται και κατὰ τήν έμμεσον φωσφορυλίωσιν άμινοπαραγωγών τής κυτταρίνης (7). Ούτω κατὰ μίαν μέθοδον

τό ύφασμα κατεργάζεται πρώτον δι' αλκαλικού διαλύματος του 2-άμινοαιθυλοθειικού έστερος εις θερ-



μοκρασίαν 95° C, κατόπιν δέ φωσφορულიούται ή άμινομάς διά καταλλήλου έστερος του φωσφορικού όξέος παρουσία ούρίας. Μέχρι στιγμής ή τελευταία αύτη μέθοδος δέν χρησιμοποιείται βιομηχανικώς.

Αν και ό φωσφορικός έσθής της κυτταρίνης είναι σταθερός, επανειλημμένα πλούσιμα διά σάπωνος μειώνουν και τελικώς εξαφανίζουν την ικανότητα του ύφασματος να άνθίσταται εις την καύσιν. Τουτό άποδίδεται εις τό γεγονός ότι κατά την πλούσιν σχηματίζεται τό μετά νατρίου άλας του φωσφορικού έστερος, τό όποιον δέν διασπάται εύκόλως εις την θερμοκρασίαν της καύσεως και κατά συνέπειαν δέν ύπάρχει διαθέσιμον φωσφορικόν όξύ πρὸς δρᾶσιν. Εις τό αύτό άποτέλεσμα καταλήγει και ή κατεργασία του ύφασματος έντός σκληροϋ ύδατος, όπότε σχηματίζονται τά μετ' άσβεστίου ή μαγνησίου άλατα, τά όποία συμπεριφέρονται ως και τό μετά νατρίου άλας. Διά την επαναφοράν του ύφασματος εις την αρχικήν του κατάστασιν συνιστάται ή κατεργασία του δι' άραιού διαλύματος χλωριούχου άμμωνίου, όπότε άνασχηματίζεται τό μετ' άμμωνίου άλας.

Κατά τελευταίαν μέθοδον άκαυστα ύφασματα κατασκευάζονται διά κατεργασίας αυτών διά διαφόρων ρητινών περιεχουσών φωσφορικός ομάδας. Ός και εις άλλας παρομοίας μετακατεργασίας, π.χ. διά την άδιαβροχοποίησιν ή την άποφυγήν του τσαλακώματος, τό ύφασμα κατεργάζεται διά του καταλλήλου μικρομοριακού προϊόντος, τό όποιον έν συνεχείᾳ πολυμερίζεται ή πολυσυμπυκνούται διά θερμάνσεως εις ύψηλήν θερμοκρασίαν. Μία τών εύρύτερον χρησιμοποιουμένων πρὸς τόν σκοπόν αυτών ρητινών λαμβάνεται έκ μελαμίνης (πολυφωσφορική μελαμίνη). Μία άλλη εύρισκομένη άκόμη εις τό στάδιον της μελέτης, έχει ως βάσιν τόν βρωμιωμένον άλλυλικόν φωσφορικόν έστέρα, έπειδι ή ρητίνη αύτη είναι άδιάλυτος εις ύδωρ είναι άνάγκη να χρησιμοποιηθοϋν γαλακτώματα ή διαλύματα εις όργανικά διαλυτικά. Μία άλλη ρητίνη, χρησιμοποιούμενη έν συνδυασμῶ πρὸς ρητίνας ούρίας-φορμαλδεϋδης ή μελαμίνης-φορμαλδεϋδης ώστε να άποφεύγεται και τό τσαλάκωμα του ύφασματος, λαμβάνεται έκ του έστερος του N : N-1-δισυδροξυμεθυλοφωσφοροδιαμιδικού όξέος (8).

Εις την Άγγλίαν χρησιμοποιείται από τινων έ-

τών ή καλουμένη μέθοδος Proban (9). Κατ' αύτην τό ύφασμα κατεργάζεται διά διαλύματος περιέχοντος ούρίαν, τριμεθυλομελαμίνην, τριαιθανολαμίνην και τετράκισυδροξυμεθυλοφωσφοριοχλωρίδιον (ΤΥΦΧ) Cl[P(CH₂OH)₄]. Μετά ξήρανσιν του ύφασματος και κατεργασίαν εις θερμοκρασίαν ύψηλοτέραν τών 100° C τό ΤΥΦΧ, τό όποιον είναι και τό δραστικόν συστατικόν, πολυμερίζεται μετά τών άμινών λαμβανόμενης ρητίνης εξαιρετικής άντοχής εις επανειλημμένον πλούσιμον και ξηρόν καθάρισμα. Η μεγάλη σταθερότης άποδίδεται εις τό γεγονός ότι τά σχηματιζόμενα πολυμερή δέν περιέχουν τους δεσμούς P-O ή P-N, αλλά τόν P-C-N. Οί κατασκευασταί του Proban ισχυρίζονται ότι ή άνωτέρω κατεργασία δέν έλαττώνει την άντοχήν του ύφασματος και ότι, αν και τό ύφασμα έμφανίζεται πυκνότερον, ή άφή δύναται κατά τας άπαιτήσεις του πελάτου να είναι άπαλή ή τραχειά. Ούτοι λέγουν επίσης ότι ύφασματα κατεργασθέντα διά του Proban παρουσιάζουν ηύξημένην άντοχήν εις την έπίδρασιν βακτηρίων, τά όποία άποσυνθέτουν τό ύφασμα. Ούτω ένω τό κατεργασθέν ύφασμα παραμένει άμετάβλητον μετά ταφήν έντός του έδάφους επί 6 μήνας, τό μη κατεργασθέν καταστρέφεται έντός μηνός.

Προκειμένου περι της προστασίας της βισκόζης χρησιμοποιείται μία εύφυής μέθοδος συμφώνως πρὸς την όποιαν προστίθεται εις τόν πολτόν πρὸ της νηματοποιήσεως καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, ούτω δέ λαμβάνονται νήματα περιέχοντα έλευθέρας καρβοξυλομάδας (10). Μετά την νηματοποίησιν, κατά προτίμησιν δέ πρὸ της πλήρους ξηράνσεως τών νημάτων, ακολουθεί κατεργασία διά διαφόρων μεταλλικών ενώσεων λαμβανομένων ούτω δυσδιάλυτων άλάτων μη άπομακρυνόμενων κατά την πλούσιν. Συνήθως χρησιμοποιείται δισοξינוπυραντιμονικόν κάλιον έν συνδυασμῶ μεθ' άλατος του ζιρκονίου.

Ελεγχος τών άκαυστων ύφασμάτων (11).

