

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικητική Ἐπιτροπή: **Ι. Ν. Ζαγανιάρης, Ι. Δ. Κανδήλης, Α. Δ. Σαραντίτης, Ν. Σ. Καρνής**

ΥΠΑΡΧΟΥΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ ΕΝ ΕΛΛΑΔΙ; *

ὑπό τοῦ κ. ΓΕΩΡΓ. Κ. ΓΕΩΡΓΑΛΑ, Τακτ. Καθηγητοῦ τῆς Ὀρυκτολογίας καὶ Πετρολογίας ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ Ἀθηνῶν.

Τῆς ἀναπτύξεως τοῦ κυρίου θέματος ἐκρίθη ἀναγκαῖον, πρὸς ἀρτιώτερον παρακολούθησιν καὶ κατανόησίν του, νὰ προταχῶσι προεισαγωγικαί τινες καὶ προκαταρκτικαὶ γενικαὶ γνώσεις, ἀφορῶσαι τὰ τῆς χημικῆς συνθέσεως καὶ ταξινομήσεως τῶν πετρελαίων, τὰ εἶδη τῶν πετρελαιοφόρων κοιτασμάτων, τὰ τῆς γενέσεως τοῦ πετρελαίου καὶ τῶν κοιτασμάτων του ὡς καὶ τὰ τῶν ἐπιφανειακῶν ἐνδείξεων ὑπάρξεως πετρελαίου εἰς τὸ ὑπέδαφος.

Α'

ΓΕΝΙΚΑΙ ΤΙΝΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ ΠΕΡΙ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΑΥΤΟΥ

1. ΦΥΣΙΚΑ ΒΙΤΟΥΜΕΝΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΚΡΙΣΙΣ ΑΥΤΩΝ

Τὸ πετρέλαιον εἶναι μέλος ὁμάδος φυσικῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, αἵτινες εἶναι γνωσταὶ ὑπὸ τὸ γενικὸν περιληπτικὸν ὄνομα φυσικὰ βιτουμένια, ὅπως ὁ καθηγητῆς κ. Ματθαίουπολος ἐξελλήνισε τὸν ξένον ὄρον *Bitumina*. Μὲ τὸν ὄρον δὲ φυσικὰ βιτουμένια νοοῦνται ὅλοι οἱ ἀέριοι, ὑγροὶ ἢ στερεοὶ ὕδρογονάνθρακες καὶ τὰ παράγωγά των, τὰ περιέχοντα ἐπιπροσθέτως ὀξυγόνον ἢ θεῖον.

Τὰ βιτουμένια δὲν εἶναι διαλυτὰ ἐν ὕδατι, διαλύονται ὅμως ἐν ὄλῳ ἢ ἐν μέρει εἰς διθειάνθρακα, βενζόλιον, χλωροφόρμιον, τετραχλωράνθρακα κ. ἄ.

Ὅλα τὰ βιτουμένια παράγονται κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον· τὰ βαρύτερα ἐξ αὐτῶν γεννῶνται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἐκ τῶν ἐλαφροτέρων, ἐν μέρει μὲν διὰ μερικῆς ἐξατμίσεως τούτων, ἐν μέρει δὲ διὰ χημικῆς ἀλλοιώσεως. Τούτου ἕνεκα ὑπάρχουν καὶ ἐνδιάμεσα μεταβατικὰ μέλη.

Τὸ πετρέλαιον διαλύει ὡσαύτως στερεὰ βιτουμένια· δι' ἐξατμίσεως πάλιν τοῦ τοιοῦτου διαλύματος ἀποχωρίζονται ἐξ αὐτοῦ τὰ στερεὰ βιτουμένια. Τὸ φαινόμενον τοῦτο γίνεται καὶ ἐν τῇ φύσει.

Τὰ βιτουμένια δύνανται νὰ ταξινομηθῶσι κατὰ τὸν ὀπισθεν πίνακα.

Τὰ διάφορα βιτουμένια παρουσιάζονται ἐν τῇ φύσει καὶ ἐν ἀναμίξει μὲ ἄλλας οὐσίας, ὅποτε διακρίνονται:

I. Μείγματα μὲ ὄρυκτους ἀνθρακας·

α) Μὲ ὀρνάνθρακα (λιγνίτην): δυσόδιλος, γαγάτης.

β) Μὲ λιθάνθρακας: Cannel—Boghead—Plattel—Coal, τορμπανίτης.

II. Μείγματα μετὰ πετρωμάτων·

α) Βιτουμενιοῦχα πετρώματα γενικῶς μὲ μικρὰν περιεκτικότητα εἰς βιτουμένια· π.χ. βιτουμενιοῦχος ἀσβεστόλιθος, βιτουμενιοῦχοι σχιστόλιθοι (καύσιμοι σχιστόλιθοι) κ.ο.κ.

