

Die Auslösung cytologischer Veränderungen bei *Vicia faba* durch die kombinierte Anwendung von Cytostatica und Steroidhormonen

von GEORG KALLISTRATOS

Es wird eine kurze Mitteilung über einige ausgewählte Beobachtungen von Zellveränderungen bei *Vicia faba* unter der Einwirkung von Cytostatica in Kombination mit Steroidhormonen gegeben. Die in der Arbeit erläuterten Beispiele fassen einen Teil charakteristischer cytologischer Ergebnisse einer experimentellen Arbeit zusammen «Über die Frage der chemischen Beeinflussung der Zellteilung».

Die Polyploidisierung durch Colchicin ist wegen seiner stark toxischen Eigenschaften in der Praxis nur begrenzt möglich. Das Ziel zahlreicher Untersuchungen war es daher neue Substanzen oder Kombinationen von verschiedenen Verbindungen zu finden, die eine stärkere cytostatische Wirkung bei geringerer Toxizität aufweisen. Seit den ersten Beobachtungen über die Colchicinwirkung (1, 2, 3) sind verschiedene Colchicinverbindungen, besonders Thiocolchicinderivate (4, 5, 6, 7), Acenaphthen (8, 9), Chinone (10), Podophyllotoxinderivate (11, 12, 13), Chelidoninalkaloide (14), Veratrin (15) usw. auf ihre Verwendbarkeit als Mitose-Gifte geprüft worden.

Besonders der Erhöhung der Wirksamkeit von Cytostatica durch Stoffe die selbst keinen Einfluss auf den Mitoseablauf haben, könnte eine grössere Bedeutung bei der Polyploidisierung schwer polyploidisierbarer Formen in der Züchtungsforschung zukommen. Zu diesen Stoffen gehören neben einigen Alkaloiden sämtliche Steroidhormone. Über die synergistische Wirkung einiger Cytostatica in Kombination mit den Steroidhormonen Hydrocortison und Prednisolon, bei *Vicia faba* wird hier berichtet.

Methodik

Vicia faba Samen wurden 48 Stunden in Wasser gequollen und anschliessend in Blumentöpfe gepflanzt. Die heranwachsenden Pflanzen verblieben dort eine Woche (Wurzellänge ungefähr 10 cm), wurden dann ausgepflanzt und mit ihren Wurzeln in eine Knopsche Nährlösung, die sich in einem 400 ml Becherglas befand, eingetaucht. Um den Pflanzen eine gewisse Standfestigkeit und dem Samen eine Auflage zu geben, war auf dem Lösungsbehälter eine perforierte Kunststoffplatte mit hochgebogenen Rand zur Aufnahme von Einheitserde gesetzt worden. Durch ein vorher aufgelegtes Filterpapier konnte dabei ein Durchfallen der Erde in die Lösung vermieden werden. Lediglich die Wurzeln der *Vicia faba* reichten durch ein in das Papier gestochenes Loch in die Nährlösung hinein. Um die Wurzeln gegen Lichteinfluss zu schützen, war

das Becherglas von aussen mit dunklem Papier umwickelt. Die Knopsche Nährlösung wurde alle 24 Stunden erneuert. Beim dritten Wechsel (3 Tage nach Einbringung der Wurzeln in die Nährlösung) wurde ihr das Cytostaticum in geeigneter Konzentration hinzugesetzt, und die Wurzeln der *Vicia faba* blieben dann über 24 Stunden in dieser Nährlösung, um anschliessend wieder in die Blumentöpfe eingepflanzt zu werden. 3-4 Wochen später erfolgte dann die cytologische Untersuchung der Wurzelspitzen von Haupt- und inzwischen gebildeten Nebenwurzeln.

Das beschriebene Vorgehen erwies sich als vorteilhaft, weil man unter gleichen Bedingungen mehrere Pflanzen behandeln und ausserdem die Nährlösung jeden Tag erneuern konnte. Darüberhinaus hatten die Pflanzen bei dieser Methode von der Behandlung mit Cytostatica bis zur cytologischen Untersuchung 2-4 Wochen Zeit zur Erholung, so dass ein grösserer Teil der provisorischen Zellveränderungen, die durch die toxische Wirkung von Cytostatica entstanden, wieder verschwanden.

Ergebnisse:

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf einen Bericht über folgende Zellveränderungen bei *Vicia faba*:

- 1) Kernveränderungen
- 2) Erzeugung von mehrkernigen Zellen
- 3) Tripolare Anaphasen
- 4) Polyploide Zellen.

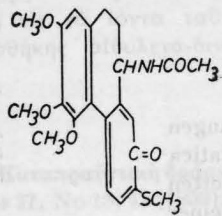
1) *Kernveränderungen*. Nach Behandlung mit einigen Cytostatica (z. B. Thiocolchicin* 0,004 %/o, oder Stickstofflostverbindungen z. B. B 518 0,4 g⁰/o (Tabelle 1) werden normale Zellkerne oft mit scharfer Kontur und in kontrahiertem Zustand sowie andere cytologische Erscheinungen beobachtet. Abb. 1 zeigt eine solche Kernveränderung.

Bemerkenswert ist noch, dass die Stickstoff-

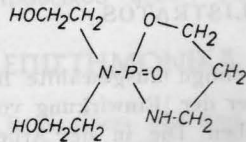
* Ich möchte Herrn Poirier (UCLAF - Paris) für die Überlassung der Thiocolchicinderivate, und Herrn Doz. Dr. H. Arnold (ASTA - WERKE) für die Stickstofflostverbindungen an dieser Stelle danken.

lostverbindungen auch in der Lage sind, Mutationen bei Pflanzen hervorzurufen.

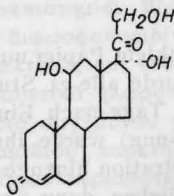
2) Erzeugung von mehrkernigen Zellen. Durch



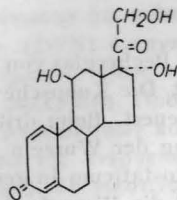
THIOCOLCHICIN



STICKSTOFFLOST B 518



HYDROCORTISON



PREDNISOLON

vallamarin (0,15 g %) und Hydrocortison (0,075 mg %) entstanden war.

4) Polytoide Zellen. Nach Zugabe von Thio-

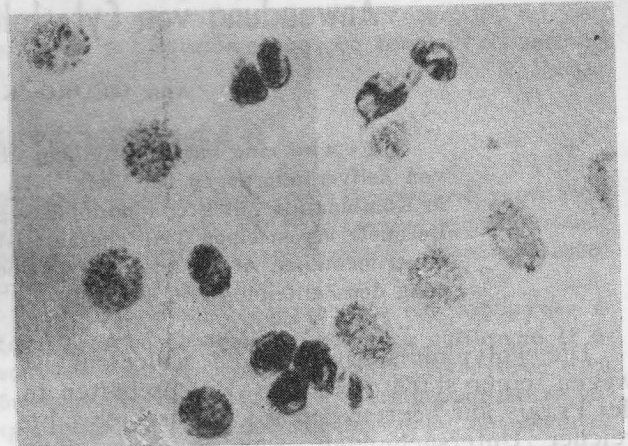


Abb. 2. Zwei und mehrkernigen Zellen

Stickstofflostverbindungen sowie Thiocolchicin-derivate in Verbindung mit Steroidhormonen, z.B. Hydrocortison, konnten zwei und noch mehrkernige Zellen erzeugt werden, was wahrscheinlich auf eine Blockierung der Phragmoplastenwirkung zurückzuführen ist. Abb. 2 zeigt zwei- und mehrkernige Zellen, die sich nach Behandlung mit Stickstofflost B 518 (0,4 g %) bildeten.

colchicin in Verbindung mit Hydrocortison bzw. Prednisolon wurden häufiger polytoide Zellen

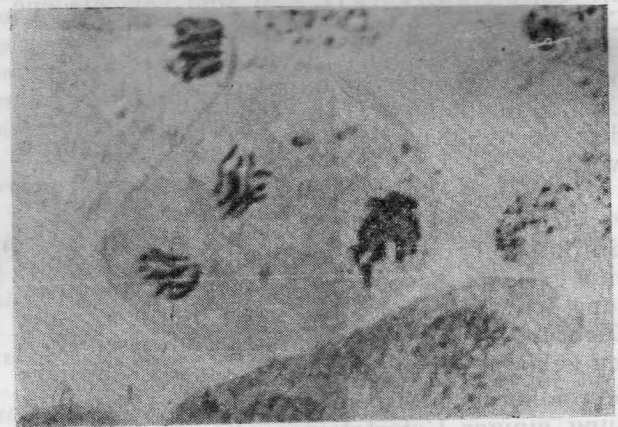


Abb. 3. Tripolare Anaphase

bei *Vicia faba* beobachtet. Abb. 4 und 5 zeigen Zellen im Stadium der polyploiden Metaphase bzw. Anaphase, die nach Behandlung mit Thio-

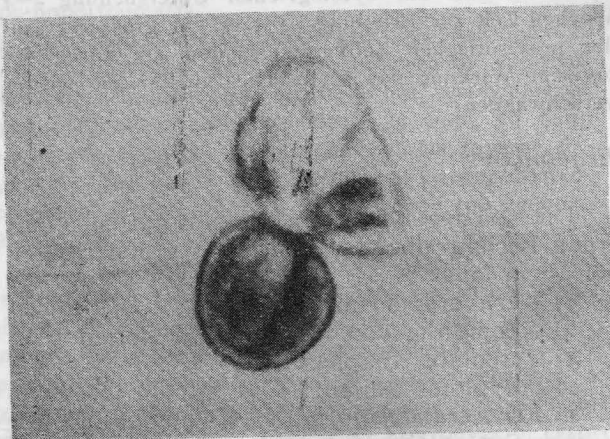


Abb. 1. Kernveränderung entstanden unter dem Einfluss von B 518 in Konzentration von 0,4 g %

Über die Teilung von zweikernigen Zellen wird in späteren Veröffentlichungen berichtet.

3) Tripolare Anaphase. Mit Thiocolchicinverbindungen konnten nur selten tripolare Anaphaseformen bei *Vicia faba* erzielt werden. Dagegen traten sie bei Behandlung mit Convallamarin in Kombination mit Hydrocortison häufiger auf. Abb. 3 gibt ein Beispiel einer tripolaren Anaphase-Form, die unter Einwirkung von Con-



Abb. 4. Polyploide Metaphase

colchicin (0,004 g %) und Hydrocortison (0,06 mg %) beobachtet wurden, die man nicht mit Thiocolchicin allein ohne Zusatz der entspre-

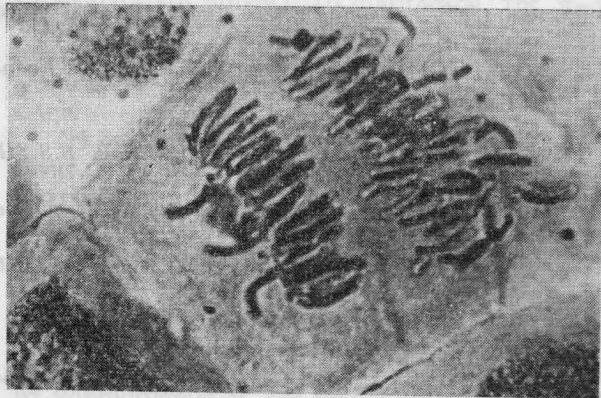


Abb. 5. Polyploide Anaphase

chenden Steroidhormone erzeugen kann. In der Abb. 6 wird eine polyploide Anaphase wiedergegeben, wobei zwei Chromosomenbruchstücke (wahrscheinlich Satelliten) in der Mitte zu sehen sind; Diese Form entstand bei der *Vicia faba*

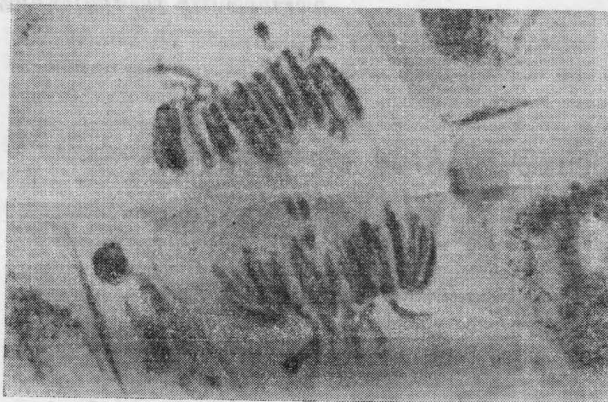


Abb. 6. Polyploide Anaphase mit zwei Chromosomenbruchstücken in der Mitte

nach Einwirkung von Thiocolchicin (0,004 g %) und Prednisolon 0,06 mg %.

Aus dem Max-Planck-Institut für Tierzucht und Tierernährung Abt. für Ernährungsphysiologie und Radiobiologie Mariensee/Trenthorst.

Direktor : o. Prof. Dr. M. Witt.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Κυτταρολογικαί παραλλαγαι εις τὸ *Vicia faba* δι' ἐπιδράσεως κυτταροστατικῶν ἐν συνδυασμῶ με στεροειδεῖς ὁρμόνας.

Ἐπιδρᾶσις ὑπὸ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΚΑΛΛΙΣΤΡΑΤΟΥ

Ὁ διπλασιασμός τοῦ ἀριθμοῦ τῶν χρωματοσωμάτων εἰς φυτικά κύτταρα ἐπιτυγχάνεται ἐνίοτε διὰ κολχικίνης. Μερικά ὅμως φυτὰ (π.χ. ψυχανθῆ) παρουσιάζουν ἀντίστασιν ὡς πρὸς τὴν προαναφερθεῖ-

σαν ἐνέργειαν τῆς κολχικίνης καὶ μία αὐξησης τῆς συγκεντρώσεως αὐτῆς εἶναι ἐνίοτε θανατηφόρος διὰ τὰ φυτικά κύτταρα διὰ τοῦτο κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη αἱ προσπάθειαι τῶν ἐρευνητῶν ἐστράφησαν εἰς ἀναζήτησιν οὐσιῶν δραστικωτέρων τῆς κολχικίνης, ἢ χημικῶν ἐνώσεων, αἵτινες διὰ καταλλήλων συνδυασμῶν δροῦν συνεργικῶς μετ' αὐτῆς.

Εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην ἀναφέρονται: μερικά κυτταρολογικαὶ ἀλλοιώσεις, αἵτινες παρατηρήθησαν ὑφ' ἡμῶν κατὰ τὴν ἐξέτασιν διαφόρων ἀντικαρκινικῶν οὐσιῶν (κυτταροστατικῶν) ἐν συνδυασμῶ με στεροειδεῖς ὁρμόνας.

Αἱ κυτταρικαὶ αὗται παραλλαγαι ἀφοροῦν:

- 1) ἀλλοιώσεις τοῦ κυτταρικοῦ πυρήνος
- 2) πολυπύρηνα κύτταρα
- 3) τριπολικὰς ἀναφάσεις
- 4) πολυπλοειδῆ κύτταρα.