Πολλαι μέθοδοι έχουν έπινοηθη διά τόν έλεγchon του μεγέθους της άντιστάσεως ενός ύφασματος εις την καύσιν, έκάστη όμως εξ αυτών είναι κατάλληλος δι' ώρισμένον μόνον είδος ύφασματος. Είναι προφανές ότι μία μέθοδος κατάλληλος διά τόν έλεγchon μιᾶς δαντέλλας είναι τελειως άκατάλληλος διά τόν έλεγchon μιᾶς τέντας. Έπίσης ή μέθοδος έλέγχου πρέπει να λαμβάνη ύπ' όψιν την τελικήν χρήσιν του ύφασματος και τόν βαθμόν προστασίας αυτού. Διά μικρούς βαθμούς προστασίας χρησιμοποιείται ό καλούμενος «Έλεγχος διαδόσεως της φλογός». Κατ' αυτόν μετράται ό χρόνος, ό όποίος άπαιτείται διά την έναρξιν της καύσεως του ύφασματος προκαλουμένης ύπό καταλλήλου πηγής εύρισκομένης εις καθωρισμένην άπόστασιν. Κατ' άλληνην μέθοδον φέρεται εις έπαφήν μετά του ύπό κλίσιν εύρισκομένου ύφασματος πρότυπος φλόξ επί ώρισμένον χρόνον (συνήθως έν δευτερόλεπτον) και μετράται ό χρόνος ό όποίος παρέρχεται μέχρις ότου ή φλόξ φθάση ώρισμένον σημείον του ύφασματος. Εις όλιγώτερον εύφλεκτα ύφασματα ό έλεγχος γίνεται διά μετρήσεως του χρόνου ό όποίος παρέρχεται από της στιγμής

τῆς ἀπομακρύνσεως τοῦ αἰτίου τῆς ἀναφλέξεως μέχρι τῆς καύσεως τοῦ ὑφάσματος (afterflaming). Ἐπίσης μετράται ὁ χρόνος ἐπὶ τὸν ὁποῖον διαρκεῖ ἡ πυράκτωσις τοῦ ὑπολείμματος τῆς καύσεως (afterglow). Εἰς τὰς μεθόδους αὐτὰς ὁμοίως σημαντικώτατον ρόλον παίζει ἡ θέσις τοῦ ὑφάσματος, δηλ. τὸ ἂν τὸ ὑφάσμα εἶναι κατακόρυφον, ὀριζόντιον ἢ ὑπὸ κλίσιν. Συνήθως χρησιμοποιεῖται ἡ μέθοδος τοῦ ὑπὸ κλίσιν 45° εὐρισκομένου ὑφάσματος, διότι ἡ μὲν ὀριζοντία θέσις εὐνοεῖ τὴν μέτρησιν τῆς ταχύτητος διαδόσεως τῆς φλογός, ἡ δὲ κατακόρυφος τὴν πυράκτωσιν τοῦ ὑπολείμματος τῆς καύσεως. Οὕτω ἡ γωνία τῶν 45° εἶναι ὁ μέσος ὁρος, ὥστε νὰ καθίσταται δυνατὴ ἡ μέτρησις καὶ τῶν δύο εἰς τὸ αὐτὸ δείγμα.

S U M M A R Y

Flameproofing Processes

By A. VASSILIADIS

Review of recent developments in flameproofing textile fabrics. The treatments discussed include a new process for viscose rayon, an improved method for combining crease-resistance and flameproofing of cellulosic materials, and the «Proban» process which claims good flameproofing and rotproofing properties of the treated fabrics.

Γ Ε Ν Ι Κ Η Β Ι Β Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

- I. Little R. W.: *Flameproofing Textile Fabrics*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1947.

- II. Marsh J. T.: *An Introduction to Textile Finishing*, Chapman and Hall Ltd, London, 1951.
 III. Ward K. Jr.: *Chemistry and Chemical Technology of Cotton*, Interscience Publishers, New York, 1955.

Β Ι Β Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Ward K. Jr.: *Chemistry and Chemical Technology of Cotton*, Interscience Publishers, New York, 1955, 445.
2. Cupery M. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 627 (1938).
3. Ramsbottom J. E. and Snod A. W.: *Fireproofing of Fabrics*, 2nd. Rept. of the Fabrics Coordinating Committee, Dept. of Scientific and Industrial Research, England, 16, (1930).
4. Akin E. W., Spencer L. H. and Macormac A. R.: *Am. Dyestuff Repr.*, **29**, 418 (1940).
5. Read N. J. and Heighway-Bury E. G.: *J. Soc. Dyers Col.*, **74**, 826 (1958).
6. Bancroft E.: *B. P.* 604197. Βλ. ἐπίσης Davis F. V., Findlay J. and Rogers E.: *J. Text. Inst.*, **40**, 836 (1949).
7. Schwenker R. F. and Pacsu E.: *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 91 (1958).
8. Dorset B. C. M.: *Text. Manuf.*, **84**, 573 (1958).
9. Perfect J. R. W.: *J. Soc. Dyers Col.*, **74**, 831 (1958).
10. Dorset B. C. M.: *Text. Manuf.*, **84**, 626 (1958).
11. A.S.T.M. Standards Pt. V.: «*Tentative Specifications for Fire Resistant Properties of Treated Textile Fabrics*».

(Εισήχθη τῇ 7ῃ Ἰουλίου 1959)

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ε Ι Σ Ε Ρ Γ Α Σ Ι Ω Ν Ε Κ Τ Ο Υ Ε Π Ι Σ Τ Η Μ Ο Ν Ι Κ Ο Υ Τ Υ Π Ο Υ

Φυσικοχημεία καὶ Πυρηνικὴ Χημεία

Ἡ ἐπίδρασις συνεχῶς αὐξανομένου δυναμικοῦ ἐπὶ ἠλεκτροδίου ἀργύρου εἰς ἀλκαλικά διαλύματα. Thedford P. Dirkse καὶ Dale B. De Vries. *Journ. Phys. Chemistry* **63**, 107 (1959).—Ὅταν σύρμα ἀργύρου ὀξειδωθῆται διὰ συνεχοῦς αὐξήσεως τοῦ δυναμικοῦ του εἰς ἀλκαλικά διαλύματα, τέσσαρες ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν. Προτείνεται ὅτι ἡ πρώτη ὀφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν $AgOH$, αἱ δὲ λοιπαὶ εἰς τὸν σχηματισμὸν Ag_2O , AgO καὶ ὀξυγόνου. Ἡ πρώτη καὶ δευτέρα ἐκ τούτων εἶναι ἀδύνατον νὰ διακριθοῦν εἰς διαλύματα ἔχοντα ὑψηλὸν pH. Τὰ ἀποτελέσματα δεικνύουν ὅτι ὁ σχηματισμὸς τοῦ Ag_2O δὲν ὀφείλεται εἰς τὴν δρᾶσιν τοῦ ὀξυγόνου ἐπὶ τοῦ ἀργύρου, καὶ ὅτι τὸ ἰὸν HO_2^- δὲν σχετίζεται μὲ τὸν σχηματισμὸν τοῦ AgO . Ἡ καμπύλη ἢ παρέχουσα τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος συναρτῆσει τοῦ δυναμικοῦ τοῦ ἠλεκτροδίου ἀργύρου ὡς πρὸς κεκορ. ἠλεκτρ. καλομέλ. παρουσιάζει μέγιστα ἐντάσεως εἰς 0,3 V (σχηματισμὸς Ag_2O) καὶ 0,7 V (AgO). Πέραν τῶν 0,75 V ἐκλύεται O_2 . Μία ἀκόμη ὀξειδωτικὴ βαθμὶς ἐμφανίζεται (μέγιστον ἐντάσεως) εἰς 0,17 V. (πιθανῶς: $AgOH$). Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἀνοδικοῦ λουτροῦ (KOH) καὶ ἡ παρουσία διαλελυμένου ὀξυγόνου προ-

