

# Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Τόμος 28  
Volume

ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ  
AUGUST  
1963

Αριθμός 8  
Number



# 'PYREX'

## Αγγλίας



Τα ουσιώδη πλεονεκτήματα τα όποια αναζητείτε εις τὰ 'Εργαστηριακά και επίσημονικά 'Υάλινα όργανα, εύρίσκονται έμφανώς εις τὰ όργανα "PYREX", 'Αγγλίας:

- 'Υψηλή άνθεκτικότητα εις τὰ χημικά αντίδραστήρια.
- 'Υψηλή άνθεκτικότητα και αντίστασις εις τὰς θερμικές μεταβολάς.
- 'Υψηλή μηχανική ισχύς-χαμηλόν κόστος αντικαταστάσεως.

'Η ποιότης «PYREX» 'Αγγλίας είναι ένα επίσημονικόν γεγονός, αποδεικνυόμενον εκ τής μακράς χρήσεως ή όποία κατέστησε τὰ "Όργανα "PYREX,, ένα από τὰ περισσότερον έρευνηθέντα είδη. Κάθε τεμάχιον "PYREX,, κατασκευάζεται με άκριβεις επίσημονικές σταθεράς από τούς έξοχωτέρους τεχνίτας ύάλου, με μοναδικάς εις τό είδος των έγκαταστάσεις. Δύνασθε νά ύπολογίζετε εις τήν "PYREX,, 'Αγγλίας διά ΠΟΙΟΤΗΤΑ — ΑΚΡΙΒΕΙΑΝ — ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

**'PYREX'**  
ΑΓΓΛΙΑΣ



**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ  
& ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ  
ΥΑΛΙΝΑ ΟΡΓΑΝΑ**



**JAMES A. JOBLING & CO. LTD.**

*Wear Glass Works · Sunderland · England*

ΔΙΑΡΚΗΣ ΠΑΡΑΚΑΤΑΘΗΚΗ — ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΑ:  
**Π. ΜΠΑΚΑΚΟΣ Α. Ε. / 'Επίσημονικά**  
'Αγ. Κωνσταντίνου 3 - 'Ομόνοια - Τηλ. 532.631 - 5

## ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως :  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΙΑΒΗΣ

Γραμματείς :  
ΠΑΥΛΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΑΝΗΣ

Μέλη :

ΑΙΝΕΙΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗΣ  
ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΒΟΥΛΓΑΡΗΣ  
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΓΑΛΑΝΟΣ  
ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΚΟΚΚΟΤΗ - ΚΩΤΑΚΗ  
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗΣ  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΠΟΥΛΟΥΡΟΠΟΥΛΟΣ  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΣΑΝΔΡΗΣ  
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΤΑ  
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΣ  
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ

Ἐκ τοῦ Δ. Σ. Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν :  
ΛΑΜΠΡΟΣ ΜΑΥΡΟΜΜΑΤΗΣ, Γ. Γραμματεὺς  
ΙΩΑΝΝΗΣ ΧΑΤΖΗΣ, Ταμίας

★

Τὰ «Χημικά Χρονικά» ἐκδίδονται μηνιαίως ὡς ἐπίσημον ἐπιστημονικόν, ἐπαγγελματικόν καὶ εἰδησεογραφικόν ὄργανον τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν. Γραφεῖα : Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147). Τηλ. 621.524.

Χειρόγραφα πρὸς δημοσίευσιν, βιβλία πρὸς κρίσιν καὶ πάσης φύσεως ἀλληλογραφία σχετική μὲ τὰ «Χημικά Χρονικά» ἀποστέλλεται πρὸς τὸν Διευθυντὴν Συντάξεως «Χημικά Χρονικά» Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147).

Κείμενα καὶ κλισιὲ διαφημίσεων ἀποστέλλονται εἰς : «Χημικά Χρονικά», Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147).

Εἰς περίπτωσιν ἀλλαγῆς τῆς διευθύνσεώς των οἱ κ.κ. συνδρομηταὶ παρακαλοῦνται νὰ καθιστοῦν ἐγκαίρως γνωστὴν τὴν νέαν τὴν διεύθυνσιν εἰς τὰ γραφεῖα τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν.

Τιμὴ τεύχους δρχ. 20. — Συνδρομαὶ ἐτήσιαι : Βιομηχανίαι, Ὁργανισμοί, Ἐπιχειρήσεις δρχ. 300, Ἰδιῶται δρχ. 200, Φοιτηταὶ δρχ. 60.

Διὰ πᾶσαν τυχόν ἀναδημοσίευσιν τῶν εἰς τὰ «Χημικά Χρονικά» δημοσιευομένων ἐργασιῶν δέον ὅπως ζητῆται ἡ σχετικὴ ἄδεια παρὰ τῆς Συντακτικῆς Ἐπιτροπῆς.

Ἡ ἔκδοσις τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» ἐνισχύεται οἰκονομικῶς ὑπὸ τοῦ Βασιλικοῦ Ἰδρύματος Ἐρευνῶν.

Published monthly by *The Association of Greek Chemists*, 27 Kanningos str., Athens (147), Greece. Subscription \$ 12. Single copies \$ 1. Correspondence regarding any subject should be addressed to *Chimika Chronika*, 27 Kanningos str., Athens (147), Greece.

# Χημικά Χρονικά

## Chimika Chronika

Αὔγουστος 1963

Τόμ. 28 - Ἀρ. 8

### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Διαχωρισμὸς τῶν συνθετικῶν χρωστικῶν διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ λεπτοῦ στρώματος. Ὑπὸ Ε. Συνοδινοῦ, Γ. Κωτάκη καὶ Ε. Κοκκότη - Κωτάκη . . . . .	77
Simultaneous determination of K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> and inorganic P in biological fluids by paper electrophoresis. By Gr. Gregoriadis	80
Effect of the cation of iodide salts on the iodine exchange at aromatic carbon atoms. By Chr. Marcopoulos . . . . .	82
Περὶ συνεργισμοῦ καὶ ἐνεργοποιήσεως εἰς τὰ ἔντομοκτόνα. Ὑπὸ Μ. Ε. Τζανακάκη . . . . .	86
Περίληψεις ἐργασιῶν ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου Ἐπιστημονικὰ καὶ τεχνικὰ νέα . . . . .	101
Βιβλιοκρισία . . . . .	102
ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΔΕΛΤΙΟΝ	
Ἐπιστημονικὴ καὶ Βιομηχανικὴ κίνησις . . . . .	71
Προκήρυξις περὶ μετακλήσεως διδασκόντων Συνέδρια, Ἐκθέσεις Ἐπιστημονικὰ Ἰδρύματα	
Κίνησις Κλαδικῶν Συλλόγων . . . . .	72
Σύλλογος Χημικῶν Βιομηχανίας Σύλλογος Χημικῶν Ἀχαΐας	
Ἡ κίνησις τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν . . . . .	72
Ἐπιστολαὶ πρὸς τὴν Σύνταξιν . . . . .	73

Ἐπιμέλεια : Τυπογραφεῖον Γερασίμου Α. Γεωργιάδη — Ἀθήναι.

## ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ

Ἡ Σ.Ε. τῶν Χημικῶν Χρονικῶν πρὸς διευκόλυν-  
σιν τῶν ἀναγνωστῶν τοῦ περιοδικοῦ, διὰ τὴν ὁμοιο-  
μορφίαν αὐτοῦ καὶ τὴν μείωσιν τῆς διαδικασίας ἐκτυ-  
πώσεώς του παρακαλεῖ ὅπως οἱ συνεργάται αὐτοῦ,  
πρὸ τῆς ἀποστολῆς οἰασδήποτε ὕλης πρὸς δημοσίευ-  
σιν, συμβουλευόμενοι τὰς λεπτομερεῖς ὁδηγίας τὰς δη-  
μοσιευθείσας εἰς τὸ τεύχος Ἰανουαρίου 1962 (27 Β,  
σελ. 1-3). Κατωτέρω παρέχονται πρόσθετοί τινες πλη-  
ροφορίαι ἐν γενικαῖς γραμμαῖς.

— Πᾶν εἶδος ἀποστελλομένης εἰς τὸ περιοδικὸν  
ὕλης δὲν ἐπιστρέφεται.

— Πᾶν εἶδος πρὸς δημοσίευσιν ὕλης, δέον ὅπως  
δακτυλογραφῆται εἰς διπλοῦν διάστημα κ.λ.π. (βλ.  
λεπτομερεῖς ὁδηγίας) καὶ ἀποστέλλεται εἰς τρία ἀντί-  
τυπα πρὸς τὸν Διευθυντὴν τῆς Συντάξεως τῶν Χημι-  
κῶν Χρονικῶν, ὁδὸς Κάνιγγος ἀρ. 27, Ἀθῆναι (147).

— Εἰς τὰ Χημικὰ Χρονικὰ δημοσιεύονται ἐργα-  
σίαι συντεταγμέναι εἰς γλῶσσαν, πλὴν τῆς Ἑλληνικῆς,  
Ἀγγλικῆν, Γαλλικῆν ἢ Γερμανικῆν.

— Ὡς πρὸς τὴν βιβλιογραφικὴν ἀπόδοσιν συνι-  
στᾶται τὸ Style Manual τῶν American Institute of

Physics καὶ Chemical Abstracts (Chem. Abstracts 1-45,  
CCLV, 1951). Πρὸς τοῦτο ἐδημοσιεύθη, εἰς τὸ τεύχος  
7-8, 1956, τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, ἀπόσπασμα ἐκ  
τῶν Chemical Abstracts τῶν συχνότερον ἀπαντωμένων  
ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ περιοδικῶν.

— Ὡς πρὸς τὸ θέμα τοῦ συμβολισμοῦ, ἂν καὶ  
τοῦτο παρουσιάσῃ γενικῶς σοβαρὰς δυσχερείας, συ-  
νιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τοῦ εἰς τὸ τεύχος 7-8,  
1956 τῶν Χημικῶν Χρονικῶν δημοσιευθέντος πίνακος  
τῶν μᾶλλον ἐν χρήσει ὄρων.

— Ὡς πρὸς τὸ λίαν δυσχερὲς θέμα τῆς ὀρολογίας  
συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τῶν εἰς τὰς Ἀνωτάτας  
Σχολὰς ἐν χρήσει ὄρων. Προκειμένου δὲ περὶ μὴ ἀπο-  
δοθέντων εἰσέτι ὄρων, μίᾳ προσυεννόησις μετὰ τῆς  
Σ.Ε. θὰ ἦτο ἐξυπηρετικὴ. Εἶναι πάντως ἐντὸς τῶν ἐπι-  
διώξεων τῆς Σ.Ε. ἡ ἀντιμετώπισις τοῦ θέματος τούτου.

— Τέλος, ἡ Σ.Ε. ἂν καὶ διατηρῇ τὸ δικαίωμα τῆς  
κρίσεως τῶν ὑπὸ δημοσίευσιν ἐργασιῶν, συμφώνως  
πρὸς τὸ καταστατικόν, ἐν τούτοις οὐδεμίαν εὐθύνην  
φέρει οὔτε συμμερίζεται ἀπαραιτήτως τὰς ἀπόψεις  
καὶ τὰς γνώμας τοῦ συγγραφέως.

# Διαχωρισμός τῶν συνθετικῶν χρωστικῶν διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ λεπτοῦ στρώματος\*

\*Υπὸ Ε. ΣΥΝΟΛΙΝΟΥ, Γ. ΚΩΤΑΚΗ καὶ Ε. ΚΟΚΚΟΤΗ - ΚΩΤΑΚΗ

Διὰ τῆς παρούσης ἐργασίας καταδεικνύεται κατὰ πόσον διευκολύνεται ὁ διαχωρισμός τῶν συνθετικῶν χρωστικῶν διὰ τῆς χρωματογραφίας ἐπὶ λεπτοῦ στρώματος προσροφητικοῦ ὑλικοῦ. Ἐπιτυγχάνεται ὁ πλήρης διαχωρισμός τῶν συνθετικῶν χρωστικῶν Red No 1 καὶ Red No 4 ἐπὶ προσροφητικοῦ στρώματος ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, ὅστις καθίστατο ἐξαιρετικῶς δυσχερῆς ἐπὶ χάρτου καὶ ἐπὶ ἐτέρων προσροφητικῶν στρωμάτων.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι εἰς ὅλας τὰς χώρας ὑπάρχει εἰς ὠρισμένους ἀριθμούς ἐπιτρεπομένων συνθετικῶν χρωστικῶν διὰ τὴν χρῶσιν τῶν τροφίμων καὶ ποτῶν.

Ἐν Ἑλλάδι ὁ ἀριθμὸς οὗτος τῶν ἐπιτρεπομένων χρωστικῶν ἐνῶ τὸ 1948 ἀνῆρχετο εἰς εἴκοσιν, κατὰ τὸ 1959 περιορίσθη εἰς ἑπτὰ. Ἐνεκα τούτου ἡ παρούσα ἐργασία ἀναφέρεται εἰδικώτερον εἰς αὐτὰς τὰς ἑπτὰ ἐπιτρεπομένας συνθετικὰς χρωστικὰς, μολονότι δύναται αὕτη νὰ ἐφαρμοσθῆ εἰς ἀπάσας τὰς συνήθως χρησιμοποιουμένας χρωστικὰς διὰ τὴν χρῶσιν τῶν τροφίμων καὶ ποτῶν.

Ἡ ἐπίσημος μέθοδος διὰ τὴν ἀνίχνευσιν καὶ τὴν πιστοποίησιν τῶν χρωστικῶν αὐτῶν ἐν τῇ ὑπηρεσίᾳ τοῦ Γ.Χ.Κ. εἶναι ἡ χρωματογραφικὴ ἀνάπτυξις αὐτῶν ἐπὶ χάρτου.

Ἐν τούτοις ἡ ἐπίσημος αὕτη μέθοδος (καθὼς ἄλλωστε συμβαίνει καὶ εἰς ἐτέρας χρωματογραφικὰς μεθόδους ἐπὶ χάρτου) ἀν καὶ δίδει ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα διὰ τὰς περισσοτέρας τῶν συνθετικῶν χρωστικῶν, εἶναι ἀνεπαρκῆς διὰ τὸν διαχωρισμὸν ὠρισμένων συνθετικῶν χρωστικῶν καὶ εἰδικώτερον τῶν χρωστικῶν Red No 1 (Ponceau 3R) καὶ Red No 4 (Ponceau S.X.).

Ὅταν αἱ δύο αὗται συνθετικὰ χρωστικὰ εὐρίσκονται κεχωρισμένως ἐντὸς τῶν τροφίμων, ἡ ἀνίχνευσις τῶν εἶναι εὐκόλος διὰ παρατηρήσεως ὑπὸ λυχνίαν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων, ἀλλὰ ὅταν εὐρίσκονται αὗται ἐν μίγματι, ἡ ἀνίχνευσις τῶν διὰ τοῦ μέσου τούτου καθίσταται ἀδύνατος.

Ἡ τεχνικὴ τῶν χρωματοπλάκων, ἥτις ἀνεπτύχθη κατὰ τὴν τελευταίαν δεκαετίαν καὶ εἰδικώτερον κατὰ τὴν τελευταίαν τριετίαν, δύναται ἐπίσης νὰ ἐφαρμοσθῆ καὶ εἰς τὸ πεδίου τῶν συνθετικῶν χρωστικῶν.

Ὅταν ἡ παρούσα ἐργασία εὐρίσκετο ἐν τῷ περατοῦσθαι, ἀνεύρομεν σειρὰν ἐργασιῶν εἰς τὸ προσφάτως κυκλοφορήσαν σύγγραμμα τοῦ καθηγητοῦ E. Stahl (1) καὶ εἰδικώτερον τὴν ἐργασίαν τοῦ P. Wollenweber (2), ἀναφερομένην εἰς χρωματογράφειν συνθετικῶν χρωστικῶν τροφίμων ἐπὶ λεπτοῦ στρώματος κυτταρίνης καὶ ἀκετυλιωμένης τοιαύτης.

\* Ἡ παρούσα ἐργασία ἀνεκοινώθη εἰς τὸ Διεθνὲς Συνέδριον Χρωματογραφίας, Μιλάνον, Ἰουνίου 1963.

## Πειραματικὸν

### 1) Χρησιμοποιηθέντα ὄργανα καὶ ὕλικά

α) Χρωματοταϊνία διὰ τὴν ἀναζήτησιν τῶν καταλλήλων πειραματικῶν συνθηκῶν.

β) Χρωματοπλάκες διαστάσεων 20 × 20 cm.

γ) Πρότυπα: Ὑδατικά διαλύματα περιεκτικότητος 0,5% τῶν πρὸς ἐξέτασιν συνθετικῶν χρωστικῶν ὡς καὶ αἰθερικὸν διάλυμα χλωροφυλλίνης Merck καὶ ἀλκοολικὸν τοιοῦτον καρμινίου τῆς αὐτῆς ὡς ἄνω περιεκτικότητος. Κατωτέρω παρατίθεται πίναξ τῶν ἐξετασθεισῶν χρωστικῶν (πίναξ 1).

δ) Πυριτικὸν ὀξύ καὶ celite τοῦ οἴκου «Mallinkrodt». Ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον, ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου καὶ ἀμμωνία διὰ χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν τοῦ οἴκου Merck. Αἰθυλικὴ ἀλκοόλη προσφάτως ἀποσταχθεῖσα. Ἄμυλον ὀρύζης παρασκευασθὲν παρ' ἡμῶν.

Ἡ χρησιμοποίησις ἐτέρου εἴδους ἀμύλου ἐκτὸς τοῦ ἀμύλου ὀρύζης δὲν μᾶς ἔδωσεν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα. Συνιστᾶται ἡ προηγουμένη ἐκχύλις τοῦ πρὸς χρῆσιν ἀμύλου δι' αἰθέρος.

Τὸ ὕλικόν τῶν στρωμάτων, πυριτικὸν ὀξύ, celite, γύψος, ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου καὶ ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον ἐκοσκινίσθησαν πρὸ τῆς χρήσεως διὰ μεταξίνου κοσκίνου No 11.

Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἐπιτυγχάνεται ἐκτάκτως λεῖα ἐπιφάνεια.

### 2) Κατασκευὴ τῶν στρωμάτων

Κατεσκευάσθησαν πέντε διαφορετικὰ στρώματα ὡς κατωτέρω:

α) Εἰς μίγμα πυριτικοῦ ὀξέος καὶ celite (2 : 1) προστίθενται 10% γύψου, 30 gr ἐκ τῆς κόνεως ταύτης ἀναμιγνύονται μὲ 80 ml ὕδατος καὶ μετὰ πλήρη ὁμογενοποίησιν τὸ ὕλικόν ἐπιστρώσεως εἶναι ἔτοιμον διὰ τὴν κατασκευὴν τῶν στρωμάτων. Ἐχρησιμοποιήσαμεν σιφόνιον καὶ οὐχὶ ὀγκομετρικὸν κύλινδρον διὰ τὴν μεταφοράν τοῦ ὑλικοῦ ἐπὶ τῶν ὑαλίνων πλακῶν.

β) Ἐτερον προσροφητικὸν στῶμα ἐξ ἀναλόγου μίγματος κατεσκευάσθη ἐπίσης, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἀντὶ γύψου προσετέθη ὡς συνδετικὸς παράγων ἄμυλον εἰς ἀναλογίαν 5%. Εἶτα προσετέθησαν 80 ml ὕδατος εἰς 30 gr ἐκ τῆς κόνεως τοῦ μίγματος καὶ μετὰ ὁμογενοποίησιν τὸ μίγμα ἐθερμάνθη μέχρι βρασμοῦ. Μετὰ ψύξιν, προσετέθησαν ἔτερα 30 ml ὕδατος καὶ τὸ μίγμα ἐθερμάνθη ἐκ νέου μέχρι βρασμοῦ. Ἐκ τοῦ μίγματος τούτου 25 ml ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὴν κάλυψιν πλακῶς διαστάσεων 20 × 20 cm.

γ) Τρίτον στρώμα κατεσκευάσθη δι' ανάμιξεως πυριτικού όξέος και celite (2:1) με άμυλον 5% έντός των όποιων προσετέθη όξειδιον του μαγνησίου εις αναλογία 5%. 'Η έργασία συνεχίζεται ως άνωτέρω περιγράφεται.

δ) Κατεσκευάσθη στρώμα δι' ανάμιξεως 28,5 gr άνθρακικού άσβεστίου και 1,5 gr άμύλου όρύζης έντός όποιων προσετέθησαν 80 ml ύδατος, και

ε) Κατεσκευάσθη στρώμα εκ μίγματος celite, πυριτικού όξέος και άνθρακικού άσβεστίου εις αναλογία (1:1:6) έντός των όποιων προσετέθη άμυλον 5%. 30 gr εκ της κόνεως ταύτης άνεμίχθησαν με 90 ml ύδατος.

Μετά την ξήρανσιν εις συνήθη θερμοκρασίαν τό προσροφητικόν στρώμα ένεργοποιήθη διά θερμάνσεως έντός πυριατηρίου εις 100 — 105°C επί μίαν ώραν και έτοποθετήθησαν μετά ταύτα έντός ξηραντήρος ύπερά-

νω χλωριούχου άσβεστίου ή πεντοξειδίου του φωσφόρου μέχρι χρησιμοποιήσεως των.

### 3) Διαλύται

'Επετύχομεν τά καλλίτερα άποτελέσματα διά χρησιμοποίησεως ως διαλύτου αναπτύξεως μίγματος βουτανόλης - αιθανόλης - ύδατος εις αναλογία (2:1:1) κατ' όγκον με προσθήκην πυκνης άμμωνίας εις αναλογία 10% κατ' όγκον. Διά προσθήκης εις τον άνωτέρω διαλύτην όξικου νατρίου 2%, άντι της πυκνης άμμωνίας, έπιτυγχάνονται άποτελέσματα όλιγώτερον ίκανοποιητικά. 'Επίσης ή χρησιμοποίησις όξίνων διαλυτών προκαλεί τον σχηματισμόν «ούρών» εις τάς κηλίδας, φαινόμενον τό όποιον άποφεύγεται καθιστώντας τον διαλύτην άλκαλικόν διά της προσθήκης άμμωνίας.

### 4) Έτοιμασία του χρωματογραφήματος

Αί πρόσ χρωματογράφησιν ούσίαι ετέθησαν εις άποστασιν 1,5 cm εκ του ένός έκρου της πλακός άφίνοντας διάστημα 1,5 — 2 cm μεταξύ δύο διαδοχικών σημείων τοποθετήσεως της ούσίας. 'Η διάμετρος της τοποθετηθείσης κηλίδος δέν πρέπει να ύπερβαίνη τά 3 mm. Τοúτο έπιτυγχάνεται διά χρησιμοποίησεως μικροσιφώνιου έξαιρετικώς μικράς διαμέτρου.

### 5) Απομόνωσις της χρωστικής εκ των τροφίμων

'Η προσρόφησις των έντός των οίνοπνευματωδών ποτών και του οίνου, μετά προηγουμένη έκδίωξιν της άλκοόλης, περιεχομένων συνθετικών χρωστικών επί άπολιπανθέντος και δι' άμμωνίας κατεργασθέντος έρίου μάς έδωσεν ίκανοποιητικά άποτελέσματα. 'Η βαφή του έρίου επανελήφθη δις διά την πλήρη άπομόνωσιν της χρωστικής. Εις ώρισμένας περιπτώσεις όπου ή βαφή του έρίου είναι άνεπαρκής διά την άνίχνευσιν των συνθετικών χρωστικών, όπως π.χ. εις την περίπτωση του άφρύκτου καφέ, έπετύχομεν την άπομόνωσιν αυτών διά χρωματογραφίας επί στήλης. Διά να παραλάβωμεν τάς συνθετικάς χρωστικάς εκ του ταραμά και των παρομοίων προϊόντων έχρησιμοποίησαμεν έπιτυχώς την μέθοδον Πανοπούλου — Μεγαλοσικονόμου (3), ήτις συνίσταται εις διαδοχικάς έκχυλίσεις των χρωστικών δι' αιθυλικής άλκοόλης 50% έν βρασμῶ επί άτμολούτρου διά καθέτου ψυκτήρος.

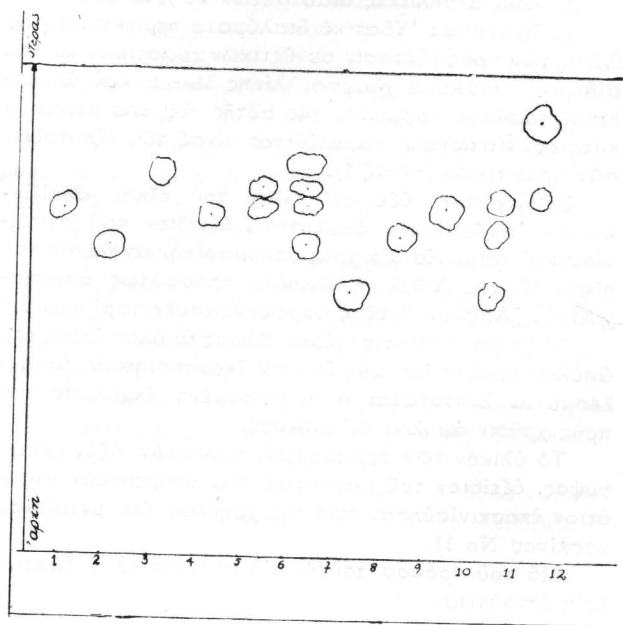
Μετά διήθησιν και ψύξιν φυγκεντρείται και συμπυκνύται ή διάλυσις της χρωστικής. Προστίθεται αιθυλική άλκοόλη ίση πρόσ τό τρίτον του συμπυκνωθέντος όγκου και έκχυλίζεται τρίς δι' αιθέρος διά την άπομάκρυνσιν των λιπαρών ύλών. 'Εν συνεχείᾳ ή έργασία έκτελείται ως άνωτέρω άνεφέρθη.

### Άποτελέσματα και κριτική

Τό σχ. 1 παρουσιάζει τό χρωματογράφημα των έπτὰ έν 'Ελλάδι έπιτρεπομένων χρωστικών διά την χρῶσιν των τροφίμων και ποτών.

'Ο διαχωρισμός έπετεύχθη επί στρώματος άνθρακικού άσβεστίου, πυριτικού όξέος και celite εις αναλογία (6:1:1) με προσθήκην ως συνδετικού παράγοντος 5% άμύλου όρύζης.

'Η διάρκεια αναπτύξεως διά μέτωπον 15 cm



Σχ. 1. Σχηματική παράστασις χρωματογραφήματος. 'Εξ άριστερών πρόσ τά δεξιὰ έχουσιν τοποθετηθή :

- 1) F.D. και C. Red No 1 ή Ponceau 3R
- 2) » » » » 2 » Amaranthe
- 3) » » » » 3 » Erythrosine
- 4) » » » » 4 » Ponceau S.X.
- 5) Μίγμα των χρωστικών Red No 1 και Red No 4.
- 6) Μίγμα και των τεσσάρων έρυθρών χρωστικών.
- 7) F.D. και C. Yellow No 5 ή Tartrazine
- 8) » » » » 6 » Sunset Yellow F.C.F.
- 9) » » Blue » 2 » Indigotine
- 10) Μίγμα των τριών χρωστικών Yellow No 5, Yellow No 6 και Blue No 2.
- 11) Chlorophylline (Merck), διαχωρισθείσα εις Chlorophylline α και βίνον χρώματος και εις Chlorophylline β πρασίνον χρώματος.
- 12) Carmine, ήτις ούδόλωσ αναπτύσσεται υπό τάς άνωτέρω περιγραφόμενας συνθήκας.

Πίναξ 1.— Περιλαμβάνων τὰς ἐξετασθείσας συνθετικάς χρωστικάς μετὰ τῶν ἀντιστοιχῶν διεθνῶν ὀνομασιῶν, ἀριθμῶν Shultz καὶ Colour Index (ἴδε καὶ Ἐγκύκλιον Γ.Χ.Κ. 18/1958).

Αἴθ.	Εἶδος Χρωστικῆς	Διεθνῆς Ὀνομασία	Colour Index	Ἀριθμὸς Shultz	Hecht οελὶς
1.	F.D. καὶ C. Red No 1 (ἐρυθρὸν)	Ponceau 3R	17155	100	16
2.	F.D. καὶ C. Red No 2 (ἐρυθρὸν)	Amaranthe	16225	212	40
3.	F.D. καὶ C. Red No 3 (ἐρυθρὸν)	Erythrosine	15430	887	93
4.	F.D. καὶ C. Red No 4 (ἐρυθρὸν)	Ponceau S X.	14700	—	33
5.	F.D. καὶ C. Blue No 2	Indigotine	73015	1309	105
6.	F.D. καὶ C. Yellow No 5 (κίτρινον)	Tartrazine	19140	737	64
7.	F.D. καὶ C. Yellow No 6 (κίτρινον)	Sunset Yellow	15985	—	29

Τὰ ἀρχικά γράμματα F. D. καὶ C. ὑποδηλοῦν ὅτι αἱ ἐν λόγω χρωστικαὶ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν χρῶσιν τροφίμων, φαρμάκων καὶ καλλυντικῶν εἶναι δὲ τὰ ἀρχικά τῶν λέξεων: Food, Drug καὶ Cosmetic.

ἦτο δύο ὄρες, ἐνῶ διὰ μέτωπον 10 cm ἦτο μόνον μία ὄρα.

Ἡ μέση θερμοκρασία ἀναπτύξεως ἦτο 22°C.

Ἐπετεύχθησαν αἱ ἀκόλουθοι τιμαὶ τῶν R<sub>f</sub>:

Red	No 1	R <sub>f</sub> = 0,71
»	» 2	0,63
»	» 3	0,79
»	» 4	0,74
Yellow	» 5	0,54
»	» 6	0,72
Blue	» 2	0,65
Chlorophylline	α	0,90
»	β	0,75
Carmine		0

Ἐκ τοῦ ἀνωτέρω σχήμ. 1 καὶ ἐκ τῆς τιμῆς τῶν R<sub>f</sub> καθίσταται φανερόν ὅτι ὁ διαχωρισμὸς τῶν χρωστικῶν Red No 1 καὶ Red No 4 δὲν εἶναι ἱκανοποιητικὸς μολονότι ἡ περιεκτικότης τοῦ προσροφητικοῦ στρώματος εἰς celite καὶ πυριτικὸν ὄξυ δὲν ὑπερέβαινε τὸ ποσοστὸν τοῦ 25%.

Ὁ πλήρης διαχωρισμὸς τῶν δύο αὐτῶν χρωστικῶν ἐπετεύχθη ἐπὶ στρώματος ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου διὰ τοῦ αὐτοῦ διαλύτου καὶ εἰς τὴν αὐτὴν μέσην θερμοκρασίαν. Διὰ διάρκειαν ἀναπτύξεως μιᾶς ὥρας ἐπετύχονεν τὰς ἀκολούθους τιμὰς τῶν R<sub>f</sub>:

Red	No 1	R <sub>f</sub> = 0,81
»	» 4	0,68

Ὁ καλλίτερος διαχωρισμὸς μεταξὺ τῶν δύο χλωροφυλλινῶν ἐπετεύχθη ἐπὶ τοῦ προσροφητικοῦ στρώματος (γ), ἥτοι ἐπὶ τοῦ μίγματος πυριτικοῦ ὄξεος καὶ celite (2 : 1), ἄμυλον 5%, μὲ προσθήκην 5% ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου.

### Συμπεράσματα

1) Ἐπετεύχθη ὁ πλήρης διαχωρισμὸς τῶν χρωστικῶν Red No 1 καὶ Red No 4, ὅστις ἦτο δυσκολώτατος διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου.

2) Ὁ πλήρης διαχωρισμὸς ἐπετεύχθη ἐπὶ στρώματος ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου καὶ ἐπὶ οὐδενὸς ἑτέρου ἐκ τῶν ἀναφερομένων στρωμάτων.

3) Τὸ μέγιστον τῆς διάρκειας ἀναπτύξεως ἦτο

δύο ὄραι καὶ δι' ὠρισμένας χρωστικάς ὁ πλήρης διαχωρισμὸς ἐπιτυγχάνεται ἐντὸς μερικῶν λεπτῶν.

4) Ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν χρωματογραφίαν ἐπὶ χάρτου ἡ τεχνικὴ τῶν χρωματοπλακῶν πλεονεκτεῖ ὡς πρὸς τὴν ταχύτητα καὶ τὴν δυνατότητα μεταβολῆς τοῦ προσροφητικοῦ στρώματος.

Ἀκόμα καὶ ἡ κυκλικὴ ἐπὶ χάρτου χρωματογραφία, θεωρουμένη ὡς ταχεῖα χρωματογραφικὴ τεχνικὴ, εἶναι ὀλιγώτερον πλεονεκτικὴ ἐν σχέσει πρὸς τὴν τεχνικὴν τῶν πλακῶν.

(Ἐκ τῶν Ἐργαστηρίων τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους).

### R É S U M É

#### Séparation des colorants synthétiques par chromatographie sur couche mince.

Par E. SYNODINOS, G. KOTAKIS et F. KOKKOTI - KOTAKIS

On étudie la séparation de sept colorants synthétiques autorisés en Grèce par chromatographie sur couche mince et l'on montre combien cette technique facilite leur séparation.

On donne la composition des couches adsorbantes et des solvants de développement qui ont donné les meilleurs résultats.

Par la technique proposée on peut séparer les colorants synthétiques Red No 1, et Red No 4, qui sont très difficilement séparés par chromatographie sur papier à cause de la similitude de structure de leurs molécules. Cette séparation n'a pu être effectuée que sur une seule des couches employées, celle de carbonate de calcium.