1) Αἱ ἀλλοιώσεις τοῦ κυτταρικοῦ πυρήνος (εἰκ. 1) ἐπιτυγχάνονται διὰ διαφόρων κυτταροστατικῶν, ὅπως π.χ. θειοκολχικίνης, ὀργανικῶν φωσφοραζωτούχων ἐνώσεων π.χ. Β 518 (πίν. 1) κλπ.

Αἱ ἱστολογικαὶ αὗται ἀλλοιώσεις συνοδεύονται πολλάκις καὶ με φαινοτυπικὰς φυτικάς μεταλλάξεις, τὰς ὁποίας παρατηρήσαμεν εἰς φυτείας καπνοῦ.

2) Πολυπύρηνα κύτταρα. Εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἱστολογικῶν ἐξετάσεων φυτικῶν ἀκρορριζίων, τὰ ὁποία προηγουμένως εἶχον ἔλθῃ εἰς ἐπαφήν με θειοκολχικίνην ἢ κουβαλλαμαρίνην, παρατηρήσαμεν κύτταρα με δύο ἢ περισσοτέρους πυρήνας (ἐπὶ τοῦ θέματος τῆς διαρέσεως τῶν διπυρήνων κυττάρων, θέλομεν ἐπανέλθῃ ἀργότερον). Τὰ διπύρηνα κύτταρα παράγονται πιθανῶς λόγω τῆς ἀνταγωνιστικῆς δράσεως τῶν κυτταροστατικῶν ἐπὶ τῶν φραγμοβλαστῶν, ἐμποδίζοντα οὕτω τὸν σχηματισμὸν τῆς κυτταρικῆς μεμβράνης, ἐπιτυχανομένης τοιουτοτρόπως τῆς πυρηνικῆς διαιρέσεως ἀνευ τῆς πρωτοπλασματικῆς τοιαύτης (εἰκ. 2).

3) Τριπολικαὶ ἀναφάσεις. Τριπολικὰς ἀναφάσεις (εἰκ. 3) παρατηρήσαμεν εἰς κύτταρα τὰ ὁποία εἶχον ἔλθῃ εἰς ἐπαφήν με κουβαλλαμαρίνην ἐν συνδυασμῶ με ὑδροκορτιζόνην.

4) Πολυπλοειδῆ κύτταρα. Ὁ συνδυασμὸς θειοκολχικίνης με ὑδροκορτιζόνην ἢ πρεδνηζολόνην δύναται νὰ αὐξήσῃ τὴν ἑκατοστιαίαν ἀναλογία τῶν πολυπλοειδῶν κυττάρων ἐν συγκρίσει με θειοκολχικίνην ἀνευ τοῦ ἀνωτέρω ἀναφερθέντος συνδυασμοῦ. (Αἱ ἐργασίαι ἡμῶν συνεχίζονται καὶ ἐπὶ τῶν φθοριοχῶν παραγῶγων τῆς κορτιζόνης).

Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας τὰ στεροειδῆ δροῦν πιθανῶς ὡς καταλύται, ἐπιτυχανομένης οὕτω μεγάλης ἀραιώσεως τοῦ κυτταροστατικοῦ, ἀνευ ἐλαττώσεως τῆς δραστικότητος αὐτοῦ, ἥτις ἐπιτρέπει αὐτοδιπλασιασμὸν τῶν χρωματοσωμάτων συγχρόνως δὲ καὶ τὴν περαιτέρω ἐξέλιξιν τῆς κυτταρικῆς διαιρέσεως (εἰκ. 4, 5, 6).

Ἐπὶ τοῦ παρόντος δὲν δυνάμεθα νὰ ὑπεισέλθωμεν εἰς λεπτομερείας ἐπὶ τοῦ μηχανισμοῦ δράσεως τῶν κυτταροστατικῶν καὶ ἐπὶ τοῦ ρόλου τῶν ὁρμῶν, ἀρκοῦμενοι εἰς χαρακτηριστικὰς περιγραφὰς τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν.

SUMMARY

The introduction of cytological alterations, by the simultaneous application of cytostatics and steroid hormones

By G. KALLISTRATOS

Some cytological alterations which appear by treating *Vicia faba* with cytostatics and steroid hormones are described. These alterations are restricted to:

- 1) Changes in cell nucleus
- 2) Multinuclear cells
- 3) Tripolar cells
- 4) Polyploid cells

Some suggestions are put forward to explain the mechanism of action of some cytostatics, without entering on detailed discussion.

LITERATURE

1. Blakeslee: *Comptes rend. Acad. Sc.* **205**, 476 (1937).
2. Dustin: *Comptes rend. Assoc. Anat.* **32**, 170 (1937).
3. Ludford R. J.: *Arch. exp. Zellf.* **18**, 411 (1936).

(Εκ τοῦ Max - Planck - Institut für Tierzucht und Tierernährung Abt. für Ernährungphysiologie und Radiobiochemie, Mariensee-Trentthorst).

4. Ferrary R.: *Comptes rend. Acad. Sc.* **240**, 1717 (1955).
5. Jequier R. et al.: *Arch. Pharmacol. Therapie* **243**, 103 (1955).
6. Santary F.: *Tagung dtsch. Akad. Wissens. Quedlinburg* 8—12 Okt., (1956).
7. Velluz L., Müller G.: *Bull. Soc. Chim. France* **194** (1955).
8. Kostoff D.: *Nature* **141**, 1144 (1938).
9. Schmuck A.: *Doklady Akademii Nauk S.S.S.R.* **19**, 189 (1938).
10. Lettré H., Lettré R.: *Hoppe-Seyler Z. physiol. Chem.* **286**, 138 (1950).
11. von Wartburg A., Angliker E., Renz J.: *Helv. Chim. Acta* **40**, 1331 (1957).
12. Hartwell J. L., Schrecker A. W.: *Fortschr. d. Chem. org. Naturst.* **15**, 83 (1958).
13. Stoll A. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6413 (1954).
14. Lettré H.: *Hoppe-Seyler Z. physiol. Chem.* **278**, 206 (1943), *Scien. pharmaceutica* **75**, 20 (1952), *Die Pharmazie* **11**, 1 (1956).
15. Witkus E. R., Berger C. A.: *J. Heredity* **35**, 131 (1944).

(Εισήχθη τῇ 24ῃ Ἰουλίου 1959)

Νέα μέθοδος προσδιορισμοῦ θεικῶν ἀλάτων εἰς χρώματα

Ἐπὶ ΓΕΩΡΓΙΟΥ Α. ΚΩΤΑΚΗ καὶ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑΣ ΚΟΚΚΟΤΗ - ΚΩΤΑΚΗ

Ἐξετάζονται αἱ ιδιότητες τῶν συμπλόκων ἐνώσεων τῶν σχηματιζομένων δι' ἐπιδράσεως ὑδροχλωρικής π-τολουιδίνης ἐπὶ ὀργανικῶν χρωμάτων ἐνεχόντων σουλφονικές ὁμάδας εἰς τὸ μόριόν των, πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς ἀπαλλαγῆς διαλύματός τινος ἐκ τοῦ ἐν διαλύσει χρώματος.

Εἰς τὰς περισσοτέρας τῶν περιπτώσεων ἢ ἀπομάκρυνσις τοῦ χρώματος ἐπιτυγχάνεται δι' ἀπλῆς διηθήσεως τῶν συμπλόκων καὶ διὰ περαιτέρω ἐκχυλίσεως δι' ἀμυλικῆς ἀλκοόλης τοῦ ἐν διαλύσει εἰς τὸ ὕδωρ παραμένουτος τμήματος τοῦ συμπλόκου.

Ἐπὶ τοῦ ἐκ τοῦ ὀργανικοῦ χρώματος ἀπαλλαγέντος διαλύματος μελετᾶται ἡ καταβύθισις τῶν θεικῶν δι' ὑδροχλωρικής βενζιδίνης συγκριτικῶς πρὸς τὴν διὰ διαλύματος χλωριούχου βαρίου μέθοδον.

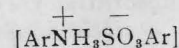
Εἰσαγωγή

Εἶναι γνωστὸν ὅτι ἡ ὑδροχλωρική π-τολουιδίνη καὶ ἡ ὑδροχλωρική βενζιδίνη (1,2,3,4,5) ἀντιδρῶν ποσοτικῶς μὲ σουλφονωμένα ἀλκυλαρωματικά καὶ ἀλειφατικά παράγωγα διὰ νὰ σχηματίσουν συμπλόκους ἐνώσεις γνωστῆς συνθέσεως, αἵτινες ὀγκομετροῦνται ἐν συνεχείᾳ διὰ κανονικοῦ ἀλκάλειος διὰ νὰ δώσουν τὰ προϊόντα τῆς συνθέσεώς των.

Ἀφ' ἐτέρου εἶναι γνωστὸν ὅτι μόνον ἡ ὑδροχλωρική βενζιδίνη (6) ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ θεικοῦ ὀξέος καὶ τῶν ἀλάτων του διὰ νὰ σχηματίσῃ ἴζημα θεικῆς βενζιδίνης, τὸ ὁποῖον ὀγκομετροῦμεν μὲ

κανονικὸν ἄλκαλι δίδει τὴν ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν περιεκτικότητα διαλύματός τινος εἰς θεικὰ ἄλατα.

Ἡ μέθοδος στηρίζεται εἰς τὰς γενικὰς ιδιότητας τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν (7) νὰ δίδουν συμπλόκους ἐνώσεις μὲ τὰ ἀρωματικά ἢ ἀλειφατικά σουλφονικά ὄξέα τοῦ γενικοῦ τύπου:



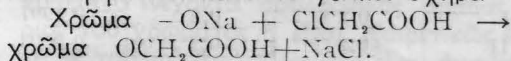
Ἐκ πειραματικῶν δοκιμῶν διεπιστώσαμεν ὅτι καὶ τὰ ὀργανικὰ χρώματα τὰ περιέχοντα σουλφονικές ὁμάδας εἰς τὸ μόριον των ὑπακούουν εἰς τὰς ιδιότητες τῶν ὡς ἄνω ἀμινῶν, δίδοντα συμπλόκους ἐνώσεις τῆς ἰδίας μορφῆς.

Ἡ διαλυτότης τῶν συμπλόκων ἐξαρτᾶται (8):

1) Ἐκ τῆς ὑπάρξεως ὑδροφίλων ὁμάδων εἰς τὸ μόριον τοῦ χρώματος ἰδίως δὲ ὑδροξυλιομάδων.

2) Ἐκ τοῦ μοριακοῦ βάρους τῶν ἀντιδρώντων (χρώματος καὶ ἀμίνης). Τὸ σύμπλοκον τῆς π-τολουϊδίνης-ὀργανικοῦ χρώματος, ὡς διεπιστώθη ἐκ τῶν ἐξετασθέντων χρωμάτων, παρουσιάζει τὴν μεγαλύτεραν διαλυτότητα εἰς τὴν ἀμυλικὴν ἀλκοόλην.

Ἡ διαλυτότης τοῦ συμπλόκου τῆς π-τολουϊδίνης εἰς τὸ ὕδωρ λόγῳ ὑπάρξεως ὑδροξυλιομάδων ἐλαττοῦται σημαντικῶς ἐὰν προηγουμένως δεσμευθοῦν αὐταὶ διὰ μονοχλωροξικοῦ ὀξέος εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον κατὰ τὸ γενικὸν σχῆμα



Σκοπὸς τῆς πειρώσεως ἐρεῦνης ἦτο 1) τὸ κατὰ πόσον τὰ ὡς ἄνω πειράματα καὶ δεδομένα δύνανται νὰ χρησιμεύσουν δι' ἓνα ταχὺν καὶ ἀκριβῆ προσδιορισμὸν τῶν θεικῶν ἀλάτων εἰς τὰ ὄργανα καὶ χρώματα τὰ ἐνέχοντα σουλφονικὰς ὁμάδας εἰς τὸ μόριον τῶν καὶ 2) εἰς τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν ὀργανικῶν τινῶν χρωμάτων.

Πειραματικὸν μέρος

Ἀπαιτούμενα ἀντιδραστήρια.

1) Διάλυμα ὑδροχλωρικῆς π-τολουϊδίνης. 51 gr. π-τολουϊδίνης φέρονται ἐντὸς ποτηρίου ἐνέχοντος 300 ml θερμοῦ ὕδατος καὶ προστίθενται ὑπὸ ἀνάδευσιν 39 ml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

Διηθοῦμεν εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 500 ml καὶ μετὰ τὴν ψύξιν συμπληροῦμεν μέχρι τῆς χαραγῆς. Εἰς περίπτωσιν μὴ ὑπάρξεως χημικῶς καθαρᾶς π-τολουϊδίνης δυνάμεθα νὰ καθαρίσωμεν τὴν τοῦ ἐμπορίου διὰ διπλῆς ἀνακρυσταλλώσεως ἐξ ὕδατικοῦ διαλύματος μεθυλικῆς ἢ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 20% κατ' ὄγκον, ὁπότε λαμβάνεται καθαρῶτατον προϊόν.

Ἐπίσης λαμβάνεται δι' ἀνακρυσταλλώσεως τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἁλατος κατὰ τὴν ἀκόλουθον τρόπον: 105 gr λειοτριβηθείσης π-τολουϊδίνης φέρονται ἐντὸς 500 ml θερμοῦ ὕδατος ἐνέχοντος 75 ml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (εἶναι προτιμώτερον ἢ π-τολουϊδίνην νὰ εὑρίσκειται εἰς μικρὰν περίσσειαν) καὶ ἀναδεύομεν πρὸς διάλυσιν. Προστίθενται 2 gr. φυτικοῦ ἀνθρακος καὶ διηθοῦμεν διὰ θερμαινόμενου χωνίου. Τὸ διάλυμα ψύχεται βραδέως μέχρι 10°C.

Διηθοῦμεν τὴν ἀνακρυσταλλωθεῖσαν ὑδροχλωρικὴν π-τολουϊδίνην καὶ πλένομεν διὰ ψυχροῦ ὕδατος. Διαλύομεν εἰς θερμὸν ὕδωρ, ἐξουδετεροῦμεν διὰ καυστικοῦ νατρίου, διηθοῦμεν καὶ πλένομεν τὸ ἴζημα τῆς π-τολουϊδίνης μέχρις ἀρνητικῆς ἀντιδράσεως χλωριόντων.

Προβαίνομεν μετὰ τὴν ξήρανσιν τοῦ προϊόντος εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σημείου πῆξεως. Ἐν ἀνάγκῃ ἀνακρυσταλλοῦμεν διὰ δειτέραν φοράν. Σημεῖον πῆξεως τοῦ χημικῶς καθαρῶ προϊόντος 45°C.

2) Διάλυμα ὑδροχλωρικῆς βενζιδίνης. 20 gr. λειοτριβηθείσης βενζιδίνης κατεργάζονται ἐντὸς ποτηρίου 500 ml μετὰ 20 ml ὕδατος μέχρις ὅτου ἐπιτευχθῆ ὁμοιογενὴς πολτός. Προστίθενται ἐν συνεχείᾳ 350 ml ὕδατος καὶ 24 ml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Ἀναδεύομεν καλῶς πρὸς διά-

λυσιν καὶ διηθοῦμεν εἰς ὀγκομετρικὴν τῶν 500 ml συμπληροῦντες μέχρι τῆς χαραγῆς.