καλοῦν πολὺ μικρὰν ἢ καμμίαν μετατόπισιν τῶν μεγίστων. Γίνεται ἐπίσης συζήτησις τοῦ μηχανισμοῦ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν διαφόρων προϊόντων.

K. N. Πολυδωρόπουλος

Σταθερότης μεταλλικῶν συμπλόκων εἰς διάλυμα. III Σύζευξις ἰόντων εἰς διαλύματα θεικοῦ καὶ νιτρικοῦ σιδήρου. B. N. Mattoo. *Z. Physik. Chem.* **19**, h 3/4, 156 (1959).—Μετρήσεις τοῦ δυναμικοῦ ὀξειδοαναγωγῆς τοῦ ἠλεκτροδίου $Pt/Fe^{+++}, Fe^{++}$ (ὡς πρὸς κεκορ. ἢλ. καλομέλ.) καὶ τοῦ pH τοῦ διαλύματος, εἰς μικρὰς συγκεντρώσεις Fe^{+++} καὶ παρουσίᾳ θεικῶν καὶ νιτρικῶν ἰόντων, ἐρμηνεύονται ἐπὶ τῇ βάσει τῆς υποθέσεως τῆς συζεύξεως μεταξὺ ἰόντων ὀξυγόνου εἰς τὸν σχηματισμὸν συμπλόκων ὡς $Fe(SO_4)^+$, $Fe(SO_4)_2^-$, $Fe(SO_4)_3^{--}$ καὶ $Fe(NO_3)^+$. Ἴσορροπία ὀφειλόμενα εἰς φαινόμενα ὑδρολύσεως λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν. Δίδονται αἱ ὑπολογισθεῖσαι τιμαὶ τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ τῶν ἀνωτέρω ἰόντων.

K. N. Πολυδωρόπουλος

Σύνταξις ὕδατικῶν ὀξυανιόντων: Ὑπερρηνικά, Τελλουρικά καὶ Πυριτικά ἰόντα. J. E. Earley, D. Fortnum,

A. Wojcicki και J. O. Edwards. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1295 (1959). — Παρουσιάζονται ένδειξεις ότι ή κυριαρχούσα μορφή υπερχρονικών Ιόντων εις ύδατικούς διάλυμα είναι τετραεδρική, αλλά και ότι μορφαί ύψηλότερου αριθμού μοριακής συντάξεως είναι δυναταί υπό άκρας συνθήκας όξύτητος και άλκαλικότητος. Από δεδομένα έκ φασμάτων Raman τὸ πυριτικόν Ιόν αποδεικνύεται ότι είναι $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^-$. Αί σταθεραί Ισοροπίας τῶν δύο πρώτων βαθμίδων διαστάσεως τοῦ τελλουρικού όξέος έμετρήθησαν δυναμομετρικῶς και φασματοφωτομετρικῶς και εύρέθησαν $K_1 = 2,0 \times 10^{-8}$ και $K_2 = 9,2 \times 10^{-12}$. Παρέχονται φασματοφωτομετρικά ένδειξεις δια μίαν τρίτην βαθμίδα διαστάσεως, τῆς όποιās ή σταθερά έκτιμᾶται εις $K_3 = 3 \times 10^{-15}$. Έμετρήθησαν τὰ φάσματα άπορροφήσεως υπεριώδους τοῦ τελλουρικού όξέος και τοῦ μονο- και δις-άρνητικοῦ Ιόντος αὐτοῦ. Η σταθερά (έκφρασις τοῦ Νόμου Δράσεως Μαζῶν) δια τὸν σχηματισμὸν τοῦ υπεροξυτελλουρικού Ιόντος εύρέθη $K_c = 0,68$. Παρέχονται δυναμομετρικά ένδειξεις ύπάρξεως πολυτελλουρικών Ιόντων. Ο αριθμὸς μορια-

κῆς συντάξεως τοῦ τελλουρίου εις τελλουρικά Ιόντα εις ύδατικά διαλύματα αποδεικνύεται ότι είναι έξ.

K. N. Πολυδωρόπουλος

Έπίδρασις πυρηνικῶν άκτινοβολιῶν επί ύδρογονανθράκων. A. Henglein. *Angew. Chem.* **71**, 393 (1959). — Ιονίζουσαι άκτινοβολία παράγουν κατά τὴν άκτινοβόλησιν ύδρογονανθράκων ένώσεις μικροῦ και μεγάλου μοριακοῦ βάρους. Αί ένώσεις αὐταί προέρχονται έκ τῶν ένδιαμέσως σχηματιζομένων έλευθέρων ριζῶν, Ιόντων και ήλεκτρονίων, περιγράφονται δὲ αί λαμβάνουσαι χῶραν άντιδράσεις. Αί άντιδράσεις αὐταί είναι τεχνικοῦ ένδιαφέροντος, διότι οί ύδρογονάνθρακες χρησιμοποιῶνται δια διαφόρους σκοποῦς εις ατομικῶς έγκαταστάσεις. Εις τὴν παρασκευαστικὴν χημείαν αί άκτινοβολία αὐταί δύνανται νά αντικαταστήσουν τὰς υπεριώδεις δια τὴν έναρξιν άλυσωτῶν άντιδράσεων, έπίσης δὲ δύνανται νά προκαλέσουν άντιδράσεις τῶν όποιῶν ή έναρξις δὲν έπιτυγχάνεται υπό φωτός, ὡς π.χ. τὴν όξειδῶσιν ύδρογονανθράκων εις θερμοκρασίαν περιβάλλοντος. Αίν. Βασιλειάδης

Άνόργανος Χημεία και Άνόργανος Βιομηχανική Χημεία

Μελέτη τῆς χημείας τοῦ σκανδίου με ίχνηθέντην σκάνδιον — 46. B. C. Purkayastha και V. R. Pair Verneker. *Anal. Chem.* **31**, 814 (1959). — Η χημεία τοῦ σκανδίου παρουσιάζει Ιδιαίτερον ένδιαφέρον καθ' όσον ὡς διεπιστώθη, έκ τῆς φασματοσκοπικῆς αναλύσεως, άπαντᾶ τοῦτο εις όλα σχεδόν τὰ όρυκτὰ τὰ συνιστῶντα τὸν γήινον φλοιόν. Δια τὴν μελέτην ταύτην έχρησιμοποιήθη ὡς ίχνηθέντης Sc^{48} (86 ήμέραι). Έκ τῆς διερευνηθείσης συγκαθιζήσεως τοῦ σκανδίου, ύττρίου και εύρωπίου με θεικὸν σιδήρον (III) διεπιστώθη ότι τὸ σκάνδιον σχηματίζει μετὰ τοῦ θεικοῦ σιδήρου (III) μικτοῦς κρυστάλλους. Έκ τῆς όλης δὲ μελέτης αποδεικνύεται ότι τὸ σκάνδιον είναι περισσότερο συγγενὲς πρὸς τὴν οικογένειαν τοῦ σιδήρου παρά πρὸς τὰς σπανίας γαίας.