(Laboratoire Chimique de l'État).

### B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Stahl E.: «Dünnschicht - Chromatographie». Springer - Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1962, S. 355 - 63.
2. Wollenweber P.: Chromatog. J., 7, 557 (1962).
3. Πανόπουλος Γ. καὶ Μεγαλοικονόμου Ι.: ἔργασία μὴ δημοσιευθεῖσα.

(Εἰσήχθη τῇ 26ῃ Ἰουνίου 1963).

# Simultaneous determination of $K^+$ , $Na^+$ , $Cl^-$ , and inorganic P in biological fluids by paper electrophoresis

By GR. GREGORIADIS \*

Potassium, sodium, chlorine and inorganic phosphorus in biological fluids are determined in the same small sample after their separation by paper electrophoresis.

The ionogram, i.e., the determination of the three main ions in the biological fluids  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  and the determination of inorganic phosphorus are considered among the most important biochemical tests. In common routine analysis each element is determined by a separate method, requiring large samples and involving considerable loss of time.

We have already proposed in a previous paper (1) a method for the separation and determination of  $K^+$  and  $Na^+$  in biological fluids and tissues by paper electrophoresis. The position and distribution of the ions on the strips was determined by immersion in a  $AgNO_3$  solution and by scanning of the stained strips. Application of this method however requires a great care in the manipulations. Following the present method, which is an extension and modification of the above method,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  and phosphates are eluted, after their separation by paper electrophoresis, and determined by classical chemical procedures.

## Technique

The following technique is applied to 24-hours human urine, acidified and filtered.

### Apparatus

LKB paper electrophoresis apparatus, LKB 3290 power unit.

LKB paper strips 120 gr/m<sup>2</sup>, 40 × 410 mm.

### Solutions

- 0.1 M Ammonium carbonate P.A. Merck, pH=8.9 (used as buffer for the paper electrophoresis).
- 1%  $AgNO_3$  P.A. Merck.
- 0.1% alcoholic solution of methyl red.
- 1.5%  $Hg(NO_3)_2$  [about 1.5 gr.  $Hg(NO_3)_2$  P.A. Merck are dissolved in 500 ml distilled water, 20 ml  $HNO_3$  2N are added and the solution is diluted to 1000 ml with water].
- 0.1% alcoholic solution of diphenylcarbazone P.A. Merck. The solution is kept in a dark bottle at a low temperature.
- Standard solution containing 200 mg %  $K$ , 400 mg %  $Na$ , 600 mg %  $Cl$  and 100 mg %  $P$  (dissolve 262

\* Present address: Max-Planck Institut für Kulturpflanzenzüchtung, Hamburg, Volksdorf, Waldredper 4.

mg  $KCl$ , 219.2 mg  $KH_2PO_4$ , 782.9 mg  $NaCl$ , 41.4 mg  $Na_2CO_3$  and 278.2 mg  $Na_2HPO_4$  in water and make up to 100 ml).

### Procedure

Two electrophoretic strips are needed, i.e., for the unknown and for the standard solution. The urine (0.08 ml) and the standard solution (0.08 ml) are applied in the middle of the strips as a thin line.

A potential drop of 10 volts per cm and a current intensity of 1 mA per cm of strip width is applied for 45 min. The strips are then heated to 90°C for 10 min, so that the volatile ammonium carbonate is completely evaporated.

The strip which carries the standard solution, is immersed for a few seconds in the  $AgNO_3$  solution. The alkali metals reacting as hydroxides, form brown zones of silver oxide, while chloride and phosphates\* form the corresponding silver salts. The strip is washed for 1-2 min with distilled water and is exposed to light. After a few minutes the silver salts form coloured zones (fig. 1).

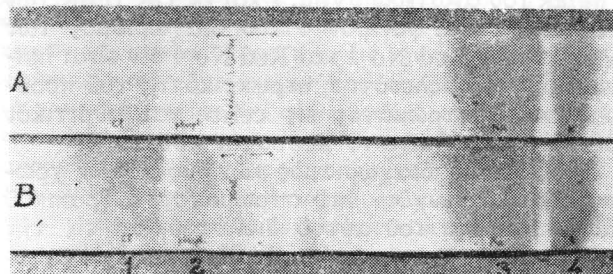


Fig. 1. Electrophoretic strips of the standard solution (A) and of the 24-hours urine (B), after immersion in  $AgNO_3$  and exposition to light.

1:  $Cl^-$  . 2: phosph . 3:  $Na^+$  . 4:  $K^+$  .

The four ions on the unknown occupy the same po-

\* When the concentrations of the electrolytes in a biological fluid are unknown and, consequently, the preparation of a standard solution impossible, one can use as a standard, the sample under test. The location of the phosphates in this case, is made as follows. The area of the electrophoretic strip corresponding to the anions is divided along in two parts. One part is immersed in a solution freshly prepared by mixing 1 volume of a solution of ammonium molybdate in  $H_2SO_4$  and 0.4 volume of a solution of amino naphthol sulfonic acid (prepared as for the determination of inorganic phosphorus by the method of Fiske and Subbarow). The phosphates on the paper are stained blue. The remaining part of the strip is used for the location of  $Cl^-$ .



sitions as on the standard strip, so that each zone can be identified by comparison with the stained standard strip. The areas of the zones of the four ions are cut off and transferred to four conical flasks. From this point on, each ion is determined separately.

A) *Potassium*: 10 ml distilled water are added to the flask containing the zone of potassium and after shaking a drop of methyl red is added. The solution is then titrated with N/200 HCl.

B) *Sodium*: The same procedure is followed as for potassium, but the titration is performed with N/100 HCl.

C) *Chloride*: The determination of Cl<sup>-</sup> is based on

The present method was used for the determination of the four ions in several biological fluids and was compared with other methods. The concentration of the HCl and Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solutions used varies with the concentration of the ion to be determined. For the determination of inorganic P in the serum, the method of Kuttner and Lichtenstein (3) for low concentration of P was used. The low concentration of K in serum does not allow for its accurate determination.

From the table it is obvious that there is no

Table 1.— Results obtained from the present method as compared with standard methods ;  
n = number of analyses.

Ions	Method	Urine gr/24h n = 16	Serum mg % n = 14	Seminal fluid mg % n = 7	Human milk mg % For K and Cl : n = 11. For P : n = 8
K	Electrophoresis	2,110 ± 5,4 × 10 <sup>-3</sup>			65,6 ± 5,66 × 10 <sup>-2</sup>
	Flame photometer	2,202 ± 1,42 × 10 <sup>-3</sup>			68,1 ± 1,82 × 10 <sup>-1</sup>
Na	Electrophoresis	4,145 ± 5,56 × 10 <sup>-3</sup>	336,0 ± 8,84 × 10 <sup>-1</sup>		
	Flame photometer	4,251 ± 2,32 × 10 <sup>-3</sup>	328,4 ± 4,69 × 10 <sup>-1</sup>		
Cl as NaCl	Electrophoresis	13,97 ± 5,2 × 10 <sup>-2</sup>	625 ± 1,07	266,4 ± 1,11	283,2 ± 4,8 × 10 <sup>-1</sup>
	Schaes and Schaes	14,39 ± 2,91 × 10 <sup>-2</sup>	639 ± 1,05	274,2 ± 5,75 × 10 <sup>-1</sup>	299,1 ± 3,7 × 10 <sup>-1</sup>
Phosphates as P	Electrophoresis	0,741 ± 2,24 × 10 <sup>-3</sup>	3,17 ± 2,2 × 10 <sup>-2</sup>	63,4 ± 1,34 × 10 <sup>-1</sup>	22,4 ± 1,42 × 10 <sup>-1</sup>
	Fiske and Subbarow	0,750 ± 2,95 × 10 <sup>-3</sup>	3,30 ± 1,9 × 10 <sup>-2</sup> *	64,7 ± 1,68 × 10 <sup>-1</sup>	22,6 ± 2,1 × 10 <sup>-1</sup>

\* For the determination of inorganic P in the serum, the method of Kuttner and Lichtenstein was used.

the formation of the violet complex of Hg<sup>++</sup> with diphenylcarbazone. To the flask containing the Cl<sup>-</sup> are added 5 ml distilled water and 0.1 ml diphenylcarbazone and the solution is titrated with Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> until a violet colour appears. The Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is standardized against the standard solution.

D) *Inorganic P*: To the flask containing the phosphates are added 10 ml distilled water and the determination of inorganic phosphorus is performed using five ml of the solution, according to the method of Fiske and Subbarow (2). Phosphates in alkaline solution form insoluble calcium salts. Calcium is present in urine in considerable concentrations. Thus, a small amount of phosphates remains on the application point as insoluble Ca phosphates. It is advisable therefore, to cut out and transfer the application point area in the flask containing the phosphate zone.

significant difference between the results obtained by the present method and the reference methods. The low values of standard deviation\* show the reproducibility of the method.

### Discussion

The determination of K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> and inorganic P by paper electrophoresis is performed simultaneously and with a minimal quantity of biological fluid.

Neither preparation nor preliminary treatment of the sample is needed. The accuracy of the method is guaranteed by the fact that the three ions at least are separated from other interfering ions prior to the determination.

\* s.d = [ΣΔ<sup>2</sup>/n(n-1)]<sup>1/2</sup>

The present technique can be used as a standard method by laboratories which do not possess a flame photometer but have an electrophoresis apparatus.

On the other hand it will be useful for the analysis of biological fluids available in minor quantities as preurine, sweat, infant blood serum e.t.c.

(From the First Clinic of Internal Diseases of the University of Athens, King Paul Hospital, and from the Athens Biological Laboratories).

#### Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Ταυτόχρονος προσδιορισμός  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  και άνοργάνου  $P$  εις βιολογικά υγρά δια της επί χάρτου ηλεκτροφορήσεως.

Υπό ΓΡ. ΓΡΗΓΟΡΙΑΔΗ

Τα ιόντα  $K$ ,  $Na$ ,  $Cl$  και ο άνόργανος φωσφόρος διαφόρων βιολογικών υγρών, προσδιορίζονται ταχέως και εις μικράν ποσότητα δείγματος, δια της επί χάρτου ηλεκτροφορήσεως.

Χρησιμοποιούνται δύο ταινία επί της μιᾶς τῶν ὁποίων επιστρώνεται τὸ βιολογικὸν ὑγρὸν, ἐπὶ δὲ τῆς ἄλλης πρότυπον διάλυμα τῆς ἰδίας περιπίου περιεκτικότητος εἰς ἠλεκτρολύτας μὲ τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν ὑγρὸν.

Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἠλεκτροφορήσεως, τὰ ὑπὸ ἐξέτασιν ἰόντα ἔχουν διαχωρισθῆ πλήρως καὶ ἔχουν καταλάβει τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς θέσεις εἰς τὰς

δύο ταινίας. Ἡ ταινία τοῦ προτύπου διαλύματος ἐμβαπτίζεται εἰς ἀραιὸν διάλυμα  $AgNO_3$ , ἐκτίθεται εἰς τὸ φῶς, καὶ αἱ σχηματισθεῖσαι 4 ἔγχρωμοι ζῶνες τῶν  $K$ ,  $Na$ ,  $Cl$  καὶ άνοργάνων φωσφορικῶν δεικνύουν τὴν θέσιν καὶ ἔκτασιν τῶν αὐτῶν ἰόντων, ἐπὶ τῆς ταινίας τοῦ ἐξεταστέου ὑγροῦ. Αἱ περιοχαὶ τὰς ὁποίας καταλαμβάνουν τὰ 4 ἰόντα ἐπὶ τῆς ταινίας τοῦ ἐξεταστέου ἐκλούονται δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ ἐπακολουθεῖ προσδιορισμὸς ἐνὸς ἐκάστου κεχωρισμένως διὰ κλασσικῶν χημικῶν μεθόδων.

Ἡ ἀνωτέρω μέθοδος ἐφηρμόσθη εἰς διάφορα βιολογικὰ υγρὰ (οὔρα, ὀρὸς αἵματος, σπέρμα καὶ γάλα γυναικὸς) καὶ ἐγένετο σύγκρισις τῶν εὑρεθειῶν τιμῶν μὲ ἐκείνας ἐξ ἄλλων μεθόδων.

Τέλος εἰς τὴν ἐπακολουθοῦσαν συζήτησιν, τινίζεται τὸ γεγονός ὅτι ἕκαστον ἰὸν προσδιορίζεται, πλήρως ἀπηλλαγμένον ἑτέρων ἰόντων, καὶ ὅτι ἡ μέθοδος εἶναι κατάλληλος ἰδίως εἰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας διατίθεται ἐλάχιστον βιολογικὸν ὑγρὸν.

#### R E F E R E N C E S

1. Gregoriadis G.: *Chimika Chronika*, **28A**, 15 (1963). (Note erratum on p. 62).
2. Fiske C H. and Subbarow Y.: *J. Biol. Chem.* **66**, 375 (1925).
3. Kuttner T. and Lichtenstein L.: *J. Biol. Chem.* **86**, 671 (1930).

(Manuscript received June 27, 1963.)

## Effect of the cation of iodide salts on the iodine exchange at aromatic carbon atoms\*

By CHRISTOS A. MARCOPOULOS \*\*

The effect of the cation of iodide salts on the rate of isotopic exchange reaction between aromatic iodo-compounds and iodides has been studied. Runs have been carried out between 2,4-dinitro-1-iodo-benzene and iodide ions from various iodide salts.

For the same purpose runs have been followed in the presence of perchlorate ions at various concentrations.

The increase in specific rate of a bimolecular reaction, as the concentration of the reactants is decreased, was observed by Evans and Sugden (1) in symmetrical exchange reactions between alkyl

halides and halide ions. This behaviour was explained in terms of Acree's dual hypothesis (2), based on the assumption that both ions and undissociated molecules react, and the observed specific rate,  $k_{obs.}$ , is given by:

$$k_{obs.} = k_i a + k_m (1 - a) \quad (1)$$

where  $a$  is the degree of dissociation of the salt concerned,  $k_i$  and  $k_m$  are the specific rates referring to reaction with ions and undissociated molecules respectively. Usually  $k_i \gg k_m$ .

When the concentration of the reactants decreases,  $a$  and therefore  $k_i a$  increases. Consequently,  $k_{obs.}$  should increase.

Rearrangement of eq. (1) gives:

\* This work has been presented to the 3rd Greek Congress of Chemistry.

It has been carried out in the Radiochemistry Dept. of Leicester College of Technology and included in the author's Thesis for the Post-Graduate Diploma in Radiochemistry. The author wishes to express his appreciation to his supervisor Dr. R.W.C. Broadbank and to the college's authorities.

\*\* Present Address: N.R.C. «DEMOCRITUS», Chemistry Div., Aghia Paraskevi, Athens, Greece.

$$k_{obs.} = k_m + a(k_i - k_m) \quad (2)$$

i.e. a plot of  $k_{obs.}$  against  $a$  should give a straight line of slope  $(k_i - k_m)$  and intercept  $k_m$ . Evans and Sugden calculated the degree of dissociation of lithium bromide in acetone, from conductivity data, and found for the exchange between *n*-butyl bromide and lithium bromide at 26.2°C, that the following equation holds:

$$10^3k = 0.12 \pm 0.05 + a(4.41 \pm 0.17)$$

When  $a = 1$ , eq. (2) becomes  $k_{obs.} = k_i$ . The same workers found that in the case of iodine exchange between ethyl iodide and sodium iodide in methanol at 25°C, at concentrations where sodium iodide appears to be completely dissociated, the specific rate was independent of the concentration of the iodide ions. Thus, they concluded that Acree's hypothesis is correct.

However, this hypothesis does not give a complete explanation of salt effect. Broadbank (3) determined the specific rates of the exchange reactions between iodide ions and *sec*-octyl iodide in acetone. Specific rates were the same for the reaction with sodium, potassium or tetraethyl ammonium iodide. This would mean, on the dual hypothesis, that all have the same degree of dissociation, which is unlikely, unless they are all

completely dissociated. The specific rates for ammonium and trimethyl ammonium iodide in the same solvent fall considerably below that for sodium iodide, and the relative change over a given concentration range is greater. As the amount of water in acetone is increased, the behaviour of strong electrolytes varies little except that specific rates are depressed. But the same amount of water in the reaction with weak electrolytes causes a change in behaviour, in that they become more similar to strong electrolytes.

Broadbank concluded that the dual hypothesis may give a partial explanation of the observed salt effect in the case of weak electrolytes, but fails with strong electrolytes.

Since the isotopic exchange reaction between 2,4-dinitro-1-iodo-benzene (D.N.I.B.) and KI has been found to exhibit a large negative salt effect in acetone (4) or to give confusing results in lower concentrations of KI in methanol solution (5), it would be important to know whether the kind of the salt from which the iodide ions originate affects the reaction.

### Experimental

Runs were carried out and samples were treated as described in a previous paper (6).

Table 1.—Exchange at 55° C. Conc. of D.N.I.B. = 0.024005 M.

Run No	b (M)	S × 10 <sup>6</sup> (h <sup>-1</sup> )	R × 10 <sup>10</sup> (mol. l <sup>-1</sup> . sec. <sup>-1</sup> )			k <sub>i</sub> × 10 <sup>8</sup> (sec <sup>-1</sup> )		
			KI	NaI	LiI	KI	NaI	LiI
1*	0.000922	1890.00	107.30			44.68		
2	0.000960	2327.00		137.40			57.38	
3	0.000960	3234.00			190.98			79.56
4	0.002400	654.94	91.44			38.10		
5	0.002400	773.55		108.00			45.00	
6	0.002400	945.45			132.00			55.00
7*	0.009212	161.00	68.70			28.63		
8	0.009601	125.50		66.88			27.87	
9	0.009601	175.80			77.12			32.13
10	0.024005	65.53	50.31			20.97		
11	0.024005	84.65		65.02			27.09	
12	0.024005	103.53			79.50			33.13
13*	0.096010	23.70	28.80			12.00		
14	0.096010	33.15		40.75			16.97	
15	0.096010	47.18			57.94			24.14

\* Results of runs with asterisks have already been reported (5). They have been included here for the sake of comparison.

D.N.I.B., absolute methanol (water content 0.25 gr % w/v), stock solutions and reaction mixtures were prepared as previously reported (5, 6). «Analar» potassium iodide, sodium iodide and sodium perchlorate, were recrystallized from ethanol.

Lithium iodide was prepared as follows: lithium carbonate was treated with hydriodic acid and the mixture heated until iodine vapour was evolved. Then ethanol was added and the solution evaporated to small volume. This was repeated for several times to remove free iodine. Finally, the solution was left to crystallize, and filtered quickly. A stock solution of about 0.4 M in methanol was prepared. The exact concentration of this solution was found by titration according to Volhard's method.

The increasing activity of the organic compound was followed by means of iodine 131.

Rates (R) were evaluated through Mc Kay equation (7):

$$-\ln \left( 1 - \frac{X}{X_{\infty}} \right) = \frac{R(a+b)}{ab} \cdot t$$

where a and b are the concentrations of organic and inorganic compound respectively, X and  $X_{\infty}$  the count-rates of the organic compound at time t and after equilibrium has been reached.

## Results and discussion

### I. Rates for various iodide salts

Runs were carried out under exactly the same conditions apart from the source of iodide ions which was KI, NaI and LiI. The concentrations of iodide ions in these runs were about 0.001, 0.0025, 0.01, 0.025 and 0.1 M. The concentration of the organic compound was kept constant and equal to 0.025 M.

All runs were carried out at 55° and 35°C.

Mc Kay slopes have been calculated by the method of least squares. In the following tables (1-2), these slopes (S), the rates of the reaction (R) with the three different salts, as well as the specific rates of first order are given.

Results are better shown in fig. 1 and 2 where logR has been plotted against logb.

The observed kinetics of the reaction between D.N.I.B. and KI appeared to be (5) of first order, with a rate independent of the concentration of iodide ions. Therefore, Acree's hypothesis could not have any applicability.

On the other hand, if dual hypothesis was responsible for the observed anomalies at low

Table 2.— Exchange at 35° C. Conc. of D.N.I.B. = 0.024462 M.

Run No	b (M)	S × 10 <sup>5</sup> (h <sup>-1</sup> )	R × 10 <sup>10</sup> (mol. l <sup>-1</sup> . sec. <sup>-1</sup> )			k <sub>1</sub> × 10 <sup>8</sup> (sec <sup>-1</sup> )		
			KI	NaI	LiI	KI	NaI	LiI
16*	0.000939	247.00	14.30			5.84		
17	0.000983	327.50		19.80			8.09	
18	0.000983	465.40			28.13			11.50
19	0.002446	94.25	13.40			5.48		
20	0.002446	122.12		17.40			7.10	
21	0.002446	177.50			25.23			10.32
22*	0.009394	32.31	14.04			5.74		
23	0.009828	30.65		13.75			5.63	
24	0.009828	34.45			15.44			6.32
25	0.024462	13.72	10.73			4.39		
26	0.024462	16.03		12.54			5.13	
27	0.024462	20.69			16.19			6.62
28*	0.098280	6.24	7.83			3.20		
29	0.098280	8.76		10.97			4.49	
30	0.098280	13.10			16.41			6.71

\* Results of runs with asterisks have already been reported (5) and they have been included here for the sake of comparison.

concentrations of iodide ions, it would be expected that the rate of the reaction would be greater

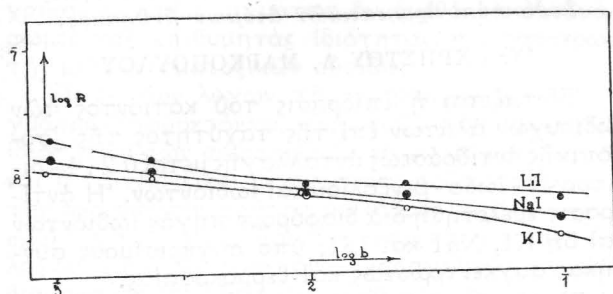


Fig. 1. Rates (R) against concentrations (b) of iodides in a log-log scale, at 55°C and for various iodide salts.

ter for potassium iodide than for sodium iodide and much greater than for lithium iodide.

It is, however, curious that the rate of the reaction between D.N.I.B. and iodide ions, is greater

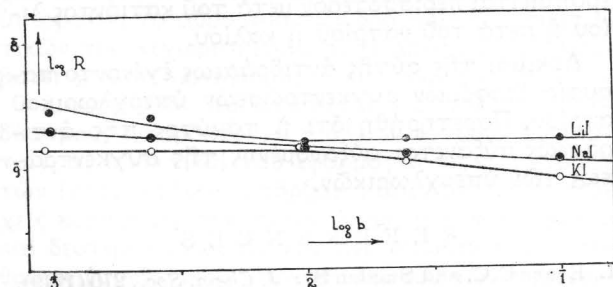


Fig. 2. Rates (R) against concentrations (b) of iodides in a log-log scale, at 35°C and for various iodide salts.

ter for lithium iodide than for sodium iodide, and in turn, potassium iodide shows a still lower rate.

A possible explanation is that the transition

state of the reaction is stabilized a little more by lithium cations than by sodium or potassium cations. It may be that the smaller size of the lithium cation promotes an easier formation of ion-pairs with the transition state ion, causing a greater rate in the reaction with lithium iodide than with sodium or potassium iodide.

### II. Runs in the presence of perchlorates

Some runs were carried out between the organic compound and sodium iodide, in the presence of perchlorates.

Three runs (34-36) were followed at various concentrations of sodium perchlorate without any other salt present except the carrier-free iodide-131. These three runs gave similar results. Thus, in this case, no effect of the presence of the perchlorate ions is apparent.

Three other runs (31-33) were followed at various concentrations of sodium perchlorate, but with a concentration of sodium iodide of 0.001 M. For these runs, the results are tabulated in table 3 and shown in fig. 3.

A difficulty in following these runs was experienced. Although at the beginning of the reaction, the results are rather regular, after a certain time they become confusing. Oxidation of iodide ions by perchlorate ions must be excluded because experiments made for this purpose did not show such an action. A possible explanation is that the organic compound absorbs, after a certain time, perchlorate ions, which are carried out into the liquid phosphor and cause a different quenching according to their concentration present.

To evaluate the rates of these runs, only measurements at the beginning of the reaction were taken into account. Straight lines were fitted by the method of least squares.

Table 3.—Iodide exchange between D.N.I.B. and labelled sodium iodide, in the presence of sodium perchlorate.

Conc. of D.N.I.B = 0.024005 M. Temperature 55° C.

Run No	Conc. of NaI	Conc. of NaClO <sub>4</sub>	S × 10 <sup>5</sup> (h <sup>-1</sup> )	R × 10 <sup>10</sup> (mol. l <sup>-1</sup> .sec <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> × 10 <sup>8</sup> (sec <sup>-1</sup> )
2*	0.000960	—	2327	137.40	57.38
31	0.000960	0.000960	2741	161.91	67.45
32	0.000960	0.009600	3434	202.79	84.48
33	0.000960	0.096010	4577	270.53	112.70
34	Car. free	0.000096	20700	0.000133	0.0000552
35	" "	0.000384	20610	0.000132	0.0000549
36	" "	0.000922	21210	0.000135	0.0000565
**	" "	—	20830	0.000133	0.0000552

\* In order to compare, the run No 2 from table 1 is written again.

\*\* In order to compare, the corresponding run without perchlorates.

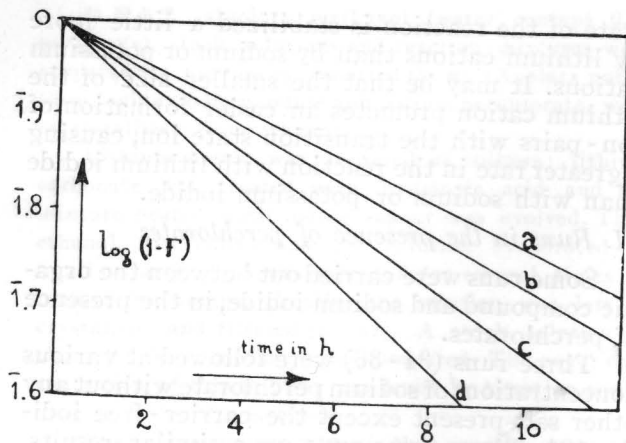


Fig. 3. Mc Kay slopes of the exchange reaction between D.N.I.B. (0.024005 M) and sodium iodide (0.000960 M) at 55°C, in the presence of various concentrations of perchlorates. a: without perchlorates; b:  $[ClO_4^-] = 0.00096$  M; c:  $[ClO_4^-] = 0.0096$  M; d:  $[ClO_4^-] = 0.096$  M.

Also here, since the rate of the reaction is independent of the concentration of iodides, the dual hypothesis should not have any applicability.

It is remarkable, however, that in the runs 31-33 an effect of the presence of the perchlorate ions was observed. The rate of the reaction, and therefore the specific rate, seems to increase by increasing the concentration of sodium perchlorate.

Though it is difficult to deduce about this effect, a possible explanation may be the following:

In the reaction under consideration, the slope of Mc Kay straight lines increases by decreasing the concentration of iodides. This is in accordance with the results of runs 31-33 because the addition of perchlorates decreases the active concentration of iodides and therefore the slope should also increase.

## Περί συνεργισμού και ένεργοποίησως εΐς τὰ έντομοκτόνα

Ύπό Μ. Ε. ΤΖΑΝΑΚΑΚΗ \*

### Εΐσαγωγή

Ή χρΐσις μιγμάτων έντομοκτόνων εΐναι συχνή, τόσο εν τΉ γεωργικΉ πράξει, όσο και πρὸς καταπολέμησιν έντόμων προσβαλλόντων τὸν άνθρωπον. Οΐ λόγοι οΐ όποΐοι ώδήγησαν εΐς τΉν χρΐσιν μιγμάτων εΐναι διάφοροι. Δυνατόν, επί παραδείγματι, νά επιδιώκωμεν τΉν σύγχρονον καταπολέμησιν πλέον τοῦ ένός ειδῶν έντόμων, και νά μή εΐναι συμφέρουσα ἢ δυνατΉ ἢ έξόντωσις

\* Παροῦσα διεύθυνσις: Κέντρον Πυρηνικῶν Έρευνῶν «Δημόκριτος».

των δι' ένός μόνον έντομοκτόνου. Δυνατόν επίσης, άκόμη και εΐς τΉν περίπτωσιν ένός μόνον ειδους έντόμου, έν έντομοκτόνον νά μή έξη όλας τας επιθυμητάς ιδιότητάς πρὸς επίτευξιν τοῦ επιδιωκόμενου άποτελέσματος. Συνήθως τὰ έντομοκτόνα τὰ δρῶντα ταχέως δέν έξουν ίκανοποιητικΉν ύπολειμματικΉν διάρκειαν \*, τὰ δέ χημικῶς σταθερά

\* ΎπολειμματικΉν διάρκειαν έννοοῦμεν τΉν διάρκειαν τοξικῶν άπό πρακτικΉς πλευράς ύπολειμμάτων έναντίον τοῦ Α ειδους έντόμου. Ώρισμένοι χρησιμοποιούν διά τΉν αὐτΉν έννοιαν τὸν όρον «ύπολειμματικότητα».

### Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Έπίδρασις τοῦ κατιόντος εΐς τας άνταλλαγάς ιωδίου επί άρωματικῶν άτόμων άνθρακος.

Ύπό ΧΡΗΣΤΟΥ Α. ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΥ

Έξετάζεται ἡ επίδρασις τοῦ κατιόντος τῶν ιωδιούχων άλάτων επί τΉς ταχύτητος τΉς ισοτοπικΉς άντιδράσεως άνταλλαγΉς μεταξύ 2, 4 - δινιτρο - 1 - ιωδο - βενζολίου και ιωδιόντων. Ή άντιδρασις έμελετήθη διά διάφορους πηγάς ιωδιόντων και δΉ ΚΙ, ΝαΙ και LiI, ύπό συγκρισίμου συνθήκας συγκεντρώσεως και θερμοκρασίης.

Εύρέθη ότι διά τὸ ιωδιούχον λίθιον ἡ ταχύτητος εΐναι μεγαλυτέρα τΉς ταχύτητος διά τὸ ιωδιούχον νάτριον και άκόμη μεγαλυτέρα τΉς διά τὸ ιωδιούχον κάλιον. Μΐα πιθανΉ έξΉγησις εΐναι ότι τὸ μικρότερον μέγεθος τοῦ κατιόντος προκαλεΐ εύκολώτερον σχηματισμόν ζεύγους ίόντων μετά τΉς μεταβατικΉς καταστάσεως τΉς άντιδράσεως με άποτέλεσμα ἡ μεταβατικΉ κατάσταση νά σταθεροποιεΐται περισσότερο μετά τοῦ κατιόντος λιθίου ἡ μετά τοῦ νατρίου ἡ καλίου.

Δοκιμαΐ τΉς αὐτΉς άντιδράσεως έγένοντο παροῦσι διάφορων συγκεντρώσεων ύπερχλωρικού νατρίου. Παρατηρήθη ότι ἡ ταχύτης τΉς άντιδράσεως αύξάνεται αύξανόμενης τΉς συγκεντρώσεως τῶν ύπερχλωρικῶν.

### REFERENCES

1. Evans C.C. and Sugden S.: *J. Chem. Soc.*, 270 (1949).
2. Robertson - Acree: *J. Am. Chem. Soc.*, 37, 1902 (1915).
3. Broadbank R.W.C.: Thesis, London (1950).
4. Kanchanalai S.: Thesis, Leicester College of Technology (1960).
5. Marcopoulos C.A.: *Chimika Chronika*, 27, 151 (1962).
6. Marcopoulos C.A.: *Chimika Chronika*, 27, 137 (1962).
7. Mc Kay H.A.C.: *Nature*, 142, 997 (1938).

(Manuscript received July 22, 1963).

καί μεγάλης ύπολειμματικής διαρκείας στεροούνται συνήθως τῆς ικανότητος νὰ θανατώνουν τὰ ἔντομα ἀμέσως μετὰ τὴν ἐπαφήν των μὲ αὐτά. Μὲ τὴν χρῆσιν συνεπῶς μιγμάτων δυνάμεθα νὰ συνδυάσωμεν τὰς ἐπιθυμητὰς ιδιότητας περισσοτέρων τῆς μιᾶς ἔντομοτοξικῶν οὐσιῶν.

Εἰς ἕκ τῶν λόγων τῆς χρησιμοποίησεως μιγμάτων ἔντομοκτόνων, πλὴν τοῦ συνδυασμοῦ τῶν ιδιοτήτων τῶν συνιστωσῶν τὸ μίγμα οὐσιῶν, εἶναι ἡ ἐπίτευξις ἔτι μεγαλυτέρας τοξικότητος. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὁμιλοῦμεν περὶ *συνεργισμοῦ* εἰς τὸ μίγμα. Ἐὰν δύο χημικαὶ οὐσίαι, ὡς λόγου χάριν ἔντομοκτόνα, χορηγηθῶν εἰς τὸν ὄργανισμὸν ἑνὸς ἔντομου, εἶναι δυνατὸν ἢ ἀντίδρασις τούτου εἰς τὸ μίγμα νὰ διαφέρῃ ἀπὸ τὸ σύνολον τῶν ἀντιδράσεων του εἰς μίαν ἐκάστην τῶν οὐσιῶν κεχωρισμένως. Ἐὰν ἡ βιολογικὴ δράσις τοῦ μίγματος εἶναι μικρότερα τοῦ ἀθροίσματος τῶν δράσεων τῶν συστατικῶν του κεχωρισμένως καὶ μάλιστα μικρότερα ἐκείνης τοῦ πλέον δραστικοῦ συστατικοῦ του, λέγομεν ὅτι λαμβάνει χώραν *ἀνταγωνισμόν*. Ἐὰν ἡ δράσις τοῦ μίγματος ὑπερβαίνει τὸ ἀθροισμα τῶν δράσεων τῶν συστατικῶν του κεχωρισμένως, τότε λέγομεν ὅτι λαμβάνει χώραν *συνεργισμὸν* ἢ καὶ *ἐνεργοποιήσιν*.