3) Ἀλκοολικὸν διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης 1%.

4) Διάλυμα μονοχλωροξικοῦ ὀξέος 50%.

5) Διάλυμα καυστικοῦ νατρίου 6 N.

6) Διάλυμα ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 6 N.

7) Διάλυμα καυστικοῦ νατρίου N/10.

8) Χάρις πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ pH ἢ pH-μετρον.

9) Ἀμυλικὴ ἀλκοόλη καθαρᾶ.

Μέθοδος

5 gr. τοῦ ὑπὸ ἐξετάσιν χρώματος διαλύονται ἐντὸς 300 ml θερμοῦ ὕδατος καὶ μεταφέρονται ποσοτικῶς εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 500 ml. Μετὰ τὴν ψύξιν συμπληροῦμεν μέχρι τῆς χαραγῆς. (Πλήρης δόλυσις τοῦ χρώματος δὲν εἶναι ἀπαραίτητος ἐφ' ὅσον δὲν θὰ ἐπακολουθήσῃ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τοῦ χρώματος).

50 ml τοῦ διαλύματος ἀντιστοιχοῦντα πρὸς 0,5 gr. τοῦ ληφθέντος χρώματος φέρονται εἰς ποτήριον ἢ κωνικὴν φιάλην τῶν 200 ml προστίθενται ὑπὸ ἀνάδευσιν 10 ml ἀντιδραστηρίου π-τολουϊδίνης καὶ ἀφίεμεν ἐπὶ 5' πρὸς καθίζησιν.

Τὸ σύμπλοκον ἐν συνεχείᾳ διηθεῖται τῇ βοηθεῖᾳ ὑδραεραντίας διὰ χωνίου Buchner. Τὸ ἴζημα καὶ τὸ ποτήριον εἰς ὃ ἐγένετο ἢ καταβύθισις πλένονται ἐπιμελῶς διὰ 40 ml ὕδατος ἐν συνόλῳ ἐνέχοντος 2 ml ἀντιδραστηρίου π-τολουϊδίνης.

Τὸ διήθημα μεταφέρεται ποσοτικῶς εἰς διαχωριστικὴν χροάνην τῶν 250 ml, προστίθενται 50 ml ἀμυλικῆς ἀλκοόλης καὶ 2 ml ἀντιδραστηρίου π-τολουϊδίνης καὶ ἀναδεύομεν ἰσχυρῶς. (Εἰς τὰς περιπτώσεις ὅπου τὸ διήθημα εἶναι ἄχρουν ἢ ἐκχύλισις δι' ἀμυλικῆς ἀλκοόλης εἶναι περιττῆ).

Εἰς τὰς περισσοτέρας τῶν περιπτώσεων ἢ παραλαβῆ τοῦ συμπλόκου εἶναι ποσοτικὴ διὰ μιᾶς μόνον ἐκχύλισεως.

Εἰς τὰς περιπτώσεις ὅπου ἢ ἐκχύλισις τοῦ συμπλόκου δι' ἀμυλικῆς ἀλκοόλης δὲν εἶναι ποσοτικὴ εἶναι ἔνδειξις ὅτι τὸ χρῶμα ἐνέχει εἰς τὸ μόριον του πολλὰς ὑδροξυλιομάδας.

Διὰ νὰ καταστήσωμεν ἐκχύλισιμον τὸ σύμπλοκον πρὸ τῆς ἐπιδράσεως διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου τῆς π-τολουϊδίνης ἐργαζόμεθα ὡς ἑξῆς: 0,5 gr. τοῦ χρώματος φέρονται εἰς κωνικὴν φιάλην τῶν 250 ml καὶ διαλύονται εἰς ὅσον τὸ δυνατόν ὀλιγώτερον θερμὸν ὕδωρ. Προστίθενται 2,5 ml διαλύματος καυστικοῦ νατρίου 6 N καὶ 7 ml διαλύματος μονοχλωροξικοῦ ὀξέος 50% καὶ θερμαίνονται διὰ καθέτου ψυκτῆρος ἐπὶ ἀτμολούτρου εἰς 90°-100°C ἐπὶ 1 ὥραν. Ἐξουδετεροῦμεν τὴν περίσσειαν τοῦ καυστικοῦ νατρίου μὲ 2,5 ml διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 6 N καὶ συνεχίζομεν ὡς ἄνωτέρω.

Ἡ ὕδατικὴ στοιβὰς παραλαμβάνεται ἐντὸς ποτηρίου ἢ εὐρυλαίμου κωνικῆς τῶν 400 ml. Πλύνεται τρίς ἢ στοιβὰς τῆς ἀμυλικῆς ἀλκοόλης διὰ 90 ml ὕδατος ἐν συνόλῳ, ἐνέχοντος ὀλίγα ml ἀντιδραστηρίου π-τολουϊδίνης.

Εἰς τὰς ἠνωμένας ὕδατικὰς φάσεις, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ εἶναι καὶ ἐλαφρότατα κεχρωσμένα, ρυθμίζομεν τὸ pH τοῦ διαλύματος εἰς $2,7 \pm 0,3$ καὶ προσθέτομεν στάγδην καὶ ὑπὸ διαρκῆ ἀνάδευσιν 10 ml ἀντιδραστηρίου βενζιδίνης διὰ κάθε 0,1 gr ἐνεχομένων θεικῶν ἀλάτων εἰς ὄγκον διαλύματος οὐχὶ μικρότερον τῶν 50 ml.

Ἀφίεμεν ἐπὶ 10' ἢ καὶ περισσότερο πρὸς ἀπόθεσιν τοῦ ἰζήματος καὶ διηθοῦμεν διὰ χωνίου Buchner. Ἐκπλύνεται φιάλη καὶ ἡθμός ἐπιμελῶς τρίς δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος 30 ml ἐν συνόλῳ.

Ὁ ἡθμός μετὰ τοῦ ἰζήματος μεταφέρονται ποσοτικῶς εἰς τὴν φιάλην τῆς καταβυθίσεως, προστίθενται 20 ml ὕδατος καὶ τὸ ὅλον κατεργάζεται μέχρις ὅτου διαμερισθῆ τελείως τὸ ἰζήμα. Ἀραιοῦμεν δι' ὕδατος, θερμαίνομεν εἰς 50°C καὶ ὄγκομετροῦμεν βραδέως διὰ διαλύματος καυστικού νατρίου N/10 παρουσίᾳ δύο σταγόνων δείκτου φαινολοφθαλείνης. Περὶ τὸ τέρμα τῆς ὄγκομετρήσεως ζέομεν ἐπὶ 5' καὶ ἀποπερατοῦμεν τὴν ὄγκομέτρησιν.

Τὰ καταναλωθέντα ml N/10 καυστικού Νατρίου $\times 0,0071 =$ θεικὸν νάτριον.

Ἀποτελέσματα καὶ κριτικὴ

Διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς μεθόδου εἰργάσθημεν κατ' ἀρχὰς ἐπὶ χημικῶς καθαρῶν χρωμάτων, ἑπακριβῶς γνωστοῦ τύπου (9), εἰς τὰ ὁποῖα προσετέθη ὡρ σμένη ποσότης χημικῶς καθαροῦ ἀνύδρου θειικοῦ νατρίου. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν προσδιορισμῶν δεικνύονται εἰς τὸν Πίνακα I.

Ἐν συνεχείᾳ εἰργάσθημεν ἐπὶ τῶν εἰς τὸ ἐμπόριον κυκλοφορούντων χρωμάτων ἐνεχόντων ὡς ἀραιωτῶν θειικὸν νάτριον. Οἱ προσδιορισμοὶ ἐγένοντο εἰς διπλοῦν, ὁ εἰς δ' ἄ βενζιδίνης καὶ ὁ ἕτερος διὰ χλωριούχου βαρίου.

Τὰ ἀποτελέσματα δεικνύονται εἰς τὸν Πίνακα II. Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου ἐμφαίνεται ἐπίσης ἡ ἐπίδρασις τοῦ pH τῆς καταβυθίσεως ἐπὶ τῆς ἀκριβείας τοῦ προσδιορισμοῦ. Ἐμελετήθη ἐπίσης κατὰ τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἡ ἐπίδρασις τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, τοῦ ὀξικού ὀξέος,

ΠΙΝΑΞ I. Προσθεθεῖσαι ποσότητες χημικῶς καθαροῦ θειικοῦ νατρίου καὶ εὑρεθεῖσαι ἀντιστοίχως διὰ τῆς περιγραφομένης μεθόδου.

Εἶδος χρώματος	Ληφθεῖσα ποσότης χρώματος	Προσθεθεῖσα ποσότης χημικῶς καθαροῦ Na_2SO_4	Εὑρεθεῖσα ποσότης Na_2SO_4
Orange I *	0,2	0,2	0,2002
Red I	0,2	0,2	0,2001
Red II	0,2	0,2	0,2000
Red III	0,2	0,2	0,1995
Yellow I	0,2	0,2	0,1997
Yellow II	0,2	0,2	0,2003
Yellow 6	0,2	0,2	0,1995

* Ἐγκύκλιος Γεν. Χημείου Κράτους ὑπ' ἀριθ. 1/1948.

ἀλκαλικῶν ἀλάτων, ὡς (KCl, NaCl) τῶν ἀλάτων τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου καὶ τῶν χρωμικῶν καὶ διχρωμικῶν ἀλάτων. Οὕτως ἐπηληθεύθησαν τὰ ὑπὸ τοῦ Knorre Owen [(6) τόμ. II σελίς 300] καὶ ἄλλων ἐρευνητῶν ἐξαχθέντα συμπεράσματα, συμφώνως πρὸς τὰ ὁποῖα κατὰ τὴν καταβύθισιν τῶν θειικῶν δι' ὑδροχλωρικῆς βενζιδίνης δὲν πρέπει νὰ ὑπάρχουν περισσότερα ἀπὸ 1) 10 ml ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, 2) 15 ml νιτρικοῦ ὀξέος, 3) 20 ml ὀξικού ὀξέος, 4) 5 ml ἀλκαλικῶν ἀλάτων ἢ 2 ml ἀλάτων τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου δι' ἕκαστον ml θειικοῦ ὀξέος.

Ἡ παρεμπόδισις τῶν ἀλάτων τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου αἴρεται δι' ἀναγωγῆς τούτου δι' ὑδροχλωρικῆς ὑδραζίνης. Τὰ χρωμικά καὶ τὰ διχρωμικά

ΠΙΝΑΞ II. Εὑρεθεῖσαι ποσότητες προσθεθέντος θειικοῦ νατρίου διὰ τῆς μεθόδου τῆς βενζιδίνης συγκριτικῶς πρὸς τὴν διὰ χλωριούχου βαρίου μέθοδον συναρτήσῃ τοῦ pH τοῦ διηθήματος.

A/A	Εἶδος χρώματος	Εὑρεθεῖσα ποσότης Na_2SO_4 ἐπὶ %	Προσθεθεῖσα ποσότης Na_2SO_4 εἰς 50 ml διαλυμ. χρώματος 1% εἰς mg	Εὑρεθεῖσα ποσότης Na_2SO_4 ἐκ διαφορᾶς		pH διηθήματος
				Διὰ βενζιδίνης	Διὰ BaCl_2	
1	Orange viosol 3R	26	100	100	100,2	2,5
2	Noir viosol L	9,1	100	98	100	2,6
3	Noir viosol solide	52,2	100	99	101	2,7
4	Violet viosol B. R. L.	3	100	96	98	2,8
5	Jaune viosol R. R.	1,5	100	95	97	3,2
6	Grenat viosol B. R. L.	26	100	100	97	2,5
7	Jaune Soleil S	20,8	100	97	98	2,8
8	Vert viamine	15	100	97	98	2,8
9	Bleu viosol B. R. R.	11	100	95	99	2
10	Bleu au soufre	34	100	99	101	2,6
11	Bleu viamineral	14,7	100	99	102	2,7
12	Biorodine 12P	33,2	100	98	100	2,6
13	Bleu viosol F. B. L.	46,3	100	95	102	3,5
14	Rouge viosol 4B	16,5	100	96	99	2

παρεμποδίζουν επίσης όξειδοϋντα τὸ ἀντιδραστήριον τῆς βενζιδίνης. Ἐκ τοῦ Πίνακος ΙΙ (στήλη pH διηθήματος) παρατηροῦμεν ὅτι ἐφ' ὅσον ἀπομακρυνόμεθα ἀπὸ $pH=2,7\pm 0,3$ τὰ ἀποτελέσματα ἀφίστανται περισσότερο τῶν πραγματικῶν. Ὄταν τὸ pH εἶναι κατώτερον τοῦ 2,5 ἔχομεν ἀτελῆ καταβύθισιν τῶν θεικῶν, ὅταν πάλιν εἶναι ἀνώτερον τοῦ 3 ἡ διαλυτότης τοῦ ἰζήματος τῆς θεικῆς βενζιδίνης αὐξάνει. Ἐφ' ὅσον τηρηθοῦν αἰ ὡς ἀνωτέρω συνθήκαι τὸ σφάλμα τῆς μεθόδου κυμαίνεται ἀπὸ 0 - +2%.

Αἱ μέχρι σήμερον προταθεῖσαι μέθοδοι διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν θεικῶν ἀλάτων εἰς ὀργανικὰ χρώματα ἐνέχοντα σουλφονικὰς ομάδας εἰς τὸ μόριον τοῦ χρώματος ἢ εἶναι ἐξαιρετικῶς ἐπιπνοὶ ἢ τὰ ἐκ τούτων ἀποτελέσματα εἶναι ἀμφιβόλου ἀκριβείας. Αἰτία εἶναι ἡ παρουσία τοῦ χρώματος, τοῦ ὁποίου ἡ ἀπομάκρυνσις εἶναι ἀπαραίτητος δι' ἓνα ἀκριβῆ προσδιορισμὸν. Οὕτω ἐδοκιμάσθη ἀνεπιτυχῶς ἡ ἀπ' εὐθείας ἐκχύλισις τοῦ χρώματος εἰς συσκευὴν Soxhlet διὰ διαφόρων ἐκχυλιστικῶν μέσων, ὡς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, χλωροφορμίου καὶ ἀμυλικῆς ἀλκοόλης. Ἡ ἐκχύλισις καὶ μετὰ 24 ὥρον δὲν ἦτο ποσοτική. Ἡ συγκαταβύθισις θεικῶν καὶ χρώματος διὰ διαλύματος χλωριούχου βαρίου (11), ἡ κατεργασία τοῦ ἰζήματος διὰ διαλύματος ἀνθρακικοῦ ἀμμωνίου πρὸς μετατροπὴν τοῦ μὲν βαρίου εἰς ἀνθρακικόν, τοῦ δὲ χρώματος εἰς εὐδιάλυτον μετ' ἀμμωνίου ἔνωσιν εἰς τὰς περισσότερας τῶν περιπτώσεων ἔδωσεν ἀρνητικὰ ἀποτελέσματα λόγω τῆς δυσδιαλυτότητος τῆς μετ' ἀμμωνίου ἐνώσεως τοῦ χρώματος.