K. Μπέζας

Νέα βιομηχανική μέθοδος παρασκευῆς σιλικονῶν. Norman Kirk. *Ind. Eng. Chem.* **51**, 515 (1959). — Αί μικροῦ μοριακοῦ βάρους σιλικόναι, αί λαμβανόμεναι δι' ύδρολύσεως τῶν μεθυλοχλωροσιλανίων, ὅπως π.χ. τὸ διμεθυλ-διχλωρο-σιλάνιον $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, σχηματίζουν δια πολυμερισμοῦ έλαια και ρητίνας. Μία νέα μέθοδος πολυμερισμοῦ τῶν σιλικονῶν χρησιμοποιεῖ ὡς καταλύτην ύδροξείδιον τετραβουτυλοφωσφονίου (T.B.P.H.) εις τὴν θερμοκρασίαν τῶν 110°. Δι' άνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας άνω τῶν 130° ὁ πολυμερισμὸς τῶν σιλικονῶν διακόπτεται λόγω διασπάσεως τοῦ καταλύτου, καθισταμένου οὔτω άνενεργοῦ. Τὰ πλεονεκτήματα τῆς μεθόδου ταύτης έναντι τῶν άλλων χρησιμοποιουμένων

μεθόδων είναι ότι δὲν απαιτεῖται περαιτέρω καθαρισμὸς τῶν προϊόντων τοῦ πολυμερισμοῦ, λόγω τῆς μικρᾶς ποσότητος τοῦ καταλύτου και τῆς μὴ περαιτέρω καταλυτικῆς δράσεως τῶν προϊόντων τῆς διασπάσεως τούτου. Πρὸς τούτοις τὰ λαμβανόμενα κατά τὴν μέθοδον ταύτην πολυμερῆ είναι διαυγῆ, άχροα και σταθερά.

A. Μαυρομμάτης

Ηλεκτρολυτικὴ μέθοδος παρασκευῆς μεταύπεριωδικοῦ νατρίου, C. L. Mehlretter και C. S. Wise. *Ind. Eng. Chem.* **51**, 511 (1959). — Τὸ υπεριωδικὸν όξύ και τὰ άλατα αὐτοῦ, λόγω τῆς έκλεκτικῆς ύπ' αὐτῶν όξειδῶσεως τῶν cis γλυκολῶν, έμφανίζουν Ιδιαίτερον ένδιαφέρον δια τὰς ὀργανικὰς συνθέσεις και τὴν έξακρίβωσιν τῶν συντακτικῶν τύπων τῶν σακχάρων. Έν αντιθέσει πρὸς τὰς μέχρι σήμερα προταθείσας μεθόδους ή κατωτέρω βιομηχανική παρασκευὴ μεταύπεριωδικοῦ νατρίου παρουσιάζεται άρκετὰ Ικανοποιητικῆ.

Η τεχνική τῆς στηρίζεται εις όξειδῶσιν τοῦ Ιωδίου εις άλκαλικὸν διάλυμα πρὸς NaJO_3 και άκολουθῶς εις ήλεκτρόλυσιν εις ὄξινον περιβάλλον πρὸς HJO_4 (άπόδοσις 96% τῆς θεωρητικῆς). Δια τὴν ήλεκτρόλυσιν χρησιμοποιεῖται κάθοδος έκ γραφίτου και άνοδος έκ PbO_2 . Δι' έξουδετερώσεως τοῦ διαλύματος τοῦ υπεριωδικοῦ όξέος λαμβάνεται μίγμα NaJO_4 και Na_2SO_4 έκ τοῦ όποίου τὸ NaJO_4 λαμβάνεται δια κρυσταλλώσεως (άπόδοσις 93% τῆς θεωρητικῆς). Τὸ παραμένον εις τὸ διάλυμα NaJO_4 μεταβάλλεται δια καθιζήσεως εις παραύπεριωδικὸν νάτριον $\text{Na}_2\text{H}_2\text{JO}_6$.

A. Μαυρομμάτης

Όργανική Χημεία και Όργανική Βιομηχανική Χημεία

Η τριτυλομέθοδος εις τὴν σύνθεσιν πεπτιδίων. Γ. Στελακάτου, Δ. Θεοδωροπούλου και Δ. Ζέρβα. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2884 (1959). — Η εύρεία έφαρμογή τῆς τριτυλομεθόδου εις τὴν πεπτιδικὴν σύνθεσιν προσέκρουσεν εις δυσχερείας άφορώσας: α) εις τὴν παρασκευὴν

τριτυλ-άμινοξέων και β) εις τὴν σύζευξιν τούτων μετ' άλλων άμινοξέων δια τῆς μεθόδου τῶν μικτῶν άνυδριτῶν. Έν συνεχείᾳ προηγουμένων έργασιῶν τῶν συγγραφέων [*J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1359 (1956) και *J. Org. Chem.* **22**, 1515 (1957)] ή σύνθεσις καθαρῶν, ὀπτικῶς έ-