Συνεργισμὸς παρατηρεῖται εἰς πολλοὺς συνδυασμοὺς ἔντομοκτόνων ἢ ἄλλων οὐσιῶν. Ἐν τούτοις, αἱ πρακτικαὶ του ἐφαρμογαὶ εἰς τὸν τομέα τῶν ἔντομοκτόνων ὑπῆρξαν περισσότερο ἐπιτυχεῖς κυρίως εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν πυρεθρινῶν καὶ δευτερευόντως εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀλλεθρίνης (συνθετικοῦ ὑποκαταστάτου τῶν πυρεθρινῶν). Τὸ πύρεθρον καὶ εἰς μικρότερον βαθμὸν ἢ ἀλλεθρίνη, ἀποτελοῦν ἕν τῶν κυρίων συστατικῶν τῶν ἔντομοκτόνων σκευασμάτων χώρου\* οἰκιακῆς χρήσεως, ἢ τιμῆ των ὅμως ἦτο καὶ εἶναι τόσον ὑψηλῆ, ὥστε τὸ ὑψηλὸν κόστος τοῦ ἐτοίμου πρὸς χρῆσιν οἰκιακῆν ἔντομοκτόνου σκευάσματος θὰ ἀπέκλειε τὴν εὐρείαν χρῆσιν καὶ μεγάλην κατανάλωσιν. Μίγμα ἑνὸς μέρους πυρεθρινῶν (standard) μὲ ἑννέα μέρη πιπερονυλοβουτοξειδίου, εἶναι ἕξ ἴσου περίπου τοξικὸν εἰς ψεκάσμοις χώρου διὰ τὴν οἰκιακῆν μύγαν, μὲ δέκα μέρη πυρεθρινῶν, εἶναι ὅμως κατὰ πολὺ εὐθηνότερον.

Πλὴν τῆς ἀπλῆς ὑποκαταστάσεως τῶν πυρεθρινῶν, αἱ ἐνώσεις τοῦ πιπερονυλίου ἐμποδίζουν

\* Ἐντομοκτόνα σκευάσματα χώρου (space sprays) ἐννοοῦμεν ἐκεῖνα, τὰ ὁποῖα ψεκάζονται εἰς ὠρισμένον χώρον καὶ ἔχουν σκοπὸν τὴν θανάτωσιν κυρίως ἰπταμένων (μυγῶν, κωνώπων) ἢ καὶ ἄλλων ἔντομων, τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται εἰς τὸν ψεκαζόμενον χώρον κατὰ τὴν ὥραν τοῦ ψεκασμοῦ. Τὸ ἀποτέλεσμά των εἶναι μικρᾶς διαρκείας, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ σκευάσματα μεγάλης ὑπολειμματικῆς διαρκείας (residual sprays), τὰ ὁποῖα ψεκάζονται ἐπὶ ἐπιφανειῶν πρὸς θανάτωσιν τῶν ἐκεῖ ἐπικαθησομένων ἔντομων. Πολλάκις ἢ αὐτὴ χημικὴ οὐσία, εἰς διάφορον πυκνότητα, χρησιμοποιεῖται καὶ εἰς ἔντομοκτόνα σκευάσματα χώρου καὶ εἰς τοιαῦτα ψεκαζόμενα ἐπὶ ἐπιφανειῶν.

τὴν οἰκιακῆν μύγαν καὶ ὠρισμένα ἄλλα ἔντομα νὰ συνέλθουν ἀπὸ τὴν κατάρριψιν (knockdown). Ἐπίσης δυνατὸν νὰ μειώσουν τὸν ἀπαιτούμενον πρὸς κατάρριψιν τῶν ἔντομων χρόνον καὶ νὰ αὐξήσουν τὴν θνησιμότητα ἔντομων, τὰ ὁποῖα ἔχουν ἐθισθῆ εἰς ἕν τῶν συστατικῶν τοῦ ἔντομοκτόνου μίγματος.

Παρὰ τὸ γεγονός ὅτι μίγματα ἔντομοκτόνου οὐσίας, μετ' ἄλλης ἢ ἄλλων τοξικῶν ἢ μή, χρησιμοποιοῦνται εὐρέως πρὸς καταπολέμησιν διαφόρων ἔντομων, καὶ παρὰ τὴν συνεχιζομένην ἔρευναν, αἱ γνώσεις ἡμῶν περὶ τοῦ τρόπου τῆς συνεργιστικῆς δράσεως καὶ περὶ τοῦ ποῖου συνδυασμοῦ εἶναι πιθανὸν νὰ εἶναι πρακτικῶς ἀξιοποιήσιμοι εἶναι λίαν περιορισμένοι, ἢ δὲ ἐπιλογή τῶν μιγμάτων ἐξακολουθεῖ νὰ γίνεται κατὰ τὸ πλεῖστον ἐμπειρικῶς. Ὁ Metcalf (1) ἀναφέρει ὅτι 3800 περίπου ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἐδοκιμάσθησαν ὡς συνεργιστικαὶ δι' ἔντομοκτόνα οἰκιακῆς χρήσεως περιέχοντα πυρεθρίνας καὶ DDT κατὰ τῆς οἰκιακῆς μύγας καὶ τοῦ κώνωπος *Anopheles quadrimaculatus* Say. Ἐκ τῶν ἐνεργοποιητῶν τοῦ πυρεθροῦ μόνον 5 ἔσχον μέχρι τοῦ 1960 πρακτικὰς ἐφαρμογὰς.

#### Στοιχεῖα τινὰ περὶ τῶν ἔντομοκτόνων καὶ τοῦ τρόπου εἰσόδου των ἐντὸς τῶν ἔντομων

Τὰ ἔντομοκτόνα δύνανται νὰ εἰσέλθουν ἐντὸς τοῦ σώματος τῶν ἔντομων διὰ τοῦ στόματος (πεπτικοῦ σωλήνος), διὰ τοῦ ἀναπνευστικοῦ συστήματος, ἢ διὰ τοῦ ἐξωσκελετοῦ. Ἐπὶ τῆ βάσει τοῦ τρόπου καθ' ὃν κυρίως εἰσέρχονται ἐντὸς τοῦ ἔντομου, τὰ ἔντομοκτόνα κατατάσσονται συνήθως εἰς τὰς ἑξῆς τρεῖς κατηγορίας:

1. Ἐντομοκτόνα πεπτικοῦ συστήματος (stomach insecticides, Darmgiften). Εἶναι ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα εἰσέρχονται κυρίως διὰ τοῦ στόματος καὶ τοῦ πεπτικοῦ σωλήνος. Παραδείγματα τοιούτων ἔντομοκτόνων εἶναι κυρίως αἱ ἐνώσεις τοῦ ἀρσενικοῦ καὶ τοῦ φθορίου.

2. Ἐντομοκτόνα ἀσφυξίας ἢ καπνισμοῦ (fumigants). Εἶναι ὅσα εἰσέρχονται ὑπὸ μορφήν ἀτμῶν διὰ τοῦ ἀναπνευστικοῦ κυρίως συστήματος τῶν ἔντομων. Ἐκ τῶν πλέον γνωστῶν εἶναι τὸ ὑδροκυάνιον, ἢ χλωροπικρίνη καὶ τὸ βρωμιούχον μεθύλιο (βρωμομεθάνιον).

3. Ἐντομοκτόνα ἐπαφῆς (contact insecticides, Kontaktgiften). Εἰσέρχονται κυρίως διὰ τοῦ ἐξωσκελετοῦ ὅταν ἔλθουν εἰς ἐπαφήν μετ' αὐτοῦ. Τοποθετοῦνται εἴτε ἐπὶ τοῦ σώματος τοῦ ἔντομου, εἴτε ἐπὶ ἐπιφανειῶν μετὰ τῶν ὁποίων πρόκειται τοῦτο νὰ ἔλθῃ εἰς ἐπαφήν. Παραδείγματα τοιούτων οὐσιῶν εἶναι αἱ πυρεθρίνας, ἢ ροτενόνη, ἢ νικοτίνη, τὸ DDT.

Ἡ ὡς ἄνω κατάταξις τῶν ἔντομοκτόνων εἰς ομάδας καίτοι ἐχρησιμοποίηθη ὑπὸ πολλῶν πρὸς κατάταξιν τῆς ὕλης σχετικῶν δημοσιευμάτων, ἔχει σχετικὴν μόνον ἀξίαν, διότι πολλὰ ἔντομοκτόνα εἰσέρχονται ἐντὸς τοῦ ἔντομου κατὰ πλείονας τοῦ ἑνὸς τρόπου. Οὕτω, ἡ νικοτίνη εἶναι ἐν μέρει ἔντομοκτόνον ἐπαφῆς καὶ ἐν μέρει ἀσφυξίας, ἐνῶ

πολλά τῶν νεωτέρων συνθετικῶν ἔντομοκτόνων (ἀρκούντως πτητικοὶ χλωριωμένοι ὑδρογονάνθρακες καὶ ὀργανοφωσφορικοὶ ἑστέρες) θὰ ἠδύναντο νὰ καταταγοῦν καὶ εἰς τὰς τρεῖς ὡς ἄνω κατηγορίας.

Ἐπειδὴ αἱ περισσότεραι τῶν μελετηθεισῶν περιπτώσεων συνεργισμοῦ ἀφοροῦν ἔντομοκτόνα ἑπαφῆς, περιγράφομεν κατωτέρω ἐν συντομίᾳ τὴν κατασκευὴν τοῦ ἔξωσκελετοῦ τῶν ἔντομων, πρὸς πληρεστέραν κατανόησιν τοῦ ρόλου, τὸν ὁποῖον οὗτος παίζει εἰς τὴν εἴσοδον τῶν ἔντομοκτόνων ἐντὸς τοῦ ἔντομου.

Εἰς τὸν ἔξωσκελετὸν \* τῶν ἔντομων (cuticula), διακρίνομεν συνήθως τὰ ἐξῆς τρία στρώματα :

1. *Endocuticula* (ἑσωτερικὸν στρώμα). Συνίσταται κυρίως ἐξ ὕδατος καὶ χιτίνης ἐντὸς θεμελιώδους μάζης διαλυτῆς πρωτεΐνης. Εἶναι συνήθως ἀνοικτοῦ χρώματος καὶ παρουσιάζει ἐλαστικότητα εἰς ποικίλλοντα βαθμὸν.

2. *Exocuticula* (μεσαῖον στρώμα). Ἔχει σύστασιν παρομοίαν πρὸς τὴν τοῦ *endocuticula*, μέρος ὅμως τῆς πρωτεΐνης ἔχει ὑποστῆ εἶδος δέψεως μετατραπέν εἰς «σκληρωτίνη». Εἶναι συνήθως σκοτεινοῦ χρώματος, σκληρὸν καὶ ἀνθεκτικόν.

3. *Epicuticula* (ἐπιφανειακὸν στρώμα). Εἰς τὴν τυπικὴν του μορφήν εἶναι ἐν λεπτόν στρώμα λιποπρωτεΐνης ὑποστάσης εἶδος δέψεως, ἐμπεποτισμένον εἰς τὴν ἐξωτερικὴν του ἐπιφάνειαν μὲ λιποειδεῖς ἢ κηρώδεις οὐσίας.

Εἰς τὸν ἔξωσκελετὸν εὐρίσκονται, πλὴν ἄλλων, μικροὶ πόροι, τρίχες, ἀποφύσεις, δερματικοὶ ἀδένες καὶ αἰσθητήρια ὄργανα. Ὁ ἔξωσκελετὸς εἶναι μεγάλης σπουδαιότητος. Προστατεύει τὸ ἔντομον ἀπὸ ἀπώλειαν ὕδατος καὶ ἀπὸ πνιγμὸν ἐντὸς ὕδατος. Εἶναι ὑδρόφοβος καὶ λιπόφιλος, δι' ὃ καὶ λιποδιαλυταὶ ὀργανικαὶ οὐσίαι χρησιμοποιοῦνται ἐπιτυχῶς ὡς ἔντομοκτόνα ἑπαφῆς (2). Ἡ λιποειδὴς *epicuticula* καθιστᾷ τὸν ἔξωσκελετὸν ἀδιαπέραστον μὲν εἰς ἰσχυροὺς ἠλεκτρολύτας, ἐπομένως ὑδροφίλους οὐσίας, περατὸν δὲ εἰς ποικίλλοντα βαθμὸν εἰς ἰσχυρὰς λιποφίλους οὐσίας. Φαίνεται ὅτι ἡ διείσδυσις τῆς νικοτίνης, τῆς ροτενόνης, καὶ πιθανῶς τῶν πλείστων ἔντομοκτόνων ἑπαφῆς διὰ τοῦ ἔξωσκελετοῦ τῶν ἔντομων, ἐξαρτᾶται, ἐν μέρει τουλάχιστον, ἀπὸ τὰς ιδιότητας τῶν λιπιδίων τῆς *epicuticula*. Γενικῶς τὰ λιποδιαλυτὰ ἔντομοκτόνα (νικοτίνη, πυρεθρίνη, DDT, HCN), εἰσερχόμενα εὐχερῶς διὰ τοῦ ἔξωσκελετοῦ, ἔχουν ταχεῖαν δρᾶσιν ἐξ ἑπαφῆς, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ μὴ λιποδιαλυτὰ ἔντομοκτόνα (ἀρσενικοῦχα, φθοριοῦχα). Ἀρκούντως λεπτομερῆ ἐξήγησιν τοῦ τρόπου εἰσόδου τῶν ἔντομοκτόνων διὰ τοῦ ἔξωσκελετοῦ δίδει ὁ Brown (2).

Ἡ λιποδιαλυτότης δὲν εἶναι βεβαίως ὁ μοναδικὸς ποράγων, ὅστις ρυθμίζει τὴν διὰ τοῦ ἔξωσκελετοῦ ὠρισμένου εἶδους ἔντομου διεισδυτικὸν

\* Ἀντὶ τοῦ ὅρου ἔξωσκελετὸς πολλοὶ χρησιμοποιοῦν τοὺς ὅρους *χιτινώδες περίβλημα* ἢ *δερματοσκελετὸς*.

τῆτα ἑνὸς ἔντομοκτόνου. Συνάφεια, ἐπιφανειακὴ τάσις, χημικὴ συγγένεια τῆς ἔντομοκτόνου οὐσίας πρὸς τὴν χιτίνη, πάχος τοῦ ἔξωσκελετοῦ, βαθμὸς σκληροποιήσεώς του, ὕπαρξις, εἶδος καὶ ἀριθμὸς πόρων, τριχῶν, ἀποφύσεων καὶ δερματικῶν αἰσθητηρίων ὀργάνων, ἐπιδεκτικότης τῆς *epicuticula*, καὶ ἄλλοι παράγοντες παίζουν ἐπίσης ρόλον. Τὸ DDT, ἐπὶ παραδείγματι, δὲν εἶναι μόνον λιποδιαλυτὸν, ἀλλὰ καὶ προσροφήσιμον ὑπὸ τῆς χιτίνης, δι' ὃ καὶ ἡ διείσδυσις του διὰ τοῦ ἔξωσκελετοῦ εἶναι ταχεῖα, ἢ δὲ ἐξ ἑπαφῆς τοξικότης του δι' ὠρισμένα εἶδη ἔντομων, περίπου ἴση πρὸς τὴν δι' ἐνέσεως τοιαύτην. Γενικῶς ὅμως ἡ τοξικότης οὐσιῶν ἐνιμεμένων ἐκδηλοῦται ἐντονώτερον καὶ ταχύτερον ἢ ἂν αὐταὶ ἔδρων ἐξ ἑπαφῆς. Ἐπίσης ἡ διὰ τῶν τραχειῶν (ἀναπνευστικοῦ συστήματος) διείσδυσις ἔχει ἐπίδρασιν ταχύτεραν τῆς διὰ τοῦ ἔξωσκελετοῦ. Ἡ διὰ τοῦ πεπτικοῦ συστήματος δηλητηρίασις δυνατὸν νὰ ἐκδηλωθῇ βραδύτερον τῆς ἐξ ἑπαφῆς τοιαύτης.

Πλὴν τῆς ἔντομοκτόνου οὐσίας καὶ ὁ φορεὺς ἢ διαλύτης ἢ καὶ ἄλλα (συνήθως ἀδρανῆ θεωρούμενα) συστατικὰ ἑνὸς ἔντομοκτόνου σκευάσματος, δύνανται νὰ ἐπηρεάσουν τὴν διὰ τοῦ ἔξωσκελετοῦ δίοδον ταύτης. Οὐσίαι ὡς ἡ ξυλόλη καὶ τὰ παραφινέλαια, θεωροῦνται ὅτι προκαλοῦν ἀποργάνωσιν τῆς λιποειδοῦς *epicuticula* καὶ οὕτω διευκολύνεται ἡ διείσδυσις καὶ πολικῶν οὐσιῶν. Ἡ διείσδυσις τῶν λιποδιαλυτῶν πυρεθρινῶν εἶναι ταχύτερα ὅταν χρησιμοποιηθοῦν ἐν διαλύσει εἰς ἔλαια χαμηλοῦ σημείου ζέσεως καὶ μικροῦ ἰξώδους. Τὰ ἀπορρυπαντικὰ φαίνεται ὅτι ὄχι μόνον λύουσιν τὴν συνέχειαν τοῦ λιποειδοῦς στρώματος τῆς *epicuticula*, ἀλλὰ καὶ τῶν πρωτεϊνικῶν στρωμάτων τῆς *endocuticula*.

Μετὰ τὴν διὰ τοῦ ἔξωσκελετοῦ διείσδυσιν, τὸ ἔντομοκτόνον θὰ ἐπιδράσῃ ἀμέσως ἐπὶ τῶν ὑποδερμικῶν κυττάρων (δινιτροορθοκρεζόλη καὶ πυρεθρίνη ἐπὶ ὠρισμένων εἰδῶν ἔντομων), ἢ θὰ καταστρέψῃ τὰ αἰμοκύτταρα (ὀξειδίου τοῦ ἀρσενικοῦ), ἢ θὰ μεταφερθῇ ὑπὸ τοῦ αἰμολέμφου καὶ θὰ ἐναποθεθῇ εἰς τοὺς διαφόρους ἰστούς, ὡς συμβαίνει μὲ τὸ DDT, ἢ θὰ μεταφερθῇ κατὰ μῆκος τῶν νεύρων καὶ ἰδίᾳ τῶν λιποειδῶν νευρικῶν ἐλύτρων (πυρεθρίνη). Οὐσίαι τινὲς τοξικαὶ τοῦ νευρικοῦ συστήματος δύνανται νὰ φθάσουν εἰς τὸν τόπον δράσεώς των καὶ χωρὶς νὰ εἰσέλθουν εἰς τὸν αἰμολέμφον, ἀλλὰ δρῶσαι ἐπὶ τῶν αἰσθητηρίων ἀπολήξεων τῶν νεύρων εἰς τὰ τριχόμορφα ὀλικοκύτταρα αἰσθητήρια ὄργανα τοῦ ἔξωσκελετοῦ, τοὺς πλαγίους λοβούς τῶν ταρσῶν καὶ τὰ ταρσικὰ αἰσθητήρια ὄργανα.

Τὰ ἔντομοκτόνα εἶναι ἐν γένει δηλητηριώδη δι' ὅλα τὰ πολυκύτταρα ζῶα. Ἐνεκα τούτου θὰ ἠδυνάμεθα νὰ συμπεράνωμεν ὅτι ἡ φαινομενικὴ εἰδικὴ δρᾶσις των ἐπὶ τῶν ἔντομων ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἔχουν εἰδικὴν ἱκανότητα νὰ διεισδύουν διὰ τοῦ ἔξωσκελετοῦ τῶν ἔντομων. Ὅμοιως διαφοραὶ ὡς πρὸς τὴν εἰς ἔντομοκτόνα εὐαίσθησιαν διαφορῶν εἰδῶν ἔντομων ἀποδίδονται εἰς δια-



φοράν διεισδύσεως τῶν έντομοκτόνων έντός τοῦ σώματός των (2). Κατά τόν Brown (2), ἡ διά τοῦ έξωσκελετοῦ διεισδυτικότης μιᾶς χημικῆς οὐσίας δύναται νά εἶναι σπουδαιότερα ἀπό τήν τοξικότητά της, προκειμένου νά ἐκτιμήσωμεν τήν ἀξίαν της ὡς έντομοκτόνου ἐπαφῆς.

### Συνδυασμοὶ έντομοκτόνων

Παραθέτομεν κατωτέρω ὀρισμούς τινας τῶν ἀσχοληθέντων μέ τὸ θέμα ειδικῶν καί τὰς κατηγορίας συνδεδεασμένης ἐπενεργείας δύο οὐσιῶν τὰς ὁποίας οὗτοι προτείνουν.

Ὁ Bliss (3) διέκρινε τρεῖς τύπους ἢ εἶδη συνδεδεασμένης ἐπενεργείας :

1. *Ἀνεξάρτητον*. Ὅταν δύο δηλητήρια ἢ φάρμακα ἔχουν διαφόρους καί ἀνεξαρτήτους ἀλλήλων φυσιολογικούς τρόπους τοξικῆς ἐπενεργείας.

2. *Ὁμοιον*. Ὅταν ὁ τρόπος ἐπενεργείας εἶναι ὁ αὐτός δι' ἀμφοτέρας τὰς οὐσίας.

3. *Συνεργισικόν*. Ὅστις περιλαμβάνει πάντας τοὺς λοιποὺς τύπους συνδεδεασμένης ἐπενεργείας, τοῦ ἀνταγωνισμοῦ θεωρουμένου ὡς ἀρνητικῶν συνεργισμοῦ.

Ἡ ἀνεξάρτητος ἐπενέργεια δυνατὸν νά ὀφείλεται εἰς διαφοράν ταχύτητος ἐπενεργείας ὡς καί εἰς διαφορετικὰ σημεῖα (θέσεις) ἐπενεργείας.

Κατά τόν Hewlett (4) ἡ ἀνεξάρτητος ἐπενέργεια εἶναι ἐν εἶδος συνδεδεασμένης ἐπενεργείας τὸ ὁποῖον συναντᾶται σπανίως.

Ὁ Metcalf (1) δίδει τοὺς διαφόρους τύπους συνδεδεασμένης ἐπενεργείας δύο τοξικῶν οὐσιῶν, ὡς τελικῶς διεμορφώθησαν ὑπὸ τῶν Finney, Blackett καί Hewlett ἐπὶ τῆ βάσει τῶν ἀντιλήψεων τοῦ Bliss (3), ὡς κατωτέρω :

1. *Διάκριτος συνδεδεασμένη ἐπενέργεια* (dissimilar joint action). Ὅταν αἱ τοξικαὶ οὐσίαι Α καί Β ἐφαρμοζόμεναι μὲν κεχωρισμένως προκαλοῦν μίαν κοινήν ἀντίδρασιν, συνδυαζόμεναι δὲ προκαλοῦν τὴν αὐτὴν ἀντίδρασιν ἐπενεργοῦσαι ὁμῶς ἐπὶ διαφορετικῶν καί διακεκριμένων φυσιολογικῶν συστημάτων (Α) καί (Β).

α) *Ἀνεξάρτητος συνδεδεασμένη ἐπενέργεια* (independent joint action). Ἐνθα, πλὴν τῶν εἰς τὴν ἀνωτέρω παράγραφον (1) ὀριζομένων, ἡ οὐσία Α δὲν ἐπηρεάζει οὔτε τὴν ἀντιδρῶσαν ποσότητα τῆς οὐσίας Β, οὔτε τὴν ἀντίδρασιν μετὰ τοῦ συστήματος (Β), καθὼς καί τὸ ἀντίστροφον.

β) *Ἐξηρητημένη συνδεδεασμένη ἐπενέργεια* (dependent joint action). Ἐνθα, πλὴν τῶν εἰς τὴν ἀνωτέρω παράγραφον (1) ὀριζομένων, ἡ οὐσία Α ἐπηρεάζει τὴν ἀντιδρῶσαν ποσότητα τῆς οὐσίας Β ἢ καί τὴν ἀντίδρασιν μετὰ τοῦ συστήματος (Β), ἢ καί τὸ ἀντίστροφον.

2. *Ὁμοία συνδεδεασμένη ἐπενέργεια* (similar joint action). Ἐνθα αἱ οὐσίαι Α καί Β ἐφαρμοζόμεναι μὲν κεχωρισμένως προκαλοῦν μίαν κοινήν ἀντίδρασιν, συνδυαζόμεναι δὲ προκαλοῦν τὴν αὐτὴν ἀντίδρασιν δι' ἀνεξαρτήτου ἐπενεργείας ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ φυσιολογικοῦ συστήματος.

3. *Συνεργισικὴ δράσις* (synergistic action). Ἐνθα τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ἐπενεργείας τῶν οὐσιῶν Α καί Β, συνδυαζομένων, εἶναι μεγαλύτερον τοῦ ἀθροίσματος τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν ἐπενεργειῶν τῶν δύο οὐσιῶν ἐὰν χρησιμοποιηθοῦν κεχωρισμένως.

*Ἐνεργοποίησις* (activation). Εἶναι μία εἰδικὴ περίπτωσις συνεργισμοῦ, ἔνθα μία οὐσία μὴ τοξικὴ εἰς τὴν χρησιμοποιουμένην ποσότητα, αὐξάνει τὴν ἐπενέργειαν μιᾶς τοξικῆς οὐσίας.

4. *Ἀνταγωνιστικὴ δράσις* (antagonistic action). Ἐνθα τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ἐπενεργείας τῶν οὐσιῶν Α καί Β, συνδυαζομένων, εἶναι μικρότερον τοῦ ἀθροίσματος τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν ἀνεξαρτήτων ἐπενεργειῶν τῶν οὐσιῶν χρησιμοποιουμένων κεχωρισμένως. Τὸ φαινόμενον τοῦτο οἱ Bliss (3) καί Finney (5) θεωροῦν ὡς ἀρνητικὸν συνεργισμὸν.

Πρὸς ὀρθὴν ἐκτίμησιν τῶν διαφορῶν τύπων τῆς συνδεδεασμένης δράσεως τῶν έντομοκτόνων εἶναι ἀναγκαῖον νά γνωρίζωμεν τὰς καμπύλας δόσεως - θνησιμότητος δι' ἐκάστην τῶν συνιστωσῶν τὸ μίγμα οὐσιῶν καθὼς καί διὰ μίγματα σταθερῶν ἀναλογιῶν τῶν οὐσιῶν τούτων. Ἐπίσης θὰ πρέπει νά ἔχωμεν καί ἓνα στατιστικὸν ἔλεγχον τῆς ἀξιοπιστίας τῶν καμπυλῶν τούτων (1).

Εἶναι εὐνόητον ὅτι τὸ μέγιστον προβλέψιμον ἀποτέλεσμα ἐκ τῆς χρησιμοποιήσεως ἑνὸς μίγματος, ἐπὶ τῆ βάσει τῶν συνιστωσῶν τὸ μίγμα οὐσιῶν, εἶναι εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ὁμοίας ἐπενεργείας. Ἐὰν τὸ ἀποτέλεσμα τοῦ συνδυασμοῦ ἢ μίγματος ἀποδειχθῆ σημαντικῶς μεγαλύτερον τοῦ ἀναμενομένου ἐκ τῆς ὁμοίας ἐπενεργείας, πιθανώτατα ὑπάρχει συνεργισμὸς.

Ὁ Metcalf (1) τονίζει ὅτι πρέπει νά εἴμεθα πολὺ προσεκτικοὶ κατὰ τὰς σχετικὰς ἐρεῦνας καί τὴν ἐρμηνείαν τῶν πειραματικῶν δεδομένων, πρὸς ἀποφυγὴν ἐσφαλμένων συμπερασμάτων. Πρὶν ἢ συμπεράνωμεν ὅτι ἔχομεν συνεργισμὸν ἢ ἐνεργοποίησιν, θεωρεῖ ἀπαραίτητον τὴν ἀπόδειξιν τοῦ ὅτι ἡ τοξικότης τοῦ μίγματος δὲν εἶναι ἀπλῆ συνδεδεασμένη ἐπενέργεια. Τοιαύτη ἀπόδειξις δὲν εἶναι συνήθως εὐκόλος. Εἰς τοῦτο ὀφείλεται καί τὸ ὅτι διάφοροι ἐρευνηταὶ ἐπὶ τῆ βάσει τῶν αὐτῶν πειραματικῶν στοιχείων κατέληξαν εἰς διαφορετικὰ συμπεράσματα ὡς πρὸς τὸ εἶδος τῆς συνδεδεασμένης ἐπενεργείας.

Οἱ πλεῖστοι τῶν συγχρόνων συγγραφέων φαίνεται ὅτι υἱοθετοῦν τὸν ὄρον «συνεργισμὸς» (synergismus) μέ τὴν ἤδη μνημονευθεῖσαν ἔννοιαν, ἢτοι τῆς περιπτώσεως καθ' ἣν τὸ ἀποτέλεσμα τῆς συνδεδεασμένης ἐπενεργείας δύο οὐσιῶν εἶναι μεγαλύτερον τοῦ ἀθροίσματος τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν ἐπενεργειῶν τῶν οὐσιῶν τούτων ἐὰν ἐκάστη δράση κεχωρισμένως. Ὁ ὄρος *ἐνεργοποίησις* (activation) χρησιμοποιεῖται διὰ μίαν εἰδικὴν περίπτωσιν συνεργισμοῦ, καθ' ἣν ἡ μία τῶν οὐσιῶν μόνη δὲν εἶναι τοξικὴ ἢ εἶναι εἰς ἀσήμαντον βαθμὸν τοξικὴ εἰς ἣν ποσότητα χρησιμοποιεῖται. Ἡ οὐσία αὕτη ὀνομάζεται *ἐνεργοποιὸς οὐσία* ἢ *ἐνεργοποιητής*. Ἡ ἄλλη οὐσία θὰ ἠδύνατο νά ὀνο-

μασθή ενεργοποιουμένη. Ο Hewlett (4) χρησιμοποιεί τον όρον «συνεργισμός» μόνον διὰ τὴν περίπτωσηιν καθ' ἣν ἡ μία τῶν οὐσιῶν τοῦ μίγματος μόνη εἶναι ἀδρανὴς ἢ ἀσημάντως δραστική, ἀποφεύγει δὲ τοῦτον ὅταν ἕκαστον τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος δύναται νὰ προκαλέσῃ εἰς τὸ ἔντομον σημαντικὴν ἀντίδρασιν. Πραγματεύεται δηλαδὴ τὴν ενεργοποίησιν, διὰ τὴν ὁποίαν χρησιμοποιεῖ τὸν γενικώτερον ὅρον «συνεργισμός».

Ἴσως δὲν θὰ ἦτο ἄσκοπον νὰ ἀναφέρωμεν ἐδῶ ὅτι ὁ ὀρισμὸς τῆς *συνεργείας* τῶν φαρμάκων, τὸν ὁποῖον δίδουν οἱ φαρμακολόγοι, εἶναι συνήθως διαφορετικὸς τοῦ *συνεργισμοῦ* ὡς οὗτος ἔχει υἰοθετηθῆ διὰ τὰ θέματα τὰ ἀφορῶντα εἰς ἔντομοκτόνα. Ὁ Ἰωακείμογλου (6) χωρὶς νὰ δίδῃ γενικὸν ὀρισμὸν τῆς συνεργείας ἀναφέρει ὡς παράδειγμα *ἀθροιστικῆς συνεργείας* τὸ ἑξῆς: Ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ Α δόσις χλωροφορμίου ἢ ἡ Β δόσις αἰθέρος προκαλοῦν νάρκωσιν. Ἐὰν χορηγήσωμεν  $\frac{A}{2}$  δόσιν χλωροφορ-

μίου καὶ  $\frac{B}{2}$  δόσιν αἰθέρος καὶ τὸ ἀποτέλεσμα εἶ-

ναι νάρκωσις, τότε ἔχομεν ἀθροιστικὴν συνέργειαν. Ὡς *δυναμικὴν συνέργειαν* (Potenzierung) θεωρεῖ τὰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας ἐλάχισται δόσεις δύο φαρμάκων ἀρκοῦν ὅπως ἐπιτευχθῆ ὠρισμένη φαρμακολογικὴ ἐνέργεια. Ὁ Κλεισιούνης (7) ὀνομάζει *συνέργειαν* τὴν ἐνίσχυσιν τῆς ἐνεργείας ἑνὸς φαρμάκου διὰ τῆς συγχρόνου χορηγήσεως ἑνὸς ἄλλου φαρμάκου. Διακρίνει καὶ οὗτος δύο εἴδη συνεργείας, τὴν ἀθροιστικὴν καὶ τὴν δυναμικὴν. Ὡς παράδειγμα ἀθροιστικῆς συνεργείας δίδει τὸ αὐτὸ μὲ τὸν Ἰωακείμογλου, ὀρίζει ὁμοῦς τὴν δυναμικὴν συνέργειαν διαφορετικά, ἥτοι ὡς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ἄθροισμα τῶν ἐνεργειῶν δύο φαρμάκων εἶναι πολὺ μεγαλύτερον τοῦ ἀθροίσματος τῶν ἐνεργειῶν ἑκάστου τῶν δύο φαρμάκων χωριστά.