β) Πετρελαιοῦχα πετρώματα· π.χ. πετρελαιοῦχος ψαμμίτης (μὲ πετρέλαιον ἢ πίσσαν).

γ) Ἀσφαλτοῦχα πετρώματα· π.χ. ασφαλτοῦχος ἀσβεστόλιθος, ασφαλτοῦχοι ἄμμοι (μὲ ἄσφαλτον καὶ ἐν μέρει μὲ πίσσαν). Ἡ ἄσφαλτος ἢ δύναται νὰ εἶναι ὡς συμπίοσιμα, ἐν λεπτοτάτῃ δηλ. διανομῇ διανεμημένη εἰς τὸ πέτρωμα, ἢ δύναται νὰ ἔχη συγκεντρωθῆ εἰς φλέβας καὶ φλεβίδια ἐντὸς τοῦ πετρώματος.

δ) Πετρελαιοῦχος σχιστόλιθος, πετρελαιοῦχος μάργα εἶναι πετρώματα, ἐκ τῶν ὁποίων δύναται νὰ ἐξαχθῆ πετρέλαιον δι' ἀποστάξεως. Ταῦτα δὲν ὑπάρχουν συνήθως εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς ὡς τοιαῦτα, ἀλλὰ γεννῶνται διὰ τῆς θερμικῆς ἀποσυνθέσεως τῶν βιτουμενίων συστατικῶν των, τὰ ὁποῖα εἶναι κυρίως ἀσφαλτίτης.

2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΙΣ

Τὰ πετρέλαια εἶναι πολύπλοκα μείγματα διαφόρων ὁμολόγων σειρῶν ὕδρογονανθράκων. Οὕτοι ἐμφανίζονται εἴτε ὑπὸ τὴν μορφήν ἀπλῶν μορίων, εἴτε ὑπὸ τὴν μορφήν μοριακῶν συμπλεγμάτων πολλαπλασίου μοριακοῦ βάρους.

Εἰς ἕκαστον πετρέλαιον παρουσιάζονται

* Τὸ παρὸν ἄρθρον ἀποτελεῖ τὸ πρῶτον μέρος τοῦ θέματος τοῦ ἐναρκτηρίου μαθήματος τοῦ καθηγητοῦ κ. Γ. Γεωργαλά. Τὸ δεύτερον μέρος, τὸ ὁποῖον θὰ δημοσιευθῆ εἰς τὸ προσεχές τεῦχος, θὰ ἀφορᾷ ἀποκλειστικῶς τὰς ἐν Ἑλλάδι ἐμφανίσεις πετρελαίου.

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΙΣ ΒΙΤΟΥΜΕΝΙΩΝ ΚΑΤΑ ΤΟΝ Η. ΗÖFER

I. Αέρια

1. Γήινα αέρια (αέρια πετρελαίων, φυσικόν αέριον).

II. Υγρά (Πετρέλαια)

(Με τὸν ὄρον πετρέλαια χαρακτηρίζουν ἢ ὅλην τὴν τάξιν τῶν φυσικῶν ὑγρῶν βιτουμένων ἢ μόνον ἐκεῖνα τὰ εἶδη, τὰ ὅποια, συχνότατα ἐμφανιζόμενα, ἔχουν τὸν συνήθη βαθμὸν ἐκκίνησις ὑγροῦ, τῶν παχυρρυστῶν εἰδῶν χαρακτηριζομένων τότε διὰ τοῦ ὀνόματος πίσσα).

2. Πετρέλαιον· ὑγρὸν ἐλαϊῶδες, ἀρκετὰ πηκτικόν, λεπτόρρευστον μέχρι πυκνορρυστου, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον καστανόχρουν μέχρι μέλανος, σπανιῶτερον ἄχρουν καὶ διαυγές ἢ κίτρινον, ἀναλόγως τοῦ χρώματος παρουσιάζον διαφόρους βαθμοὺς διαφανείας.

3. Πίσσα (ὕγροπισσα ἢ πισσάσφαλτος, μάλθα)· παχύρρευστος κολλώδης, ἑκτατὴ εἰς νήματα, μέλαινα ἢ καστανομέλαινα.

4. Παραφίνη· στερεά, μαλακή, ἀνοικτόχρωμος ἢ λευκή.

5. Ὀρυκτὸς κηρὸς ἢ ὄζοκηρίτης· εὐμάλακτος (εὐκαμπτος ἢ μαλακός) ἕως μὴ μαλασσόμενος, κίτρινος ἕως καστανόφαιος· περιέχει καὶ παραφίνη κατὰ διάφορα ποσά.