Ἡ ἀπομάκρυνσις ἐπίσης τοῦ χρώματος διὰ πυκνοῦ διαλύματος χλωριούχου νατρίου δὲν ἔδωσε ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ δι' ὑδροχλωρικῆς βενζιδίνης καταβύθισις τῶν θεικῶν καθίσταται ἀδύνατος λόγω τοῦ ἐμπλουτισμοῦ τοῦ διαλύματος εἰς χλωριούχον νάτριον.

Ἀντιθέτως ἡ δι' ὑδροχλωρικῆς π-τολουιδίνης ἀπομάκρυνσις τοῦ χρώματος πιστεύομεν ὅτι τυγχάνει γενικῆς ἐφαρμογῆς. Ἐπὶ 50 δειγμάτων ἐξεασθέντων παρ' ἡμῶν, ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ χρώματος δι' ὑδροχλωρικῆς π-τολουιδίνης ἔδωσε πάντοτε θετικὰ ἀποτελέσματα. Ἀφ' ἑτέρου ὁ προσδιορισμὸς τῶν θεικῶν διὰ διαλύματος ὑδροχλωρικῆς βενζιδίνης ἀντὶ τῆς διὰ διαλύματος χλωριούχου βαρίου μεθόδου συντομεύει εἰς τὸ ἐλάχιστον τὸν ἀπαιτούμενον χρόνον πρὸς ἐξαγωγήν ἀποτελεσμάτων.

(Ἐκ τῶν Ἐργαστηρίων τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους
Α' Παράρτημα Πειραιῶς)

SUMMARY

A new method for the determination of sulphates in dyestuffs

By GEORGE A. KOTAKIS and EVANGELIA KOKKOTIS —
KOTAKIS

The properties of the complexes formed by the action of p-toluidine hydrochloride on organic dyes containing in their molecule sulphonic groups are examined in order to remove the dye from its solution.

In most cases the removal of the dye is attained by filtration of the complexes and further extraction with amyl alcohol.

The sulphates are determined by precipitation with benzidine hydrochloride in the free of dyestuff solution and the results are compared with those obtained by precipitation with barium chloride.

This method combines simplicity of application together with speed and accuracy.

(From the State Chemical Laboratories)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Marron T. U. and Schifferli I.: *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), **18**, 49 (1946).
2. Schiraeff D. A.: *Am. Dyestuff Repr.* **36**, P. 313, 1947, **37**, P. 411 (1948).
3. Stüpel H. und Segesser A.: *Fette und Seifen* **53**, 260, 327 (1951).
4. Stüpel H. u. Segesser A.: *Der p-Toluidin Methode*. Chambre Syndicale Tramagras Paris 1954, Τόμ. I, σελ. 175.
5. *Seifen und Waschmittel Definitionen Untersuchungsmethoden und Anforderungen*, Verlag Hans Huber, Bern und Stuttgart, 1955, σελ. 99.
6. Welcher F.: *Organic Analytical Reagents*, Van Norstrand Co, New York, 1948, Τόμ. I, κεφ. V, Τόμ. II, κεφ. IX.
7. Cheronis N. and Entrikin J.: *Semimicro Qualitative Organic Analysis*, Interscience Publishers, New York, 1957, Κεφ. 24 καὶ 25.
8. Feigl F.: *Specific and Special Reactions*, Elsevier, New York, 1940, Κεφ. VII.
9. Schultz G.: *Farbstofftabellen*. Akadem, Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1931, Τόμ. I. σελ. 23.
10. Villavecchia V.: *Traité de Chimie Analytique Appliquée*, Masson, 1919, Τόμ. II, Κεφ. XV.
11. *Idem.*, Τόμ. II, σελ. 534.

(Εἰσοήθη τῇ 25ῃ Ἰουνίου 1959)

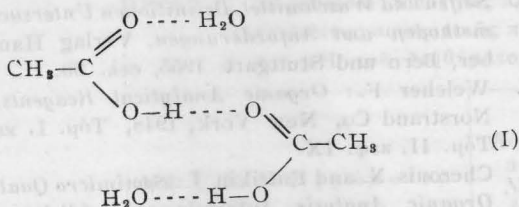
ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

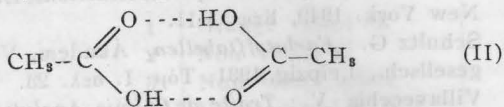
Αγωγιμομετρικαί τιτλοδοτήσεις εις τετηγμένον άκεταμιδιον. G. Jander και G. Winkler, *J. Inorg. and Nuclear Chem.* **9**, 24 (1959) και *C. A.* **53**, 8775a (1959).—Τό τετηγμένον άκεταμιδιον συμπεριφέρεται ως διαλυτικόν όπως τό ύδωρ. Ούτω διαλύει άνοργάνους και όργανικές ένώσεις σχηματίζον άρκετά σταθερά έπιδιαλυτωμένα προϊόντα. Διά παρακολουθήσεως έξουδετερώσεων άγωγιμομετρικώς και με δείκτας άπεδειχθή ότι ό άκεταμιδικός άργυρος και χαλκός δεικνύουν έπαμφοτερίζοντα χαρακτήρα. Όμοίως κατωρθώθη ή παρακολούθησις ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων έντός τετηγμένου άκεταμιδίου. Μετρήσεις τής ίσοδυναμίου άγωγιμότητος άλάτων, όξέων και βάσεων εις τετηγμένον άκεταμιδιον εις 94°C έδειξαν πλήρη διάστασιν δι' άπαντα τά άλατα έκτός των άλογονιδίων Zn, Cd και Hg (II). Η ίσχυς όξέων και βάσεων προσδιορίσθη διά τό p-τολουλοσουλφονικόν όξύ, πικρικόν όξύ, HCl, HBr, HNO₃, HClO₄, άκεταμιδικόν νάτριον και κάλιον έν σχέσει πρός standard ήλεκτρολύτην τό (C₂H₅)₄NJ. Τέλος έκ των μετρήσεων άγωγιμότητος ύπελογίσθησαν αί θερμοδυναμικαί σταθεραί διαστάσεως ώρισμένων όξέων και βάσεων.

Κ. Μπέζας

Φάσμα Raman ίσομοριακών διαλυμάτων όξικου όξέος και ύδατος. I. Cucurezeanu. *Acad. rep. populare Romîne, Inst. fiz. atomica si Inst. fiz. Studii cerce țării fiz.* **9**, 269 (1958) και *C. A.* **53**, 8807 h (1959).—Μελέτη του φάσματος Raman ύδατικών διαλυμάτων όξικου όξέος δεικνύει ότι εις μικράς άραιώσεις σύμπλοκα του τύπου I συνυπάρχουν έν ίσορροπία με κλειστά κυκλικά



διμερή του τύπου II. Αύξανόμενης τής άραιώσεως ό τύπος (II) μετασχηματίζεται εις τόν (I).



Εις πολύ μεγάλας άραιώσεις τά σύμπλοκα ταύτα δι-

στανται πρός σχηματισμόν μονομερών μορίων ένυδατωμένου όξικου όξέος (III) όπως έπροτάθη υπό του Fénéant [*C. A.* **48**, 7399f, (1954)]. Ίσομοριακά διαλύματα όξικου όξέος και ύδατος περιέχουν κυρίως σύμπλοκα του τύπου I, μικρά ποσά έκ του II και πιθανόν έπίσης έκ του III. Η άποψις αύτη ένισχύεται και έκ τής συμπεριφοράς τής πυκνότητος και του έξώδους των διαλυμάτων, τά όποια λαμβάνουν την μεγίστην των τιμήν εις την ίσομοριακήν συγκέντρωσιν.

Κ. Μπέζας

Χρησιμοποίησις του Fe⁵² ως ραδιενεργού ίχνηθέντου. P. E. Francois και Leon Szur. *Nature* **182**, 1665 (1958) και *C. A.* **53**, 9837g (1959).—Προτείνεται υπό των συγγραφέων ό Fe⁵² ως ίχνηθέντης κατάλληλος δι' ώρισμένας Ιατρικάς και βιολογικάς μελέτας. Ό χρόνος ύποδιπλασιασμού του εύρέθη 8,4 ± 0,1 hr. διασπάται δε κατά 60% διά Κ-συλλήψεως και κατά 40% δι' έκπομπής ποζιτρονίων ή μεγίστη ένέργεια των όποιων είναι 0,8 Mev. Καθ' όλας τάς διασπάσεις έμφανίζονται και άκτινοβολία γ 170 Kev καταλήγουν δε κατά τό πλείστον εις σχηματισμόν Mn⁵², τό όποιον διασπάται έν συνεχεία με χρόνον ύποδιπλασιασμού 21 min. πρός Cr⁵² δι' έκπομπής άκτίνογ γ 1,46 Mev. Η μεγίστη ένέργεια των κατά τό τελευταίον στάδιον παραγομένων ποζιτρονίων είναι 2,6 Mev. Έν μικρόν ποσοστόν (μικρότερον του 5%) παράγει Mn⁵³ εις την θεμελιώδη του κατάστασιν, τό όποιον διασπάται έν συνεχεία πρός Cr⁵² με χρόνον ύποδιπλασιασμού 6 ήμερών, έπομένως ή εις τοτο όφειλομένη ραδιένεργεια δύναται να παραμεληθῆ. Ό Fe⁵² παρασκευάζεται διά βομβαρδισμόν χρωμίου με α-σωμάτια 30 Mev. και συνοδεύεται από Fe⁵⁵, ό όποιος παράγει διά Κ-συλλήψεως άκτίνα X ένεργείας 6 Kev. Ό Fe⁵² ένίεται εις ποντικούς, οι όποιοι μετα έξάωρον φονεύονται και τά διάφορα όργανα άφαιρούνται. Μεταβολαί ραδιενεργείας άντιστοιχοῦσαι εις χρόνον ύποδιπλασιασμού 20 min δέν παρετηρήθησαν, γεγονός τό όποιον δεικνύει ότι τό Mn⁵² δέν παρεμβαίνει εις τόν τύπον τοῦτον τής in vivo μελέτης. Έπειδή ό Fe⁵² έκπέμπει ποζιτρόνια δύναται να χρησιμοποιηθῆ δι' άκριβή προσδιορισμόν τής ραδιενεργείας, τεχνική συμπτώσεως (coincidence-counting) στηριζομένη επί τής άκτινοβολίας έξαυλώσεως. Τά πλεονεκτήματα του Fe⁵² προέρχονται κυρίως έκ του ότι είναι βραχύβιον έπιτρέπον ούτω την επανάληψιν των μελετών εις βραχεία χρονικά διαστήματα.

Κ. Μπέζας

'Ανόργανος Χημεία και 'Ανόργανος Βιομηχανική Χημεία

Νέα μέθοδος συνθέσεως μεταλλοκαρβονυλίων. H. E. Podall. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5573 (1958).—Διά τής νέας ταύτης μεθόδου κατωρθώθη ή παρασκευή των δυσκόλως λαμβανομένων καρβονυλίων των στοιχείων μεταπτώσεως. Αύτη συνίσταται εις άναγωγικήν καρβονυλίωσιν, καταλήλου άλατος του μετάλλου, διά (C₂H₅)₃Al και CO, έντός διαιθυλαιθέρος εις ύψηλήν

θερμοκρασίαν και πίεσιν. Τό (C₂H₅)₃Al φαίνεται ότι ενεργεί ως έκλεκτικόν άναγωγικόν του μετάλλου μεταπτώσεως και έπιτρέπει όπως ή καρβονυλίωσις λαμβάνει χώραν ταχύτερον από την άναγωγήν του έλευθέρου μετάλλου. Η μέθοδος διαφέρει τής αντίδράσεως Grignard εις τό ότι : 1) εφαρμόζεται εις την σύνθεσιν μεγαλυτέρας ποικιλίας μεταλλοκαρβονυλίων, 2)

δεν σχηματίζεται διόλου ελεύθερον μέταλλον, 3) αί άποδόσεις είναι γενικώς μεγάλαι και 4) σχηματίζεται άπ' εϋθείας τó καρβονυλιοπαράγωγον. Άκολουθως ó συγγραφεύς αναφέρεται εις τήν τεχνικήν τήν όποιαν ήκολούθησε διά τήν παρασκευήν Cr(CO)₆. K. Μπέζας

Μερικαί ιδιότητες του Άζωταργιλίου. K. M. Taylor και Camille Lenie. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 67 c (1959).—Περιγράφονται ή παρασκευή και αί ιδιότητες του άζωταργιλίου. Κόνις έν λεπτοτάτω διαμερισμῶ παρασκευάζεται δι' άπ' εϋθείας ένώσεως τών στοιχείων. Κρύσταλλοι μήκους 25 mm. αναπτύσσονται δι' επαναθερμάνσεως τής κόνεως εις ύψηλάς θερμοκρασίας. Οί κρύσταλλοι αύτοί παρουσιάζουν ένδιαφερούσας ιδιότητας ώς π. χ. σχετικήν χημικήν άδράνειαν. Δίδονται στοιχεία επί τής άντοχής του ύλικου, τής άντοχής αύτων εις τήν διάβρωσιν και τών ήλεκτρικών ιδιοτήτων του έν θερμῶ πιεσθέντος ύλικου.

A. Πληβούρη - Τσανάκα

Παρασκευή νιτρικού όξέος. P. Stevenson, P. B. Davidson και W. M. G. Davis (*To Imperial Chemical Industries Ltd.*). *Brit.* **803**, 211, Oct. 22, 1958.— Κατά τήν παρασκευήν του νιτρικού όξέος διά καταλυτικής όξειδώσεως τής άμμωνίας, τó θερμόν άέριον μίγμα άπό τόν μετατροπέα ψύχεται εις θερμοκρασίαν 150° C και προστίθεται άήρ ή όξυγόνον. Έν συνεχεία τó άέριον μίγμα διαβιβάζεται εις άλλον μετατροπέα, εις τόν όποιον τó όξειδιον του άζώτου NO όξειδούται πρός NO₂, ή δέ θερμοκρασία άνέρχεται εις 375° C περίπου, λόγω τής έκλυομένης κατά τήν όξειδωσιν θερμότητος. Τó άέριον μίγμα άπό τόν δεύτερον μετατροπέα ψύχεται εις 40—50° C περίπου πρός συμπύκνωσιν και άπομάκρυνσιν τών ύδρατμῶν. Τó προκύπτον τελικῶς άέριον, εις τó όποιον 90% τών περιεχομένων όξειδίων του άζώτου εύρίσκονται ύπό τήν μορφήν του NO ή N₂O₄, άπορροφάται ύπό ύδατος.