Τὸ 1957 ὁ Frawley (8) καὶ οἱ συνεργάται του ἐδημοσίευσαν τὰ ἀποτελέσματα ἐρευνῶν των κατὰ τὰς ὁποίας τὸ ἔντομοκτόνον EPN (αἰθυλο - π - νιτροφαινυλο - βενζολοθειονοφωσφορικός ἐσθῆρ), οὐσία μετρίως τοξικὴ διὰ τὰ θερμόαιμα\*, συνδυασθὲν μὲ τὸ σημαντικῶς μικροτέρας τοξικότητος ἔντομοκτόνον malathion\*\* εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τοξικότητα τοῦ μίγματος διὰ μῦς μεγαλύτεραν τῆς ἀναμενομένης. Διὰ τὸ φαινόμενον τοῦτο καὶ οἱ ἐρευνηταὶ οὗτοι ἐχρησιμοποίησαν τὸν ὅρον Potentiation (*δυναμικοποίησις* ἢ *δραστικοποίησις*), ὀρίζουν δὲ τὴν δυναμικοποίησιν ὡς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ἡ συνδεδασμένη ἐπενέργεια εἶναι ἰσχυροτέρα τοῦ ἀθροίσματος τῶν ἐπενεργειῶν τῶν συνιστῶντων τὸ μῖγμα μερῶν. Ἐπισκόπησιν τοῦ θέματος τῆς δυναμικοποίησεως ἔντομοκτόνων τῆς ὁμάδος τῶν ὀργανοφωσφορικῶν ἐστέρων ἐδημοσίευσεν ὁ Dubois (9).

\* 50 p.p.m. εἰς τὴν τροφήν ἦτο τοξικὴ διὰ μῦς.

\*\* 250 p.p.m. εἰς τὴν τροφήν ἦτο τοξικὴ διὰ μῦς.

Κατὰ τοὺς Krantz καὶ Carr (10) συνεργία εἶναι ἡ διευκόλυνσις μιᾶς φαρμακολογικῆς ἐνεργείας διὰ τῆς ταυτοχρόνου χρήσεως δύο ἢ περισσοτέρων φαρμάκων, ὁ δὲ ὅρος *δυναμικοποίησις* (potentiation), ὅστις κατ' αὐτοὺς συχνὰ χρησιμοποιεῖται ἐσφαλμένως πρὸν περιγραφὴν τῆς συνεργείας, ἀφορᾷ τὴν ταυτόχρονον χορήγησιν δύο φαρμάκων, ἢ ὁποία φέρει ἀποτέλεσμα μεγαλύτερον τοῦ ἀθροίσματος τῶν ἀνεξαρτήτων ἐπενεργειῶν τῶν φαρμάκων τούτων. Ἡ ἔννοια συνεπῶς τῆς *δυναμικοποίησεως* ἢ *δυναμικῆς συνεργείας* εἰς τὴν φαρμακολογίαν καὶ τοξικολογίαν τοῦ ἀνθρώπου συχνὰ δὲν ἀφίσταται πολὺ τῆς ἔννοιας τοῦ *συνεργισμοῦ* εἰς τὴν τοξικολογίαν τῶν ἑντόμων.

Εἰς τὰς ἐπομένους σελίδας θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ κυρίως ἡ ενεργοποίησις, διότι περὶ ενεργοποίησεως πρόκειται εἰς τὰ πλεῖστα τῶν ἐν τῇ πράξει χρησιμοποιουμένων μιγμάτων ἔντομοκτόνων, καὶ εἰς τὰς περισσότερον διερευνηθείσας περιπτώσεις.

### Τὰ αἷτια τῆς ενεργοποίησησεως

Οἱ ενεργοποιηταὶ εἶναι δυνατόν νὰ αὐξήσουν τὴν δραστικότητα ἑνὸς ἔντομοκτόνου σκευάσματος κατὰ τρεῖς κυρίως τρόπους: α) δι' αὐξήσεως τῆς ποσότητος τῆς τοξικῆς οὐσίας ἢ ὁποία ἐπικαθῆται ἐπὶ τοῦ ἑντόμου, β) δι' αὐξήσεως τῆς ποσότητος τῆς τοξικῆς οὐσίας ἣτις εἰσέρχεται ἐντὸς τοῦ ἑντόμου, καὶ γ) δι' αὐξήσεως τῆς τοξικότητος τῆς εἰσελθούσης ἐντὸς τοῦ ἑντόμου τοξικῆς οὐσίας.

Α. *Αὕξησις τῆς ποσότητος τῆς ἐπὶ τοῦ ἑντόμου ἐπικαθημένης οὐσίας.* Αἷτια ταύτης δύναται νὰ εἶναι:

1. *Μεταβολὴ τῆς συμπεριφορᾶς ἢ ἀντιδράσεως τοῦ ἑντόμου.* Διέγερσις πρὸς πτήσιν ἢ αὕξησις τῆς δραστηριότητος πτήσεως, δύναται νὰ αὐξήσῃ τὴν ποσότητα τοῦ ἑντομοκτόνου τὴν ὁποίαν δέχεται τὸ ἔντομον. Ἐξ ἐργαστηριακῶν ἐρευνῶν ἔχει διαπιστωθῆ ὅτι τὸ ποσὸν τοῦ ὑπὸ μορφὴν σταγονιδίων ψεκάστικοῦ ὑγροῦ, τὸ ὁποῖον ἐπικάθῃται ἐπὶ τοῦ σώματος ἑνὸς ἑντόμου, εἶναι πολὺ μεγαλύτερον κατὰ τὴν πτήσιν, ἐπὶ πλέον δὲ τὸ ἐπὶ τῶν πτερυγῶν ποσὸν εἶναι πολὺ μεγαλύτερον τοῦ ἐπὶ τοῦ σώματος τοῦ ἑντόμου ἐπικαθημένου. Αἱ πυρεθρίνας ὡς καὶ ὠρισμένα ἐνεργοποιητικὰ τούτων οὐσίαι, ὡς ἡ μυριστικὴ καὶ τὸ Αρισὸλ ἀπεδείχθη ὅτι διεγείρουν τὴν οἰκιακὴν μύγαν πρὸς πτήσιν (1). Ἐπίσης οὐσίαι ἐπιβραδύνουσαι τὴν εἰς τὰς πυρεθρίνας ὀφειλομένην παράλυσιν, ἄρα ἐλαττοῦσαι τὴν ταχείαν κατάρριψιν (knockdown) θὰ πρέπει νὰ αὐξάνουν τὴν ἐπὶ τοῦ ἑντόμου ἐπικαθημένην ποσότητα τοῦ ἑντομοκτόνου, καὶ νὰ εὐνοοῦν τὴν ἐν συνεχείᾳ θανάτωσίν του.

Ταῦτα ὅσον ἀφορᾷ κυρίως εἰς ψεκάσμοις χώρου ὑπὸ μορφὴν ἀερολυμάτων (aerosols) ἢ λεπτοτάτων σταγονιδίων (atomized sprays) καὶ ἔντομα τὰ ὁποία συνήθως ἴπτανται ὅταν ἐνοχληθοῦν, ὅπως οἱ κώνωπες καὶ ἡ οἰκιακὴ μύγα. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὁμοῦς τῶν ἑντομοκτόνων μεγάλῃς

υπολειμματικής διαρκείας, ή πρὸς πτήσιν διέγερσις ἑνὸς ἐντόμου βαδίζοντος ἐπὶ ψεκάσθεισας ἐπιφανείας δὲν εὐνοεῖ τὴν θανάτωσίν του. Ἐδῶ, ἀντιθέτως, ἐνδιαφερόμεθα νὰ παραμείνη καὶ βαδίσῃ τὸ ἐντομον ἐπὶ τοῦ ἐναποτεθέντος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἐντομοκτόνου ὅσον τὸ δυνατὸν περισσότερον, ὥστε νὰ λάβῃ, διὰ τῶν ταρσῶν καὶ τοῦ ἐξωσκελετοῦ του ἐν γένει, τὴν θανατηφόρον δόσιν.

2. *Σταθεροποίησης τοῦ μεγέθους τῶν σταγονιδίων ψεκάσμου καὶ βελτίωσης τῆς προσκολλησέως των ἐπὶ τοῦ ἐντόμου.* Ἡ προσθήκη 5% λιπαντικοῦ ἑλαίου εἰς ψεκάστικὸν ὑγρὸν πυρεθρινῶν ἠύξησε τὴν θνησιμότητα τοῦ κώνωπος *Aedes aegypti* ἀπὸ 12% εἰς 80%, τοῦτο δὲ ἀποδίδεται εἰς τὴν ἐπὶ μακρότερον χρόνον διατήρησιν τῶν σταγονιδίων ψεκάσμου\* (1).

3. *Πρόληψις τῆς ἀλλοιώσεως τῆς τοξικῆς οὐσίας* (πρὸ τῆς εἰσόδου τῆς ἐντὸς τοῦ ἐντόμου). Τῆς περιπτώσεως ταύτης δὲν ἔχομεν πολλὰ παραδείγματα. Παλαιότεροι γινώμασι ὅτι τὸ πιπερονυλοβουτοξείδιον σταθεροποιεῖ τὰς πυρεθρίνας καὶ συνεπῶς αὐξάνει τὴν ὑπολειμματικὴν των διάρκειαν δὲν ἀπεδείχθησαν ὀρθαί (1).

B. *Αὐξήσις τῆς ποσότητος τῆς ἐντὸς τοῦ ἐντόμου εἰσερχομένης οὐσίας.* Ἡ ποσότης τοῦ διὰ τοῦ ἐξωσκελετοῦ εἰσερχομένου ἐντομοκτόνου δύναται νὰ αὐξηθῇ ἢ μειωθῇ τῇ προσθήκῃ ὠρισμένων οὐσιῶν. Οὕτω, πλείστοι χλωριωμένοι ὑδρογονάνθρακες εἰσέρχονται ἐντὸς τοῦ σώματος τοῦ ἐντόμου εὐκολώτερον καὶ ταχύτερον ὅταν εἶναι διαλυμένοι εἰς ἕνα ὀργανικὸν διαλύτην. Αἱ αὐταὶ οὐσίαι ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν ἢ ὑπὸ μορφήν κόνεων ἐπιπάσεως εἰσέρχονται δυσκολώτερον.

Γ. *Αὐξήσις τῆς τοξικότητος τῆς ἐντὸς τοῦ ἐντόμου εἰσελθούσης οὐσίας.* Αἷτια ταύτης θεωροῦνται: 1) Ἐκλυσίς τῆς τοξικῆς οὐσίας ὑπὸ δραστηρικὴν μορφήν. 2) Σχηματισμὸς μοριακοῦ συμπλόκου ἐνεργοποιητοῦ-ἐντομοκτόνου μὲ ἠύξημένην τοξικότητα. 3) Χημικὴ σταθεροποίησις τῆς ἐντομοκτόνου οὐσίας ἢ κατ' ἄλλον τρόπον πρόληψις τῆς ἀποτοξικοποιήσεως τῆς (μείωσις τοῦ μεταβολισμοῦ τῆς κλπ.).

Ἡ ροτενόνη δύναται νὰ εἰσέλθῃ ἐντὸς τοῦ σώματος τοῦ ἐντόμου διὰ τοῦ πεπτικοῦ σωλήνος, διὰ τοῦ ἀναπνευστικοῦ συστήματος, ἢ διὰ τοῦ ἐξωσκελετοῦ. Ὁ Robinson εὔρεν ὅτι διαλύματα ροτενόνης εἰς ὀρυκτὰ ἔλαια ἦσαν τοξικώτερα διὰ τὸ ἄκαρι *Ornithodoros mubata* ἀπὸ διαλύματα εἰς φυτικά ἔλαια, διότι εἰς τὰ πρῶτα ἢ ταχύτερα διείσδυσις εἰς τὸ σῶμα τοῦ ἀκάρεως ἐμείωνε σχετικῶς τὴν ἀποτοξικοποίησιν τῆς ροτενόνης (1).

Πολλοὶ τῶν συγχρόνων εἰδικῶν θεωροῦν ὡς «ἀληθῆ ἐνεργοποίησιν» μόνον τὴν λαμβάνουσαν χώραν μετὰ τὴν εἰσοδὸν τῆς τοξικῆς οὐσίας ἐντὸς τοῦ ἐντόμου. Ἀπὸ πρακτικῆς ὁμῶς πλευρᾶς πᾶσα αὐξήσις τῆς τοξικότητος ἀσχέτως τοῦ ἐὰν ὀφείλεται εἰς φαινόμενα λαμβάνοντα χώραν πρὸ,

κατὰ, ἢ μετὰ τὴν εἰσοδὸν τοῦ ἐντομοκτόνου ἐντὸς τοῦ ἐντόμου, θὰ πρέπει νὰ θεωρῆται ὡς ἐνεργοποίησις.

Ἡ ἐνεργοποίησις τῶν ἐντομοκτόνων εἶναι ἐν πολὺπλοκὸν φαινόμενον, τὸ ὁποῖον ἐπηρεάζεται ἀπὸ πολλοὺς παράγοντας, ὡς τὸ εἶδος τοῦ ἐντόμου, τὸ ἐντομοκτόνον, ἢ ἐνεργοποιὸς οὐσία, ὁ τρόπος χρησιμοποίησεως κλπ. Ἡ ἐμφάνισις καὶ ὁ βαθμὸς τῆς ἐνεργοποιήσεως δύνανται νὰ ἐπηρεασθοῦν, πλὴν ἄλλων παραγόντων, ὅχι μόνον ἀπὸ τὸ εἶδος τοῦ ἐντόμου, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὴν φυλὴν τοῦ εἴδους καὶ τὴν ὑπαρξιν ἔθισμοῦ τῆς εἰς ὠρισμένην τοξικὴν οὐσίαν. Οὕτω, οἱ Roussel, Blum καὶ Earle (11) εὔρεν ὅτι ἡ χρησιμοποίησις μιγμάτων χλωριωμένων ὑδρογονάνθρακων (DDT, endrin, toxaphene) ἐπὶ μὴ ἔθισθέντος εἰς χλωριωμένους ὑδρογονάνθρακας πληθυσμοῦ τοῦ *Κολεοπτέρου Anthonomus grandis* ἔσχε προσθετικὴν μόνον δρᾶσιν\*. Εἰς ἔθισθέντα ὅμως πληθυσμὸν, τὸ μίγμα toxaphene-DDT ἔσχε συνεργιστικὴν δρᾶσιν, ἐνῶ μίγματα endrin-DDT καὶ lindane-DDT ἔσχον προσθετικὴν μόνον δρᾶσιν. Οἱ ὡς ἄνω συγγραφεῖς σημειοῦν ὅτι τὸ μίγμα toxaphene-DDT παρὰ τὴν συνεργιστικὴν του δρᾶσιν ἦτο ὀλιγώτερον τοξικὸν διὰ τὸν ἔθισθέντα πληθυσμὸν ἀπὸ ὅτι τὸ toxaphene μόνον, διὰ μὴ ἔθισθέντα πληθυσμὸν τοῦ ἐντόμου. Ἀνάλογος περίπτωσις παρετηρήθη προγενεστέρως καὶ ὑπὸ ἄλλων ἑρευνητῶν διὰ μίγμα DDT καὶ ἐνεργοποιητοῦ ἐπὶ τῆς οἰκιακῆς μύγας (12,13).

Ὄρισμένα ἐντομοκτόνα δὲν διαπεροῦν εὐκόλως ἢ ἀρκούντως τὸν ἐξωσκελετὸν τῶν ἐντόμων. Ἡ ροτενόνη, λόγῳ τοῦ μεγέθους τοῦ μορίου τῆς, εἰσέρχεται βραδέως, διὰ τοῦ ἐξωσκελετοῦ, εἰς τοῦτο δὲ κυρίως ὀφείλεται τὸ ὅτι ὠρισμένα εἶδη ἐντόμων παρουσιάζουν ἠύξημένην φυσικὴν ἀντοχήν εἰς τὸ ἐντομοκτόνον τοῦτο. Πιστεύεται ὅτι τὰ κηρώδη συστατικά τοῦ ἐξωσκελετοῦ τῶν ἐντόμων ἐμποδίζουν τὴν διείσδυσιν τῆς ροτενόνης, διότι ἀφαίρεισι τῶν κηρωδῶν οὐσιῶν, δι' ἀποξέσεως, προσροφητικῆς κόνεως ἢ διαλυτικῶν οὐσιῶν, αὐξάνει καταπληκτικῶς τὴν εὐπάθειαν τῶν ἐντόμων εἰς τὴν ροτενόνην.

Τὸ lindane (γ-ἰσομερὲς τοῦ ἑξαχλωροκυκλοεξανίου) ἔχει σχετικῶς μικρὰν ὑπολειμματικὴν διάρκειαν\*\*, οὐσίαι δὲ περιορίζουσαι τὴν ἐξαέρωσίν του καὶ συνεπῶς αὐξάνουσαι τὴν ὑπολειμματικὴν του διάρκειαν, ἐχρησιμοποίηθησαν ὡς ἐνεργοποιηταὶ τούτου. Τοιαῦται οὐσίαι εἶναι, ἐπὶ παραδείγματι, χλωριωμένοι διφαινόλαι. Τὸ μίγμα lindane καὶ τοιούτων ἐνώσεων, τὸ ὁποῖον ἔχει συνήθως ὑγρὰν μορφήν, ἔχει ὑψηλὸν σημεῖον ζέσεως. Τὸ

\* Προσθετικὴν δρᾶσιν ἐννοοῦν ὅτι τὸ ἀποτέλεσμα τοῦ συνδυασμοῦ τῶν δύο οὐσιῶν ἦτο τὸ αὐτὸ περίπου μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν δύο οὐσιῶν χρησιμοποιηθεισῶν κεχωρισμένως.

\*\* Μικρὰν διάρκειαν ὑπολειμμάτων ἐπὶ ψεκάσθεισας ἐπιφανείας.

\* Λόγῳ ἐπιβραδύνσεως τῆς ἐξατμίσεως των.

lindane περιβάλλεται υπό των ουσιών τούτων, καθ' ὃ ἐν διαλύσει ἐντὸς αὐτῶν, καὶ ἡ ἐξαέρωσις του ἐπιβραδύνεται (14). Αἱ πυρεθρίναι ἔχουν λεπτόν καὶ ἐπίμηκες μόριον, λίαν διαλυτὸν εἰς πλείστους ὀργανικοὺς διαλύτες, τὸ ὁποῖον διαπερᾶ ταχέως τὸν ἐξωσκελετὸν καὶ φθάνει εἰς τὸν τόπον δράσεώς του, ἥτοι τὰ περιφερειακὰ νεῦρα τοῦ ἐντόμου. Ἡ ἰδιότης των αὕτη, προκαλοῦσα ταχεῖαν παράλυσιν καὶ πτώσιν (κατάρριψιν) τῶν ἐντόμων, συνδυαζομένη μετὰ τὴν μικράν των τοξικότητα διὰ τὰ θερμόαιμα ζῶα, καθιστᾶ τὰς πυρεθρίνας χρήσιμους διὰ ψεκασμοὺς κατωκημένων χώρων. Αἱ πυρεθρίναι ὁμως ἔχουν τὸ μειονέκτημα νὰ ἀποτοξικοποιοῦνται ταχέως ἐντὸς τοῦ σώματος πολλῶν εἰδῶν ἐντόμων, τὰ ὁποῖα ἀφοῦ καταρριφθοῦν, ἀναλαμβάνουν ἐντὸς ὀλίγου. Οὐσίαι ὡς τὸ σησαμέλαιον, αἵτινες μειώνουν τὴν ἀποτοξικοποίησιν ταύτην τῶν πυρεθρινῶν ἐντὸς τοῦ ἐντόμου, δύνανται νὰ ἀποβοῦν χρήσιμοι, ἢ περιπτώτως ὁμως αὕτη, λόγῳ τοῦ ἰδιαίτερου ἐνδιαφέροντος καὶ τῆς πρακτικῆς τῆς σημασίας ἐκτίθεται λεπτομερέστερον κατωτέρω εἰς ἴδιον κεφάλαιον.

### Ἐνεργοποίησις πυρεθρινῶν

Ἀπὸ ἐτῶν παρετηρήθη ὅτι ὠρισμένα οὐσία ὡς τὸ σησαμέλαιον, συνδυαζόμενα μετὰ πυρεθρινῶν αὐξάνουν τὴν ἐντομοτοξικότητα τῶν τελευταίων (4). Τὸ σησαμέλαιον περιέχει σησαμίνην εἰς τὴν ὁποίαν ἀποδίδεται ἡ ἰδιότης του αὕτη. Ὅμοιαν δρᾶσιν παρουσίασαν τὸ Thanite, ἡ διοξική τερπίνη, τὸ πιπερουλοβουτοξειδίου καὶ ἄλλαι οὐσίαι (1, 4). Τὸ πιπερουλοβουτοξειδίου εἶναι μία ἐκ τῶν καλλιτέρων ἐκ τῶν μέχρι σήμερον δοκιμασθεισῶν οὐσιῶν καί, ὡς ἤδη ἀνεφέρομεν, χρησιμοποιεῖται εὐρέως ἀπὸ ἐτῶν μετὰ πυρεθρινῶν ὡς συστατικὸν πολλῶν ἐντομοκτόνων σκευασμάτων οἰκιακῆς χρήσεως. Καίτοι τὸ πιπερουλοβουτοξειδίου χρησιμοποιεῖται καὶ ἐμπορικῶς ὡς ἐνεργοποιητῆς τῆς ἀλλεθρίνης, οὐσία ἐνεργοποιῶν τῶν πυρεθρινῶν δὲν εἶναι συνήθως τόσο χρήσιμοι μετὰ ἀλλεθρίνην. Τοῦτο περιορίζει τὴν δυνατότητα εὐρείας χρήσεως τῆς τελευταίας. Ἐπίσης οἱ ἐνεργοποιητῆς τῶν πυρεθρινῶν δὲν εἶναι ἐν γένει δραστηριοὶ μετὰ ἄλλα ἐντομοκτόνα. Παρατηρήθη βεβαίως ἐνεργοποίησις ροτενόνης μετὰ πιπερουλοκυκλονένιον, πιπερουλοβουτοξειδίου καὶ Sulfoxide\* ὡς καὶ ἐξαχλωροκυκλοεξανίου μετὰ πιπερουλοβουτοξειδίου, ἀλλὰ εἰς βαθμῶς χαμηλὸν ἐν συγκρίσει μετὰ τὴν παρατηρηθεῖσαν μετὰ πυρεθρίνας (1).

Τὸ πιπερουλοκυκλονένιον καίτοι ἐχρησιμοποιήθη πειραματικῶς εἰς εὐρεῖαν κλίμακα, ἀπεδείχθη μικρᾶς πρακτικῆς ἀξίας λόγῳ τῆς μικρᾶς του διαλυτότητος εἰς τὴν κερσίνην (φωτιστικὸν πετρέλαιον) καὶ τὸ Freon. Τὸ πιπερουλοβουτοξειδίου ἔχει μεγαλύτεραν διαλυτότητα εἰς τὸ Freon καὶ τοὺς πετρελαϊκοὺς ὑδρογονάνθρακας, δι' ὃ καὶ ἐπέτυχεν ἐμπορικῶς.

Ἐκ τῶν μέχρι σήμερον πειραματικῶν στοιχείων

\* n - ὀκυκλο σουλφοξειδίου τῆς ἰσοαφρόλης.

προκύπτει ὅτι ἡ δρᾶσις τῶν ἐνεργοποιητῶν τῶν πυρεθρινῶν δὲν ὀφείλεται εἰς τὴν πρὸς πτησιν διέγερσιν τῶν ἐντόμων, εἰς ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ μεγέθους τῶν σταγονιδίων ψεκασμοῦ, ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἢ τοῦ βαθμοῦ παραλύσεως, ἢ ἐν γένει εἰς τὴν ἐναπόθεσιν μεγαλύτερας ποσότητος ἐντομοκτόνου ἐπὶ τῶν ἐντόμων. Φαίνεται ὅτι ὀφείλεται κυρίως εἰς φυσιολογικὴν καὶ βιοχημικὴν δρᾶσιν τῶν ἐνεργοποιητῶν, ἣτις αὐξάνει τὴν τοξικότητα ἢ περιορίζει τὴν ἀποτοξικοποίησιν τῶν πυρεθρινῶν, αἱ ὁποῖαι εἰσέρχονται ἐντὸς τοῦ ἐντόμου (1). Ὁ μηχανισμὸς τῆς δράσεως τῶν οὐσιῶν τούτων δὲν εἶναι ἀκόμη ἀρκούντως γνωστός. Παραθέτομεν κατωτέρω ἀπὸ τὸν Metcalf (1) ὠρισμένας τῶν θεωριῶν, αἱ ὁποῖαι κατὰ καιροὺς προετάθησαν πρὸς ἐξήγησιν τοῦ τρόπου καθ' ὃν ἡ ἐνεργοποιῶν οὐσία παρεμποδίζει τὴν ἀποτοξικοποίησιν τῶν πυρεθρινῶν.

Ὁ Lindquist καὶ οἱ συνεργάται του, οἱ ὁποῖοι ἐπειραματίσθησαν μετὰ τὴν οἰκιακὴν μύγαν καὶ ἐχρησιμοποίησαν τὰς ἐνεργοποιῶν οὐσίας πρὸ τοῦ ψεκασμοῦ μετὰ πυρεθρίνας, προέτειναν ὅτι οἱ ἐνεργοποιητῆς δυνατὸν νὰ προκαλοῦν ἐλαφρὰν ζημίαν ἢ ἀνωμαλίαν εἰς τὸν νευρικὸν ἴστον ἢ ἄλλους ἴστους, ἣτις διευκολύνει τὴν ἐν συνεχείᾳ δρᾶσιν τῶν πυρεθρινῶν. Ἐπίσης ὅτι αἱ ἐνεργοποιῶν οὐσία δυνατὸν νὰ βοηθοῦν καὶ εἰς μεγαλύτεραν διείσδυσιν τῶν πυρεθρινῶν διὰ τοῦ ἐξωσκελετοῦ (1).

Κατὰ τὸν Wilson αἱ ἐνώσεις τοῦ πιπερουλίου προκαλοῦν βλάβην τῶν νευρικῶν κυττάρων (σωμάτων τῶν νευρικῶν κυττάρων) ἐνῶ τὸ πύρεθρον ἐπιδρᾶ ἐπὶ τῶν νευρικῶν ἰνῶν. Ἴσως ἡ βλάβη τῶν νευρικῶν κυττάρων νὰ μὴ μειώνη αἰσθητῶς τὴν δρᾶσιν τῶν νευρικῶν ἰνῶν, ἐμποδίζει ὁμως τὴν ἐπανόρθωσιν τῆς ζημίας τὴν ὁποίαν προκαλεῖ τὸ πύρεθρον (1).

Ὁ Turner ἐπὶ τῆ βᾶσει τῶν πειραμάτων του μετὰ τὸ Ἡμίπτερον *Oncopeltus fasciatus* συμπεραίνει ὅτι ἡ ἐνεργοποίησις πυρεθρινῶν ὑπὸ ἐνώσεων τοῦ πιπερουλίου εἶναι ἀσχετος μετὰ τὴν διείσδυσιν διὰ τοῦ ἐξωσκελετοῦ καὶ ὅτι αἱ ἐνεργοποιῶν οὐσία δροῦν ἐπὶ τινος φυσιολογικοῦ συστήματος, ἴσως προστατεύουσαι τὰς πυρεθρίνας ἀπὸ ἐνζυματικὴν ἀποσύνθεσιν (1).

Εἰς πειράματα τοῦ Chamberlain τὸ πιπερουλοβουτοξειδίου ἠμπόδισε *in vitro* κατὰ 25-40% τὴν ὑδρόλυσιν πυρεθρινῶν ὑπὸ λιπάσης τῆς κατσαρίδας *Periplaneta americana* καὶ τῆς οἰκιακῆς μύγας. Ἐν τούτοις ὁ Matsubara εὔρεν οὐχὶ ἱκανοποιητικὴν συσχέτισιν εἰς τὴν οἰκιακὴν μύγαν μετὰ τὴν δρᾶσιν τῆς λιπάσης καὶ ἀποτοξικοποίησεως τῶν πυρεθρινῶν, ὃ δὲ Hewlett συγκρίνας τὴν δρᾶσιν τοῦ πιπερουλοβουτοξειδίου καὶ τοῦ Sulfoxide συνεπέρανε, τὸ 1952, ὅτι ἡ θεωρία τῆς ἀποτοξικοποίησεως ἴσως εἶναι ἐσφαλμένη (1).

Λίαν ἐνδιαφέροντα ὑπῆρξαν τὰ στοιχεῖα τῶν πειραμάτων τῶν Blackith καὶ Page, κατὰ τὰ ὁποῖα ὁ βαθμὸς ἐνεργοποίησεως ὠρισμένων οὐσιῶν ὡς τῆς σησαμίνης καὶ τοῦ πιπερουλοβουτοξειδίου μετὰ πυρεθρίνας ἐπὶ τοῦ κώνωπος *Aedes aegypti* καὶ τοῦ Κολεοπτέρου *Calandra granaria*

έξηρτάτο από το κλάσμα γραμμομορίου της ένεργοποιού ουσίας. Διά το πιπερονυλοβουτοξειδίου μάλιστα ή τοξικότης του μίγματος ήτο περίπου ανάλογος του κλάσματος γραμμομορίου της ένεργοποιού ουσίας και έφθασεν εις το μέγιστον εις την γραμμομοριακήν σχέσιν 5 : 1. Τά άνωτέρω, ως και άλλα πειραματικά στοιχειά τούτων, ώδήγησαν τους ως άνω έρευνητάς εις την θεωρίαν ότι ή ένεργοποιός ουσία και αί πυρεθρίναι σχηματίζουν έν χαλαρόν μοριακόν σύμπλοκον, συνήθως εις αναλογίαν 1 : 1, εις το όποιον όφείλεται ή ηύξημένη τοξικότης. 'Ο Blackith πιστεύει ότι ή άπορρόφησης των μορίων των πυρεθρινών εις τάς λιποπρωτεϊνικάς διεπιφανείας των έλύτρων των νεύρων συντελεί εις την έκφόρτισιν του νεύρου. Αί ένεργοποιοί ουσίαι, διά της δημιουργίας του συμπλόκου, έπηρεάζουν τον προσανατολισμόν των μορίων των πυρεθρινών κατά τρόπον δημιουργούντα άλλοιώσεις του δυναμικού του νεύρου με φυσιολογικάς συνεπειάς (1). 'Ο Miller όμως και οί συνεργάται του και ό Blackith διά μεθόδων κρυσκοπικών και τοιούτων υπέρυθρου φάσματος δέν διεπίστωσαν την δημιουργίαν μοριακού συμπλόκου πυρεθρινών και πιπερονυλοβουτοξειδίου εις διαλύματα ύδρογονανθράκων (1). 'Εν τούτοις ή μη συσχέτισις εις μίγματα δέν άποκλείει, κατά τον Blackith την δημιουργίαν συμπλόκου εις τάς λιποπρωτεϊνικάς διεπιφανείας των νεύρων των έντόμων.

Οί Hartzell και Scudder έμελέτησαν ιστολογικώς τάς άλλοιώσεις τάς όποιάς προκαλούν εις την οικιακήν μύγαν και ιδιαιτέρως εις το κεντρικόν νευρικόν της σύστημα, το πύρεθρον, μία ένεργοποιός του πύρεθρου ουσία (ισοβουτυλοενδεκυλενοαμίδιον) και έμπορικόν σκεύασμα περιέχον άμφοτέρας τάς ουσίας ταύτας. Τόσον το πύρεθρον κεχωρισμένως, όσον και ή ένεργοποιός ουσία, έπέδρασαν επί του κεντρικού νευρικού συστήματος του έντόμου, προκαλέσαντα το μέν πρώτον συσώρευσιν της χρωματίνης του πυρήνος, το δε δεύτερον χρωματινόλυσιν. Το μίγμα των δύο ουσιών έδωσεν ιστολογικώς εικόνα, ήτις ήτο το άθροισμα των άλλοιώσεων των προκληθεισών υπό των δύο ουσιών χρησιμοποιηθεισών κεχωρισμένως. 'Η άλληλεπίδρασις των δύο τούτων τύπων καταστροφής του πυρήνος δύναται, κατά τους ως άνω έρευνητάς, να είναι ή άληθής βάσις της ένεργοποίησεως (1).

Διά την οικιακήν μύγαν, *Musca domestica*, ή υπό του πιπερονυλοβουτοξειδίου αύξησις της τοξικότητος των πυρεθρινών\* φθάνει μέχρι του δεκαπλάσιου, δι' άλλα όμως είδη έντόμων ή αύξησις αύτη υπήρξε μικροτέρα. Σχετικόν πείραμα καθ' ό τά έντομοκτόνα έχρησιμοποιήθησαν διά της μεθόδου της γνωστής ως topical application method έδωσε τά κάτωθι άποτελέσματα (14):

	Μέση θανατηφόρος δόσις (LD 50)	
	<i>Musca domestica</i>	<i>Oncopeltus fasciatus</i>
Πυρεθρίναι	48 γ	8 γ
Πυρεθρίναι μετά δεκαπλάσιας ποσότητος πιπερονυλοβουτοξειδίου	6 γ	6 γ

'Ο διάφορος ούτος βαθμός ένεργοποίησεως των πυρεθρινών υπό της αύτης ουσίας διά δύο διάφορα είδη έντόμων άποτελεί βασικόν στοιχείον προς δράσεως των ένεργοποιητών. Το μόριον των πυρεθρινών έχει ένα έστερικόν δεσμόν. Το σώμα των ζώων, ως γνωστόν, έχει έστεράσας ικανάς να ύδρολύουν διαφόρους έστερας. Αί ένεργοποιοί των πυρεθρινών ουσίαι πιθανώς παρεμποδίζουν τάς έστεράσας, αί όποίαι προκαλούν την ύδρόλυσιν των πυρεθρινών προς μη έντομοτοξικάς ή όλιγώτερον τοξικάς ουσίας. 'Η οικιακή μύγα έχει άφθονίαν έστερασών, αίτινες παρεμποδίζονται από τάς ένεργοποιούς ουσίας. Το *Oncopeltus fasciatus* πιθανώς να έχει μικράν ποσότητα έστερασών, ή έστεράσας μη άρκούντως παρεμποδιζόμενας υπό των ένεργοποιητών, δι' ό και διά το έντομον τούτο ή δράσις των ένεργοποιητών είναι περιωρισμένη.