νεργών τριτυλ-αμινοξέων έπετεύχθη ήδη εις καλὰς αποδόσεις κατά τούς εξής τρόπους: α) δι' ύδρογονόλυσεως τών βενζυλεστέρων τών τριτυλ-αμινοξέων τής ύδρογονώσεως διακοπτομένης άμα τή προσλήψει ενός περίπου γραμμομορίου ύδρογόνου όπότε άπομακρύνεται πρακτικώς μόνον ή βενζυλομάς, β) δι' άπ' εύθείας τριτυλιώσεως άμινοξέος έν ύδατικῷ διαλύματι παρουσίας διαιθυλαμίνης και έν συνεχείς έκχυλίσεως μετά χλωροφορμίου. Δι' άποστάξεως του χλωροφορμίου και προσθήκης αιθέρος παραλαμβάνονται τὰ τριτυλ-άμινοξέα υπό τήν μορφήν τών διαιθυλοαμμωνιακάν των άλάτων. Ούτω έπετεύχθη ή σύνθεσις τών τριτυλοπαραγώνων τής L-βαλίνης, L-άλανίνης, L-λευκίνης, L-θρυπτοφάνης, L-μεθιονίνης, L-γλουταμίνης, L-προλίνης, L-ισολευκίνης και L-ιστιδίνης επί πλέον τών ήδη γνωστών. Μεταξύ τών άλλων παρεσκευάσθησαν και τὰ N,N'-διτριτυλ-L-ιστιδίνη και N-τριτυλ-L-ιστιδίνη. Επίσης δι' έκλεκτικής άποτριτυλίσεως τών αντίστοιχών διτριτυλοπαραγώνων παρεσκευάσθησαν τὸ ύδροχλωρικόν άλλας του N-τριτυλ-ιστιδινομεθυλεστέρος και τὸ ύδροχλωρικόν άλλας του βενζυλεστέρος τής O-τριτυλ-L-τυροσίνης. Τὰ τελευταία ταύτα είναι σπουδαία ένδιάμεσα προϊόντα πεπτιδικών συνθέσεων.

Η δυσχέρεια συζεύξεως τών τριτυλ-άμινοξέων μετ' άλλων άμινοξέων έπετεύχθη με τήν βοήθειαν του δικυκλοξυλοκαρβοδιιμιδίου ή δι' έφαρμογής τής φωσφοζαμεθόδου άν και εις μετρίας αποδόσεις. Τὸ κυρίως πεδίο εφαρμογής τής τριτυλομεθόδου άποτελεί ως έκ τούτου ή έπιμήκυνσις τής άλλσου από διπεπτιδίου και άνω όπου ή τριτυλομάς δέν δύναται νά άσκήση πλέον στεροχημικήν παρεμπόδιση. Β. Άγγελάκη - Μπέζα

Άρωματική νίτρωση. III. Ο λόγος ὀρθο-πρός παράεις τήν νίτρωση του βενζονιτριλίου. G. S. Hammond

Βιολογική Χημεία

Έπισημανσις τών πρωτεϊνών δια χρωμάτων αντίδράσεως. R. Hess και A. G. E. Pearse. *Nature*, 183, 260 (1959). Έκ του *J. Soc. Dyers Col.* 75, 273 (1959).— Η έπισημανσις τών πρωτεϊνών δια χρωμάτων αντίδράσεως (reactive dyes) είναι άπλη και πλεονεκτική τών άλλων μεθόδων. Η αντίδρασις λαμβάνει χώραν έντός διαλύματος χλωριούχου νατρίου 0,85% εις θερμοκρασίαν 20 — 22° C και pH = 7,4, διαρκεί δέ 30 — 60 λεπτά. Εις ώρισμένας περιπτώσεις τὰ καλύτερα άποτελέσματα λαμβάνονται δια χρωμάτων αντίδράσεως τὰ όποια περιέχουν φθορίζοντα χρωμόφορα. Έξ όλων τών χρωμάτων αντίδράσεως εκείνα τὰ όποια περιέχουν δύο εύκίνητα χλώρια θεωρούνται υπό τών συγγραφέων ως τὰ πλέον ένδεδειγμένα. Αίν. Βασιλειάδης

Η παρεμπόδισις τής β-άμυλάσης υπό άσκορβικού όξέος. A. W. Rowe και C. E. Weill. *Journ. Am. Chem. Soc.* 81, 921, (1959).— Η επίδρασις του άσκορβικού ό-

και K. J. Douglas. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1184 (1959).— Η νίτρωσις του βενζονιτριλίου υπό νιτρικού όξέος εις 72% υπερχλωρικόν όξύ παρέχει περίπου 80% m-νιτροβενζονιτριλίου. Τὰ ο- και p-ισομερή παράγονται επίσης εις αναλογία 3,3 πρὸς 1. Έφ' όσον ή εύθύγραμμος κυανο-όμάς δέν δύναται νά βοηθήση τήν ο-νίτρωσιν, εξαγεται τὸ συμπέρασμα ότι ή ύψηλή τιμή του λόγου ὀρθο-/πάρ-ά αποκαλύπτει τήν τάσιν του άκορέστου ύποκαταστάτου νά συνεχίση μίαν άσθενή έξιν ήλεκτρονίων από τόν δακτύλιον άκόμη και εις τὰς μεταβατικές καταστάσεις τὰς άπαντωμένας εις ήλεκτροφίλους αντίδρασεις άντικαταστάσεως. Τοῦτο συμφωνεί με παλαιότερας ύποδείξεις άλλων και δημιουργεί άμφιβολίας δια τήν σημασίαν τών ειδικών στεροχημικών έπιδράσεων. K. N. Πολυδωρόπουλος

Έπίδρασις χαλκαμινών επί του έρίου. C. S. Whewell, J. Ashworth, V. R. Srinivassan και Αίν. Βασιλειάδης. *Text. Res. J.* 29, 386 (1959).— Όταν έριον έμβαπτίζεται εις διαλύματα μεταλλαμινών τὸ μέταλλον άπορροφάται και τὸ έριον συστέλλεται. Επίσης παρατηρούνται ένδιαφέρουσαι μεταβολαί εις τήν σύνταξιν τής κερατίνης, ως αποκαλύπτεται έκ τής μελέτης τών δι' άκτίων X λαμβανομένων φωτογραφιών τών ίνῶν. Δίδονται επίσης τὰ άποτελέσματα δια τήν άπορρόφην χαλκού έκ πολλών διαλυμάτων συμπλόκων υπό παρθένου και χημικῶς τροποποιημένης συστάσεως έρίου. Μελετώνται ό μηχανισμός τής αντίδράσεως και ή επίδρασις του άπορροφηθέντος χαλκού επί τών φυσικῶν ιδιοτήτων τών ίνῶν. Τέλος έξετάζεται ή σχέση συγκρατουμένης υπό του έρίου ύγρασίας και περιεχομένου μετάλλου και έπιχειρείται ή κατά Hailwood και Horobin άνάλυσις τών λαμβανομένων ίσοθέρων. Μ. Προβατά

ξέος επί τής β-άμυλάσης έδειχθη ότι είναι τὸ άποτέλεσμα του σχηματισμού ενός άδρανοϋς ένζύμου περιέχοντος ύποχαλκόν. Η έκτασις τής άδρανοποίησης ταύτης εις καθωρισμένην συγκέντρωσιν άσκορβικού όξέος άπεδείχθη άνάλογος πρὸς τήν συγκέντρωσιν του χαλκού. Ο ίδιος τύπος άδρανοποίησης άνευρέθη εις διαλύματα περιέχοντα ίόντα χαλκού και διθειώδη, δεικνύων ότι ή επίδρασις αύτη είναι γενική μάλλον παρά ειδική δια τὸ άσκορβικόν όξύ. Τὸ άσκορβικόν όξύ πράγματι έλαττώνει τήν έκτασιν τής παρεμποδίσεως τής προκαλουμένης υπό ίόντων ύδραργύρου. Εις τήν περίπτωσην αύτην ό ίσχυρός άδρανοποιητής, τὸ ίόν ύδραργύρου, άνάγεται εις τὸ όλιγότερον δραστικόν ίόν ύφουδραργύρου. Τὸ άποτέλεσμα τούτο δεικνύει πάλιν ότι τὸ άσκορβικόν όξύ δρα δια τής άναγωγής του ίόντος χαλκού πρὸς τοιοῦτον ύποχαλκού άκολουθουμένης υπό του σχηματισμού τής άδρανοϋς ένώσεως ύποχαλκού-ένζυμου. K. N. Πολυδωρόπουλος