M. Κορομάντζου

Όργανική Χημεία και Όργανική Βιομηχανική Χημεία

Μελέται επί τών πεπτιδίων τής άργινίνης. II. Σύνθεσις τής L-άργινυλο-L-άργινίνης και άλλων άργινυλοδιπεπτιδίων. A. Ζέρβα, T. Otani, M. Winitz και J. P. Greenstein. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2878 (1959).—Ός γνωστόν διά τήν σύζευξιν άργινίνης μετ' άλλου άμινοξέος άπαιτείται παροδική έξαφάνισις ή τουλάχιστον σημαντικός περιορισμός τής βασικότητος τής γουανιδομάδος αύτης. Αί πρός τούτο χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι είναι: α) ύποκατάστασις τής γουανιδομάδος με νιτρομάδα, β) σχηματισμός άλατος με ύδραλογόνον και γ) άκυλίωσις. Η πρώτη μέθοδος εισήχθη τῶ 1934 ύπό τών Bergmann, Ζέρβα και Rinke [*Z. Physiol. Chem.* **224**, 40 (1934)], οί όποιοί κατάρθωσαν νά ένσωματώσουν τήν άργινίνην έντός πεπτιδίων και νά άπομακρύνουν έν συνεχεία τήν νιτρομάδα διά καταλυτικής άναγωγής. Η δευτέρα τεχνική, ήτοι τής χρησιμοποιήσεως ύδραλογόνων, καίτοι όλιγώτερον συνήθης, έχρησιμοποιήθη έν τούτοις διά τήν σύνθεσιν σημαντικών βιολογικών παραγῶγων όπως τής άργινοβασοπρεσίνης [du Vigneaud, Gish, Κατσόγιαννης, *J. A. C. S.*, **76**, 4751 (1954) και Κατσόγιαννης *ibid.*, **79**, 109 (1957)]. Τέλος ή τρίτη μέθοδος προταθείσα ύπό τών A. Ζέρβα, M. Winitz και J. P. Greenstein [*Arch. Biochem. Biophys.* **65**, 573 (1956) και *J. Org. Chem.* **22**, 1515 (1957)] περιλαμβάνει τήν μετατροπήν τής άργινίνης εις τó N^α, N^ω, N^ω-τρικαρβοβενζοξυπαράγωγον (TCA). Διά τής παρούσης εργασίας δεικνύεται ότι διά τόν αύτόν σκοπόν δύναται νά χρησιμοποιηθῆ και ή N^α, N^ω-δικαρβοβενζοξυ-L-άργινίνη, ή όποία είναι εισέτι δίπολον, έχει δηλαδή όξίνους και βασικάς ιδιότητας. Ούτω ή N^α, N^ω-δικαρβοβενζοξυ-L-άργινίνη είτε ύπό μορφήν χλωριδίου-ύδροχλωρικού άλατος, είτε ύπό τήν επίδρασιν δικυκλοεξυλκαρβοδιιμιδίου, συζεύγνυται με τόν L-γλουταμινικόν διαιθυλεστέρα και τó προΐον συμπυκνώσεως μετατρέπεται εις τó αντίστοιχον ελεύθερον πεπτιδιον διά

σαπωνοποιήσεως και έν συνεχεία καταλυτικής ύδρογονολύσεως. Τήν αντίδρασιν συζεύξεως συνοδεύει και ποσόν τι έκ τής N^α, N^ω-δικαρβοβενζοξυανυδρο-L-άργινίνης, όπερ άποδίδεται εις τήν μη πλήρη κάλυψιν τής βασικότητος τής γουανιδομάδος τής N^α, N^ω-διακυλιωμένης άργινίνης. Τουναντίον τοιαύτη ένδομοριακή κυκλοποίηση δέν λαμβάνει χώραν εις τήν πλέον προστατευμένην TCA κατά τήν σύζευξιν, είτε διά τής μεθόδου τών μικτών ανυδριτών, είτε διά χρησιμοποιήσεως δικυκλοεξυλκαρβοδιιμιδίου. Έν συνεχεία περιγράφεται ή σύζευξις τής TCA με τούς βενζυλεστέρας τών: L-άλανίνης, L-άσπαργινικού όξέος, L-γλουταμινικού όξέος, γλυκίνης, L-ισολευκίνης, D-άλλοϊσολευκίνης, L-λευκίνης, L-φαινυλαλανίνης, L-τυροσίνης και L-βαλίνης. Διά καταλυτικής ύδρογονολύσεως τών βενζυλεστέρων τών τρικαρβοβενζοξυ-L-άργινυλαμινοξέων λαμβάνονται εις άρκετά ύψηλάς άποδόσεις τά αντίστοιχα διπεπτιδία. Επί πλέον διά τοιαύτης συμπυκνώσεως TCA και N^ω-καρβοβενζοξυ-L-άργινινικού βενζυλεστέρος έπετεύχθη ή σύνθεσις του έξαιρετικής σημασίας διπεπτιδίου L-άργινυλο-L-άργινίνης, του όποιου κατάρθωθη ή άπομόνωσις και ή μελέτη του ύπό μορφήν διφλαβιανικού και διπικρολονικού παραγῶγου του.

B. Άγγελάκη-Μπέζα

Κατιοντοανταλλακτικά ιδιότητες άκτινοβοληθέντος δι' άκτίνων-γ βάμβακος. R. J. Demint και J. C. Arthur, *Jr. Text Research J.* **29**, 276 (1959).—Βάμβαξ ύποστάς τήν επίδρασιν γ-άκτινοβολίας άποκτά κατιοντοανταλλακτικάς ιδιότητας. Ό αριθμός τών ομάδων τής κυτταρίνης, αί όποίαι άποκτούν τοιαύτας ιδιότητας αύξάνει μετά τής δόσεως τής άκτινοβολίας. Αί κατιοντοανταλλακτικάς ιδιότητες του άκτινοβοληθέντος δι' άκτίνων γ βάμβακος άποτελοϋν εύαίσθητον μέσον διά τήν έξακρίβωσιν μεταβολών εις τόν βάμβακα.

Αίν. Βασιλειάδης

Βιολογική Χημεία

Σύνθεσις, κατανομή και έξαφάνισις του φωσφόρου εις κλάσμα φωσφατιδο-πεπτιδίων έκ ζωικών ιστών. C. G. Hugins και D. V. Cohn. *J. Biol. Chem.*, **234**, 257

(1959).—Κατά τήν διάρκειαν έρεύνης επί μεθόδων κλασμάτωσης φωσφολιποειδών, άπεμονώθη όμοιογενής, λιποειδούς χαρακτήρος φωσφοροϋχος ένωση, συ-

στάσεως αναλόγου προς τὸ ὑπὸ τοῦ J. Folch ἐκ μυελου βόου ἀπομονωθὲν *φωσφατιδο-πεπτιδίων*. Μεταξὺ τῶν συστατικῶν τῆς ἐν λόγῳ ἐνώσεως ἀνευρέθησαν μονοφωσφο-ινοσίτης, ἐστεροποιημένα λιπαρὰ ὀξέα, σφιγγοσίνη ἢ ὁμοία πρὸς ταύτην βάσις καὶ 12 ἄμινοξέα ἠνωμένα πιθανῶς ὑπὸ μορφὴν πεπτιδικῶν ἀλύσεων μετὰ τῶν ὑπολοίπων συστατικῶν, τῆς σφιγγοσίνης ἀποτελοῦσης πιθανῶς πρόσμειξιν.

Ἐμελετήθη περαιτέρω ἡ κατανομή τῶν φωσφατιδο-πεπτιδίων εἰς διαφόρου προελεύσεως ζωικούς ἰστούς ὡς καὶ ἡ «ἐμφάνις» (*turponer*) τοῦ εἰς αὐτὰ ἀνευρισκόμενου φωσφόρου, ἐκφραζομένης τῆς σκέψεως περὶ τοῦ σημαντικοῦ πιθανῶς ρόλου αὐτῶν εἰς τὴν φυσιολογίαν τῶν κυττάρων. Εἰς τὴν σκέψιν αὐτὴν ὠδήγησεν ἡ παρατηρηθεῖσα μεγάλη δραστηκότης τοῦ ὑπὸ ἠνωμένην μορφὴν περιεχομένου φωσφόρου.

Κατὰ τοὺς ἐρευνητὰς τὰ φωσφατιδο-πεπτιδία ἀποτελοῦν νέαν κατηγορίαν φωσφορούχων ἐκ ζωικῶν ἰστῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι διαλύονται εἰς χλωροφόρμιον καὶ μεθανόλην περιέχοντα μικρὰν ποσότητα ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

B. M. Καπούλας

Δραστηκότης τῶν συμπλόκων ἐνώσεων. Ἐπὶ τῆς συμ-

περιφορᾶς ἐνὸς συμπλόκου Zn^{2+} ἔναντι ὀξυγόνου. S. Fallab καὶ H. Elenmeyer. *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1152 (1959).— Παρατηρήθη, ὅτι ἐν χρῶμα φορμαζανίου ὀξειδοῦται πρὸς ἄλλας τετραζολίου ἑκατοντάκις ταχύτερον, ὅταν εὐρίσκεται ὑπὸ μορφὴν συμπλόκου μετὰ Zn^{2+} . Τὸ αὐτὸ σύμπλοκον εἶναι σταθερὸν εἰς ἀτμόσφαιραν N_2 . Ἐπίσης σταθερὰ εἶναι τὰ ἀντίστοιχα σύμπλοκα μετ' ἄλλων μετάλλων. Φαίνεται ὅτι σχηματίζεται ἐν ἐνδιάμεσον ἐνεργὸν σύμπλοκον μετὰ Zn^{2+} περιλαμβανόν φορμαζάνιον καὶ ὀξυγόνον. Ἡ ὀξειδῶσις ἀναστέλλεται δι' ἰόντων CN^- , τὰ ὅποια ἀντικαθιστοῦν τὸ O_2 εἰς τὸ μόριον τοῦ συμπλόκου. Ἡ ἰδιαιτέρα αὕτη δραστηκότης τοῦ Zn^{2+} δὲν δύναται νὰ ἀποδοθῆ εἰς μεγαλυτέραν σταθερότητα τοῦ μετὰ Zn^{2+} συμπλόκου ἔναντι τῶν συμπλόκων μετ' ἄλλων μετάλλων. Ἡ ἐξήγησις πρέπει εἰς τὸ εὑρίσκεται εἰς τὸ εἶδος τῶν δεσμῶν πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ἐνδιαμέσου ἐνεργοῦ συμπλόκου καὶ εἰς ἰδιαιτέραν δραστηκότητα αὐτοῦ. Ἡ παρακολούθησις τῆς ὀξειδῶσεως ἔγινε φασματοφωτομετρικῶς (μεταβολὴ τοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως τῆς ἐνώσεως) καὶ πολυρογραφικῶς (προσδιορισμὸς τῆς συγκεντρώσεως ὀξυγόνου). I. Φωτάκης

Χημεία Τροφίμων καὶ Φαρμακευτικῆ Χημεία

Ἐπίδρασις τῆς μεθόδου ἐκχύλισεως ἐπὶ τῆς ἀναπτύξεως πικρᾶς γεύσεως εἰς διατηρημένον χυμὸν πορτοκαλίων. G. S. Siddappa καὶ B. S. Bhatia. *Food Technology* **13**, 349 (1959).— Διὰ προσεκτικῆς ἐκχύλισεως τοῦ χυμοῦ πορτοκαλίων ἀποφεύγονται πικρὰ συστατικὰ τὰ ὅποια εὐρίσκονται κυρίως εἰς τὸν φλοιόν. Ἄν καὶ ἡ εἰς χυμὸν ἀπόδοσις δύναται νὰ αὐξηθῆ κατὰ 4—5% δι' ἰσχυρᾶς πιέσεως τὸ προϊόν ἔχει τάσιν νὰ ἀναπτύξῃ πικρὰν τινα γεῦσιν. Τὸ ἐκχύλισμα τῶν φλοιῶν εἶναι ἐντόνως πικρόν, ἀλλ' ὁ χυμὸς ἐκ τοῦ ἐσωτερικοῦ μόνον εἶναι τελείως ἀπηλλαγμένος πικρᾶς γεύσεως. Τὸ ἄσκορβικόν ὀξύ τοῦ ἐμφιαλωμένου χυμοῦ διατηρεῖται κατὰ 65—75% μετὰ διατήρησιν ἐπὶ ἐν ἔτος εἰς 24—30° C. Διὰ νὰ ἀποφευχθῆ ἡ ἀνάπτυξις πικρᾶς γεύσεως εἰς τὸν χυμὸν, ἡ μέθοδος ἐκχύλισεως πρέπει νὰ εἶναι τοιαύτη, ὥστε ἐλάχιστον μόνον μέρος φλοιοῦ νὰ εἰσέρχεται εἰς αὐτόν. Προσθήκη σακχάρους 5—6% εἰς τὸν χυμὸν καλύπτει κάθε ἴχνος πικρᾶς γεύσεως.

K. Πολυδωρόπουλος

Ταχεῖα φασματοφωτομετρικὴ μέθοδος διὰ τὴν ἀνί-

χνουσι καὶ προσδιορισμὸν νοθευτικῶν εἰς παρασκευάσματα τομάτας. O. P. Beerh καὶ G. S. Siddappa. *Food Technology* **13**, 414 (1959).— Παρέχεται ταχεῖα μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ λυκοπινίου εἰς προϊόντα τομάτας βασιζομένη ἐπὶ μετρήσεως τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς 503 μμ εἰς ἐκχύλισμα τῶν ὀλικῶν καροτινοειδῶν διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Νόθευσις τοῦ προϊόντος δι' ἄλλων οὐσιῶν ἐλαττώνει τὴν περιεκτικότητα αὐτοῦ εἰς λυκοπίνιον.

K. Πολυδωρόπουλος

Ἄντισπασμωδικά: Ἐστέρες ἐτεροκυκλικῶν ἀλκοολῶν. J. A. Faust, A. Mori καὶ M. Sahyun. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2214 (1959).— Μία σειρά ἐκ πενήντα τριῶν ἐστέρων τῆς 2-ὑδροξυμέθυλο-2-ιμιδαζολίνης, 2-ὑδροξυμέθυλο-1,4,5,6 τετραῦδροπυριμιδίνης καὶ 2-ὑδροξυμέθυλο-4,5,6,7-τετραῦδρο 1,3-διαζεπίνης παρασκευάσθησαν διὰ νὰ δοκιμασθοῦν ὡς ἀντιχολινεργικὰ ἀντιδραστήρια. Ὁρισμένοι ἐκ τῶν ἐστέρων αὐτῶν παρουσίασαν ἐξέχουσαν γαστρικὴν ἀντιεκκριτικὴν δραστηκότητα εἰς τὸ πειραματόζωον.

K. Πολυδωρόπουλος

Ἀναλυτικὴ Χημεία καὶ Συσκευαί

Προσδιορισμὸς προσμίξεων κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων εἰς ἀρωματικούς. J.C.S. Wood, G. G. Martin and M. R. Lipkin. *Anal. Chem.*, **30**, 1530 (1958).— Προτείνεται μέθοδος διὰ τὸν προσδιορισμὸν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων, εὐρισκομένων ὑπὸ μορφὴν προσμίξεων εἰς ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακας. Ἡ μέθοδος βασίζεται ἐπὶ τῆς προσθετικῆς ἰδιότητος τοῦ δεικτοῦ διαθλάσεως καὶ διὰ περιοχᾶς προσμίξεως ἀπὸ 0,1—6%.