'Εκ των μέχρι τούδε προταθεισών θεωριών προς έξηγησιν της ένεργοποίησεως των πυρεθρινών ή πλέον εύλογοφανής είναι εκείνη καθ' ήν ή ένεργοποιός ουσία μειώνει τον υπό του έντόμου μεταβολισμόν των πυρεθροειδών προς ουσίας όλιγώτερον τοξικάς ή μη τοξικάς. Κατά τον Hewlett (4) το άποτέλεσμα της προσθήκης ένεργοποιού ουσίας εις τάς πυρεθρίνας είναι τοξικολογικώς όμοιον με αύξησιν της δόσεως των πυρεθρινών. Πολυάριθμοι έργασίαι απέδειξαν ότι τά πυρεθροειδή μεταβολίζονται βραδύτερον υπό της οικιακής μύγας παρουσία ένεργοποιού ουσίας. 'Εν τούτοις δέν είναι άκόμη σαφές εάν ό μειωμένος ούτος μεταβολισμός είναι το αίτιον ή το άποτέλεσμα της ηύξημένης τοξικής δράσεως. Κατά τον αυτόν συγγραφέα το ότι ή προσθήκη MGK 264\* εις μίγμα πυρεθρινών και πιπερονυλοβουτοξειδίου αύξάνει σημαντικώς την τοξικότητα του μίγματος διά την οικιακήν μύγαν, δέν άποκλείει να υπάρχουν εις το έντομον τούτο διάφορα σημεία (θέσεις) άποτοξικοποίησεως των πυρεθρινών, τά όποια προσβάλλονται άντιστοίχως από το πιπερονυλοβουτοξειδίου και από το MGK 264. 'Ο Hewlett (4) συμπεραίνει ότι ναί μέν δέν έχομεν μέχρι σήμερα στοιχειά κατά της θεωρίας ότι αί ένεργοποιοί ουσίαι δρούν διά μειώσεως της άποτοξι-

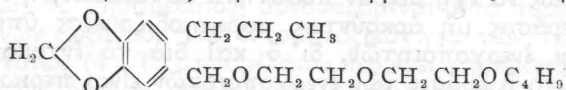
\* Μίγματος πυρεθρινών έξ έκχυλίσματος φυσικού πυρέθρου.

\* Ουσίας χημικώς διαφόρου του πιπερονυλοβουτοξειδίου, άνευ μεθυλενοδιοξυφαινυλο ομάδος εις το μόριόν της.

κοποιήσεως τών πυρεθροειδών υπό τών έντόμων, αλλά δέν έχομεν και βάσιμον άπόδειξιν ύπέρ τής θεωρίας ταύτης.

Οί πλείστοι τών μέχρι σήμερα άσχοληθέντων με τά θέματα τής ένεργοποιήσεως τών έντομοκτόνων έρευνηταί, μετρούν τήν δραστικότητα διαφόρων ένεργοποιών ούσιών διά τής συγκρίσεως τών LD 50 τών πυρεθρινών μετά και άνευ ένεργοποιού ούσίας, εκφράζουν δέ ταύτην ως τόν λόγον LD 50 τού πυρεθροειδούς μόνου προς τήν LD 50 τού πυρεθροειδούς μετά τής ένεργοποιού ούσίας προσθεθείσης εις ώρισμένην αναλογίαν. Ό Hewlett (4) θεωρεί λογικότεραν τήν σύγκρισιν τών ποσοτήτων δύο ένεργοποιών ούσιών, αίτινες άπαιτούνται προς Α αύξησιν τής τοξικότητας ώρισμένης ποσότητος πυρεθρινών, συνιστά δέ και μαθηματικόν τύπον προς εύρεσιν τής σχετικής δραστικότητος διαφόρων ένεργοποιητικών ούσιών. Τοῦτο, κατ' αὐτόν, θά μᾶς έπιτρέψη νά περιγράψωμεν ένα ένεργοποιητήν ως τόσας φορές δραστικώτερον ένός άλλου, παραδέχεται όμως ότι δέν υπάρχει βεβαιότης ότι τοῦτο θά καταστή δυνατόν\*.

Τό πιπερονυλοβουτοξειδίου είναι 6-(προπυλο - πιπερονυλο) - βουτυλοκαρβιτυλικός αϊθήρ :



Φαίνεται ότι ή ύπαρξις τής μεθυλενοδιοξυφαινυλικής ομάδος είναι άπαραίτητος προς έπίτευξιν ένεργοποιήσεως τών πυρεθρινών επί τής οικιακής μύγας, διότι έξ έπτά αναλόγων τής ούσίας ταύτης χρησιμοποιηθέντων εις αναλογίαν προς πυρεθρίνας 10 : 1, μόνον τά έχοντα εις τό μόριόν των τήν άνωτέρω ομάδα έσχον ένεργοποιόν δράσιν (1).

Ό Hewlett (4) τονίζων ότι, παρά τās σημαντικές επί τού θέματος τούτου έρεύνας, αί γνώσεις μας είναι άκόμη περιορισμένοι μη έπιτρέπουν σαφή συμπεράσματα, προσεπάθησε νά δώση μίαν εξήγησιν τής ένεργοποιήσεως τών πυρεθρινών επί τή βάσει τών πειραμάτων με ένώσεις τού 3,4-μεθυλενοδιοξυφαινυλίου, αίτινες είναι και αί εύρύτερον δοκιμασθείσαι ούσίαι, καταλήγει δέ εις τά εξής δύο κύρια συμπεράσματα :

1. Ένώσεις με δύο μεθυλενοδιοξυφαινυλο ομάδας (π.χ. σησαμίνη και σησαμολίνη) φαίνεται ότι είναι μόνον μετρίως καλοί ένεργοποιηταί. Πιθανώς ή περιορισμένη λιποδιαλυτότης ένώσεων με περισσοτέρας τής μιᾶς ομάδας, μειώνει τήν διεύ-

\* Ό Hewlett (4) εις λίαν ένδιαφέρουσαν έπισκόπησιν τού συνεργισμοῦ, παρουσιάζει εκτενέστερον και πληρέστερον προγενεστέρων τούτου συγγραφέων τήν ποσοτικήν άποψιν τού θέματος. Έπισκοπεί επίσης τās άλληλεπιδράσεις διαλύτου, ένεργοποιητοῦ και πυρεθρινών σχετικώς με τήν είσοδόν των εις τό σώμα τού έντόμου και προτείνει ή μνημονεύει μαθηματικούς τύπους έφαρμοσίμους εις τινας περιπτώσεις ένεργοποιήσεως.

δυσίν των έντός τών έντόμων, άρα και τήν ένεργοποιόν δράσιν των.

2. Μεταξύ τών ένώσεων με μίαν μεθυλενοδιοξυφαινυλο ομάδα, φαίνεται ότι ύπάρχει σημαντική συσχέτισις μεταξύ ένεργοποιού δράσεως και τής προσηρτημένης ομάδος ή ομάδων, αίτινες συμπληροῦν τό μόριον. Αί πλέον ένεργοποιητικαί ούσίαι έχουν εις τό μόριόν των ως τοιαύτην ομάδα πολυαιθέρα, αιθέρα - άκετάλην, ή αιθέρα - έστέρα.

Κατά τούς Moore και Hewlett (4) επί τή βάσει πειραμάτων επί είδους κολεοπτέρων, ή μεθυλενο - όμως φαίνεται ότι είναι ή έδρα τής ένεργοποιητικής δραστηριότητος.

Ό υπό τού πιπερονυλοβουτοξειδίου ένεργοποίησης τής άλλεθρίνης και έν γένει τών λεγομένων συνθετικών πυρεθροειδών, ήτοι τών έστέρων τής άλλεθρολόνης μετά χρυσανθεμικών όξέων είναι κατὰ πολύ άσθενεστέρα τής μετά τών φυσικών πυρεθρινών (ίδε ακολουθούντα πίνακα), εις τοῦτο δέ κυρίως όφείλεται τό ότι συνθετικά πυρεθροειδή δέν άντικατέστησαν εις τās πρακτικάς του έφαρμογās τό φυσικόν πύρεθρον.

Σχετική δραστικότης διά τήν οικιακήν μύγαν μιγμάτων πιπερονυλοβουτοξειδίου με ώρισμένα τών δραστικών συστατικών τού φυσικοῦ πυρέθρου και ώρισμένα συνθετικά πυρεθροειδή [άπό Incho και Greenberg (15)].

Έντομοκτόνος ούσία	Μόνη	Έν μιγμάτι μετὰ πιπερονυλοβουτοξειδίου εις αναλογίαν 1 : 10	Σχετικόν ένεργοποιητικόν άποτέλεσμα
Πυρεθρίνα (έξ εκχυλίσματος πυρέθρου standard)	1,00	1,00	1,00
Πυρεθρίνη I	1,74	1,02	0,59
Κινερίνη I	0,79	0,74	0,94
Πυρεθρίνη II	0,67	0,40	0,60
Κινερίνη II	0,45	0,35	0,78
Άλλεθρίνη (dl - cis - trans μονοοξυ έστήρ *)	2,16	0,31	0,14
dl - trans μονοοξυ έστήρ *	2,59	0,28	0,11
dl - cis μονοοξυ έστήρ *	1,08	0,16	0,15
d - trans μονοοξυ έστήρ * (φυσικός)	4,12	0,57	0,14

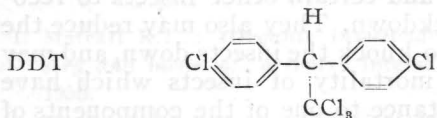
Καίτοι ως ήδη άνεφέρομεν συνδυασμοί ένεργοποιητῶν με πυρεθρίνας έχον εύρείας πρακτικάς έφαρμογās, ό τρόπος τής ένεργοποιητικής δράσεως δέν είναι εισέτι άρκούντως γνωστός. Άντιθέτως ό μηχανισμός τής δράσεως ένεργοποιη-

\* Τής άλλεθρολόνης μετά χρυσανθεμικοῦ όξέος.

των του DDT επί έθισθεισών εις τὸ έντομοκτόνον τουτο φυλών τῆς οικιακῆς μύγας είναι περισσότερον γνωστός καίτοι αἱ οὐσίαι αὐται δέν έχουν εισέτι εύρείας πρακτικᾶς εφαρμογᾶς.

**Ένεργοποιήσις του DDT καὶ συγγενῶν του ενώσεων.**

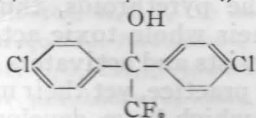
Έντατικὴ έρευνα πρὸς εξεύρεσιν ένεργοποιητῶν του DDT ἤρχισεν ἀφ' ὅτου ἡ οικιακὴ μύγα ἀνέπτυξεν έθισμὸν εις τὸ έντομοκτόνον τουτο. Ἡ έρευνα αὕτη, ἣτις έγένητο κυρίως έν Η.Π.Α., τελευταίως δέ καὶ έν Ἰσραήλ (4), ἤρχισε με τὴν έλπίδα ὅτι αἱ οὐσίαι αὐται θα έπανεφέρων τὴν δρα-



στικότητα του DDT κατὰ τῆς μύγας. Αἱ έλπίδες αὐται μέχρις ὥρας δέν έδικαιώθησαν. Ένώσεις τινές, ιδίᾳ συγγενεῖς του DDT, ἀπεδείχθησαν λίαν ένεργοποιητικαί, ὠρισμένοι μάλιστα διατίθενται σήμερα εις τὸ εμπόριον ἀλλ' ἡ ένεργοποίησις έκδηλοῦται μόνον επί έθισθεισών εις τὸ DDT φυλών τῆς μύγας καὶ οὐδέποτε τὰ μίγματα DDT-ένεργοποιητοῦ ὑπῆρξαν κατὰ τῶν έθισθεισῶν εις τὸ DDT μυγῶν τόσο δραστικὰ ὅσον τὸ DDT κατὰ μὴ έθισθεισῶν μυγῶν. Έκτὸς τούτου αἱ έθισθεισῶν εις τὸ DDT μύγαι ἦσαν ίκαναί ν' ἀναπτύξουν ταχέως έθισμὸν εις τὰ μίγματα ταῦτα (4).

Κατωτέρω παραθέτομεν ἀπὸ τὸν Hewlett (4) οὐσίαις τινᾶς, αἵτινες ἀπεδείχθησαν ένεργοποιοὶ του DDT :

1. Παρα - χλωροφαινυλο 1,2 - διχλωρο - 3 - (παρα - χλωροφαινυλο) - αἰθυλοκετόνη.
2. 1,1 - δις - (παρα - χλωροφαινυλο) - αἰθανόλη.
3. 1,1 - δις - (παρα - χλωροφαινυλο) - αἰθάνιον.
4. Διυδροξυναφθοκινόνη.
5. 3 - ὑδροξυ - 2 - ναφθοϊκὸν ὀξύ.
6. N - παρα - άνισυλ - παρα - χλωροβενζολο - σουλφοναμίδιον.
7. Διφαινυλαμίνη (μετρίως δραστικὴ).
8. Δις - (παρα - χλωροφαινυλο) - μεθυλοκαρβινόλη ἢ DMC (λίαν δραστικὴ).
9. Δις - (παρα - χλωροφαινυλο) - τριφθορομεθυλοκαρβινόλη (ἡ πλέον δραστικὴ) :



Ὁ Tabori έδοκίμασε τὴν ένεργοποιὸν δρᾶσιν διαφόρων διαρυλοδιφθορομεθυλοκαρβινολῶν καὶ εὔρεν ὅτι ἡ παρα - χλωροφαινυλο - ἦτο ἡ δραστικώτερα (4). Έξ ἀναλόγων ταύτης ενώσεων με διαφορετικᾶς τὰς εις τὰς θέσεις παρα τῶν φαινυλομάδων ομάδας τὸ Cl ἔδωσε τὴν μεγίστην δραστικότητα, ἀκολουθούμενον ἀπὸ τὰ Br, F, μεθοξυ, νιτρο, μεθυλο καὶ αἰθοξυ. Αἱ καρβινόλαι ἦσαν δραστικώτεροι τῶν ἀντιστοιχῶν αἰθανίων καὶ έστέρων (4).

Ἡ έρευνα επί ένεργοποιητῶν τῶν ἀναλόγων του DDT οὐσιῶν, ὡς είναι τὰ μεθοξυ, παρα - βρωμο καὶ παρα - φθοροφαινυλο ἀνάλογα του DDT καὶ τὸ Dilan, ὑπῆρξε περιορισμένη. Ένώσεις του πιπερονυλίου καὶ μεταξύ αὐτῶν τὸ πιπερονυλοβουτοξείδιον εύρέθησαν ὅτι είναι ένεργοποιοὶ του Dilan (4).

Παρ' ὅλον ὅτι αἱ ένεργοποιοὶ του DDT οὐσίαι δέν έχουν εύρειαν χρησιμοποίησιν ὡς αἱ τῶν πυρεθρινῶν, τὰ ἀποτελέσματα τῶν σχετικῶν έρευνῶν ὑπῆρξαν ενδιαφέροντα, καταστήσαντα τὸν τρόπον δράσεως τῶν περισσότερον του τῶν πυρεθρινῶν γνωστόν. Είναι ἀπὸ ἐτῶν γνωστὸν ὅτι ὁ εις μέγαν βαθμὸν έθισμὸς τῆς οικιακῆς μύγας εις τὸ DDT ὀφείλεται κατὰ μέγα μέρος εις τὴν ίκανότητα τῶν ἀτόμων του έθισθέντος πληθυσμοῦ νὰ μετατρέπουν δι' ἀφυδροχλωρίωσης τὸ DDT εις τὸ ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς μὴ τοξικὸν DDE [2,2 - δις - (παρα - χλωροφαινυλο) - 1,1 - διχλωροαιθυλένιον]. Ἡ μετατροπὴ αὕτη του DDT εις DDE ὀφείλεται εις τὴν έντὸς του σώματος τῶν έθισθέντων έντόμων παρουσίαν τῆς DDT - ἀφυδροχλωρινάσης. Τὸ ένζυμον τουτο δέν ἀνευρέθη εις μὴ έθισθείσας μύγας. Ὑπάρχουν ἀποτελέσματα πειραμάτων πείθοντα ὅτι πολλοὶ ένεργοποιητῶν του DDT μειώνουν τὸν μεταβολισμὸν του DDT πρὸς DDE καὶ οὕτω παραμένει έντὸς του έντόμου περισσότερον DDT διὰ νὰ δράσῃ (16). Οἱ Moorefield καὶ Kearns (17) ἔδειξαν ὅτι ἡ τοιαύτη μείωσις τῆς ἀφυδροχλωρίωσης του DDT εις τὴν έθισθείσαν οικιακὴν μύγαν ὀφείλεται εις τὸ ὅτι οἱ συνεργισταὶ του DDT παρεμποδίζουν τὴν DDT - ἀφυδροχλωρινάσιν. Εἰς έθισθείσας εις τὸ DDT φυλάς του σκαθαριοῦ του βάμβακος *Anthonomus grandis* ένθα ὁ μεταβολισμὸς του DDT πρὸς DDE είναι περιορισμένος, ὁ ρόλος τῶν ένεργοποιητῶν τούτων θα έπρεπε νὰ είναι περιορισμένος, ὅπως καὶ πράγματι είναι (18).

**Ὁ συνεργισμὸς ὡς μέσον ἀντιμετωπίσεως του έθισμοῦ τῶν έντόμων εις τὰ έντομοκτόνα**

Ἡ χρῆσις συνεργιστικῶν οὐσιῶν ἔχει δοκιμασθῆ καὶ εις ὠρισμένας περιπτώσεις συνιστάται ὡς μέσον ἀντιμετωπίσεως του έθισμοῦ τῶν έντόμων εις ὠρισμένα έντομοκτόνα. Οὕτω ὑπεδείχθη ὁ συνδυασμὸς lindane μετὰ Dilan καὶ DDT μετὰ methoxychlor πρὸς καταπολέμησιν φυλών τῆς οικιακῆς μύγας ἀνθεκτικῶν εις τὸ DDT. Μίγματα malathion μετὰ Perthane ὡς καὶ malathion μετὰ dieldrin ἀπεδείχθησαν δραστικὰ ἐναντίον κατσαρίδων έθισθεισῶν εις τὸ chlordane (4). Ἡ οικιακὴ μύγα συνήθως έθίζεται ταχέως εις συνδυασμοὺς DDT μετὰ συνεργιστικῶν οὐσιῶν, τουτο όμως δέν σημαίνει ὅτι ἄλλοι συνδυασμοὶ έντομοκτόνων μετὰ συνεργιστικῶν οὐσιῶν δέν θα διατηρηθοῦν δραστικοὶ κατὰ τῆς οικιακῆς μύγας ἢ ἄλλων έντόμων. Έν τούτοις, ὡς σημειοῖ ὁ Hewlett (4), αἱ δυνατότητες τῆς καταπολεμήσεως έθισθεισῶν φυλών έντόμων διὰ τῆς χρησιμοποίησεως μιγμάτων έντομοκτόνων φαίνεται ὅτι δέν ἔχουν διε-

ρευνηθῆ με σύστημα. Συνδυασμοὶ ἔντομοκτόνων πιθανῶς νὰ παίξουν εἰς τὸ μέλλον ρόλον εἰς τὴν καταπολέμησιν ἔθισθεισῶν φυλῶν ἔντομων, ἀλλὰ αἱ σημεριναὶ ἡμῶν γνώσεις ἐπ' αὐτοῦ εἶναι τόσοσ πτωχαί, ὥστε δὲν ἐπιτρέπουν νὰ συμπεράνωμεν ποῖος θὰ εἶναι ὁ ρόλος οὗτος.

Εἰς τῶν ἀντικειμενικῶν σκοπῶν πρὸς περιορισμὸν τῆς πιθανότητος ἔθισμοῦ θὰ πρέπει ἴσως νὰ εἶναι ἡ θανάτωσις ὄλων τῶν ἀτόμων τοῦ ὑπ' ὄψιν πληθυσμοῦ. Τοῦτο δυνατὸν νὰ ἐπιτευχθῆ διὰ τῆς ἀποφυγῆς χρήσεως δόσεων ἔντομοκτόνου κάτω τῶν θανατηφόρων καὶ διὰ τῆς προτιμήσεως οὐσιῶν, αἵτινες δίδουν διὰ τὸ ὑπ' ὄψιν εἶδος ἔντομου γραμμὰς δόσεως-θηνησιμότητος με μεγάλην κλίσιν\*.

\* Ἐνῶ τὸ DDT ἀφυδροχλωριούται πρὸς τὸ μὴ ἔντομοτοξικὸν DDE, ἀντιθέτως τὸ Bayer L, 13/59 δι' ἀφυδροχλωρίσεως μετατρέπεται εἰς DDVP, οὐσίαν περισσότερον ἔντομοτοξικὴν. Θὰ ἡδύνατό τις ἐξ αὐτοῦ νὰ σκεφθῆ ὅτι ἴσως φυλαὶ οἰκιακῆς μύγας ἔθισθῆσαι εἰς τὸ DDT (ἢτοι ἔχουσαι τὴν ἱκανότητα ἀφυδροχλωρίσεώς του) θὰ ἦσαν εὐπαθέστεραι εἰς τὸ Bayer L, 13/59 ἀπὸ μὴ ἔθισθείσας εἰς τὸ DDT μύγας καὶ τοῦτο ἐφ' ὅσον ὁ μηχανισμὸς ἀφυδροχλωρίσεως τοῦ DDT εἰς τὰς ἔθισθείσας μύγας θὰ ἀφυδροχλωρίωνε καὶ τὸ Bayer L, 13/59. Τοῦτο ὅμως εἶναι μάλλον ἀπίθανον, λόγω τῆς ἐξειδικεύσεως τῆς DDT-ἀφυδροχλωρίσεως. Πράγματι τὸ Bayer L, 13/59 χρησιμοποιοῦν, δὲν ἀπεδείχθη τοξικώτερον διὰ τὰς ἔθισθείσας εἰς τὸ DDT μύγας ἀπὸ ὅτι διὰ τὰς μὴ ἔθισθείσας (4).

Ὁ συγγραφεὺς εὐχαριστεῖ θερμῶς τὸν Καθηγητὴν Κ. Νιαβῆν διὰ τὴν καλωσύνην του νὰ ἀναγνώσῃ τὸ χειρόγραφον καὶ προβῆ εἰς χρήσιμους ὑποδείξεις καὶ διορθώσεις.

#### S U M M A R Y

##### *On synergism and activation in insecticides.*

By M. E. TZANAKAKIS \*\*

The use of mixtures of insecticides is common in agricultural practice, as well as in the control of insects of public health importance. Several reasons have led to the use of such mixtures. One is the need to combine the properties of two compounds to achieve a given result. Another is to achieve a greater toxicity than could be expected from the toxicities of the mixture components. In this case we speak of synergism. Synergism is, therefore, the case where the biological action of an insecticide mixture is greater than the sum of the actions of its components used separately. In the opposite case we have antagonism. Activation is a special case of synergism, where a chemical - called activator - is by itself non toxic at the quantity

\* Διὰ τὴν σχέσιν τῆς κλίσεως τῆς γραμμῆς δόσεως - θνησιμότητος πρὸς τὸν ἔθισμὸν βλέπε Hoskins καὶ Gordon (19).

\*\* Present address: «Democritus» Nuclear Research Center, Aghia Paraskevi Attikis, Greece.

used, yet it considerably increases the toxicity of the toxic component(s) of the mixture.

Although synergism occurs in many insecticided combinations, it proved of practical value mainly in the case of pyrethrins, and secondarily of allethrin. A mixture of one part of pyrethrins (standard) with nine parts of piperonyl butoxide is about equally toxic, in space sprays, to the house fly, with ten parts of pyrethrins. This combination has the advantage of being considerably cheaper than using pyrethrins alone. Moreover, the piperonyl compounds prevent the house fly and certain other insects to recover from knockdown. They also may reduce the time needed to knock the insects down, and may increase the mortality of insects which have acquired resistance to one of the components of the insecticide mixture.

The properties of the insect cuticle or body wall, and particularly the lipophilic properties of the epicuticle are of great importance in the entry of contact insecticides into the insect body. Liposoluble compounds such as pyrethrins, nicotine, DDT, and HCN enter very easily and act quickly, in contrast to non liposoluble ones (arsenic and fluorine compounds).

Synergism and activation could be due to: 1) *Increase of the insecticide reaching the insect*, because of stabilization of spray droplets and improvement of their settling on the insect, or because of prevention of deterioration of the insecticide from the time of spray to the time it enters the insect body. 2) *Increase of the quantity of the insecticide entering the insect body*. 3) *Increase of the toxicity of the insecticide inside the insect body*. Some authors consider as synergism only the last case, where the increase of toxicity takes place after the mixture has entered the insect body.

Despite the fact that pyrethrum synergists and activators have been widely used in practice, their mode of action is still not well understood. The most plausible hypothesis is that they reduce the metabolism of the active ingredients of pyrethrum into less toxic or non toxic compounds. The pyrethroids, thus, unaffected, can exhibit their whole toxic action.

DDT synergists and activators have not been widely used in practice, yet their mode of action, on house flies which have developed resistance to DDT, is better understood than that of the pyrethrum synergists. Experimental evidence supports the hypothesis that the synergist inhibits the action of DDT-dehydrochlorinase, which in the resistant flies, changes DDT to the non toxic DDE.

Mixtures exhibiting synergism have been tried and in certain cases recommended as a means of facing acquired resistance of insects to insecticides. For example, mixtures of malathion



with Perthane or dieldrin have proved effective against cockroaches resistant to chlordane. However, the use of synergistic insecticide mixtures against insecticide-resistant insect strains has not been investigated to a point that might allow conclusions on their potential practical value.

Thanks are due to Prof. C. Niavis for his reading the manuscript and making valuable suggestions and corrections.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Metcalf R.L.: «Organic insecticides. Their chemistry and mode of action». Intersc. Publ., N. Y., 1955.
2. Brown A.W.A.: «Insect control by chemicals». J. Wiley & Sons Inc., N.Y., 1951.
3. Bliss C.I.: *Ann. Appl. Biol.* **26**, 585 (1939).
4. Hewlett P.S.: *Adv. Pest Cont. Res.*, III, 27 (1960).
5. Finney D.J.: *Ann. Appl. Biol.*, **29**, 82 (1942).
6. Ίωακείμωγλου Γ.: «Φαρμακολογία και συνταγολογία». Τόμ. Ι. Ἀθήναι, 1953.
7. Κλεισιούνη Ν.Α.: «Φαρμακολογία». Τόμ. Ι. Ἀθήναι, 1960.
8. Frawley J.P., Hagan E.G., Fitzhugh O.G., Fuyat

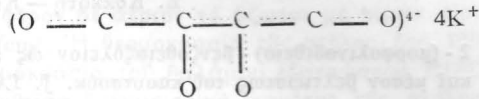
- H.N., and Jones W.I.: *Jour. Pharmacol. & Exper. Therap.*, **119**, 147, and **121**, 96 (1957).
9. Dubois K.P.: *Adv. Pest Cont. Res.*, IV, 117 (1961).
10. Krantz J.C. and Carr C.J.: «The pharmacologic principles of medical practice». Williams & Wilkins Co., Baltimore, 1961.
11. Roussel J.S., Blum M.S. and Earle N.W.: *Jour. Econ. Entom.*, **52**, 403 (1959).
12. March R.B., Metcalf R.L. and Lewellen L.L.: *Jour. Econ. Entom.*, **45**, 851 (1952).
13. Perry A.S. and Hoskins W.M.: *Jour. Econ. Entom.*, **44**, 839 (1951).
14. Gordon H.T.: «Παραδόσεις μαθημάτων χημείας έντομοκτόνων και μυκητοκτόνων». Πανεπ. Καλιφορνίας (Berkeley), 1956. (Κατά τās σημειώσεις του Μ.Ε. Τζα-ναζάκη).
15. Incho H.H. and Greenberg H.: *Jour. Econ. Entom.*, **45**, 794 (1952).
16. Lipke H. and Kearns C.W.: *Adv. Pest Cont. Res.*, III, 253 (1960).
17. Moorefield H.H. and Kearns C.W.: *Jour. Econ. Entom.*, **48**, 403 (1955).
18. Blum M.S., Earle N.W. and Roussel J.S.: *Jour. Econ. Entom.*, **52**, 17 (1959).
19. Hoskins W.M. and Gordon H.T.: *Ann. Rev. Entom.*, I, 89 (1956).

(Εισήχθη τῆ 9η Ἰουλίου 1963)

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

Ἡ αντίδρασις μεταξύ μεταλλικοῦ καλίου και μονοξειδίου τοῦ άνθρακος. W.F. Sager, A. Fatiadi, P. C. Parks και T.P. Perros. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **187**, 25 (1963). — Ἐγένοντο θερμοκαί μετρήσεις και προσδιορισμοί τῆς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητος εἰς λίαν ἐνεργούς ἐνώσεις, προκυπούσας κατὰ τὴν ἐπίδρασιν μονοξειδίου τοῦ άνθρακος ἐπὶ μεταλλικοῦ καλίου. Αἱ μελέται αὐταὶ δεικνύουν διαδοχικόν σχηματισμὸν δύο διαμαγνητικῶν στερεῶν προϊόντων, τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου  $K_3C_2O_2$  και  $KCO$ , τὰ ὁποῖα σχηματίζονται πρὸ τοῦ τελικοῦ προϊόντος,  $K_6C_6O_6$ , τὸ μετὰ καλίου ἄλας τοῦ ἐξαυδροξυβενζολίου. Μεθυλίωσις τοῦ  $KCO$  με μεθυλιωδίδιον δίδει  $C_4O_4(CH_3)_4$ , προκύπτον ἐκ τῆς εἰσαγωγῆς τεσσάρων μεθυλικῶν ὁμάδων, δύο ἠνωμένων πρὸς τὸν άνθρακα και δύο πρὸς τὸ ὀξυγόνον. Βάσει τῶν ἀποτελεσμάτων προτείνεται διὰ τὸ  $KCO$  ὁ τύπος:



A. Βάρβογλης

Σχηματισμός δεσμοῦ μεταξύ ραδιοϊωδίου και τολουολίου. A. Halpern. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **619**, 25 (1963). — Ἐμελετήθη ὁ σχηματισμὸς δεσμοῦ μεταξύ τολουολίου και  $^{131}I$  ἢ  $^{132}I$  σχηματισθέντων διὰ ραδιενεργοῦ διασπά-

σεως  $^{131}TC_4$  ἢ  $^{132}TC_4$ . Ἡ συνολικὴ ὀργανικὴ ἀπόδοσις εἶναι ὑψηλοτέρα διὰ τὸ  $^{132}I$ , ἂν και ἡ ἀνάκρουσις τοῦ εἶναι μικροτέρα τοῦ  $^{131}I$ . Συνάγεται ὅτι ἡ δραστηριότης τῶν ἀτόμων τοῦ ραδιοϊωδίου ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς διεγέρσεως και τοῦ ἰονισμοῦ μᾶλλον παρὰ ἐκ τῆς κινητικῆς ἐνεργείας.

Ἐμελετήθη ἐπίσης ἡ ἑκατοστιαία ἀπόδοσις ὀρισμένων ὀργανικῶν προϊόντων καθὼς και ἡ ἐπίδρασις μικρῶν ποσοτήτων στοιχειακοῦ ἰωδίου και ἄλλυλοϊωδιδίου. Ἐκφράζεται ἡ ὑπόθεσις ὅτι τὰ ἐνεργοποιηθέντα ἄτομα λαμβάνουν μέρος εἰς τὰς ἐπιθετικὰς ἀντιδράσεις και ὅτι σχηματίζεται ἐν ἐνδιάμεσον διηγερμένον σύμπλοκον, ὡς ἀρχικόν στάδιον τῆς ἀντιδράσεως.

A. Βάρβογλης

Ραδιενεργὰ νέφη εἰς μέγα ὕψος. E. Keppler και G. Pfozter. *Naturwissenschaften*, **50**, 220 (1963). — Τὸ δεῦτερον ἡμισυ τοῦ Ὀκτωβρίου 1962, ὑπεράνω τοῦ West-Hatz ἐξετελέσθησαν μετρήσεις δι' ἀπαριθμιστοῦ εἰς ὕψος μεταξύ 16 και 25 χιλιομέτρων, αἵτινες κατὰ μέγα μέρος ἔκειντο ὑπεράνω τῶν κανονικῶν τοιοῦτων διὰ τὴν κοσμικὴν ἀκτινοβολίαν. Ἐκ τούτου συμπεραίνεται μία ἐπιπρόσθετος ἀκτινοβολία, ἥτις κατὰ ἕνα τρόπον ὑπειέρχεται ἀρκετὰ ἀναλόγως τοῦ ὕψους ἐντὸς τῶν περιγεγραμμένων ἀτμοσφαιρικῶν στρωμάτων. Τὰ ἀπο-

τελέσματα εξηγούνται ως επίδρασις ραδιενεργού νέφους προερχομένου εκ τής έκρηξεως άτομικής βόμβας εις τὸ Nowaja Semlja.