Χημεία Τροφίμων και Φαρμακευτική Χημεία

Συμβολή εις τήν χημικήν έρευναν του χυμού τών νεαντζιών. Σαφῶ Ζαγανιάρη. *Chimie et Industrie*, 81,

544 (1959).— Ανακοίνωσις εις τὸ έν Αθήναις 30όν Διεθνές Συνέδριον Βιομηχανικής Χημείας. Η συγγραφέας

έκθεται τα αποτελέσματα των έρευνών της επί της συστάσεως του χυμού των νεραντζιών, έλληνικής προελεύσεως, και σχολιάζει τα αποτελέσματα αυτά. Ίδιαιτέρως τονίζει την σχέση την όποιαν εϋρε μεταξύ των σακχάρων και του έκχυλλίσματος ως και την σημασίαν του ποσού των όξέων του χυμού. Περαιτέρω καθορίζει τους «άριθμους φορμόλης» και «χλωραμίνης» των έξετασθέντων χυμών, ως και τας σχέσεις αί όποιαι παρετηρήθησαν μεταξύ της όξύτητος και των άριθμών τούτων. Διά των έν λόγω προσδιορισμών και σχέσεων είναι δυνατόν να πιστοποιηθή ή γνησιότης των χυμών, να διακριθούν τα φυσικά προϊόντα από τα χημητά και να καθορισθή ή ποσότης των χυμών ή περιεχομένη έντός των αντίστοιχων ποτών.

Άλ. Πληβούρη — Τσανάκα

Μελέτη επί του άριθμού ιωδίου των όξειδωμένων λιπαρών ύλών. Έμμαν. Κ. Βουδούρης. Διατριβή επί διδακτορία. Πανεπιστήμιον Άθηνών. (1959). — Ό συγγραφεύς ασχολείται με τό θέμα της κατά την αυτοξειδωσιν των λιπαρών ύλών λαμβανούσης χώραν μεταβολής της ποσότητος των διπλών δεσμών (unsaturation). Έν συνεχεία δέ μελετά τας επί του προσδιορισμού του άριθμού ιωδίου επιδράσεις των κατά την αυτοξειδωσιν αυτήν σχηματιζομένων ύπεροξειδίων, ως και τας επιδράσεις των συγχρόνως χωρουσών ίσομερειώσεων των μη συζυγών πολυενοϊκών συστημάτων διπλών δεσμών πρός συζυγή τοιαυτά.

Κατά την αυτοξειδωσιν των λιπαρών ύλών παρετηρήθη ελάττωσις της ποσότητος των διπλών δεσμών άλλ' ουχι εις βαθμόν υποδεικνύμενον υπό των έν χρήσει μεθόδων προσδιορισμού άριθμού ιωδίου.

Άναλυτική Χημεία και Ύσκειναι

Ταχεία μέθοδος προσδιορισμού μικρών ποσοτήτων μονοξειδίου άνθρακος εις άέρια μίγματα. I. Lysyj, J. Zarembo και A. Hanley. *Anal. Chem.* 31, 902 (1959). — Διά της μεθόδου ταύτης τό περιεχόμενον εις άέριον μίγμα CO μετατρέπεται εις CO₂ παρουσίαι ύπερμαγγανικού άργύρου, ύποστάντος θερμικήν διάσπασιν, ως καταλύτου. Τό σχηματιζόμενον CO₂ άπορροφάται έντός δοχείου περιέχοντος άσκαρίτην (ascarite), τό όποιον έν συνεχεία ζυγίζεται. Αύξησις βάρους κατά 1 mg άντιστοιχεί εις 0,501 ml CO, έπομένως τό % ποσόν του CO παρέχεται υπό της σχέσεως $\frac{A \times 0,501 \times 100}{V}$ όπου A = ή αύξησις βάρους εις mg και V ό όγκος του αερίου μίγματος εις ml υπό κανονικάς συνθήκας. Έξ άναλύσεων δειγμάτων όγκου μέχρι 500 ml προκύπτει ότι διά της μεθόδου ταύτης δύνανται να προσδιορισθούν συγκεντρώσεις CO της τάξεως 0,1 — 1,5 %.

K. Μπέζας

Άνάλυσις ίόντων διά διαχύσεως αυτών εις πήγματα. M. Antelman, S. Eby, G. Kauffman. *Anal. Chem.* 31, 829 (1959). — Διά της μεθόδου ταύτης έπετεύχθη διαχωρισμός και ποιοτική άνίχνευσις μίγματος έκ δύο ή τριών ίόντων στηριζόμενος επί της διαφορικής διαχύσεως αυτών εις πήγμα ζελατίνης και πολυβινυλαλκοόλης. Αί διανυθεισαι άποστάσεις έμετρήθησαν και συνε-

πρός εϋρεσιν της πραγματικής ποσότητος των διπλών δεσμών των έν όξειδώσει εύρισκομένων λιπαρών ύλών προτείνεται άναγωγή των ύπεροξειδίων και έν συνεχεία προσδιορισμός του άριθμού ιωδίου διά της μεθόδου Winkler, ως αύτη έτροποποιήθη υπό του συγγραφέως.

Δ. Σ. Γαλανός

Σχετικοί ταχύτητες άναγωγής σειράς άζωενώσεων. G. P. Warwick. *J. Soc. Dyers Col.* 75, 291 (1959). — Κατ' άρχάς γίνεται μία σύντομος εισαγωγή εις την χημείαν και φαρμακολογίαν άζωενώσεων φερουσών την ομάδα -N(CH₂CH₂Cl)₂ και έφιστάται ή προσοχή επί της σημασίας των άζωενώσεων εις τας έρεύνας κατά του καρκίνου. Εισάγεται επίσης ό όρος της «λανθανούσης ενεργότητος» (latent activity) και δίδεται ειδική προσοχή εις τά p-φαινυλοπαράγωγα της N, N-διχλωραιθυλανιλίνης ως παραδείγματα ένώσεων χρησιμοποιούμενων εις την χημειοθεραπείαν του καρκίνου.