Κατὰ τὴν προτεινομένην μέθοδον, παρασκευάζονται μίγματα τοῦ πρὸς ἐξέτασιν δείγματος μετὰ trans-δε-

καλίνη καὶ μετὰ ἰσο-οκτάνιον. Κατόπιν ἀπομακρύνονται ἐκ τῶν μιγμάτων οἱ ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες κατὰ τὴν ASTM-D-1019 μέθοδον καὶ προσδιορίζονται οἱ δ.δ. τῶν δύο ἀπομενόντων μιγμάτων, καθὼς καὶ τῆς trans-δεκαλίνης καὶ τοῦ ἰσο-οκτανίου.

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν δύναται νὰ ὑπολογισθοῦν αἱ συγκεντρώσεις τῶν προσμίξεων καθὼς καὶ οἱ δ.δ. αὐτῶν.

Δ. Χούλης

Ποσοτικὸς προσδιορισμὸς νατρίου μετὰ α-μεθοξυφαινυλοξικόν ὀξύ. W. Reeve. *Anal. Chem.* **31**, 1066 (1959).—

Ἡ μέθοδος αὕτη βασίζεται εἰς τὸ ὅτι τὸ α-μεθοξυφαι-
νυλοξικόν ὀξὺ σχηματίζει δυσδιάλυτον μετὰ νατρίου
ὀξίνου ἄλας τοῦ τύπου $C_6H_5CH(OCH_3)COOH \cdot C_6H_5CH$
 $(OCH_3)COONa$. Δείγμα περιέχον περίπου 2 χιλιοστο-
ισοδύναμα νατρίου ὑφίσταται κατεργασίαν μὲ μερικῶς
ἐξουδετερωθὲν ὕδατικόν-ἀλκοολικόν διάλυμα τοῦ ὀξέος
τούτου καὶ τὸ ἴζημα διηθεῖται. Μετὰ παραμονὴν ἐπὶ
μίαν νύκτα, διαλύεται εἰς θερμὸν ὕδωρ καὶ τιτλοδο-
τεῖται διὰ γνωστοῦ διαλύματος βάσεως. Ἐκαστὸν χι-
λιοστὸν γραμμοῖσοδυνάμου τοῦ νατρίου ἐκ τοῦ ἴζημα-
τος ἀπαιτεῖ κατὰ τὴν τιτλοδότησιν 1 χιλιοστογραμμο-
ισοδύναμον βάσεως. Οὐδὲν ἐκ τῶν συνήθων μετάλλων,
καταβυθίζεται, ὡς ὀξίνου ἄλας. Τὸ ἴζημα περιέχει πε-
ρίπου τὸ 97% τοῦ νατρίου. Ὅσακις ἀπαιτεῖται ἀπο-
τέλεσμα ἐντὸς μιᾶς περιόδου ὥρας, προστίθεται τότε
εἰς τὸ εὐρεθὲν ποσὸν τοῦ νατρίου διορθωτικὸς παρά-
γων, πρὸς ἀναίρεσιν τῆς σταθερᾶς ἀπωλείας τῆς προ-
καλουμένης ὑπὸ τῆς μικρᾶς διαλυτότητος τοῦ ὀξίνου
ἄλατος τοῦ νατρίου. Ε. Εὐαγγελίδου

Αὐτόματος συσκευή χρωματογραφίσεως ἀμινοξέων.
S. Moore, D. H. Spackman καὶ W. H. Stein. *Federation Proc.* 17, 1107 (1958).—Ὁ διαρκῶς αὐξανόμε-
νος ἀριθμὸς μελετῶν πρὸς καθορισμὸν τῆς δομῆς πρω-

τείνων, πεπτιδίων καὶ ἐνζύμων, κατὰ τὰς ὁποίας ἀ-
παιτεῖται μεγάλος ἀριθμὸς ἀναλύσεων ἀμινοξέων, προέ-
τρεψε τοὺς συγγραφεῖς, ὅπως συναρμολογήσουν αὐ-
τόματον συσκευὴν χρωματογραφικοῦ διαχωρισμοῦ καὶ
ἀναλύσεως ἀμινοξέων.

Ἡ στήλη χρωματογραφίσεως περιέχει ἰονανταλ-
λακτικὴν ρητίνην (σουλφουρωμένον πολυστυρόλιον).
Αὕτη ἐκλούεται διὰ ρυθμιστικῶν διαλυμάτων pH 2—5,
τοῦ ἐκ τῆς στήλης ἐξερχομένου διαλύματος ἀναμει-
γνυομένου μετὰ διαλύματος νινυδρίνης καὶ διερχομέ-
νου ἐν συνεχείᾳ διὰ φωτομέτρου.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν φωτομετρήσεων ἀναγράφον-
ται αὐτομάτως ὑπὸ μορφήν καμπυλῶν (ὀπτική πυκνότη-
της-χρόνος).

Ποιοτικὴ καὶ ποσοτικὴ ἀνάλυσις ἐπιτελεῖται διὰ
συγκρίσεως τοῦ λαμβανομένου διαγράμματος πρὸς τὸ
διάγραμμα τὸ προκύπτει ἐκ τῆς ἀναλύσεως γνωστῆς
συστάσεως μίγματος ἀμινοξέων.

Διὰ τῆς περιγραφομένης συσκευῆς δύναται νὰ ἐπι-
τευχθῇ πλήρης ἀνάλυσις μίγματος ἀμινοξέων ἐντὸς
ὀλίγων μόνον ὥρων (περίπου 24 ὥραι), ἐκτελούμενος
συνήθως ἐπὶ δείγματος προκύπτοντος δι' ὕδρολύσεως
2 mg πρωτεΐνης, περιεχοῦσης τουλάχιστον 5—10 μg ἐξ
ἐκάστου ἀμινοξέος. Ε. Η. Ἀθανασιάδου

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

**Μικροβιοκτόνος σάπων περιέχων τὸ μετὰ ἀργύρου ἄ-
λας ἀρωματικοῦ σουλφινικοῦ ὀξέος.** *Soap and Chemical*
Specialties, 35 (4) (1959).—Σταφυλόκοκκοι ἀνθεκτικοὶ εἰς
ἀντιβιοτικά ὑπόκεινται εἰς τὴν μικροβιοκτόνον δράσιν μιᾶς
ὄργανομεταλλικῆς ἐνώσεως, ἡ ὁποία πιθανὸν θὰ ἐξουδετε-
ρώσῃ τὴν ἀπειλήν τῶν σταφυλοκόκκων. Ὅργανικὰ ἄλατα
ἀργύρου ἢ κασσιτέρου ἐνὸς σουλφινικοῦ ὀξέος, ὑπὸ τὸ ἐμπο-
ρικὸν ὄνομα «Permachem» ἐδοκιμάσθησαν εἰς διαλύματα
διὰ πλύσιν καὶ εἰς ἠθμοὺς ἀέρος εἰς τὸ Columbia Presby-
terian Medical Center, N. Y. Τοῖχοι καὶ δάπεδα, τὰ ὁ-
ποῖα εἶχον πλυθῆ διὰ διαλυμάτων «Permachem» διετή-
ρουν τὰς βακτηριοκτόνας ιδιότητες διὰ περίοδον 6 ἔβδο-
μάδων. Ἐπίσης κλινοσκεπάσματα, τὰ ὁποῖα μετὰ τὴν
πλύσιν ἐξεπλύθησαν δι' αὐτοῦ, ἐδείκνυν ὁμοίαν βακτηριο-
κτόνον δράσιν, ἐνῶ αἱ ἴνες τοῦ βάμβακος καὶ τοῦ ἐρίου δὲν
προσεβάλλοντο ὑπ' αὐτοῦ. Ἡθμοὶ ἀέρος περιέχοντες τὴν
ἐνωσιν ταύτην εὐρέθη ὅτι φονεύουν τὰ 98% τῶν περιεχο-
μένων εἰς τὸν ἀέρα βακτηρίων. Γενικῶς δὲ ὁ ἀριθμὸς τῶν
βακτηρίων, εἰς τὸν χῶρον ὅπου ἔγιναν τὰ ὡς ἄνω πειρά-
ματα, ἠλαττώθη περισσότερον τῶν 80%. Συγχρόνως ἀπε-
δείχθη ὅτι τὸ «Permachem» δὲν ἔχει παράπλευρον ἀνεπι-
θύμητον δράσιν.

Τὸ «Permachem» συγκεκριμένως περιέχει ἓνα ὕδατο-
διαλυτὸν σάπων αὐωτέρου λιπαροῦ ὀξέος καὶ ἐν βακτη-
ριοκτόνον ἄλας τοῦ ἀργύρου ἐνὸς ὑποκατεστημένου ἀρω-
ματικοῦ σουλφινικοῦ ὀξέος. Ἰφ. Σουχλέρη

Νέα μέθοδος παρασκευῆς ἀκρυλονιτρίλιου. *Chem.*
Eng. News, 37(25), 22 (1959).—Κατὰ τὴν μέθοδον ταύ-
την προπυλένιον, ἀμμωνία καὶ ἀήρ διαβιβάζονται εἰς θερ-
μοκρασίαν κατωτέραν τῶν 500° C ὑπεράνω καταλύτου ὑπὸ
πίεσιν μικροτέραν τῶν 3 ἀτμοσφαιρῶν. Τὰ λαμβανόμενα

προϊόντα εἶναι ἀκρυλονιτρίλιον, ἀκετονιτρίλιον καὶ ὕδρο-
κυάνιον.

Ἐκ τοῦ χρησιμοποιουμένου προπυλενίου περιεκτικότη-
τος 40—90% ἀπομακρύνονται τὸ βουτυλένιον καὶ οἱ ἀνώ-
τεροι ὕδρογονάνθρακες. Ἀντιθέτως τὸ προπάνιον, τὸ αἰθυ-
λένιον καὶ οἱ κατώτεροι ὕδρογονάνθρακες εἶναι ἀδρανεῖς ὑπὸ
τὰς συνθήκας τῆς ἀντιδράσεως καὶ δὲν παρίσταται ἀνάγκη
νὰ ἀπομακρυνθοῦν.

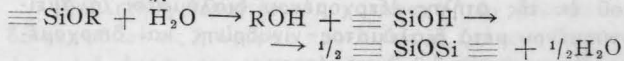
Ἀντὶ ἀέρος εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῇ ὀξυγόνον
ἀλλὰ τοῦτο δὲν εἶναι ἀπαραίτητον.

Τὸ παρασκευαζόμενον ἀκρυλονιτρίλιον ξηραίνεται καὶ
ἀποστάζεται. Ὡς παραπροϊόντα λαμβάνονται ἀκετονιτρί-
λιον, τὸ ὁποῖον καθαρίζεται παρομοίως μὲ τὸ ἀκρυλονιτρί-
λιον, καὶ ὕδροκυάνιον.

Τὰ πλεονεκτήματα τῆς ἀνωτέρω μεθόδου εἶναι τὰ ἀκό-
λουθα: Πρῶτον, ἀπαιτεῖ μικροτέρας ἐγκαταστάσεις ἀπὸ
ὅτι αἱ παλαιότεραι μέθοδοι, αἵτινες ἔπρεπε νὰ συνδέωνται
μὲ παραγωγὴν ὕδροκυανίου καὶ ἀκετυλενίου ἢ αἰθυλενοξει-
δίου, δεύτερον, ἡ μεταφορὰ τῶν πρώτων ὑλῶν εἶναι εὐκο-
λος, τρίτον, διὰ τὴν κατασκευὴν τῶν ἐγκαταστάσεων ἀ-
παιτοῦνται συνήθη δομικὰ ὑλικά καθ' ὅσον ὅλα τὰ στά-
δια (ἐκτὸς τῆς παραγωγῆς ὑπερθέρμου ἀτμοῦ) λαμβάνουν
χώραν ὑπὸ πίεσιν ὀλίγων μεγαλυτέραν τῆς ἀτμοσφαιρικῆς
καὶ τέταρτον, ὁ καταλύτης παρασκευάζεται ὑπὸ τοῦ ἰδίου
ἐργοστασίου. Α. Μαυρομμάτης

**Ὑδραυλικὰ ὑγρά (ἐξαιρετικῆς ὑδρολυτικῆς σταθερό-
τητος) χρησιμοποιούμενα εἰς τὴν ἀεροπορίαν.** Ὑπὸ R. L.
Peeler καὶ S. A. Kovacic. *Ind. Eng. Chem.* 51, 779
(1959).—Τὰ ἀλκυλοπαράγωγα τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος καὶ κυ-
ρίως τὰ τετραλκοξυσιλάνια καὶ αἱ ἐξαλκοξυσιλοξάνια, χρη-
σιμοποιοῦνται ὡς ὕδραυλικὰ ὑγρά εἰς πλείστα ὑπερηχη-

τικά αερόπλοια δια περιοχὴν θερμοκρασίας μεταξύ -54° ἕως 200° C. Διὰ τὴν χρῆσιν ταύτην τὰ πυριτικά ἀλκυλοπαράγωγα συνδυάζουν ἐξαιρετικὰς ιδιότητας ἰξώδους — θερμοκρασίας καὶ καλὴν θερμικὴν καὶ ὀξειδωτικὴν σταθερότητα, μὲ μικρὰν πτητικότητα καὶ ἀρκετὴν λάμψιν. Τὰ κυρίως εὐχρηστοὰ πυριτικά παράγωγα, κατὰ τὴν παραμονὴν των μεθ' ὕδατος, ὑδρολύονται συμφώνως πρὸς τὸν ὡς ἑξῆς διατυπωθέντα μηχανισμόν :



Ὡς ἀποτέλεσμα τῆς ἀντιδράσεως ταύτης παράγεται ἡ ἀντίστοιχος ἀλκοόλη καὶ πολυμερεῖς σιλοξάναι, αἵτινες μεταβάλλουν τὰς ιδιότητας τοῦ ὑγροῦ καὶ προκαλοῦν τὴν καθίζησιν ἀδιαλύτων πολυμερῶν ἢ τελικῶς πυριτικοῦ ὀξέος. Πρὸς τοῦτο τὰ συνήθως χρησιμοποιούμενα ὑδραυλικά ὑγρά μὲ βάσιν τὸ πυριτικὸν ὀξύ χρησιμοποιοῦνται μὲ ἀρκετὴν προσοχὴν πρὸς ἀποφυγὴν ἐπαφῆς μετὰ τοῦ ὕδατος.

E. Εὐαγγελίδου

Ἡλεκτροχημικὴ μέθοδος παρασκευῆς τετρααιθυλικοῦ μολύβδου *Chem. Eng. News* 37, (24), 22 (1959). — Ὁ Karl Ziegler διευθυντῆς τοῦ Max Plank Institut εἰς Muelheim — Ruhr Δυτικῆς Γερμανίας ἀνεκοίωσεν εἰς τὸ πέμπτον παγκόσμιον συνέδριον πετρελαίου νέαν μέθοδον παρασκευῆς τετρααιθυλικοῦ μολύβδου.