Ἡ μεγαλύτερα τιμὴ ἐμετρήθη εἰς τὰς 22 Ὀκτω-

βρίου 1962. Ἡ ἐνέργεια τοῦ νέφους ὑπολογίζεται εἰς  $10^{-6}$  Curie καὶ εἶναι μεγαλύτερα τῆς ὑψηλοτέρας τιμῆς τῆς ὑπὸ τῶν Ἀμερικανῶν κατὰ τὰ ἔτη 1957 ἕως 1960 εὑρεθείσης κατὰ τὴν ἔρευναν αὐτῶν εἰς μεγάλη ὕψη.

Ε. Κοκκότη — Κωτάκη

### Ἀνόργανος Χημεία καὶ Ἀνόργανος Βιομηχανικὴ Χημεία

**Ταχεῖα ὀγκομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ φωσφορικῶν διὰ τρισθενοῦς δημητρίου.** T. Tauli καὶ R. Irani. *Anal. Chem.*, **35**, 1060 (1963). — Ἡ μέθοδος βασίζεται εἰς τὴν καταβύθισιν τῶν φωσφορικῶν διὰ διαλύματος τρισθενοῦς δημητρίου εἰς ἀσθενῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον (pH 7-9,5) ἐπιτυγχανόμενον διὰ ρυθμιστικοῦ διαλύματος χλωριούχου ἀμμωνίου — ἀμμωνίας. Ὡς δείκτης ὀγκομετρήσεως χρησιμοποιεῖται τὸ Eriochrome Black T, τοῦ ὁποῖου ἡ κυανῆ χροιά παρουσιάζει ἐλαχίστην περισσειὰς ἰόντων  $Ce^{+++}$  μετατρέπεται εἰς ἐρυθράν. Οἱ συγγραφεῖς ἐμελέτησαν τὴν ἀξίαν τῆς μεθόδου παρουσιάζοντας ἐτέρων ἀνιόντων καὶ κατιόντων, εὑρον δὲ ὅτι ἡ μεγαλύτερα παρεμπόδισις προέρχεται ἐκ τῶν θεικῶν ἀνιόντων καὶ ἐκ τῶν κατιόντων τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου, ὅταν εὑρίσκονται εἰς μεγάλας συγκεντρώσεις. Ἐν τούτοις ἡ μέθοδος προτείνεται διὰ τὴν ταχεῖαν ἀνάλυσιν τῶν φωσφορικῶν μετὰ προηγουμένην ἀπαλλαγὴν ἐκ τῶν παρεμποδιζόντων ἰόντων μὲ γνωστὰς ἤδη ἀναλυτικὰς τεχνικάς, ὡς παρουσιάζουσα τὸ μέγα πλεονέκτημα τῆς ἐξαγωγῆς ἀποτελεσμάτων ἐντὸς 1/4 τῆς ὥρας.

Γ. Κωτάκης

**Δύο νέαι μετατροπαὶ τοῦ πυριτίου.** R. H. Wentorf καὶ J. S. Kasper. *Science*, **139**, 338 (1963). — Κρυσταλλικὸν πυρίτιον τιθέμενον ὑπὸ πίεσιν 160 Kbar παρουσιάζει πτώσιν τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως αὐτοῦ ἀπὸ  $10^{-5}$  ἕως  $10^{-6}$  φορὰς τῆς ἀρχικῆς τιμῆς καὶ δύναται αὕτη νὰ παραβληθῆ πρὸς τὴν ἀντίστασιν τοῦ ἀργιλίου. Δι' ἀναστροφῆς ἡ ἀντίστασις ἀνέρχεται βραδέως κατὰ συντελεστὴν 10 ἕως 100. Τὸ οὕτω ἐπεξεργασθὲν πυρίτιον σύγκριται ἐκ μικροσκοπικῶν κρυστάλλων, οἵτινες συνεννοῦνται πρὸς πολυκρυσταλλικὸν τεμάχιον. Τὸ εἰδικὸν βάρος αὐτῶν εἶναι περίπου 2,55 g/cm<sup>3</sup>. Τὸ διάγραμμα Debye - Scherrer ἔδωσεν τὴν προβολὴν ἐνὸς κύβου χωρικοῦ πλέγματος πιθανῶς  $I_a^3 - T_h^3$ ,  $a = 6,64 \text{ \AA}$

ἐκ 16 ἀτόμων διὰ τὸ στοιχειῶδες κύτταρον. Ἐκαστον ἄτομον πυριτίου περιβάλλεται ἐκ τεσσάρων γειτονικῶν τοιούτων, ἅτινα σχηματίζουν παραμορφωμένον τετράεδρον. Αἱ ἀποστάσεις μεταξὺ δύο διαδοχικῶν ἀτόμων πυριτίου εἶναι 2,37 καὶ 2,38 Å πρακτικῶς ἴσαι πρὸς τὰς τοῦ συνήθους πυριτίου μὲ δομὴν ἀδάμαντος. Διὰ θερμάνσεως ἐπ' ὀλίγον εἰς 200<sup>o</sup> ἕως 600<sup>o</sup> μετατρέπεται ἐν μέρει εἰς τὴν ἐξαγωνικὴν δομὴν ( $a = 3,80 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,28 \text{ \AA}$ ). Τεμάχια, ἅτινα περιέχουσι μεγαλύτερας ποσότητας ἐκ τῆς μορφῆς ταύτης τοῦ πυριτίου, ἔδειξαν τὸ αὐτὸ εἰδικὸν βάρος (2,33 g/cm<sup>3</sup>) ὡς τὸ σύνηθες πυρίτιον, καθὼς ἐπίσης ὑψηλὴν ἠλεκτρικὴν ἀντίστασιν.

Ε. Κοκκότη — Κωτάκη

**Μικροἀνίχνευσις βηρυλλίου διὰ χρωστικῆς ἀντιδράσεως μὲ Eriochrome Cyanine R.** P. Mohilner. *Anal. Chem.*, **35**, 1103 (1963). — Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ βηρυλλίου χρησιμοποιεῖται 0,1% διάλυμα Eriochrome Cyanine R εἰς ρυθμιστικὸν διάλυμα ἐκ 4M χλωριούχου ἀμμωνίου καὶ 4M ἀμμωνίας φερόμενον εἰς pH 9 διὰ προσθήκης ἀμμωνίας ἢ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Πρὸ τῆς προσθήκης τοῦ ἀντιδραστηρίου εἰς τὴν ὑπὸ ἐξέτασιν διάλυσιν ἀναμιγνύεται αὕτη δι' ἐτέρας διαλύσεως συγκειμένης ἐξ ἴσων ὀγκῶν 20% διαλύματος τρυγοῦ καλιονατρίου καὶ κεκορεσμένου διαλύματος E.D.T.A.

Παρουσιάζ βηρυλλίου ἢ κιτρίνη χροιά τοῦ ἀντιδραστηρίου μετατρέπεται εἰς ἐρυθροπορτοκαλλόχρουν ἢ πορτοκαλλόχρουν, ἐφ' ὅσον ἡ συγκέντρωσις τοῦ βηρυλλίου εἶναι ἐξαιρετικῶς μικρά. Ἐμελετήθη ἡ ἐπίδρασις 67 ἐτέρων ἰόντων ἐπὶ τῆς ἀνωτέρω ἀντιδράσεως, καὶ εὑρέθη, ὅτι, ἐφ' ὅσον τηρηθοῦν αἱ προτεινόμεναι συνθήκαι, οὐδὲν ἐξ αὐτῶν παρεμποδίζει. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης δύναται νὰ ἀνιχνευθοῦν 0,5 μg βηρυλλίου ἀνὰ σταγόνα τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν διαλύματος.

Γ. Κωτάκης

### Ὄργανικὴ Χημεία καὶ Ὄργανικὴ Βιομηχανικὴ Χημεία

**Χρωματογραφικὸς διαχωρισμὸς ἐπὶ λεπτοῦ προσροφητικοῦ στρώματος τῶν βρωμο- καὶ ὕδροξυ- παραγῶγων τοῦ στεατικοῦ ὀξέος.** D. Sgoutas, F.A. Kummerow. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **40**, 138 (1963). — Οἱ Moretti καὶ Polonowski ἔκαμαν τὴν ὑπόδειξιν ὅτι ἦτο δυνατὸς διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ στήλης ἢ ἐπὶ χάρτου τῶν βρωμο- παραγῶγων τῶν ἀνωτέρω λιπαρῶν ὀξέων βάσει τῆς διαφόρου διαλυτότητος αὐτῶν εἰς σειρὰν συστημάτων διαλυτῶν. Οἱ Bergström καὶ Raab ὕδροξυλίωσαν τὰ ἀκόρεστα λιπαρὰ ὀξέα καὶ διεχώρισαν τοὺς ἐστέρας ἐπὶ στήλης πυριτικοῦ ὀξέος. Οἱ Kaufmann καὶ Nitsch χρησιμοποιοῦν τὴν χρωματογραφίαν ἐπὶ χάρτου διὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν πολυβρωμο- καὶ ὕδροξυ- ὀξέων. Εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην οἱ συγγραφεῖς ἐνεργοῦν τὸν

διαχωρισμὸν τῶν μεθυλικῶν ἐστέρων τῶν πολυβρωμο- στεατικῶν ὀξέων, τῶν ἀντιστοιχοῦντων εἰς τὸ ἐλαϊκόν, λινολεϊκόν καὶ λινολενικόν ὀξὺ ἐπὶ πλακὸς ἐπιστρωμένης δι' ἀμόρφου ὀξειδίου τοῦ πυριτίου.

Ε. Κοκκότη — Κωτάκη

**Τὸ 2-(μορφολινοδιθειο) - βενζοθειάζολεϊον ὡς ἐπιταχυντῆς καὶ μέσον βελτιώσεως τοῦ καουτσούκ.** J. Lichty, J. Cole, A. Hardman, R. Leshin, O. Lorenz καὶ C. Parks. *Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. & develop.)*, **2**, 16 (1963). — Ἡ ἀνωτέρω ἔνωσις εὑρέθη ἀποτελεσματικὴ διὰ τὴν συνένωσιν τῶν διπλῶν δεσμῶν τοῦ καουτσούκ, ἀπουσίᾳ θείου, ἢ δὲ δραστικότητος τῆς συγκρίνεται μὲ τὴν δραστικότητα τοῦ δικουμουλο-ὑπεροξειδίου καὶ

της διθειοτετραμεθυλοθειουρίας. Τα δια της ένωσης ταύτης κατεργασθέντα καουτσούκ κέκτεινται έξαιρετικήν σταθερότητα εις την θερμοκρασίαν και εις την παλαιώσιν. Ἡ συμπεριφορά της ένωσης ταύτης παρουσιάζει τοῦ θείου εἶναι ἡ αὐτὴ μετὰ τὴν τῶν σουλφοναμιδίων. Δίδεται ἐπίσης ἡ μέθοδος προσδιορισμοῦ της ἀναφερθείσης ένωσης. Γ. Κωτάκης

**α - Ὑποκατεστημένη θρυπταμίνη.** C.S. Franklin καὶ A.C. White. *J. Chem. Soc.*, 1335 (1963). — Ἡ ένωσις συντέθη ἐξ ὑποκατεστημένης ισοτίνης, ἥτις συμπυκνύται μετὰ κετόνας πρὸς διοξυνδολένιον.

Ἡ ἀναγωγή της ὀξείμης δι' ὕδρογονοῦχου ένωσης τοῦ λιθίου καὶ ἀργιλίου (Lithiumalanat) ἔδωκεν τὴν θρυπταμίνην εἰς κατὰ μέσον ὄρον ἀπόδοσιν 45%. Ἡ ἀναγωγή τῶν ὀξιμῶν δι' ὕδρογονοῦχου ένωσης τοῦ βορίου καὶ νατρίου (natrium boranat) περιγράφεται διὰ πρώτην φοράν. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ένωσιν τοῦ λιθίου καὶ ἀργιλίου (Lithiumalanat) τὸ σύμπλοκον natrium boranat - τριχλωριούχον ἀργίλιον δὲν προσβάλλει τὴν τριφλουορομεθυλομάδα.

Ε. Κοκκότη — Κωτάκη

**Σχηματισμὸς λανθιονίνης εἰς ἔριον κατὰ τὴν κατεργασίαν τοῦ διὰ θειοθεικοῦ νατρίου.** Α. Βασιλειάδης. *Text. Res. J.*, 33, 376 (1963). — Κατὰ τὴν κατεργασίαν ἔριου ἐντὸς ἀλκαλικῶν διαλυμάτων θειοθεικοῦ νατρίου παρατηρεῖται διάσπασις της κυστίνης καὶ σχηματισμὸς λανθιονίνης, ἐνῶ ἡ διαλυτότης τοῦ ἔριου εἰς διάλυμα οὐρίας - ὀξίνου θειώδους νατρίου ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας κατεργασίας πρακτικῶς μηδενίζεται. Ἡ τελευταία αὕτη ιδιότης τοῦ ὑποστάντος κατεργασίαν ἔριου

φαίνεται ὅτι συνδέεται μετὰ τοῦ σχηματισμοῦ της λανθιονίνης, ἡ ὁποία δὲν διασπᾶται ὑπὸ τοῦ θειώδους νατρίου. Ἡ διάσπασις της κυστίνης εἶναι ἀποτέλεσμα μιᾶς πολυπλόκου ἀντιδράσεως, εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνουν μέρος τόσοι τὰ θειοθεικὰ ἀνιόντα ὅσον καὶ τὰ ὕδροξυλιόντα. Ἡ κυρία δρᾶσις πάντως ὀφείλεται εἰς τὸ θειοθεικὸν ἀνιόν, τοῦ ἀλκαλικοῦ περιβάλλοντος παίζοντος δευτερεύοντα ρόλον. Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν μηχανισμόν της ἀντιδράσεως, τὰ ὑπάρχοντα στοιχεῖα ὀδηγοῦν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι πρόκειται περὶ θειοπυρηνοφίλου ἀντικαταστάσεως. Ὁ δισουλφιδικός δεσμὸς δηλ. προσβάλλεται ἀπ' εὐθείας ὑπὸ τοῦ θειοθεικοῦ ἀνιόντος, σχηματιζομένων ὑποκατεστημένων παραγῶν της κυστεΐνης καὶ τοῦ κυστεΐνοθειοσουλφονικοῦ ὀξέος. Ὁ σχηματισμὸς τοῦ τελευταίου ἀπεδείχθη ἐμμέσως. Ὁ σχηματισμὸς της λανθιονίνης ὡς προϊόντος της ἀντιδράσεως μετὰξὺ ἔριου καὶ θειοθεικοῦ νατρίου εἶναι συνέπεια δευτερευούσης ἀντιδράσεως μετὰξὺ τῶν προϊόντων της διάσπασεως της κυστίνης ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστήριου, τὸ ποσοστὸν ὅμως της μετατροπῆς εἰς λανθιονίνην κυστίνης εἶναι συνάρτησις τῶν συνθηκῶν της κατεργασίας. Φαίνεται πάντως ὅτι τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας περαιτέρω διάσπασιν της σχηματιζομένης λανθιονίνης, ἡ σταθερότης της ὁποίας πιθανῶς μειοῦται ὅταν εὐρίσκεται ὑπὸ μορφὴν ὑποκατεστημένου παραγῶν. Κατὰ τὸν προτεινόμενον μηχανισμόν, ὁ σχηματισμὸς της λανθιονίνης εἶναι συνέπεια διμοριακῆς ἀντιδράσεως ἀντικαταστάσεως μετὰξὺ ὑποκατεστημένων παραγῶν της κυστεΐνης καὶ τοῦ κυστεΐνοθειοσουλφονικοῦ ὀξέος.

Κ. Πολυδωρόπουλος

### Χημεία Τροφίμων καὶ Φαρμακευτικῆ Χημεία

**Μελέτη διὰ της ἀερίου χρωματογραφίας τῶν γλυκεριδίων τῶν ἐλληνικῶν ἐλαιολάδων καὶ βαμβακελαίων.** Ε. Συνοδινός, Γ. Κωτάκης καὶ Ε. Κοκκότη - Κωτάκη. *Rev. Fr. Corps. Gras*, No 5, 285 (1963). — Ἐξετάσθησαν ὀγδονταεξ δε γματὰ παρθένου ἐλαιολάδου συγκομιδῆς ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον 1961, καθὼς ἐπίσης ὀκτὼ δείγματα βιομηχανικοῦ τοιοῦτου καὶ τὰ ἀντίστοιχα ραφινῆ αὐτῶν. Ἀφ' ἑτέρου ἐγένετο ἡ ἐξέτασις ἕνδεκα δειγμάτων βαμβακελαίου. Οἱ συγγραφεῖς ἐχρησιμοποίησαν ἀεριοχρωματογραφικὴν συσκευὴν Carlo Erba, Fractovar μοντέλλο C με ἀνιχνευτὴν ἰονισμοῦ φλογός. Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα στήλη εἶχε μῆκος 2 μέτρων καὶ ἐσωτερικὴν διάμετρον 6 mm. Ὡς ἀκίνητος φάσις ἐχρησιμοποιήθη ἡ ἠλεκτρικὴ διαιθυλενογλυκόλη, φερομένη ἐπὶ ἀδρανοῦς ὑποστρώματος 60/80 mesh Chromosorb W της Ἑταιρείας «Wilkens Instrument and Research Inc», ὡς φέρον δὲ ἀέριον τὸ ἄζωτον με πίεσιν εἰσόδου 0,6 Kg/cm<sup>2</sup>. Ἡ θερμοκρασία της στήλης ἦτο 196°C, ἡ δὲ θερμοκρασία τοῦ θαλάμου ἐξαερώσεως 250°C. Ἡ ἐπιτευχθεῖσα διαχωριστικὴ ἰκανότης της στήλης διὰ τὸ μυριστικὸν ὀξὺ ἦτο της τάξεως τῶν 2.100 θεωρητικῶν δίσκων. Διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν μεθυλικῶν ἐστέρων ἐχρησιμοποιήθησαν ἐκ τῶν πέντε κατωτέρω ἀναφερομένων μεθόδων αἱ τρεῖς πρῶται. 1) Μετεστεροποίησης εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον. 2) Ἑστεροποίησης τῶν λι-

παρῶν ὀξέων εἰς ὀξινον περιβάλλον. 3) Ἑστεροποίησης τῶν λιπαρῶν ὀξέων παρουσιάζει φθοριούχου βορίου ὡς καταλύτου. 4) Ἑστεροποίησης ἐπὶ ρητινῶν ἀνταλλακτικῶν ἰόντων καὶ 5) Ἑστεροποίησης διὰ διαζωμεθανίου. Αἱ ἐνιόμεναι ποσότητες ἦσαν 0,5 ml διὰ τὰς χαμηλάς εὐαισθησίας της συσκευῆς καὶ δὲν ὑπερέβαινον τὰ 0,05 ml διὰ τὰς ὕψηλās τοιαύτας. Διὰ τὴν ἔκφρασιν τῶν ἀποτελεσμάτων ἐχρησιμοποιήθησαν αἱ τρεῖς κατωτέρω μέθοδοι: 1) Τριγωνισμὸς (ὕψος × εὐρος εἰς τὸ ἥμισυ τοῦ ὕψους. 2) Ἀπόκοψις τῶν κορυφῶν καὶ ζύγισις. 3) Πλανημέτρησις.

Ἡ ἀνάλυσις τῶν ἐλαιολάδων, ἀντιπροσωπευτικῶν ὄλων τῶν ἐλαιοπαραγωγικῶν περιοχῶν της Ἑλλάδος δεικνύει ὅτι τὰ κυριώτερα λιπαρὰ ὀξέα εἶναι τὸ ἐλαϊκόν, παλμιτικόν, λινολεϊκόν καὶ στεατικόν. Αἱ οὐσιώδεις διαφοραὶ μετὰξὺ τοῦ βαμβακελαίου καὶ τοῦ ἐλαιολάδου εἶναι: 1) Ἡ περιεκτικότης εἰς μυριστικὸν ὀξὺ, ἥτις εἰς τὸ βαμβακέλαιον εἶναι της τάξεως τοῦ 12, ἐνῶ τὸ ἐλαιόλαδον δὲν περιέχει παρὰ μόνον ἴχνη καὶ 2) αἱ σχετικαὶ ἑκατοστιαῖα ἀναλογίαι εἰς παλμιτικόν, ἐλαϊκόν καὶ λινολεϊκόν ὀξὺ. Βάσει τῶν διαφορῶν αὐτῶν οἱ συγγραφεῖς προτείνουν μέθοδον ἀνιχνεύσεως τοῦ βαμβακελαίου ἐντὸς τοῦ ἐλαιολάδου. Εἰς τὸ χρωματογράφημα τοῦ μίγματος βαμβακελαίου καὶ ἐλαιολάδου περιέχοντος 5% βαμβακέλαιον ἡ κορυφὴ τοῦ

μυριστικό οξέος είναι ευδιάκριτος ενώ εις τὰ μίγματα περιεκτικότητος εις βαμβακέλαιον 10%, 15% και 20% δύναται αὐτὴ νὰ μετρηθῆ. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς μελέτης ἐμφανίζονται εις πέντε πίνακας και εις τὰς εἰκόνας δύο χαρακτηριστικῶν χρωματογραφημάτων.

Κ. Νιαβῆς

**Βελτιωμένη μέθοδος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἐποξυδομένων καρωτινοειδῶν.** A.L. Curl και G.F. Bailey. *J. agric. Food Chem.*, **9**, 403 (1961), ἐκ τοῦ *Zeitschr. Lebens. Unters. Forsch.*, **119**, 252 (1963). — Τὰ μονοκαί διεποξυδομένα καρωτινοειδῆ ἀναγνωρίζονται ἐκ τοῦ κυανοῦ χρωματισμοῦ τοῦ ὀξίνου στρώματος, ὅστις ἀναφαίνεται κατὰ τὴν ἀνατάραξιν αἰθερικῆς διαλύσεως τῶν σωμάτων τούτων μετὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Ἐν σχέσει πρὸς τὰ μονοέποξυ-τὰ διεποξυκαρωτινοειδῆ δεικνύουν ἰσχυρωτέραν χρώσιν. Οἱ συγγραφεῖς περιγράφουν βελτιωμένην μέθοδον διὰ τὴν διάκρισιν τῶν δύο ἐποξειδίων. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν παλαιάν μέθοδον δὲν χρησιμοποιεῖται μόνον αἰθῆρ, ἀλλὰ μίγμα αἰθέρος και μεθανόλης. Τὰ διεποξειδία δίδουν χρώσιν κυανοπρασίνην, ἐνῶ τὰ μονο-ἐποξειδία χρώνουν τὴν διάλυσιν κιτρινοπρασίνην. Ἡ παρουσία τῶν 5,6-ἐποξειδίων δύναται νὰ ἀνιχνευθῆ δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος διὰ τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος.

Ε. Κοκκότη — Κωτάκης

**Ἄεριοι χρωματογραφία τῶν ἀσαπωνοποιητῶν ὑλῶν.**

**I. Αἰ στερίναι τοῦ βουτύρου και τῆς μαργαρίνης.** J. Eisner, N. P. Wong, D. Fireston και J. Bont. *J. of the Assoc. of official agricultural chemists*, **45**, 337 (1962). — Πολλοὶ ἐκ τῶν προταθεισῶν μεθόδων ἐλέγχου τῆς νοθεύσεως τοῦ βουτύρου δι' ἑτέρων λιπῶν βασιζονται ἐπὶ τῆς ἐξετάσεως τῶν ἀσαπωνοποιητῶν ὑλῶν αὐτοῦ πρὸς διαπίστωσιν τῆς παρουσίας φυτικῶν ἐλαίων, δεδομένου ὅτι ταῦτα περιέχουν μόνον φυτοστερίνας ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ βούτυρον και τὰ ζωικὰ λίπη, ἅτινα περιέχουν μόνον χοληστερίνην. Οἱ σ. πρὸς ἔλεγχον τῆς νοθεύσεως τοῦ βουτύρου, ἀπεμόνωσαν τὰς στερίνας αὐτοῦ και τὰς στερίνας τῆς μαργαρίνης διὰ σαπωνοποιήσεως, παραλαβῆς τῶν ἀσαπωνοποιητῶν ὑλῶν και χρωματογραφικοῦ διαχωρισμοῦ αὐτῶν διὰ στήλης ἐκ Florisil. Ἐν συνεχείᾳ ἐξήτασαν διὰ μεθόδων τῆς ἀερίου χρωματογραφίας τὸ κλάσμα τῶν στερινῶν 6 δειγμάτων βουτύρου και διεπίστωσαν τὴν παρουσίαν μόνον τῆς χοληστερίνης, ἐνῶ εις τὸ κλάσμα τῶν στερινῶν τῆς μαργαρίνης διεπίστωσαν τὴν παρουσίαν κατὰ κύριον λόγον τῆς β-σιτοστερίνης, τῆς γ-σιτοστερίνης και τῆς στιγμαστερίνης. Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν ἀναλύσεων τῶν ἀνωτέρω δειγμάτων οἱ σ. πιστεύουν ὅτι εἶναι δυνατὸς ὁ ἔλεγχος τῆς παρουσίας τῆς μαργαρίνης εις τὸ βούτυρον ἀκόμη και εις ἀναλογία 1%.

Ε. Βουδούρης

**Νέοι πίνακες διορθώσεως τῆς θερμοκρασίας διὰ τὴν**

### Βιολογικὴ Χημεία

**Μετατροπὴ n-οκτανίου εις δικαρβοξυλικά ὀξέα διὰ μικροοργανισμῶν.** M.Y.A. Khan, A. N. Hall και D.S. Robinson. *Nature*, **198**, 289 (1963). — Τὸ 1960, οἱ Kester και Foster ἀπέδειξαν τὴν μετατροπὴν ὀρισμένων ὑγρῶν ὑδρογονανθράκων εις ἄλκανοδικαρβονικά ὀξέα ἀντιοιχοῦντα εις καλλιέργειας κατὰ gram θετικῶν βα-

**μᾶζαν δοθέντος ὄγκου γλευκῶν, οἴνων ξηρῶν και γλυκέων κ.λ.π.** P. Jaulmes και S. Brun. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, No 665, 143 (1963). Μετὰ τὴν πρόβλεψιν τῆς ἐφαρμογῆς τῶν νέων διεθνῶν μεθόδων ἀναλύσεων τῶν οἴνων, διὰ τῶν ὁποίων ὡς θερμοκρασία ἀναγωγῆς τοῦ ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ λαμβάνεται ἡ θερμοκρασία τῶν 20°C ἀντὶ τῶν 15°C συνετάχθησαν οἱ νέοι πίνακες ἀναγωγῆς τῶν ἀλκοολικῶν βαθμῶν διὰ θερμοκρασίας περιλαμβανομένας μεταξὺ 10°C και 30°C. Βάσις τῆς συντάξεως τῶν πινάκων ἦτο ἡ μέτρησις τῆς θερμικῆς διαστολῆς 12 μιγμάτων ὕδατος και ἀλκοόλης εις θερμοκρασίας μεταξὺ 10°C και 40°C.

Γ. Κωτάκης

**Πυκνομετρικὸς προσδιορισμὸς τῆς μάζης ὄγκου, τῆς πυκνότητος και τοῦ ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ τῶν οἴνων.** P. Jaulmes και S. Brun. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, No 655, 129 (1963). — Περιγράφεται λεπτομερῶς ἡ κατασκευὴ μῖας νέας ληκύθου και δίδεται ὁ τρόπος ἐργασίας διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς μάζης ὄγκου, τῆς πυκνότητος και τοῦ ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ τῶν οἴνων και ἄλλων ὑγρῶν. Διὰ τῆς περιγραφομένης τεχνικῆς εἶναι δυνατόν εις χρόνον ὀλιγώτερον τῶν πέντε λεπτῶν νὰ προσδιορισθῆ ἡ πυκνότης μετὰ σχετικὸν σφάλμα τῆς τάξεως 10<sup>-5</sup> μόνον.

Οἱ συγγραφεῖς ἐπισυνάπτουν πίνακας συντελεστῶν διορθώσεως διὰ θερμοκρασίας μεταξὺ 10°C και 20°C τοὺς ὁποίους πρέπει νὰ λαμβάνη τις ὑπ' ὄψιν διὰ τὴν πραγματοποίησιν τῶν προσδιορισμῶν, δίδουν δὲ σειράν ὑποδειγματικῶν ὑπολογισμῶν διὰ τὴν πλήρη κατανόησιν τοῦ τρόπου ἐργασίας.

Γ. Κωτάκης

**Διαχωρισμὸς ἄλκαλοειδῶν, στεροειδῶν και συνθετικῶν ἐνώσεων διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ λεπτοῦ στρώματος.** B. Korzun, L. Dorfman και S. Brody. *Anal. Chem.*, **35**, 950 (1963). — Ἡ χρωματογραφία ἐπὶ λεπτοῦ στρώματος ἐξ ἀμόρφου διοξειδίου τοῦ πυριτίου (Silica gel G) μετὰ συνδετικὸν παράγοντα γύψον και ἐξ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου μετὰ τὸν αὐτὸν συνδετικὸν παράγοντα (aluminium oxide G) χρησιμοποιεῖται εις παρασκευαστικὴν κλίμακα ἀντὶ τῆς χρωματογραφίας ἐπὶ στήλης. Αἱ πλάκες ἔχουν διαστάσεις 10 × 15 inch. και τὸ πάχος τοῦ προσροφητικοῦ στρώματος εἶναι 1 mm. Μετὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ χρωματογραφήματος αἰ θέσεις τῶν διαχωρισθεισῶν οὐσιῶν ἐντοπίζονται διὰ παρατηρήσεως εις τὸ ὑπεριώδες ἢ διὰ ραντισμοῦ μετὰ κατάλληλα ἀντιδραστήρια ἐμφανίσεως. Ὁ χρωματογραφικὸς θάλαμος κορέννεται διὰ τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου ἀναπτύξεως δι' ἐπένδυσσεως τῶν πλευρῶν αὐτοῦ διὰ διηθητικοῦ χάρτου ἐμβαπτισθέντος ἐντὸς τοῦ διαλύτου ἀναπτύξεως. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ διεχωρίσθησαν τὰ ἰσομερῆ τοῦ ἄλκαλοειδοῦς ὀξινδολίου και αἱ ἰσομερεῖς ὀξίμαι τῆς 7α-μεθυλο-17β-ὑδροξυ-1,4-ἀνδροσταδιένιον-3-όνης, χρησιμοποιῶντας ἀρχικὴν οὐσίαν 400 mg μετὰ ἀπόδοσιν ἀνακτήσεως 93%.

Γ. Κωτάκης

κτηριδίων. Τὰ n-ἀλκάνια τὰ ἔχοντα 10 ἕως και 14 ἄτομα ἄνθρακος ὑφίστανται κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ὀξειδωσιν εις τὰ δύο ἄκρα. Οἱ ἀνωτέρω ἀναφερόμενοι συγγραφεῖς διὰ τῶν πειραμάτων των κατάρθωσαν νὰ ἀπομονώσουν και νὰ ἀνιχνεύσουν τὰ ὀξέα συμπερικὸν και ἀδηπικόν.

Ε. Κοκκότη — Κωτάκης

Αναλυτική Χημεία

**Ανίχνευσις χρωμάτων φθαλοκυανίνης επί ινών κυτταρίνης.** H. Wagner και J. Pflug. *Melli-and Textilber.*, **44**, 281 (1963). — Περιγράφεται μέθοδος ανίχνευσεως χρωμάτων φθαλοκυανίνης επί ινών κυτταρίνης χρησιμοποιώντας ειδικές αντιδράσεις δι' ώρισμένα χρώματα, δι' ομάδας χρωμάτων και διὰ τὰ χρώματα τῆς φθαλοκυανίνης ἐν ἀναμίξει μετ' ἄλλων χρωμάτων. Χρησιμοποιούνται αἱ ἀκόλουθοι γενικαί ἀντιδράσεις:

- 1) Ἐπίδρασις θειικοῦ ὀξέος  $66^{\circ}\text{Be}$  ἐπὶ τῶν ινῶν ἐν ψυχρῷ.
- 2) Ἐπίδρασις θερμοῦ ἀλκαλικοῦ διαλύματος διθειονικοῦ νατρίου.
- 3) Ἐπίδρασις πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, καὶ
- 4) Ἐπίδρασις ὑδραζίνης. Γ. Κωτάκης

**Χρωματογραφικὸς προσδιορισμὸς ιχνῶν πολυπυρηνικῶν ὑδρογονανθράκων εἰς ὑγρὰν παραφίνην, ὄρυκτέλαια καὶ λιθανθρακόπισσαν.** W. Lijinsky, I. Domsky, G. Mason, H. Ramahi καὶ T. Safavi. *Anal. Chem.*, **35**, 952 (1963). — Ἡ ἀπομόνωσις τῶν πολυπυρηνικῶν ὑδρογονανθράκων ἐπιτυγχάνεται διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ στήλης ἐξ ἀμόρφου ὀξειδίου τοῦ πυριτίου. Οἱ προσροφηθέντες ὑδρογονάνθρακες ἐκλύονται μετ' βενζόλιον. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ βενζολίου τὸ μίγμα διαλύεται εἰς κυκλοεξάνιον καὶ οἱ πολυπυρηνικοὶ ὑδρογονάνθρακες ἐκχυλίζονται μετ' νιτρομεθάνιον. Μετὰ τὴν ἐκδίωξιν τοῦ νιτρομεθανίου ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν τὸ μίγμα ἐξήτασθη δι' αέριου χρωματογραφίας διὰ χρησιμοποίησεως στήλης μήκους 8 ft καὶ διαμέτρου  $\frac{1}{4}$  inch, πληρωθείσης διὰ κόνεως ὑάλου λεπτότητος 60 - 80 mesh δια-

ποτισθείσης εἰς ἀναλογία 0,25 % μετ' σιλικόνην S.E. - 30. Ὡς φέρον ἀέριον ἐχρησιμοποιήθη τὸ ἀργὸν μετ' ἀνάλωσιν αέριου 25 ml/min. Δίδονται οἱ χρόνοι κατακρατήσεως εἰς θερμοκρασίας 180°C, 200°C καὶ 210°C, διὰ τὸ φαινανθρένιον, φλουορανθρένιον, πυρένιον, 4-μεθυλοπυρένιον, 1-μεθυλοπυρένιον, 3-μεθυλοπυρένιον, χρυσένιον, βενζο(α)ανθρακένιον, 7 - 12 - βενζο(α) - ανθρακένιον, τριφαινυλένιον, βενζο(α)πυρένιον, διβενζανθρακένιον καὶ βενζοπερυλένιον. Ἡ ἀνάλυσις περατοῦται ἐντὸς μιᾶς ὥρας καὶ ἡ εὐαισθησία τῆς μεθόδου εἶναι ἀνωτέρα οἰασδήποτε ἄλλης. Οἱ ἀνωτέρω ὑδρογονάνθρακες δύνανται νὰ ἀνιχνευθοῦν εἰς ἀναλογία 0,01 εἰς τὸ ἑκατομύριον. Γ. Κωτάκης

**Ταχεῖα μέθοδος προσδιορισμοῦ μικρῶν ποσοτήτων νιτρικοῦ ὀξέος ἐντὸς θειικοῦ ὀξέος.** G. Wankat, D. Keyworth καὶ V. Brand. *Anal. Chem.*, **35**, 1090 (1963). — Οἱ συγγραφεῖς ἀντικαθιστοῦν τὸ κράμα Devarola (Al : Cu : Zn — 45 : 50 : 5), τὸ χρησιμοποιούμενον διὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος καὶ τὸ ὅποιον δὲν ἔτιδεν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα διὰ χαμηλὰς συγκεντρώσεως νιτρικοῦ ὀξέος μετ' τὸ νικέλιον Raney.