Έν συνεχεία έπισκοπεΐται ή βιβλιογραφία ή σχετική με τας ταχύτητας άναγωγής των άζωενώσεων και έξετάζονται αί ταχύτητες άναγωγής διαφόρων παραγώγων του 4-N,N-δι-2'-χλωραιθυλαμινο-άζωβενζολίου διά διχλωριούχου κασιτέρου και ύδραζίνης. Επίσης μελετάται τό σύστημα xanthine-xanthine oxidase έν συνδυασμῶ πρός τόν ηλεκτρονικόν χαρακτήρα των κυκλικών ύποκαταστατών και έφιστάται ή προσοχή επί ώρισμένων άνωμάτων «όρθο» επιδράσεων. Αί ταχύτητες άναγωγής έξετάζονται έν συνδυασμῶ πρός τας παρατηρηθείσας ιδιότητας των ένώσεων αυτών να παρεμποδίζουν την άνάπτυξιν όγκων.

Λίν. Βασιλειάδης

κρίθησαν με τας διανυθεισας εις πήγμα ζελατίνης και άλγινικού νατρίου. Ως διεπιστώθη τόσον τά κατιόντα όσον και τά άνιόντα διαχέονται συμφώνως πρός τόν νόμον του Fick και ούτω δύναται να γίνη ποσοτικός προσδιορισμός διά μετρήσεως των επί τι χρονικόν διάστημα διανυθεισών άποστάσεων και συγκρίσεως τούτων με πρότυπα. Άπαραίτητος προϋπόθεσις διά τόν προσδιορισμόν της συγκεντρώσεως κατιόντος ή άνιόντος είναι ή χρησιμοποίησις της αύτης ένώσεως με έκείνην πρός την όποιαν γίνεται ή σύγκρισις. Οί συγγραφείς ίσχυρίζονται ότι διά της μεθόδου ταύτης δύνανται να προσδιορισθούν ποσοτικῶς συνήθη κατιόντα και άνιόντα εις συγκεντρώσεις 0,1 N έως 10 N με άκρίβειαν περίπου 1 %.

K. Μπέζας

Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός παλλαδίου με φαινυλ-α-πυριδυλ-κετοξίμη. Sen Buddhadev. *An. Chem.* 31, 881 (1959). — Ως διεπιστώθη υπό των συγγραφέων ή φαινυλ-α-πυριδυλ-κετοξίμη άποτελεί έκλεκτικόν και λίαν εύαίσθητον άντιδραστήριον διά τό παλλάδιον. Τό σχηματιζόμενον σύμπλοκον έμφανίζει χαρακτηριστικά μέγιστα άπορροφήσεως εις τά 410 mμ και εις τά 340 mμ. Τό φωτομετρικόν σφάλμα εις τά άναφερθέντα μήκη κύματος είναι τό ελάχιστον διά περιοχάς συγκεντρώσεως 2 — 10 και 1,5 — 8 p. p. m., άντιστοίχως. Ό μοριακός συντελεστής άποσβέσεως, διά τό χηλικόν του

παλλαδίου, είναι $3 \cdot 10^4$ εις τὰ 410 μm και $5 \cdot 10^4$ εις τὰ 340 μm . Ἡ ἀναφερθεῖσα κετοξίμη σχηματίζει ἐπίσης σύμπλοκα με Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} και Cu^{++} εὐδιάλυτα εις ὀργανικούς διαλύτας. Ἡ παρενόχλησις ἢ ὀφειλομένη εις τὰ ἰόντα ταῦτα δύναται νὰ ἀποφευχθῆ διὰ προσθήκης αἰθυλενο-δινίτριλο-τετραοξικού ὀξέος. Τὰ

μόνα παρεμποδίζοντα τὸν προσδιορισμὸν εἶναι τὰ ἰόντα Au^{+++} και τὰ κυανιοῦχα. Ὅσον ἀφορᾷ εις τὴν σύνταξιν τοῦ σχηματιζομένου με τὸ Pd χηλικῶ ἀναφέρονται δύο πιθανοὶ τύποι, αἱ δὲ ἀπόψεις τοῦ συγγραφέως ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου θὰ ἐκτεθοῦν εις προσεχῆ δημοσίευσιν.

K. Μπέζας

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

Καταπραϋντικὴ δράσις τοῦ D. P. N. Chem. and Eng. News 37, No 15, 41 (1959).—Κατὰ τὸ 135ον συνέδριον τῆς Ἀμερικανικῆς Χημικῆς Ἐταιρείας και εις τὸ Βιοχημικὸν τμήμα αὐτοῦ, οἱ Richard Salvador και Robert Burton τοῦ Πανεπιστημίου Washington ἀνεκοίνωσαν ὅτι πιθανῶς τὸ διφωσφοπυριδινονουκλεοτιδίου (DPN) ἐνεργεῖ κατασταλτικῶς ἐπὶ τοῦ νευρικοῦ συστήματος, ὅπως τὰ καταπραϋντικὰ χλωροπρομαζίνη και ρεζερπίνη. Πράγματι, διὰ συγχρόνου χορηγήσεως καταπραϋντικῶν και νικοτιναμιδίου παρετήρησαν παράτασιν τῆς ἐνεργείας τῶν πρώτων περισσότερο τοῦ κανονικοῦ. Τὸ νικοτιναμιδίου (βιταμίνη Β) εἶναι ἐνδιάμεσον, ὡς γνῶστόν, τοῦ DPN, τὸ ὁποῖον συνενεργεῖ ὡς καταπραϋντικόν.

Κανονικῶς τὸ ποσὸν τοῦ DPN αὐξάνει εις τὸν ὀργανισμὸν διὰ χορηγήσεως νικοτιναμιδίου, μετὰ 12 ὥρων ὅμως πάλιν ἔχομεν τὰ κανονικὰ ποσὰ DPN. Διὰ συγχρόνου ὅμως χορηγήσεως νικοτιναμιδίου και καταπραϋντικῶν ἔχομεν ἠὺξημένην στάθμην DPN πλέον τῶν 48 ὥρων. Ὑπάρχει λοιπὸν μία ἀλληλεξάρτησις μεταξὺ τῶν δύο ὁμάδων οὐσιῶν. Ἄλλη παρατήρησις ἦτο ὅτι ὕπνοις προκαλουμένη ὑπὸ βαρβιτουρικῶν παραγῶγων παρατείνεται τῇ βοήθειᾳ τοῦ συνδυασμοῦ νικοτιναμιδίου-βαρβιτουρικῶν.

Ὁ Salvador και οἱ συνεργάται του πειραματιζόμενοι ἐπὶ ποντικῶν ἐχορήγησαν ραδιενεργὸν νικοτιναμιδίου εις πειραματόζωα, εις τὰ ὁποῖα προηγουμένως εἶχον δοθῆ καταπραϋντικά. Μετὰ 24 ὥρας τὸ ἦπαρ τούτων παρουσίαζε μεγαλυτέραν ραδιενέργειαν ἄλλων, εις τὰ ὁποῖα δὲν ἐδόθησαν καταπραϋντικά, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι τὸ ποσὸν τοῦ σχηματισθέντος DPN ἦτο μεγαλύτερον εις τὰ πρῶτα.