Ἡ τεχνικὴ τῆς μεθόδου εἶναι ἡ ἀκόλουθος: Μεταλλικὸν νάτριον εὐρισκόμενον ἐν διασπορᾷ ἐντὸς ὑγροῦ ὑδρογονάνθρακος ὑδρογονοῦται συνεχῶς, ὑπὸ θερμοκρασίαν 200°C καὶ πίεσιν 10 atm πρὸς σχηματισμὸν ὑδριδίου τοῦ νατρίου διασπειρομένου ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ. Τὸ ὑγρὸν τοῦτο μετὰ τὴν προσθήκην αἰθυλενίου καὶ τριαλκυλιωμένου ἀργιλίου μεταφέρεται εἰς ἠλεκτρολυτικὴν συσκευὴν μὲ ἄνοδον ἐκ μολύβδου καὶ λαμβάνει χώραν ἠλεκτρόλυσιν ὑπὸ πίεσιν 10 atm καὶ θερμοκρασίαν 100°C . Διὰ διαβίβασεως ρεύματος ἐντάσεως 50 A τὸ ποσοῦν τοῦ σχηματιζομένου τετρααιθυλικοῦ μολύβδου εἶναι 96—97% καὶ μόνον τὸ 3—4% τῶν αἰθυλομάδων χάνεται ὡς αἰθάνιον καὶ βουτάνιον.

Ἡ νέα αὕτη μέθοδος βασίζεται εἰς τὴν προσθήκην τοῦ ὑδριδίου τοῦ νατρίου εἰς τὸν διπλοῦν δεσμὸν τοῦ αἰθυλενίου καὶ εἰς τὸν σχηματισμὸν μετὰ τοῦ τριαλκυλιωμένου ἀργιλίου ὀργανομεταλλικῆς ἐνώσεως τοῦ τύπου $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlR}_2$.

Ὁ σχηματιζόμενος κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν εἰς τὴν ἐκ μολύβδου ἄνοδον τετρααιθυλικὸς μολύβδος εὐκόλως διαχωρίζεται, ἐνῶ συγχρόνως μὲ τὸν σχηματισμὸν τοῦ τετρααιθυλικοῦ μολύβδου ἀναγεννᾶται τὸ τριαλκυλιωμένον παράγωγον τοῦ ἀργιλίου καὶ τὸ ὑγρὸν νάτριον, τὸ ὁποῖον δύναται καὶ πάλιν νὰ ὑδρογονωθῆ πρὸς σχηματισμὸν ὑδριδίου τοῦ νατρίου. Τὸ ὅλον ἐπομένως ὑγρὸν τῆς ἠλεκτρολύσεως εἶναι ἐν εἶδος διαλύτου τοῦ αἰθυλικοῦ νατρίου, τὸ ὁποῖον εἶναι τὸ πραγματικῶς δρῶν συστατικὸν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν.

Τὰ πλεονεκτήματα τῆς ἀνωτέρω μεθόδου εἶναι ὅτι ἀπαιτεῖ μικροτέραν ἐνέργειαν (1500 kWh ἔναντι 3000 kWh τῶν ἄλλων μεθόδων), χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν (100° ἔναντι 600° — 700°) καὶ τέλος ὅτι τὸ νάτριον καὶ τὸ τριαλκυλιωμένον ἀργίλιον ἀναγεννῶνται κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ τετρααιθυλικοῦ μολύβδου.

A. Μαυροματίης

Εὐκαμπτος μορφή γραφίτου ἐξ ὑφανσίμων ὕλων.

Journal of Metals 11, 306 (1959). — Τεχνητὸς γραφίτης, ἐν δυσκόλως κατεργαζόμενον ὑλικόν, χρῆσιμον διὰ πολλὰς βιομηχανικὰς καὶ στρατιωτικὰς ἐφαρμογὰς, παράγεται σήμερον ὡς εὐκαμπτος ἴς καὶ ὑπὸ μορφήν ὑφάσματος. Κατὰ τὴν νέαν μέθοδον μετατρέπονται ὀργανικαὶ ὑφανσίμοι ὕλαι ἀπ' εὐθείας εἰς γραφίτην, μὲ βαθμὸν καθαρότητος μεγαλύτερον τοῦ 99.9%.

Κάθε ὑφανσίμος μορφή — νῆμα, τσόχα, πλεκτὰ ἢ ὑφάσματα — δύναται νὰ μετατραποῦν εἰς τὸ ὑλικὸν τοῦτον. Ἡ μέθοδος περιλαμβάνει ἠλεκτρικὴν θέρμανσιν τῆς ἰνὸς ἢ τοῦ ὑφάσματος εἰς θερμοκρασίαν 3.000°C , κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ κρυσταλλικὴ δομὴ τοῦ ὑλικοῦ ἀποκτὰ τὴν δομὴν γραφίτου.

Τὸ τελικὸν προϊόν ὁμοιάζει πρὸς τὸν βιομηχανικὸν γραφίτην τὸν χρησιμοποιούμενον δι' ἠλεκτροδία, εἰς τοὺς πυρηνικοὺς ἀντιδραστήρας ἢ διὰ μεταλλουργικὸς τύπους.

Ἡ εὐκαμπτος αὕτη μορφή τοῦ γραφίτου εἶναι ἀνεκτικὴ εἰς τὰ ὀξέα, τὰ ἀλκάλια καὶ τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις, ἐκτὸς τῶν ἰσχυρῶν ὀξειδωτικῶν καὶ δὲν ἀντιδρᾷ μὲ τετηκότα μέταλλα. Ἔχει ἐπίσης ἐξαιρετὸν ἠλεκτρικὴν καὶ θερμικὴν ἀγωγιμότητα.

Ἰφ. Σουχλέρη

Προσδιορισμὸς μικρῶν ποσοτήτων βορίου ἐντὸς πυριτίου. — Ἐν ἐκ τῶν σημαντικωτέρων προβλημάτων τῆς βιομηχανίας ἠλεκτρονικῶν εἶναι ἡ παρασκευὴ ὑπερκαθαροῦ πυριτίου διὰ τὴν κατασκευὴν κρυσταλλολυχνιδῶν (transistors).

Τὸ βόριον ἀποτελεῖ ἐνοχλητικὴν πρόσμιξιν ἀκόμη καὶ εἰς ποσότητα ὀλίγων μερῶν ἀνὰ δισεκατομμύριον. Αἱ συνήθεις ὅμως χημικαὶ μέθοδοι δὲν δύναται νὰ προσδιορίσῃ τὴν παρουσίαν βορίου εἰς τόσον μικρὰς συγκεντρώσεις. Ἐκ τῶν γενομένων, ὑπὸ τῶν ἐπιστημόνων τῆς Nuclear Science and Engineering Co, ἐρευνῶν κατωρθώθη ὁ προσδιορισμὸς ἰχνῶν βορίου διὰ μεταστοιχειώσεως αὐτοῦ εἰς ραδιενεργὸν C^{11} , ὁ ὁποῖος ἐν συνεχείᾳ προσδιορίζεται ἐκ τῆς ραδιενεργείας του.

Τὸ πλεονέκτημα τῆς μεθόδου ταύτης εἶναι τὸ ὅτι καθιστᾷ εὐκόλον τὸν ἔλεγχον τοῦ πυριτίου κατὰ τὴν παραγωγὴν του.

K. Μπέζας

Μέσα φθοριώσεως *Chem. Eng. News* 37, (15), 44, (1959). — Εἰς τὸ 135ον Συνέδριον τῆς Ἀμερικανικῆς Χημικῆς Ἐταιρείας ὑπεδείχθη ὡς νέον ἰσχυρὸν μέσον φθοριώσεως τὸ τετηγμένον πενταφθοριούχον βισμούθιον, λαμβανόμενον διὰ νέας ἀπλουστεράς μεθόδου. Δι' ἀντιδράσεως δὲ τούτου μετὰ τῶν φθοριούχων ἀλκαλίων δημιουργεῖται μία νέα σειρά μέσων φθοριώσεως.

Ἡ νέα σύνθεσις περιλαμβάνει τὴν ἀπ' εὐθείας ἀντίδρασιν ὑγροῦ βισμούθιου μὲ ἀέριον φθόριον εἰς 600°C καὶ ὑπὸ πίεσιν 1500 mm Hg. Ἡ συσκευὴ ἀντιδράσεως συνίσταται ἐκ χοάνης ἐκ κράμματος alundum εὐρισκομένης ἐντὸς κυλίνδρου ἐκ νικελίου. Ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται εἰς μεταλλικὸν σύστημα κενοῦ καὶ ὅλαι αἰ ἐξωτερικαὶ κατεργασίαι ἐκτελοῦνται ἐντὸς ξηροῦ δοχείου, διότι τὸ πενταφθοριούχον βισμούθιον εἶναι λίαν εὐαίσθητον εἰς τὴν ὑγρασίαν. Τὸ προϊόν ὑπὸ μορφήν λευκῶν βελονῶν, καθαρίζεται δι' ἐξαχνώσεως ἐν κενῷ.

Οἱ Rudritis καὶ Fischer τοῦ Ἐθνικοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Argonne ἐργασθέντες ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου ἀνεύρουν ὅτι τὸ BiF_5 ἀντιδρᾷ πολὺ εὐκόλως μὲ τὸ πενταφθοριούχον οὐράνιον πρὸς παρασκευὴν ἐξαφθοριούχου οὐραίου, ὡς καὶ ὅτι ἐπιτυγχάνει τὴν φθορίωσιν τῶν ἀλογόνων.

Τò πενταφθοριοϋχον βισμούθιον ύφίσταται βραδείαν διάσπασιν εις ύψηλās θερμοκρασίας. Δύναται όμως νά σταθεροποιηθῆ δι' άντιδράσεως με φθοριούχους ένώσεις άλκαλιών. Οί έρευνηται τῆς Argonne Ισχυρίζονται ότι ή σταθεροποίησης έπιτελείται δια σχηματισμοϋ τοϋ άνιόντος [BiF₆]⁻. Έφ' όσον ή σταθερότης τών ένώσεων τούτων τών άλκαλιών φαίνεται μειουμένη, έλαττωμένου τοϋ μεγέθους τοϋ κατιόντος, είναι δυνατόν νά δημιουργηθῆ όλόκληρος σειρά μέσων φθορίσεως. Η σταθερότης τούτων και ή εκ ταύτης άπορρέουσα όξειδωτική Ισχύς δύναται νά ρυθμισθῆ δια μεταβολῆς τοϋ μεγέθους τοϋ κατιόντος.

Ε. Εϋαγγελίδου

Στερεοχημικαί εξέλιξεις εις τόν τομέα τών σιλικονών.
Chem. Eng. News 37, (15) 44, (1959). — Η χημεία τών όργανοσιλικονών εισέρχεται εις νέαν φάσιν, τήν στερεοχημείαν τών σιλικονών. Έως άπαρχή τῆς νέας ταύτης φάσεως ύπήρξαν αι έξῆς έπιτευξεις :

1ον. Πρακτικοί συνθετικοί τρόποι παρασκευῆς όπτικώς ένεργών ένώσεων όργανοσιλικονών. Αί ένώσεις αϋται φέρουν δραστικές ομάδας έπί τῆς άσυμμέτρου σιλίκονης.

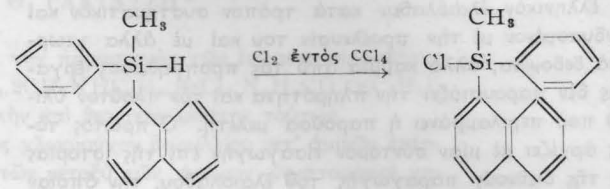
2ον. Άντιδράσεις ύποκαταστάσεως έπί τῆς άσυμμέτρου σιλίκονης με διατήρησιν ή άναστροφήν τῆς στερεοχημικῆς δομῆς ταύτης.

3ον. Παράδειγμα άναστροφῆς κατά Walden κατά τās άντιδράσεις ύποκαταστάσεως έπί τοϋ άσυμμέτρου άτόμου τοϋ πυριτίου.

Η στερεοχημεία αϋτη, κατά τους Leo H. Sommer και Cecil E. Frye τοϋ Πανεπιστημίου τῆς Πενσυλβανίας, έχει τήν αϋτήν σημασίαν δια τò πυρίτιον, όπως έχει και δια τόν άνθρακα. Όπτικώς ένεργοί όργανοσιλικόνα παρεσκευάσθησαν τò πρῶτον τò 1907. Άλλά ή σύνθεσις των ύπήρξεν άρκετά δύσκολος, τὰ δέ ληφθέντα ποσά ἦσαν μικρά. Επίσης ή ύπό τούτων προκαλουμένη στροφή [α]_D τοϋ πεπολωμένου φωτός ἦτο τόσο μικρά ώστε ἦτο άδύνατον νά μελετηθῆ ή στερεοχημεία τών άντιδράσεων ύποκαταστάσεως τῆς σιλίκονης.

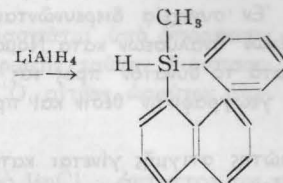
Πρῶτον στάδιον—καθαρά ίσομερῆ. Τò πρῶτον βῆμα ύπήρξεν ή έπιτευξις όπτικώς ίσομερών τών ένώσεων τών όργανοσιλικονών. Οί Sommer και Frye έπέτυχον καθαρά ίσομερῆ τοϋ α-ναφθυλοφαινυλομεθυλοσιλανίου δι' άπλης μεθόδου περιλαμβανούσης δύο στάδια. Κατά τò πρῶτον στάδιον, άποχωρίζονται δια κλασματικῆς κρυσταλλώσεως τὰ άντίστοιχα διαστερομερῆ άλκοξυσιλάνια. Άκολούθως δια στερεοεκλεκτικῆς άναγωγῆς με ύδρογονοϋχον λιθιοαργίλιον λαμβάνονται καθαρά, όπτικώς ίσομερῆ. Πρὸς κατάδειξιν τῆς άναστροφῆς, μετὰ τόν διαχωρισμόν, τὰ ίσομερῆ ύπέστησαν στερεοεκλεκτικὴν άναγωγήν με ύδρογονοϋ-

χον λιθιοαργίλιον κατά τόν έξῆς τρόπον. Δια χλωρίσεως έντὸς τετραχλωράνθρακος και έν συνεχείᾳ άναγωγῆς με ύδρογονοϋχον λιθιοαργίλιον παρεσκευάσθη καθαρὸν L-α-ναφθυλοφαινυλομεθυλοσιλάνιον



D-α-ναφθυλοφαινυλομεθυλοσιλάνιον
[α]_D + 32°

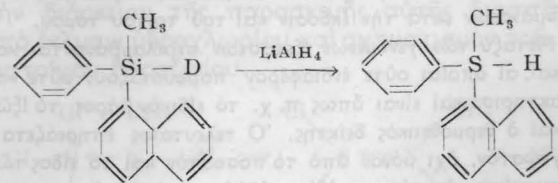
D-χλωροσιλάνιον ένδιάμεσον
[α]_D - 6,3°



L-α-ναφθυλοφαινυλομεθυλοσιλάνιον
[α]_D - 32°

Άλλ' όμως παρ' όλον ότι τὰ άποτελέσματα δεικνύουν σαφή διατήρησιν τῆς στερεοχημικῆς διατάξεως δια τήν μίαν άντιδρασιν και άναστροφήν δια τήν άλλην, είναι άκόμη άμφισβητήσιμον έάν κατά τήν χλωρίωσιν συμβαίνει και άναστροφή. Μελλοντική έργασία, ως λέγει ό Sommer, θά διευκρινήσῃ τήν έρώτησιν ταύτην.