Ἡ σχηματιζομένη ἀμμωνία ἀποσπάζεται ἐντὸς κεραισμένου διαλύματος βορικοῦ ὀξέος καὶ τιτλοδοτεῖται διὰ διαλύματος θειικοῦ ὀξέος μετ' δείκτην ἐρυθρὸν τοῦ μεθυλίου. Ἐπὶ παρουσίᾳ ἀμμωνιακῶν ἀλάτων, ταῦτα προσδιορίζονται κεχωρισμένως καὶ ἀφαιροῦνται ἐκ τῆς συνολικῆς προσδιορισθείσης ἀμμωνίας.

Γ. Κωτάκης

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

**Στατιστικὰ στοιχεῖα ἐπὶ τῆς παραγωγῆς καὶ καταναλώσεως ἐρίου.** *Text. Manuf.*, **89**, 267 (1963). — Κατὰ πληροφορίαν τῆς Διεθνοῦς Ὀργανώσεως Ἐρίου (I.W.T.O.) ἡ ζήτησις ἐρίου ὑπερέβη τὴν προσφορὰν κατὰ τὰ τέσσαρα τελευταῖα ἔτη (πλὴν τοῦ 1961 - 62), τῆς διαφοράς καλυφθείσης ὑπὸ ἀποθεμάτων, τὰ ὁποῖα τώρα καλύπτουν κατανάλωσιν μόλις δύομιση μηνῶν.

Ἡ παραγωγή τοῦ τρέχοντος ἔτους ὑπολογίζεται εἰς 2,5 ἐκ. τόννους, ἐκ τῶν ὁποίων 2 ἐκ. τόννοι ἀνα-

λογοῦν εἰς τὸν δυτικὸν καὶ τὸ ὑπόλοιπον εἰς τὸν κομμουνιστικὸν κόσμον. Ἡ παραγωγή εἰς τὰς κυριωτέρας ἐριοπαραγωγούς χώρας διὰ τὸ 1962 - 63 δίδεται εἰς τὸν παραπλευρῶς πίνακα, εἰς τὸν ὅποιον ἀναφέρονται ἐπίσης ὁ ἀριθμὸς τῶν προβάτων καὶ ἡ αὔξησις τῆς παραγωγῆς ἐρίου ἐντὸς τῶν τελευταίων πέντε ἐτῶν.

Ἐκ τῶν μεγάλων καταναλωτῶν χωρῶν, ἡ Μεγ. Βρεταννία κατηνάλωσε τὸ 1962 204 χιλ. τόννους, αἱ Ἡνωμ. Πολιτεῖαι 180, ἡ Ἰαπωνία 135 καὶ ἡ Γαλλία κάτι ὀλιγώτερον, ἐπὶ συνολικῆς καταναλώσεως 1,5 ἐκ. τόννων, ἐκ τῶν ὁποίων 1,14 ἐκ. τόννοι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν δυτικὸν κόσμον. Ἡ μεγαλύτερα αὔξησις τῆς καταναλώσεως ἐν σχέσει πρὸς τὸ 1958 παρετηρήθη εἰς τὴν Ἰαπωνίαν μετ' ποσοστὸν 85 %. Ἀκολουθοῦν τὸ Βέλγιον μετ' αὔξησιν κατὰ 43 %, ἡ Ἰταλία μετ' 37 % καὶ αἱ Ἡνωμ. Πολιτεῖαι μετ' 28 %. Αἰν. Βασιλειάδης

ΠΙΝΑΞ

Χώρα	Παραγωγή ἐρίου εἰς χιλ. τόνν.	Ἑκατομ. πρόβατα	Αὔξησις παραγωγῆς ἐπὶ τοῖς %
Αὐστραλία	760	158	17
Ρωσία	370	138	28
Ν. Ζηλανδία	275	49	20
Ἀργεντινὴ	175	46	—
Ν. Ἀφρικὴ	150	34	8
Ἡν. Πολιτεῖαι	135	31	0
Κίνα	80	57	—
Μεγ. Βρεταννία	60	30	16
Ἰνδία	—	40	—
Τουρκία	—	33	—

**Μεγάλαι ἀνακαλύψεις εἰς τὴν Χημείαν τῶν χρωμάτων.** W. Jenny. *Amer. Dyest. Rep.*, **51**, P 707 (1962). — Αἱ μεγάλαι πρόοδοι εἰς τὴν χημείαν τῶν ὀργανικῶν συνθετικῶν χρωμάτων ἐπετεύχθησαν κατὰ τέσσαρας τρόπους, ἤτοι α) διὰ κατευθυνομένης ἐρεῦνης, β) διὰ τυχαίων παρατηρήσεων, γ) διὰ κατευθυνομένης ἐρεῦνης, ἡ ὁποία ἂν καὶ δὲν ἐπέτυχε τὸν ἐπιδιωκόμενον σκοπὸν, παρέσχε στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα ὠδήγησαν εἰς ἀνακαλύψεις ἄλλ' εἰς ἄλλον τομέα, καὶ δ) ἀναγνώρι-

σις της άξιας μιās παρατηρήσεως γενομένης εις τὸ παρελθόν ὑπὸ ἄλλου ἔρευνητοῦ. Τὸ ἄρθρον συνοδεύεται ὑπὸ παραδειγμάτων χρωμάτων, τὰ ὅποια παρεσκευάσθησαν κατὰ τοὺς ἀνωτέρω τρόπους.

Αἰν. Βασιλειάδης

**Νέοι καταλύται ὑδρογονώσεως.** *Rev. Prod. Chim.*, τ. 66, No 1308, p. 175 (1963). — Ἡ «Girdler Corp.» τῆς Louisville ἔθεσεν ἓν ἐφαρμογῇ νέους καταλύτας ὑδρογονώσεως διὰ τὰς χημικὰς βιομηχανίας καὶ τὰς βιομηχανίας τῶν τροφίμων. Εἰς ἐξ αὐτῶν ὁ G - 67, ὅστις περιέχει κοβάλτιον, προορίζεται κυρίως διὰ τὴν παρασκευὴν

πρωτοταγῶν ἀμινῶν ἐκ τῶν νιτριλίων τῶν λιπαρῶν ὀξέων. Περιέχει 60 % κοβάλτιον, τὸ ὅποιον παραδιδόμενον ὑπὸ μορφῆν ὀξειδίου, δύναται νὰ ἀνάγεται πρὸ τῆς χρήσεως. Ὁ G - 68 ἀποτελεῖται κυρίως ἐκ παλλαδίου ἐναποτεθειμένου ἐπὶ ἀλουμινῶν. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ὑδρογόνωσιν τῶν διολεφινῶν. Ὁ G - 69 με βάσιν τὸ νικέλιον εἰς τὸ ὅποιον ἔχει προστεθῆ ζιρκόνιον προορίζεται διὰ τὰς ὑδρογονώσεις εἰς ὑγρὰν φάσιν καὶ τέλος ὁ G - 70, συνιστάμενος ἐπίσης ἐκ νικελίου, χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ὑδρογόνωσιν τῶν φυτικῶν ἐλαίων κ.λ.π.

Ε. Κοκκότη — Κωτάκη

## ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

«*Προβλήματα τῆς Ἑλληνικῆς Οἰνοπαραγωγῆς — Τυποποιήσις — Ἑξαγωγή*». Ὑπὸ Δρος Σ. Δημοτάκη - Κουράκου. Ἐκδόσις τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας, Διευθύνσεως Γεωργοτεχνικῶν Ἑρευνῶν, (Ἰνστιτούτον Οἴνου). Ἀθήναι 1963, ἀριθμὸς σελίδων 114.

Ἡ ὡς ἄνω ἔκδοσις διαιρεῖται εἰς δύο μέρη. Εἰς τὸ πρῶτον μέρος ἡ συγγραφεὺς ἐξετάζει τὸ θέμα τῆς τυποποιήσεως τῶν ἑλληνικῶν οἴνων. Διὰ τὴν ἐξέτασιν τοῦ σημαντικωτάτου τούτου προβλήματος τῆς ἑλληνικῆς οἰνοπαραγωγῆς βασίζεται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ προβλήματος ξένης χώρας, ἣτις ἐπέτυχεν πρὸ πολλοῦ τὴν τυποποίησιν τῶν οἴνων αὐτῆς καὶ τὴν προστασίαν τῆς τυποποιήσεως διὰ νόμων, ὥστε δικαίως σήμερον νὰ θεωρεῖται ὡς πρότυπον πρὸς σύγκρισιν.

Ἐξετάζοντες τὴν δυνατότητα τυποποιήσεως τῶν οἴνων ἐν Ἑλλάδι, ἡ συγγραφεὺς δίδει τὰς λεπτομερείας τῆς Ἑλληνικῆς Νομοθεσίας ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου, καθὼς καὶ τὰς Συνθήκας καὶ Συμφωνίας εἰς διεθνὴ κλίμακα, ἅτινας κατὰ διαφόρους χρονολογίας ὑπέγραψεν ἡ Ἑλλάς, καὶ τονίζει τὴν σημασίαν τῆς τυποποιήσεως τῶν ἑλληνικῶν οἴνων διὰ τὸ ἐξαγωγικὸν ἐμπόριον λόγῳ τῆς συνδέσεως τῆς χώρας μας πρὸς τὴν Εὐρωπαϊκὴν Οἰκονομικὴν Κοινότητα.

Ἐν συνεχείᾳ ἐξετάζει τὰς ἐδαφολογικὰς καὶ κλιματολογικὰς συνθήκας τῆς χώρας μας διὰ τὴν καλλιέργειαν τῆς ἀμπέλου, ἐν συγκρίσει πάντοτε πρὸς αὐτὰς τῆς Γαλλίας, καὶ ὑποδεικνύει ποῖα οἰνοφόροι περιοχὰι ἀνά τὴν Ἑλλάδα δικαιούνται «ἐλεγχόμενης ὀνομασίας προελεύσεως», δίδοντας ἐπίσης πολυτίμους συμβουλὰς διὰ τὰς μεταβολὰς αἰτίνες πρὲπει νὰ ἐπέλθουν ἵνα οἱ οἴνοι ὠρισμένων περιοχῶν δικαιούνται «ὀνομασίας προελεύσεως».

Περαιτέρω θίγει τὸ θέμα τῆς τυποποιήσεως ἀπὸ πλευρᾶς χημικῆς ἀναλύσεως, καὶ ἐξετάζει τὴν σχέσιν μεταξύ

τῆς συστάσεως τοῦ οἴνου καὶ τῶν ὀργανοληπτικῶν χαρακτηριστῶν αὐτοῦ, δίδουσα οὕτω σαφῆ εἰκόνα τῆς βοηθείας ἐκ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως εἰς τὴν ἐπίλυσιν πολλῶν προβλημάτων, ὅπως τῆς διακρίσεως τῶν ἴβριδιῶν ἐκ τῆς ἀνευρέσεως διγλυκοζιτιῶν ἢ τὴν διάκρισιν μεταξύ vins de liqueur καὶ μιστελλίων.

Τὸ πρῶτον μέρος περιλαμβάνει, ἐπίσης, πέντε πίνακας καὶ δύο εἰκόνας σχετικῶς μετὰ τὰ θέματα ἅτινα πραγματεύεται.

Εἰς τὸ δεύτερον μέρος ἐξετάζεται τὸ πρόβλημα τῶν ἐξαγωγῶν. Εἰς τοῦτο γίνεται κατ' ἄρχὰς μία ἀνασκόπησις τῆς διεθνoῦς καταστάσεως ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου καὶ δίδονται 8 πίνακες τῆς παγκοσμίου παραγωγῆς οἴνου κατὰ κράτη καθὼς καὶ τῆς καλλιεργουμένης ἐκτάσεως παγκοσμίως καὶ ἐν Ἑλλάδι.

Ἐν συνεχείᾳ θίγεται τὸ θέμα τῆς διαθέσεως τῶν οἴνων καὶ τοῦ οἴνεμπορίου ἀνά τὸν κόσμον καὶ δίδονται δύο πίνακες ἐμφαίνοντες τὴν ἐτησίαν κατανάλωσιν τῶν οἴνων καὶ τὰς ἐξαγωγὰς καὶ εἰσαγωγὰς κατὰ τὸ 1961. Τελικῶς ἐξετάζεται τὸ ἑλληνικὸν ἐξαγωγικὸν ἐμπόριον, δηλαδὴ αἱ ἐξαγωγὰι εἰς χώρας τῆς Ε.Ο.Κ. καὶ εἰς χώρας ἐκτὸς αὐτῆς, καθὼς ἐπίσης ἡ κατανάλωσις εἰς τὸ ἐσωτερικὸν καὶ τὸ θέμα τῆς παρασκευῆς οἴνων χαμηλοῦ κόστους.

Εἰς τὸ ὅλον ἔργον ἔχουσι ἐπισηναφθῆ πέντε πίνακες ἐμφαίνοντες τὴν σύστασιν τῶν οἴνων ὠρισμένων ἑλληνικῶν ἐπαρχιῶν.

Ἐχομεν τὴν γνώμην ὅτι ἂν καὶ θὰ ἠδύνατο νὰ παρουσιάσῃ ἀρτιωτέραν βιβλιογραφικὴν ἐνημέρωσιν εἰς τὸν τομέα τῆς χημικῆς ἀναλύσεως, τὸ ἐν λόγω ἔργον μόνον ἐπαίνους δύναται νὰ συγκεντρώσῃ διότι θίγει κατὰ τρόπον ἐμπεριστατομένον ἐπίμαχον θέμα τῆς Ἑθνικῆς μας Οἰκονομίας.

Ε. Κοκκότη — Κωτάκη

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Περίληψις προκηρύξεως  
περί μετακλήσεως διδασκτόρων

Το "Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών" αναγγέλει ότι μέχρι και της 10ης Οκτωβρίου 1963 θα γίνονται δεκταί αιτήσεις διδασκτόρων Ιατρικής ή συναφών προς την Ιατρικήν Ήπιστημών (Βιοχημικών, Βιοφυσικών, Βιολόγων, Ώδοντιατρικής ή Κτηνιατρικής) προκειμένου να επιλεγούν έξ κατ' ανώτατον όριον, οί όποιοι μετακαλούμενοι εις Ήνωμένας Πολιτείας παρὰ της Ώμερικανικής Ώπηρεσίας Δημοσίας Ώγείας θα έργασθουν έρευνητικώς εις αντίστοιχα Κέντρα, επί έν έτος με δυνατότητα παρατάσεως εις έξαιρετικὰς περιπτώσεις.

Δικαιοδνται συμμετοχής, άνεξαρτήτως φύλου, οί έλληνικής έθνικότητος διδάκτορες Ιατρικής, Ώδοντιατρικής, Κτηνιατρικής ή Φυσικομαθηματικής Σχολής Πανεπιστημίου ή Σχολής Χημικών Μηχανικών Πολυτεχνείου, έφ' όσον εις τὰς περιπτώσεις διδασκτόρων Φυσικομαθηματικής Σχολής καί Χημικών Μηχανικών Πολυτεχνείου πρόκειται περί έπιστημόνων έχόντων επίδοσιν εις συναφείς προς την Ιατρικήν Ήπιστήμιας (Βιοχημικοί, Βιοφυσικοί, Βιολόγοι). Οί ύποψήφιοι δέον να έχουν έξαιρετικὰς έρευνητικὰς ικανότητας αποδεδειγμένας διά πρωτοτύπων έργασιών.

Ώναλυτική προκήρυξις περί τών έν γένει όρων της μετακλήσεως χορηγείται εις τό "Ίδρυμα Κρατικών Ώποτροφιών (Λυσικράτους 14, Ώθήναι Τ.Τ. 119, τηλ. 235.580 καί 230.274) ή άποστέλλεται ταχυδρομικώς εις τόν αίτούντα.

Συνέδρια - Έκθέσεις

Ώτησία Συγκέντρωσις Χημικών Μηχανικών ώς 49η εκδήλωσις της Εύρωπαϊκής Συνομοσπονδίας Χημικών Μηχανικών. Θα λάβη χώραν από 6-9 Οκτωβρίου εις Ώννόβερων. Ώναγγελία συμμετοχής μετά καταβολής του άντιτίμου του είσιτηρίου (Κύριοι D.M. 70, Μέλη Πανεπιστημίων ή Πολυτεχνείων D.M. 35, Φοιτηταί με επίδειξιν ταυτότητος σπουδαστών D.M. 5, Κυρίαί D.M. 12, επίσκεψις έργοστασίου D.M. 6) τό άργότερον μέχρι 10.9.63 εις την "Ένωσιν Έλλ. Χημικών, όπου πληροφορία διά περαιτέρω λεπτομερείας. Προβλέπονται ένδιαφέρουσαι διαλέξεις επί ειδικών προβλημάτων Χημικής Μηχανικής καί διάφοροι έπισκέψις έργοστασίων.

Διεθνής Έκθεσις Λειψίας (1-8 Σεπτεμβρίου 1963). Κατ' αύτήν θα αντιπροσωπευθί διά πληθώρας εκθεμάτων καί ή Χημική Βιομηχανία της Ώνατολικής Γερμανίας, ήτις περιλαμβάνει 1.000 έργοστάσια άπασχολούντα 200.000 εργάτας καί ήτις καλύπτει 15% της συνολικής βιομηχανικής παραγωγής της χώρας. Περισσότερας πληροφορίας: Διαφημιστική όργανώσις ΑΤΟΜ - Ώθήναι - Καραγεώργη Σερβίας 7. Τηλ. 229.433 καί 229.521.

Ώτησία Έκθεσις 1962 της Εύρωπαϊκής Συνομοσπον-

δίας Διαβρώσεως. — Περίληψις έπιστολής της Εύρωπαϊκής Συνομοσπονδίας Διαβρώσεως προς τὰ «Χημικά Χρονικά». Ώφορὰ: Ώτησίαν έκθεσιν 1962 της Εύρωπαϊκής Συνομοσπονδίας Διαβρώσεως.

«Κύριε Διευθυντά,

»Σας άπευθύνωμεν συνημμένως άνακοινωθέν τύπου, τό όποιον παρακαλούμεν να καταχωρήσητε εις τό συντακτικόν μέρος του δημοσιεύματός σας, άπευθύνοντες προς ήμάς σχετικόν δικαιολογητικόν.

»Έάν έπιθυμήτε πληρεστέρας πληροφορίας περί της όργανώσεώς μας δυνάμεθα να σας διαθέσωμεν την έτησίαν έκθεσιν 1962».

Ώνακοινωθέν τύπου 1963/6 της Εύρωπαϊκής Συνομοσπονδίας Διαβρώσεως.

Ώ έτησία έκθεσις 1962 της Εύρωπαϊκής Συνομοσπονδίας Διαβρώσεως.

Ώξεδόθη πολυγραφημένη εις 158 σελ. μεγέθους DINA 4 (210 x 297 χιλ.).

Ώπως κατὰ τὰ παρελθόντα έτη, συνετάγη ύπό της Γενικής Γραμματείας της Φραγκφούρτης της Εύρωπαϊκής Συνομοσπονδίας Διαβρώσεως, ήτις διαχειρίζεται δωρεάν ύπό της DECHEMA, Γερμανικής έταιρείας διά χημικάς Συσκευάς.

Τό έτος 1962 δύναται να χαρακτηρισθί ώς έτος συνεχούς άναπτύξεως καί ευχαριστήσεως. Ώ αριθμός των μελών ηύξήθη από τό τέλος 1961 έως τό τέλος 1962 κατὰ 3 Ώταιρίας καί περιλαμβάνει νυν 59 έταιρίας Τεχνικο-έπιστημονικάς, άνηκούσας εις 19 εύρωπαϊκά κράτη. Εις τόν αριθμόν περιέχονται 5 μέλη άντεπιστέλλοντα.

Ώ Συνομοσπονδία άντιπροσωπεύεται έφ' έξης εις όλας τὰ χώρας της Δυτικής Εύρώπης, έκτός Ώρλανδίας, ώς έπίσης εις Τσεχοσλοβακίαν καί Ούγγαρίαν.

Ώ Συνομοσπονδία βλέπει την άποστολήν της εις την έπίτευξιν συνεργασίας επί του τομέα της διαβρώσεως έν Εύρώπη διά πληροφοριών επί έρευνητικών έργασιών, δι' όργανώσεως συνεδρίων καί διά μελέτης ζητημάτων γενικωτέρου εύρωπαϊκού ένδιαφέροντος, ώς έπίσης διά τιαύτα άφορώντα εις την βιβλιογραφίαν καί όρολογίαν της διαβρώσεως.

Ώ έτησία έκθεσις προσφέρει ούτω εις τούς ειδικούς πολυτίμους πληροφορίας επί τών έσωτερικών ύποθέσεων της Συνομοσπονδίας. Τό δεύτερον μέρος παρέρχει έκθέσεις τών έταιριών-μελών επί τών έπαγγελματικών των έργασιών εις τόν τομέα της διαβρώσεως. Ώ έτησία έκθεσις προσφέρει ούτω εις τούς ειδικούς πολυτίμους πληροφορίας επί της έκτελουμένης έν Εύρώπη εργασίας επί τών προβλημάτων της διαβρώσεως, επί τών διευθύνσεων καί εκδόσεων, έρευνητικών έργασιών καί τών συμβουλιών κατὰ την διάρκειαν τών συνεδρίων. Ώ έκθεσις δέν εύρίσκεται εις τὰ βιβλιοπωλεία, αλλά πρέπει να ζητηθί από την Γενικήν Γραμ-

ματείαν της Ευρωπαϊκής Συνομοσπονδίας της Διαβρώσεως, Φραγκφούρτη (Μάϊν), θυρίς 7746.

Η συμμετοχή εις τὰ ἔξοδα ἐκτυπώσεως εἶναι D.M. 15 διὰ μέλη Ἑταιριῶν ἀνήκοντα εἰς τὴν Συνομοσπονδίαν (παράκλησις ὀνομασίας τῆς ἑταιρίας κατὰ τὴν παραγγελίαν). Διὰ μὴ μέλη εἶναι ἐπὶ πλέον D.M. 30.

### Ἐπιστημονικὰ Ἰδρύματα.

Νέα ἐργαστήρια ἐρευνῶν ἀποκλειστικῶς διὰ τὴν χημείαν καὶ τὴν βιομηχανίαν τοῦ ἐρίου. Εἰς τὸ Geelong τῆς Αὐστραλίας, τῆς μεγαλυτέρας ἐριοπαραγωγῆς χώρας, ἔγιναν τὸν Μάϊον τὰ ἐγκαίνια ἐνὸς νέου συγκροτήματος κτιρίων συνολικῆς ἐπιφανείας 5.000 m<sup>2</sup> τὸ ὁποῖον θὰ στεγάσῃ ἐργαστήρια ἐρεύνης καὶ ἐφαρμογῶν ἐπὶ τοῦ ἐρίου. Τὰ νέα κτίρια ἀποτελοῦν ἐπέκτασιν ἥδη ὑπάρχοντος ἐρευνητικοῦ ἐργαστηρίου διὰ τὴν μελέτην τοῦ ἐρίου ὑπαγομένου εἰς τὴν Ὀργάνωσιν Ἐπιστημονικῶν καὶ Βιομηχανικῶν Ἐρευνῶν τῆς Βρετανικῆς Κοινοπολιτείας (C.S I.R.O.)

A. Βασιλειάδης

Νέα ἐρευνητικὰ ἐργαστήρια τῆς I.C.I. ἐπὶ θεμάτων πετροχημείας καὶ πολυμερῶν. Τὰ νέα ἐργαστήρια εἰς τὸ Runcorn Heath τοῦ Cheshire, τὰ ὁποῖα ὑπολογίζεται ὅτι τελικῶς θὰ ἔχουν ἐπιφανείαν 5.000 m<sup>2</sup> θὰ ἀπασχολοῦν 100 περίπου ἐπιστήμονας καὶ θὰ ἔχουν προϋπολογισμόν ἐνὸς ἑκατομμυρίου λιρῶν (5% τοῦ συνολικοῦ ποσοῦ τοῦ δαπανωμένου ὑπὸ τῆς I.C.I. δι' ἐρεύνας), ἔχουν ὀργανωθῆ ὑπὸ μορφήν αὐτονόμων ἐρευνητικῶν ὁμάδων δυνάμεως 8-10 ἐπιστημόνων, κατευθυνόμενων εἰς τὰς προσπαθείας τῶν ὑπὸ εἰδικῶν εἰς τοὺς καθ' ἕκαστα τομεῖς. Ὁ συντονισμὸς τῆς ἐργασίας μεταξὺ τῶν διαφόρων ὁμάδων καθὼς καὶ μεταξὺ τοῦ νέου καὶ τῶν παλαιῶν ἐρευνητικῶν κέντρων, ὥστε νὰ ἀποφεύγωνται ἄσκοποι ἐπαναλήψεις, ἀνατίθεται εἰς εἰδικὸν συντονιστὴν. Τὸ ἐρευνητικὸν πρόγραμμα εἰς τὴν ἀρχὴν θὰ κατευθύνεται ὑπὸ τοῦ Διευθυντοῦ τοῦ νέου ἐργαστηρίου, μὲ τὴν πρόοδον ὅμως τῆς ἐργασίας αἱ διάφοροι ὁμάδες θὰ ἐνθαρρυνθοῦν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν ἰδίων προγραμμάτων βασιζομένων ἐπὶ ἰδεῶν τῶν μελῶν τῶν.

A. Βασιλειάδης

## ΚΙΝΗΣΙΣ ΚΛΑΔΙΚΩΝ ΣΥΛΛΟΓΩΝ

### Ἀνακοίνωσις

#### Πανελληνίου Συλλόγου Χημικῶν Βιομηχανίας

Ἀνακοινούται ὅτι τὴν 14ην Αὐγούστου συνεζητήθη κατ' ἀρχὴν ἡ καταγγελθεῖσα Συλλογικὴ Σύμβασις ἀπὸ τὸ Πρωτοβάθμιον Διαιτητικὸν Δικαστήριον καὶ ἤδη κατετέθησαν αἱ ἔγγραφοι προτάσεις μας πρὸς ὑποστήριξιν τῶν ἀρχικῶν αἰτημάτων μας. Ἐπὶ τοῦ θέματος τῆς Συλλογικῆς Συμβάσεως τὸ ἡμέτερον Δ.Σ. ἐνεργεῖ ὁμοῦ μετὰ τοῦ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ ἐκπρόσωποι τῶν δύο Συμβουλίων θὰ προβοῦν εἰς τὰς ἐνδεικνυόμενας παραστάσεις διὰ τὴν ἐπίτευξιν καλυτέρου κατὰ τὸ δυνατόν ἀποτελέσματος, τὸ ὁποῖον θὰ ἀνακοινωθῆ δι' ἰδιαιτέρας ἐγκυκλίου.

Ἀνακοινούται ὅτι ὁ ἡμέτερος Σύλλογος ὀργανῶνει ἡμερησίαν ἐκδρομὴν πρὸς ἐπίσκεψιν τῶν ἐγκαταστάσεων τῆς Ἑταιρίας Dow Chemical εἰς Λαύριον τὴν 29ην Σεπτεμβρίου καὶ παρακαλοῦνται οἱ συνάδελφοι

οἱ ἐνδιαφερόμενοι νὰ συμμετάσχουν εἰς τὴν ἐκδρομὴν, ὅπως δηλώσουν εἰς τὰ γραφεῖα τοῦ Συλλόγου ἐκάστην Τρίτην καὶ Παρασκευὴν 6-8 μ.μ. (τηλ. 621.524).

(Ἐκ τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου).

### Σύλλογος Χημικῶν Ἀχαΐας

Ὁ Σύλλογος Χημικῶν Ἀχαΐας παρουσίασεν τὴν ἐξῆς δραστηριότητα κατὰ τὸ 2ον τρίμηνον τοῦ 1963:

A) Ἐπιστημονικαὶ ὁμιλίαι ἐνώπιον Χημικῶν.

1) «Χυμοὶ ἐσπεριδοειδῶν» ὑπὸ τοῦ κ. Διονυσίου Ταμβάκη, Χημικοῦ, Διευθυντοῦ τοῦ Ἐργοστασίου «ΕΒΕΠ» Αἰγίου, τὴν 17.4.63.

2) «Ἐργοστάσιον Ἀζώτου Πτολεμαίδος» ὑπὸ τοῦ κ. Παναγιώτου Παπαγεωργίου, Χημικοῦ Ἐργοστασίου ΑΧΑ-ΙΑ — CLAUSS, τὴν 8.5.63.

B) Ψυχαγωγία.

Ἐπραγματοποιήθη ἐκδρομὴ τοῦ Συλλόγου εἰς Δελφούς τὴν Κυριακὴν 2.6.63.

## Η ΚΙΝΗΣΙΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

—Τὴν 14 τ.μ. συνεζητήθη εἰς τὸ Πρωτοβάθμιον Διοικητικὸν Διαιτητικὸν Δικαστήριον Ἀθηνῶν τὸ θέμα τῆς νέας Συλλογικῆς Συμβάσεως Χημικῶν. Ἡ ἀπόφασις τοῦ Δικαστηρίου ἀναμένεται ὅτι θὰ ἐκδοθῆ συντόμως. Τὰ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ τοῦ Πανελλ. Συλλόγου Χημικῶν Βιομηχανίας ὑπέβαλον τὸ σχετικὸν ὑπόμνημα τῶν ἀπόψεων τῶν καὶ προγραμματίζουν τὰ ἀπαραίτητα διαβήματα παρὰ τῆ Κυβερνήσει.

—Φέρεται εἰς γνῶσιν τῶν χημικῶν τῶν καθυστερούντων εἰσφοράς τῶν εἰς τὸ Ταμεῖον Ἐπικουρικῆς Ἀσφαλίσεως Χημικῶν ὅτι ἐψηφίσθη ἀπὸ τὴν Βουλὴν νόμος, τοῦ ὁποίου ἡ ἐφαρμογὴ ἄρχεται μετὰ δέμηνον ἀπὸ τῆς δημοσιεύσεώς του εἰς τὴν Ἐφημερίδα τῆς Κυβερνήσεως. Διὰ τοῦ Νόμου τούτου αἱ ὀφειλόμενα εἰσφο-

ραὶ μέχρι τῆς 30.6.63 θὰ καταβληθοῦν εἰς 60 μηνιαίας δόσεις. Πληροφορίαι παρὰ τῷ TEAX — Σωκράτους 83, τηλ. 525.813.

—Οἱ Χημικοὶ τοῦ Καπνολογικοῦ Ἰνστιτούτου Δράμας κατήλθον τὴν 28ην Αὐγούστου εἰς 24ωρον προειδοποιητικὴν ἀπεργίαν μετὰ τῶν Γεωπόνων διὰ τὴν μὴ ἐπίλυσιν τοῦ ζητήματος τῆς χορηγήσεως ὑπερωριακοῦ ἐπιδόματος ἐρεύνης, τοῦ χορηγηθέντος ἤδη εἰς τὰ ἐρευνητικὰ ἐργαστήρια ἀρμοδιότητος Ὑπουργείου Γεωργίας. Τὸ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ. ἀπέστειλε τηλεγράφημα διαμαρτυρίας πρὸς τοὺς Ὑπουργὸν καὶ Ὑφυπουργὸν Ἐμπορίου καὶ τὸν κ. Ν. Χριστοδούλου.