Κατὰ τὸν ἀνωτέρω ἐρευνητὴν ὁ μεταβολισμὸς τοῦ νικοτιναμιδίου χωρεῖ ἀφ' ἑνὸς εις τὸν σχηματισμὸν πυριδόνης, N-μεθυλονικοτιναμιδίου και ἄλλων παραγῶγων και ἀφ' ἑτέρου εις τὸν σχηματισμὸν DPN. Διὰ χορηγήσεως ὅμως ρεζερπίνης ἢ χλωροπρομαζίνης ὁ σχηματισμὸς τῶν ἀνωτέρω παραγῶγων ἀνακόπτεται και αὐξάνει τὸ ποσὸν τοῦ DPN. Συγχρόνως ἡ ἐνεργεια τῶν ἀντινευρωτικῶν παρατείνεται. Πάντως ὅλα ἀκόμη εὐρίσκονται εις τὸ στάδιον τῆς ἐρεύνης και καταβάλλεται προσπάθεια διαπιστώσεως τῆς δράσεως τῶν ἀντινευρωτικῶν ὡς και τῶν ἐνζυμικῶν σταθίων σχηματισμοῦ τοῦ DPN.

Θ. Ν. Γιαννακόπουλος

Ἐρευνα ἐπὶ τῶν ὑπὸ τοῦ δέρματος ἐκκρινόμενων λιπῶν και σημασία αὐτῶν εις τὴν διατήρησιν και ἐμφάνισιν τῶν ἐνδυμάτων. E. Walter, *Melliand Textilber.* 40, 646 (1959).—Ὁ σημαντικώτερος παράγων ρυπάνσεως τῶν ἐνδυμάτων μας (ἔσωρούχων) εἶναι αἱ διάφοροι ἐκκρίσεις τοῦ δέρματος, ἰδρῶς και λίπη. Τὸ ὑπὸ τοῦ

ἀνθρώπου ἐκκρινόμενον ποσὸν ἰδρῶτος ἀνέρχεται κατὰ μέσον ὄρον εις 300—500 gr ἡμερησίως, εις περιπτώσεις δὲ ὑπερβολικῆς ζέσεως και ἐργασίας δύναται νὰ φθάσῃ τὰ 15 lt.

Ὁ ἰδρῶς ἀπορροφούμενος ὑπὸ τῶν ἐνδυμάτων ἐξατμίζεται, τὸ δὲ στερεὸν ὑπόλειμμα συνίσταται ἐξ ἀνοργάνων και ὀργανικῶν ἐνώσεων. Ἀνόργανοι εἶναι διάφορα χλωριοῦχα, θεικὰ και φωσφορικά ἄλατα νατρίου, καλίου, ἀσβεστίου και μαγνησίου, ὀργανικὰ δὲ οὐρία, οὐρικὸν ὀξύ, λιπαρὰ ὀξέα, οὐδέτερα λίπη, χοληστερίνη κτλ. Φυσικὸν εἶναι ὅτι κατὰ τὴν κατεργασίαν τῶν ἐνδυμάτων με σκληρὸν ὕδωρ σχηματίζονται ἀδιάλυτοι σάπωνες ἀσβεστίου, οἱ ὁποῖοι δύναται νὰ προσροφήσουν και ἄλλα λίπη. Μέρους τούτων ἐπικάθηται ἐπὶ τοῦ ὑφάσματος προκαλοῦν τὸ λέκιασμα και κίτρισιμα αὐτοῦ. Κατὰ τὴν ἐπὶ μακρότερον χρόνον παραμονὴν ἀπλύτων ὑφασμάτων ἀλλοιοῦται ἐπίσης ἡ σύστασις τῶν λιπῶν και οὕτω ἡ ἀπομάκρυνσις αὐτῶν καθίσταται δυσχερεστέρα.

Διὰ χارτοχρωματογραφίας ἠρευνήθη πλήρως ἡ σύστασις τῶν λιπῶν τῶν ἐκκρινόμενων ὑπὸ τοῦ δέρματος.

Εἰς τὰ νεώτερα ἀπορρυπαντικά λαμβάνεται ἰδιαίτερα φροντίς, ὥστε νὰ ἀποφευχθῆ ὁ σχηματισμὸς και ἡ ἐπικάθησις τῶν σαπῶνων ἀσβεστίου, τοιοῦτοτρόπως δὲ και ἡ φθορὰ τοῦ ὑφάσματος.

Ἄλλα και ὁ καθαρισμὸς τοῦ ὑφάσματος γίνεται τελειότερος διὰ τῶν ἀπορρυπαντικῶν.

Κατόπιν τῶν ἀνωτέρω συνιστᾶται τὸ πλύσιμον διὰ τῶν νεωτέρων ἀπορρυπαντικῶν ὡς ὑγιεινότερον, διότι διὰ τούτων ἀποφεύγεται ὁ σχηματισμὸς και ἡ ἀπόθεσις σαπῶνων ἀσβεστίου μετὰ λιπῶν, τὰ ὁποῖα πλὴν τῆς προκαλουμένης με τὴν παλαιώσιν δυσσομίας δύνανται ἐπίσης νὰ ἀποβοῦν και ὑπόστρωμα εὐνοϊκὸν διὰ τὴν ἀνάπτυξιν μικροβίων.

Θ. Φωτάκης

Χρησιμοποίησις τῆς ἀτομικῆς βόμβας διὰ παραγωγὴν χημικῶν προϊόντων. *Chem. and Eng. News*, 37, No 23, 77 (1959).—Εἰς διάλεξιν ὀργανοθεῖσαν ὑπὸ τῆς Ἀμερικανικῆς Χημικῆς Ἐταιρείας, ὁ ἀτομικὸς φυσικὸς τοῦ Πανεπιστημίου τῆς Καλιφορνίας Edward Teller ἀνέφερε ὅτι εἶναι δυνατὴ ἡ εις μεγάλην κλίμακα παραγωγή πολυτίμων χημικῶν προϊόντων τῇ βοήθειᾳ πυρηνικῶν βομβῶν.

Λαβὼν ὡς παράδειγμα τὸ ἀκετυλένιον εἶπεν ὅτι δι' ἐκρήξεως βόμβας εις ἀποθέματα ἀσβέστου σχηματίζεται ἀνθρακασβέστιον, ἐκ τοῦ ὁποῖου δι' ἐπιδράσεως ὕδατος λαμβάνομεν ἀκετυλένιον.

Παρομοίως, ἐκρηξις βόμβας εις κοιτάσματα θείου ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν παραγωγὴν διοξειδίου τοῦ θείου.

Θ. Ν. Γιαννακόπουλος