Τυπικόν παράδειγμα διατηρήσεως τῆς αϋτῆς όπτικῆς δομῆς είναι ή άναγωγή τοϋ δευτεριοσιλανίου [α]_D + 32° δι' ύδρογονοϋχον λιθιοαργίλιου. Έως προΐον λαμβάνεται D-α-ναφθυλοφαινυλομεθυλοσιλάνιον



Παράγωγον
D-Δευτεροσιλάνιον
[α]_D + 32°

D-α-ναφθυλοφαινυλομεθυλοσιλάνιον
[α]_D + 32°

Έπό τῆς ομάδος Sommer παρεσκευάσθησαν επίσης έτεροι όπτικώς ένεργοί όργανοσιλικόνα, περιλαμβανούσαι τās R₃Si*Br, R₃Si*OH και R₃Si*OCH₃.

Ε. Εϋαγγελίδου

ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ - ΝΕΑΙ ΕΚΔΟΣΕΙΣ

Εις τήν παροϋσαν στήλην θά κρίνονται ή θ' αναγγέλλονται βιβλία, μονογραφίαι και περιοδικά τὰ όποια έστάλησαν πρὸς τὰ «Χημικὰ Χρονικά». Τὰ βιβλία και τὰ περιοδικά ταϋτα θά εϋρίσκονται εις τήν βιβλιοθήκην τῆς Ε.Ε. Χημικῶν εις τήν διάθεσιν τών ένδιαφερομένων.

Έκτὸς τούτων θά αναγγέλλονται εις τήν στήλην αϋτήν και ξενόγλωσσα βιβλία, τὰ όποια παρουσιάζουν ένδιαφέρον δια τούς Έλληνας Χημικούς. Οί τίτλοι τών βιβλίων τούτων

θά σημειοϋνται δι' άστερίσκου, έφ' όσον δέν θά ύπάρχουν εις τήν βιβλιοθήκην τῆς Ε.Ε.Χ.

Βι β λ ι ο κ ρ ι σ ι α

Μελέτη έπί τοϋ έλληνικοϋ έλαιολόδου. Τόμ. I και II. Έπουργεϊον Έμπορίου. Διεύθυνσις Χημικῶν Έρευνῶν. Δια τών άνωτέρω δημοσιευμάτων του τò Πειραματικόν Έργαστήριον τῆς Διευθύνσεως Χημικῶν Έρευνῶν έρχεται

νά προσθήσει μίαν ακόμη αξιολόγηση εργασίας εις τὰς γνωστές ήδη και ἀπὸ δημοσιεύσεις εις τὰ «Χημικὰ Χρονικὰ» μελέτας του ἐπὶ ἄλλων ἑλληνικῶν προϊόντων.

Δὲν εἶναι ἡ πρώτη φορά κατὰ τὴν ὁποίαν μελετᾶται τὸ ἑλληνικὸν ἔλαιόλαδον κατὰ τρόπον συστηματικὸν καὶ συνδυασμένον μετὰ τὴν προέλευσίν του καὶ μετὰ ἄλλα γεωργικὰ δεδομένα, ἀλλὰ καμμία ἀπὸ τὰς προηγηθεῖσας ἐργασίας δὲν παρουσιάζει τὴν πληρότητα καὶ τὸν πλοῦτον ὕλικον ποῦ περιλαμβάνει ἡ παρούσα μελέτη. Ὁ πρῶτος τόμος ἀρχίζει μετὰ μίαν σύντομον εἰσαγωγὴν ἐπὶ τῆς ἱστορίας καὶ τῆς διεθνούς παραγωγῆς τοῦ ἔλαιολάδου, τὴν ὁποίαν ἀκολουθεῖ, περιγραφή τῆς ἑλληνικῆς παραγωγῆς κατὰ περιφέρειας, τοῦ τρόπου συγκεντρώσεως τῶν δειγμάτων καὶ τῶν κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἐργασίας ἐφαρμοσθεισῶν ἀναλυτικῶν μεθόδων. Ἐν συνεχείᾳ διερευνῶνται τὰ συμπεράσματα τῶν γενομένων ἀναλύσεων κατὰ Νομούς καὶ συσχετίζονται ταῦτα κατὰ τὸ δυνατὸν πρὸς τὰς ποικιλίας τῆς ἔλαιας, πρὸς τὴν γεωγραφικὴν θέσιν καὶ πρὸς τὴν ἐλαιοκομικὴν περίοδον.

Ἀπὸ τῆς πρώτης στιγμῆς γίνεται καταφανὲς πόσον κόπον καὶ πόσῃ ἐργασίᾳ ἀντιπροσωπεύει ἡ γενομένη μελέτη, ἡ ὁποία πρόκειται συντόμως νὰ συμπληρωθῇ καὶ μετὰ τρίτον τόμον διὰ τὴν λήξασαν ἐλαιοκομικὴν περίοδον. Αἱ ἐξετάσεις ἀρχίζουν μετὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν κοινοτέρων χρωστικῶν ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι ἀπέβησαν ὄλαι ἀρνιγτικά πλὴν τῆς ἀντιδράσεως Bellier (διὰ ρεσορκίνης), ἡ ὁποία, εἰς πλείστας περιπτώσεις, ἀποβίνει θετική. Καὶ ὅμως πόσοι ἀθῶοι ἔφθασαν εἰς τὸ ἐδώλιον τοῦ κατηγορουμένου ὡς νοθευταί, λόγω τῆς ἐπὶ μακρὰν σειρὰν ἐτῶν ἐφαρμογῆς τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς κατὰ τὸν ἀγορανομικὸν ἔλεγχον τοῦ ἔλαιολάδου καὶ παρὰ τὰς διαμαρτυρίας ἐπὶ τῆς ἀκαταλληλότητος τῆς μεθόδου. Αἱ λοιπαὶ σταθεραὶ δὲν παρουσιάζουν ἐκπλήξεις καὶ εὐρίσκονται ἐντὸς τῶν γνωστῶν ὁρίων. Ἴσως θὰ ἔπρεπε νὰ γίνῃ μία συστηματικὴ διερεύνησις τῶν διακυμάνσεων μετὰ τὴν ἔκδοσιν καὶ τοῦ τρίτου τόμου.

Μεταξὺ τῶν γενομένων ἐξετάσεων περιλαμβάνονται καὶ μερικά, αἱ ὁποῖαι οὔτε ἐνδιαφέρουν παρουσιάζουν οὔτε καὶ χαρακτηριστικαὶ εἶναι ὅπως π. χ. τὸ εἰδικὸν βάρος, τὸ ἰξῶδες καὶ ὁ θερμοθετικὸς δείκτης. Ὁ τελευταῖος ἐπηρεάζεται, ὡς γνωστὸν, ὄχι μόνον ἀπὸ τὸ ποσοστὸν καὶ τὸ εἶδος τῶν περιεχομένων ἀκορέστων ὀξέων ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὰς περιεχομένας ἑλευθέρας ὑδροξυλικὰς ὁμάδας δηλαδὴ ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν ὑδροξυλίου ἢ ἀκετυλίου καὶ ἀπὸ τὴν ἑλευθέραν ὀξύτητα, ἔπαυσε δὲ νὰ ἀναφέρεται εἰς τὴν νεωτέραν βιβλιογραφίαν. Ἴσως θὰ ἦτο σκοπιμώτερον νὰ εἶχον ἐξετασθῇ σποραδικῶς μόνον μερικὰ δείγματα ὡς πρὸς τὰς σταθερὰς αὐτάς, ἀντ' αὐτῶν δὲ νὰ εἶχον γίνῃ μερικοὶ διαχωρισμοὶ λιπαρῶν ὀξέων ἢ καὶ γλυκεριδίων ἀκόμη καὶ μερικοὶ προσδιορισμοὶ μὴ σαπωνοποιησίμων συστατικῶν. Ἡ βιβλιογραφία ἀναφέρει πολλοὺς ἀπὸ τοὺς ἀνωτέρω ἀριθμοὺς διὰ τὸ ἔλαιόλαδον.

Μίαν ἀκόμη παρατήρησιν θὰ εἶχον νὰ κάμω διὰ τὴν ἔκφρασιν τῶν διαφόρων ἀποτελεσμάτων. Ἐκφράζονται ὁ ἀριθμὸς σαπωνοποιήσεως, ὁ ἀριθμὸς ἰωδίου, ὁ ἀριθμὸς ροδανίου, ἡ ὀξύτης κλπ., μετὰ ἀκρίβειαν 2 δεκαδικῶν ψηφίων, καὶ ἐρωτῶ πῶς εὐρέθησαν τὰ ἑκατοστὰ τῆς μονάδος ὅταν διὰ τὸν ὀγκομετρικὸν προσδιορισμὸν μετρῶνται 25 κυβ. ἐκ. τὸ ὅλον καὶ ἐξ αὐτῶν περίπου τὸ ἡμισυ ὀγκομετρεῖται ὡς περίσσεια; Δηλαδὴ ἔχομεν πιθανὸν σφάλμα 2 ὀγκομετρήσεων ἐπὶ 25 κυβ. ἐκ. καὶ κάτω, τὸ ὅποιον δίδει, ἐξ ὑποκει-

μενικῶν παραγόντων μόνον, πιθανότητα σφάλματος τῆς τάξεως τοῦ 1% καὶ ἐκφράζομεν τὰ ἀποτελέσματα μετὰ ἀκρίβειαν τῆς τάξεως τοῦ 1 ἐπὶ 10.000. Ἀκόμη μεγαλύτερον εἶναι τὸ σφάλμα διὰ τὴν ἐμμέσως εὐρισκομένην περιεκτικότητα εἰς ἑλαϊκὸν ὀξύ, εἰς λινελαϊκὸν ὀξύ καὶ εἰς κεκορεσμένα ὀξέα, παρὰ ταῦτα ὅμως καὶ τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ἐκφράζονται μετὰ 2 δεκαδικὰ ψηφία. Αἱ ἐπίσημοι γερμανικαὶ μέθοδοι δέχονται διὰ τὸν ἀριθμὸν σαπωνοποιήσεως ἀκρίβειαν $\pm 3\%$, αἱ ἀγγλικά 2 πλήρεις μονάδας καὶ αἱ ἀμερικανικά 4 πλήρεις μονάδας. Ἀνάλογα ἰσχύουν διὰ τοὺς ἄλλους προσδιορισμοὺς. Διὰ τοὺς λόγους αὐτοὺς ἡ βιβλιογραφία ἀναφέρει συνήθως μόνον ἀκεραίους διὰ τὰς ἀνωτέρω σταθερὰς καὶ σπανιότερον καὶ ἓνα δεκαδικὸν ψηφίον.

Αἱ ἀνωτέρω παρατηρήσεις δὲν μειώνουν κατὰ τίποτε τὴν ἀξίαν τῶν ἀξιολόγων αὐτῶν μελετῶν, θὰ ἦτο δὲ εὐχῆς ἔργον ἂν εἶχομεν καὶ ἄλλας παρομοίας μελέτας.

Ἄναστ. Κόνιντας

Αἱ βιομηχανίαί τροφίμων. Ἡ βιομηχανία κονσερβῶν. Τόμος Α'. Γενικὴ κονσερβοποιία τροφίμων. Ὑπὸ Δημ. Παπαναστασίου, σελ. 284, σχ. 68, πίν. 38. Ἐκδότης Σπ. Σπύρου, Ἀθήναι 1959.

Εἰς τὸ βιβλίον τοῦτο περιλαμβάνονται αἱ γενικαὶ ἀρχαὶ τῆς κονσερβοποιίας, χωρίζεται δὲ εἰς τὰ ἐξῆς κεφάλαια: Ἱστορικὴ ἐξέλιξις τῆς κονσερβοβιομηχανίας, αἱ πρώται ὄλαι τῆς βιομηχανίας κονσερβῶν, τὰ ἐνζυμα, μικροβιολογία τροφίμων, ταξινόμησις τῶν διαφόρων μεθόδων διατηρήσεως τῶν τροφίμων, διατήρησις διὰ τοῦ ψύχους, διὰ τῆς θερμότητος, διὰ τῆς συμπυκνώσεως, δι' ἀποξηράσεως, ἀμικροβικὸν φιλτράρισμα, διατήρησις δι' ἄλλων φυσικῶν μέσων, διὰ τῆς ὀλιγοδυναμικῆς ἐνεργείας τῶν μετάλλων, διὰ τῆς ἀλατίσεως, διὰ τοῦ καπνίσματος, διὰ δραστικῶν ἀερίων, δι' ἄλλων χημικῶν μέσων, διὰ χημικο-βιολογικῶν μέσων, Ἀκολούθως πραγματεύεται τὸ θέμα τῶν δοχείων κονσερβῶν ὡς καὶ τῶν ὕλων κατασκευῆς τῶν μηχανημάτων, συσκευῶν καὶ βοηθητικῶν ὀργάνων τῆς βιομηχανίας κονσερβῶν καὶ τῆς προστασίας τῶν μετάλλων.

Τὸ βιβλίον τοῦ κ. Παπαναστασίου διακρινόμενον διὰ τὴν ὑποδειγματικὴν ταξινόμησιν τῆς ὕλης του καὶ τὴν ἐξαιρετικὴν του σαφήνειαν θὰ ἀποβῇ σοβαρὸν βοήθημα διὰ τοὺς ἀσχολουμένους μετὰ τὴν βιομηχανίαν κονσερβῶν.

Ἐν ἐκ τῶν μειονεκτημάτων του εἶναι ἡ μὴ βιβλιογραφικὴ ἐνημέρωσις τοῦ ἀναγνώστου ἐπὶ τῶν γενικῶν, τουλάχιστον βιβλιογραφικῶν πηγῶν, ὡς καὶ ἡ παράλειψις του νὰ ἀναγράψῃ ὠρισμένους ἐκ τῶν ὄρων εἰς τὴν ξενόγλωσσον ἀπόδοσιν των πρὸς ἐξυπηρέτησιν τῶν ἀναγνωστῶν.

Κ. Μπέζιας

Νέαι ἐκδόσεις

Μελέτη ἐπὶ τοῦ ἑλληνικοῦ σίτου. Παραγωγῆς 1957. Ἐκδόσις ὑπουργείου Ἐμπορίου, Διεύθυνσις Χημικῶν Ἐρευνῶν. Εἰδικὸν Πειραματικὸν Ἐργαστήριον. Ἀθήναι 1959.—Ἡ Διεύθυνσις Χημικῶν Ἐρευνῶν τοῦ Ὑπουργείου Ἐμπορίου συνεχίζουσα τὴν ἀπὸ τοῦ ἔτους 1950 ἀρξαμένη μελέτην ἐπὶ τοῦ ἑλληνικοῦ σίτου, προέβη εἰς τὴν ἔκτην κατὰ σειρὰν δημοσιεύσιν, ἀφορῶσαν εἰς τὸν σίτον παραγωγῆς 1957.