—Τὸ Γραφεῖον εὔρέσεως ἐργασίας παρὰ τῆ Ε.Ε.Χ. λειτουργεῖ ἤδη ἱκανοποιητικῶς. Οἱ ἄνεργοι συνάδελφοι



θά πρέπει νά ἀπευθύνωνται εἰς αὐτό. Ὁ Σύνδεσμος Ἑλλήνων Βιομηχάνων καί τὰ Ἐμπορικά καί Βιομηχανικά Ἐπιμελητήρια, πρὸς ἃ ἀπηυθύνθη ἡ Ε.Ε.Χ. ἀπήντησαν ὅτι ἐγνώρισαν διὰ τῶν ἐκδιδομένων δελτίων των εἰς τὰ μέλη των, τὴν λειτουργίαν τοῦ Γραφείου τούτου.

—Τὸ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ. παρακαλεῖ τὰ μέλη της ὅπως μὴ ἀμελήσουν νά ἀπαντήσουν εἰς ποίας Ἐπιτροπὰς

μελέτης θεμάτων ἐπιθυμοῦν νά συμμετάσχουν, ἐκ τῶν προγραμματισθέντων εἰς τὴν ἐγκύκλιόν του, ὑπ' ἀριθ. 308.

—Ἡ παραλαβὴ τοῦ κτιρίου τῶν Γραφείων τῆς Ε.Ε.Χ. θά γίνῃ τὸ πρῶτον δεκαήμερον τοῦ μηνὸς Σεπτεμβρίου, περατωθειῶν ὅλων τῶν ὑποδειχθειῶν τροποποιήσεων.

## ΕΠΙΣΤΟΛΑΙ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΣΥΝΤΑΞΙΝ

ΣΥΛΛΟΓΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΧΑΪΑΣ

Ἐν Πάτραις τῆ 9 - 8 - 1963

Ἄριθ. Πρωτ. 155/129

Κύριοι Συνάδελφοι,

Διεξήλθομεν τὴν ἀπάντησιν τῆς Διοικήσεως Ἐπιτροπῆς τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» καὶ εὐχαριστοῦμεν διὰ τὰς πληροφορίας της. Ὁ ἀντικειμενικὸς σκοπὸς τῆς ἐπιστολῆς μας ἦτο μόνον νά θέσωμεν ἓνα ζήτημα, ὅπως τὸ βλέπουν οἱ συνάδελφοι τοῦ Συλλόγου μας. Ἐκτιμῶμεν τοὺς συναδέλφους τῆς Διοικήσεως Ἐπιτροπῆς καὶ πιστεύομεν ὅτι δέχονται εὐχαρίστως μίαν καλὸπιστον κριτικὴν ἀποσκοποῦσαν εἰς τὴν ἐνημέρωσιν ἐπὶ ὠρισμένων ἀντιλήψεων τοῦ χημικοῦ κόσμου τῆς περιοχῆς μας. Ἐὰν αἱ ἀντιλήψεις αὗται δὲν ἐγνώσθησαν ἀπὸ τοῦ βήματος τῆς Γενικῆς Συνελεύσεως ἐν Ἀθήναις, νομίζομεν ὅτι δὲν ἀποτελεῖ ἀπόδειξιν ὅτι δὲν ὑπάρχει τίποτε πρὸς συζήτησιν. Ὡστόσο ὅμως, τὸ θέμα ἀνεκινήθη εἰς τὴν Γεν. Συνέλευσιν τοῦ Συλλόγου μας ἐν Πάτραις τὴν 13/3/63.

Ἐπανερχόμεθα εἰς ὅσα σὰς ἐγράψαμεν εἰς τὴν προηγούμενην ἐπιστολήν μας καὶ συγκεκριμένως :

1) Εὐρίσκόμεθα εἰς τὸν μῆνα Αὐγούστον καὶ τὸ τελευταῖον ἐκδοθὲν τεύχος τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» ἦτο τοῦ μηνὸς Φεβρουαρίου, ἐπομένως ἔχομεν μίαν χρονικὴν ὑστέρησιν ἐνὸς πενταμήνου εἰς τὴν ἔκδοσιν. Δὲν γνωρίζομεν τοὺς λόγους, πάντως εἶναι μία ἀνωμαλία τῆς ὁποίας πρέπει νά ἐξευρεθοῦν τὰ πραγματικά αἴτια διὰ νά ἐξουδετερωθοῦν καὶ διὰ νά ἐπανέλθῃ τὸ περιοδικὸν εἰς τὴν τακτικὴν του μηνιαίαν ἔκδοσιν.

2) Αἱ δημοσιευόμεναι ἐργασίαι θεωρητικῆς φύσεως εἶναι λίαν ἀξιόλογοι καὶ διεθνοῦς στάθμης.

3) Τὰ ξενόγλωσσα κείμενα εἶναι ἐπιτρεπτά, πρέπει ὅμως ἀπαραιτήτως νά προηγῆται τὸ πλήρες κείμενον εἰς τὴν ἑλληνικὴν γλῶσσαν, ὅπως κάμνουν καὶ ἄλλα ἐπιστημονικά περιοδικά.

4) Αἱ πρωτότυποι ἐργασίαι ἐπὶ τεχνολογικῶν θεμάτων πρέπει νά δημοσιεύωνται εἰς τὸ πρῶτον μέρος τοῦ περιοδικοῦ καὶ ὄχι εἰς τὸ δεύτερον (ἐπαγγελματικόν), ὅπως γίνεται πολλάκις. Πολλαὶ ἐργασίαι ἐπὶ τεχνολογικῶν θεμάτων, λίαν ἀξιόλογοι, δίδονται πρὸς δημοσίευσιν εἰς τὰ «Τεχνικά Χρονικά», ἀκριβῶς διότι θεωρεῖται (ἴσως κακῶς) ὅτι ἡ ὑπάρχουσα ἀτμόσφαιρα κρίσεως εἰς τὰ «Χημικὰ Χρονικά» ὑποτιμᾷ τὴν τεχνολογικὴν ἔρευναν.

5) Ὑπάρχουν προβλήματα πολλὰ εἰς τὴν πατρίδα μας γύρω ἀπὸ τὴν δικαιοδοσίαν δράσεώς μας, ὡς ἐπισημῶν, ἀλλὰ πρέπει νά ὁμολογηθῇ εἰλικρινῶς, ὅτι οὐδεὶς ἀντίπαλος τούτων ὑπάρχει εἰς τὸ περιοδικόν μας.

Γενικῶς ὑπάρχουν ζητήματα τὰ ὁποῖα πρέπει νά ἀντιμετωπισθοῦν διὰ νά ὁλοκληρωθῇ τὸ περιοδικὸν τὸν προορισμὸν του. Ἡ ἀντίληψις ὅτι «ὅλα πάνε καλά» καὶ ἐπομένως δὲν ὑπάρχει τίποτε πρὸς συζήτησιν, δὲν εἶναι ἐποικοδομητικὴ τῆς προόδου. Καὶ πάλιν, ἡ συζήτησις διὰ νά εὐρεθῇ ἓνας τρόπος, ὥστε τὸ περιοδικὸν νά ἐπεκτείνῃ τὴν χρησιμότητά του, δὲν ἀποτελεῖ μομφὴν τῆς Διοικήσεως Ἐπιτροπῆς.

Ἡ ἰδικὴ μας ἀντίληψις ἐπὶ τοῦ θέματος εἶναι νά συσταθῇ μία ἐπιτροπὴ συναδέλφων ὅλων τῶν τάσεων καὶ βάσει, ἀφ' ἐνὸς μὲν τῶν ἀναγκῶν τῆς ἑλληνικῆς πραγματικότητος, ἀφ' ἑτέρου δὲ λύσεων ἀναλόγων περιπτώσεων εἰς ξένας χώρας, νά ληφθῇ μία ἀπόφασις ἐπὶ τῆς προκριτέας λύσεως. Ἴσως χρειασθῇ νά διαιρεθῇ τὸ περιοδικὸν εἰς τμήματα, ἴσως πρέπει νά ἐκδοθῇ ἄλλο περιοδικόν, ἐν πάσῃ περιπτώσει πρέπει νά φύγωμεν ἀπὸ τὴν στατικὴν κατάστασιν αὐτοϊκανοποιήσεως.

Μετὰ συναδελφικῶν χαιρετισμῶν

Ὁ Πρόεδρος

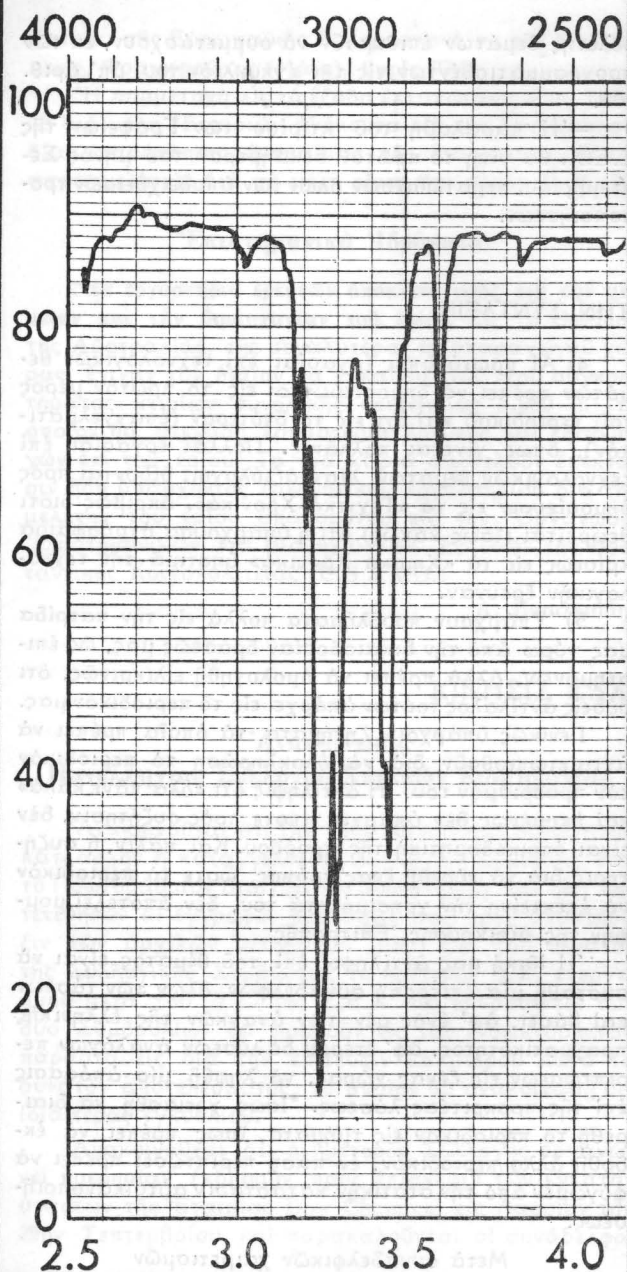
Ὁγ. Μ. Ἀγγελίδης

Ὁ Γεν. Γραμματεὺς

Ν. Σιμιτζῆς

LOW-COST

## SPECTROPHOTOMETERS



### 137 UV

190 — 750 m $\mu$

Fully automatic recording ultraviolet spectrophotometer, 60° quartz prism, double-beam instrument, optical null. Two light sources: hydrogen and tungsten lamp. Two wavelength ranges: 190-390 millimicrons in the ultraviolet, 350-750 millimicrons in the visible range. Recording linear in wavelength and linear in absorbance. Provides highest ultraviolet resolution and photometric precision in its class.

### 137 - G

0,83 — 7,65  $\mu$

Fully automatic recording grating spectrophotometer, filter-grating monochromator with two gratings in sequence, double-beam instrument, optical null, two wavelength ranges. Provides high resolution in the near infrared range (0.83 microns to 7.65 microns).

### 237

4000 — 625 cm<sup>-1</sup> (2,5 — 16  $\mu$ )

Fully automatic recording spectrophotometer, filter-grating monochromator with two gratings in sequence, double-beam instrument, optical null, two wavelength ranges. High resolution performance from 2.5 to 16 microns (4000-625 wavenumbers).

### 137 NaCl

2,5 — 15  $\mu$

Fully automatic recording spectrophotometer for the NaCl range. NaCl prism monochromator, double-beam instrument, optical null. Scans the fundamental infrared spectrum from 2,5 microns to 15 microns — the spectral region of significance in practically all analyses involving organic chemicals. The lowest-priced recording infrared spectrophotometer.

### 137 KBr

12,5 — 25  $\mu$

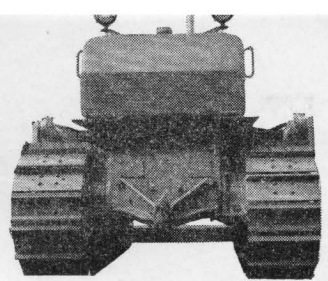
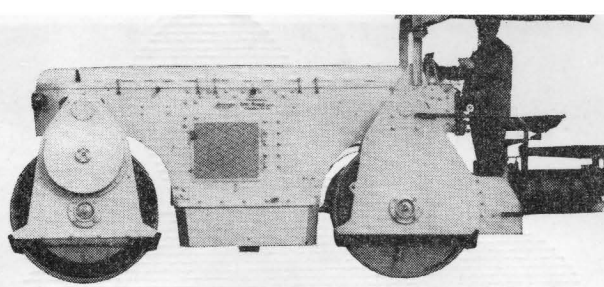
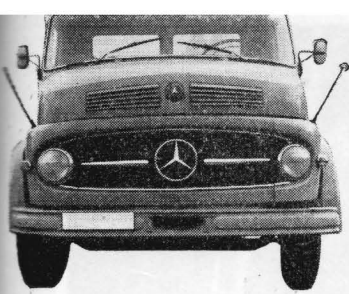
Fully automatic recording spectrophotometer for the KBr range. KBr prism monochromator, double-beam instrument, optical null. Preferred as additional instrument for providing analytical data to 25 microns.

CH stretching vibrations in an infrared spectrum. Vibrations caused by olefinic, aromatic, and aliphatic CH-groups are all clearly separated. (Model 237).

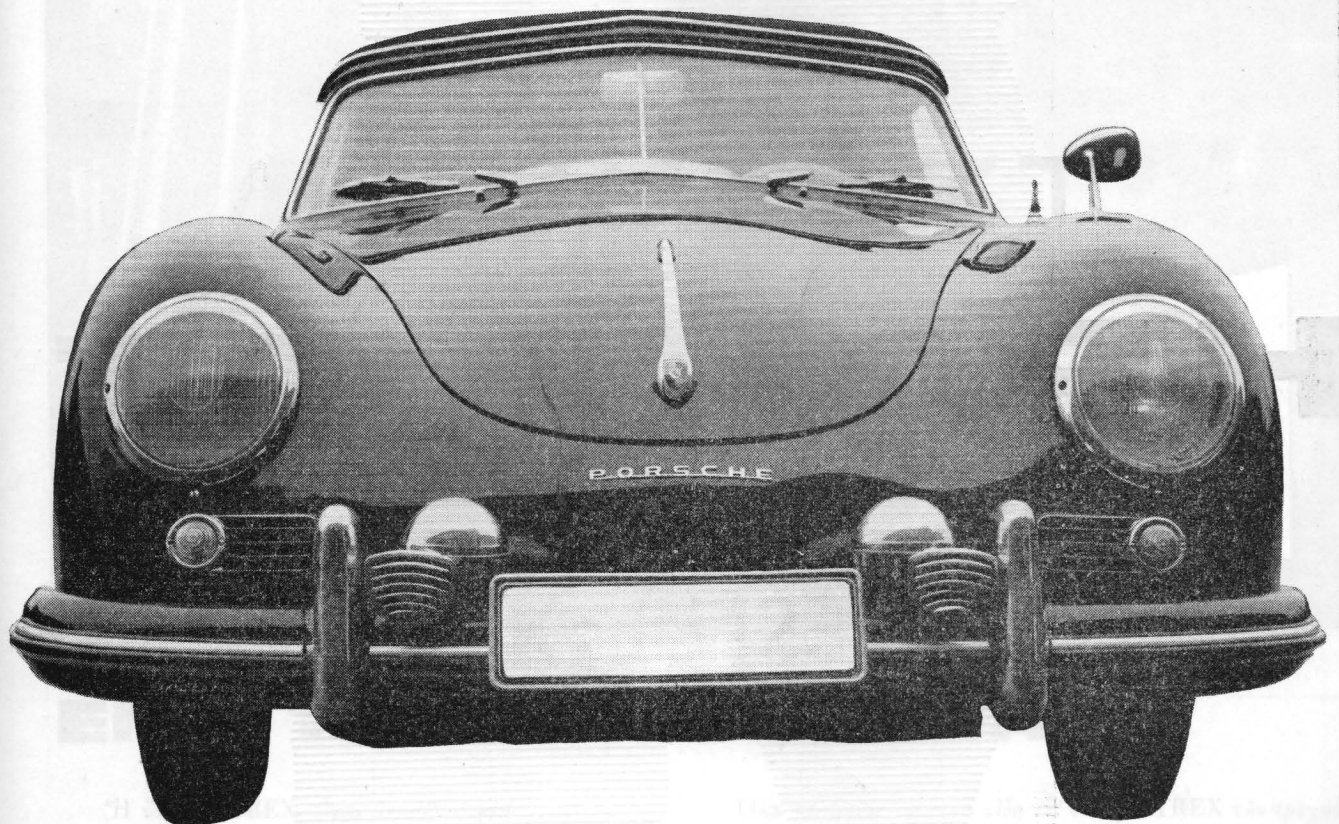
# PERKIN-ELMER

Perkin - Elmer AG

Dufourstr. 90, Zurich 8, Schweiz



Πρώτες ύλες τών εργοστασίων  
BAYER-Βερνικοχρώματα  
δι' αυτοκίνητα και μηχανήματα



2653

Ἐάν ενδιαφέρεσθε νά δώσετε ἕνα καλό προστατευτικόν ἐπίστρωμα σέ αυτοκίνητα, μηχανήματα καί γεωργικές μηχανές,

χρησιμοποιήσατε τήν νέαν πρώτην ὕλην διά βερνικοχρώματα τῷ ALKYDAL F 49 τῶν ἐργοστασίων BAYER ἡλύει ἀπολύτως αὐτό τό πρόβλημα.

Τό ALKYDAL F 49 εἶναι μία ἀλκυδική ρητίνη μέ μέσην περιεκτικότητα εἰς ἔλαιον, ποῦ στεγνώνει στόν ἀέρα, ἐνσωματώνει εὐκόλα τά χρώματα καί τάς ἀδρανεῖς ὕλας καί στεγνώνει ἀκόμη καί σέ μεγάλα πάχη ἐπιστρώσεως καλά καί κατά βάθος.

Ἐπιστρώσεις βερνικοχρωμάτων μέ ALKYDAL F 49 παρουσιάζουν ἀμέσως σκληράν ἐπιφάνειαν καί ἀνθεκτι-

κότητα εἰς τό ὕδωρ, ἔλλειψιν κολλητικότητος καί ἀρίστην στιλπνότητα. Δι' ἄλλα αὐτά τό ALKYDAL F 49 εἶναι ἡ ἐνδεδειγμένη πρώτη ὕλη διά τήν παρασκευήν βερνικοχρωμάτων ἀρίστης ποιότητος δι' αυτοκίνητα καί μηχανήματα.

BAYER—LEVERKUSEN—GERMANIA

Γεν. Ἀντιπρόσωποι ἐν Ἑλλάδι:

»Δρ Δημ. Α. Δελῆς» Ο. Ε. Α. Ε.

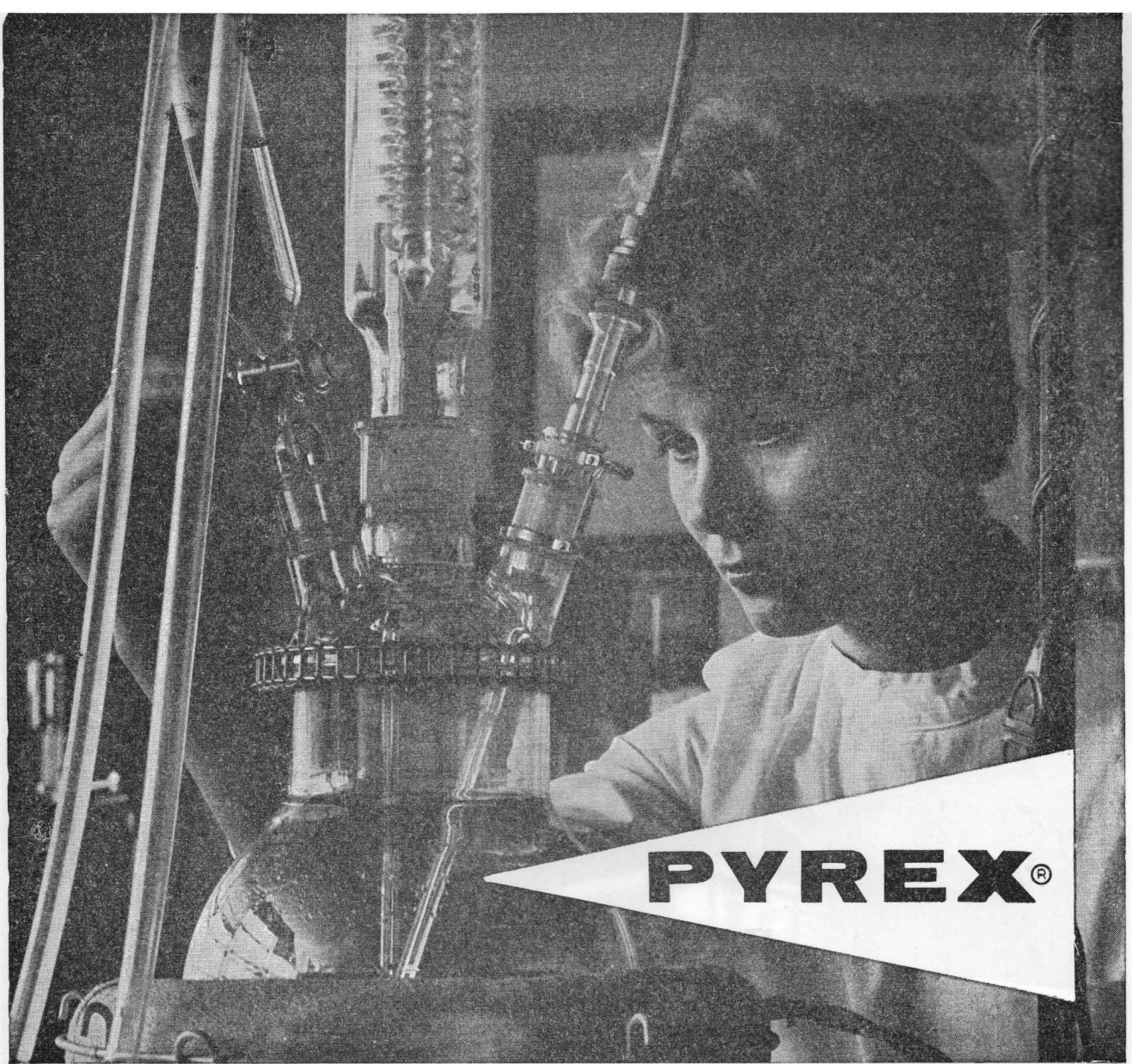
Ἀθῆναι — Ἀγ. Φιλοθέης 17





**ΤΣΙΜΕΝΤΑ**  
**ΗΡΑΚΛΗΣ**

ΑΝΩΝΥΜΟΣ ΓΕΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ  
**ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΗΡΑΚΛΗΣ ΟΛΥΜΠΟΣ**  
ΟΔΟΣ ΔΡΑΓΑΤΣΑΝΙΟΥ 8 ΑΘΗΝΑΙ ΤΗΛΕΦ. 233-381



**PYREX®**

## ΕΝΑ ΤΕΛΕΙΟ ΠΕΙΡΑΜΑ!..

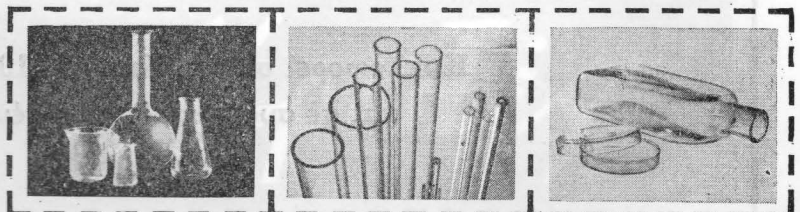
Ἡ ὑάλος PYREX εἶναι ἀναμφισβητήτως ἡ εἰς μεγαλυτέραν κλίμακα χρησιμοποιούμενη εἰς τὰ ἐργαστήρια ἐρευνῶν ὅλου τοῦ κόσμου. Αὐτός εἶναι ὁ λόγος τῆς μεγάλης πείρας τῶν κατασκευαστῶν αὐτοῦ.

Ἐπιπλέον, ὁ γυάλινος μικροῦ συντελεστοῦ διαστολῆς, ἀντέχει ἰδιαίτερος τόσο εἰς τὰς θερμικάς, ὅσον καὶ εἰς τὰς μηχανικάς κρούσεις. Ἐκτός τῶν ὡς ἄνω πλεονεκτημάτων, τὰ PYREX ἐνδείκνυνται, λόγω τῆς τελείας οὐδετερότητός των καὶ τῆς ἀντοχῆς τῶν εἰς τὴν διάβρωσιν, διὰ χρήσεις ρευστῶν δυσκόλως παρασκευαζομένων ἢ προκαλοῦντα διάβρωσιν.



Ἄλλα τὰ ἐργαστηριακά εἶδη ἐξ' ὑάλου PYREX τῆς τρεχούσης παραγωγῆς φέρουν τὸ παραπλεύρως εἰκονιζόμενον σῆμα. Μόνον τὸ σῆμα αὐτὸ σᾶς ἐξασφαλίζει τὴ γνήσιον τῶν εἰδῶν PYREX ἅτινα κατασκευάζονται παρὰ τοῦ οἴκου.

ΣΟΒΙΠΕΛ - ΓΑΛΛΙΑΣ (SOVIREL - FRANCE)



κατασκευασθέν εἰς τὴν Γαλλίαν παρὰ τοῦ ΣΟΒΙΠΕΛ

**SOVIREL**  
FRANCE

27, RUE DE LA MICHODIÈRE-PARIS 2°

Η  
Α. Ε. ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΔΟΠΟΙΕΙΟΥ ΚΑΙ  
ΚΑΛΥΚΟΠΟΙΕΙΟΥ

Ἀνακοινώνει  
εὐχαρίστως πρὸς τοὺς Ἕλληνας  
κυνηγούς, ὅτι ἔθεσεν εἰς κυκλοφορίαν τὴν νέαν  
ἄκαπνον ζελατινοποιημένην νιτροκυτταρινούχον  
πυρίτιδα

**“ ΠΥΡΚΑΛ,,**

**ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ :**

**ΠΛΗΡΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΑ ΚΑΤΑΚΑΥΣΙΣ  
ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΙΣ ΕΙΣ ΥΓΡΑΣΙΑΝ  
ΚΑΙΓΕΤΑΙ ΚΑΙ ΜΕ ΚΑΨΥΛΙΟΝ 6,45  
ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΕΙΣ ΤΗΝ ΤΙΜΗΝ**



**Κυκλοφορεῖ σὲ κουτάκι τῶν 100 Γραμμαρίων  
καὶ σὲ συσκευασία τῶν πέντε κιλῶν.**

Για την αύξηση της παραγωγικότητας

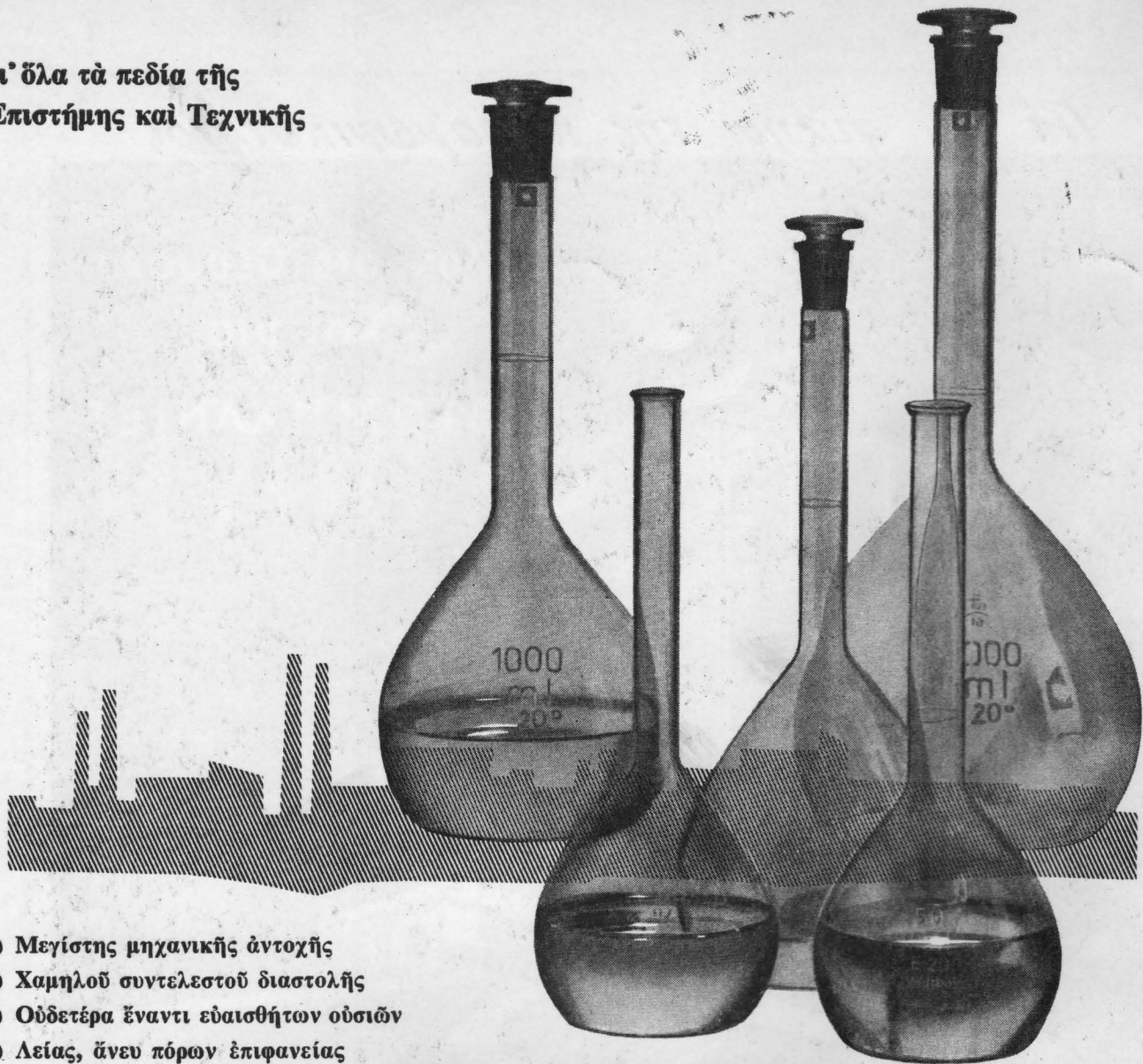
Χρώματα Όξυμαχα  
και για  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ



Χρωτέχ



Δι' ὅλα τὰ πεδία τῆς  
Ἐπιστήμης καὶ Τεχνικῆς



- Μεγίστης μηχανικῆς ἀντοχῆς
- Χαμηλοῦ συντελεστοῦ διαστολῆς
- Οὐδέτερα ἔναντι εὐαισθητῶν οὐσιῶν
- Λείας, ἄνευ πόρων ἐπιφανείας

# JENA<sup>ER</sup> GLAS<sup>®</sup>

DURAN 50 · GERÄTEGLAS 20

G 20A

Διαρκῆς παρακαταθήκη διὰ Ν. ΕΛΛΑΔΑ  
Φαρμακεῖον Π. Α. ΜΑΡΙΝΟΠΟΥΛΟΥ — Ἀθῆναι  
Ἑλ. Βενιζέλου & Πατησίων Τηλ. 624.901 - 624.906

Διαρκῆς παρακαταθήκη διὰ Β. ΕΛΛΑΔΑ  
ΑΘ. ΠΑΠΑΠΟΣΤΟΛΟΥ — Θεσσαλονίκη  
Ὁδὸς Ἑγνατίας 72 — Τηλ. 75.704 — 23.910



Ὡς βοριοπυριτωκαὶ ὕαλοι ὑψίστης χημικῆς σταθερότητος πληροῦν τὰς πλέον εἰδικὰς ἀπαιτήσεις ποὺ τίθενται διὰ χημικὰς συσκευάς. Ὁ μικρὸς συντελεστὴς διαστολῆς, ἡ ὥς ἐκ τούτου μεγάλη ἀντοχὴ εἰς θερμοκὰς μεταβολὰς καὶ ἡ χημικὴ ἀνθεκτικότης κατέστησαν τὸ DURAN 50 τὴν κατ' ἐξοχὴν ὕαλον διὰ τὴν κατασκευὴν μεγάλων συσκευῶν καὶ ἐγκαταστάσεων εἰς τὴν χημικὴν βιομηχανίαν. Ὡς κυρίως κατάλληλος διὰ ἐργαστηριακοὺς σκοποὺς θεωρεῖται διεθνῶς ἡ ὕαλος GERÄTEGLAS 20 μὲ τὴν ἐξαιρετικὴν σταθερότητά της ἔναντι ἀλκαλικῶν διαλυμάτων.

Γενικοὶ Ἀντιπρόσωποι : Οἶκος Ἀντιπροσωπειῶν «BAMBAKA»  
Ἀθῆναι : Πλατεῖα Κτινᾶ 8 — Ταχ. Θυρίς 38 — Τηλ. 221.394  
Θεσσαλονίκη : Συγγροῦ 2 — Ταχ. Θυρίς 184 — Τηλ. 73.582 — 75.888

## JENA<sup>ER</sup> GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ

ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