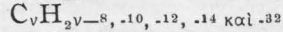
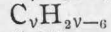
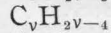
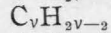
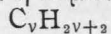
6. Ἀσφαλτος· στερεά, εὐκόλως κοπτομένη, σκληρὰ καὶ εὐθραυστος ὅταν εἶναι ψυχρά. Ἐλαφρῶς θερμαινομένη γίνεται πλαστικὴ· καστανομέλαινα· ἀφίνει γραμμὴν καστανόχρουν καὶ ἔχει θραῦσιν ἀλαμπῆ.

7. Ἀσφαλτίτης· εὐθραυστος, μέλας, γραμμὴ μέλαινα μέχρι καστανομελαίνης, θραῦσις ὄστρεώδης καὶ λάμπουσα.

III. Στερεά

δύο ἢ καὶ περισσότεραι σειραὶ τῶν κατωτέρω μνημονευθησομένων ὑδρογονανθράκων. Συνήθως ἐν τούτοις ἐπικρατεῖ μία σειρά καὶ δὴ ἢ ἡ σειρά τοῦ μεθανίου (παραφίνας) ἢ τὰ ναφθένια. Παρ' αὐτὰς εὐρίσκονται κατὰ δευτερευούσας ποσότητας εἰς τινὰ πετρέλαια καὶ μέλη τῶν σειρῶν τοῦ αἰθυλενίου, τοῦ βενζολίου, σπανιότερον δὲ μέλη τῆς σειρᾶς τοῦ ἀκετυλενίου καὶ τῆς τερπενικῆς τοιαύτης. Μεμονωμένως εὐρέθησαν καὶ ἄλλαι ἀκόμη ὁμάδες.

Μέχρι τοῦδε κατεδείχθησαν ὑπάρχουσαι εἰς τὰ διάφορα πετρέλαια αἱ ἀκόλουθοι σειραὶ (αἱ συνηθέστερον ἀπαντῶσαι εἶναι ἢ πρώτη, ἢ δευτέρα καὶ ἢ πέμπτη):



Ἐκτὸς τῶν ὑδρογονανθράκων ὑπάρχουν εἰς τὰ πλεῖστα πετρέλαια καὶ εἰς μικρὰ ποσά καὶ ἐνώσεις περιέχουσαι ὀξυγόνον (πετρελαϊκὰ ὀξέα), ἄζωτον (ἀπὸ ἴχνη μέχρις 1% καὶ πλέον, πιθανῶς ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὑπὸ μορφήν πολυπλόκων ὀργανικῶν βάσεων), θεῖον, τέλος δὲ περιέχονται ὕδωρ καὶ ἀνόργανα πρόσθετα προσμείγματα.

Σχετικῶς μὲ τὸ ὀξυγόνον δέον νὰ παρατηρηθῆ, ὅτι μεγαλειτέρα περιεκτικότης εἰς τοῦτο δὲν παρατηρεῖται εἰς ἀναλλοίωτα, ἀμέσως ἐκ τῶν βαθῶν τῆς γῆς προερχόμενα, πετρέλαια. Ἡ τυχὸν ὑπάρχουσα μεγαλειτέρα περιεκτικότης εἰς ὀξυγόνον προέρχεται ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος ἐπὶ τῶν πετρελαίων.

Ράδιον δὲν κατέστη δυνατόν νὰ καταδειχθῆ εἰς πετρέλαια, ραδιενέργειαι ὅμως παρετηρήθησαν εἰς ἀναλλοίωτα τοιαῦτα, προσφάτως ἐξε-

θόντα, καταγόμενα καὶ προερχόμενα ἐκ τῶν περιβαλλόντων τὸ πετρέλαιον πετρωμάτων καὶ ἰδιαίτερος τῶν ἀργίλλων. Τὰ ἄλλα παρουσιαζόμενα εὐγενῆ αέρια (ἥλιον κ.λ.) δύναται νὰ θεωρηθῶσιν ὡς προϊόντα διασπάσεως.

Ἐνταῦθα δέον νὰ παρατηρηθῆ ὅτι ἐνίοτε γειτονικὰ φρέατα παρέχουν πετρέλαια μὲ ὑδρογονάνθρακας διαφόρου συνθέσεως· ἐν τούτοις ὁ χημικὸς χαρακτήρ των γενικῶς συμφωνεῖ. Αἱ τοιαῦται διαφοραὶ τῆς χημικῆς συνθέσεως ὀφείλονται εἰς τὸ ὅτι δύο γειτνιάζοντα φρέατα δύναται νὰ λαμβάνωσι τὸ πετρέλαιόν των ἐκ δύο διαφόρων κοιτασμάτων.

3. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΙΣ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ

Λόγω τῆς μεγάλης ποικιλίας τῶν συνιστῶντων τὸ πετρέλαιον ὑδρογονανθράκων δὲν κατέστη δυνατόν ἀκόμη μέχρι σήμερον νὰ γίνῃ μία, τελείως ἱκανοποιούσα ὅλας τὰς ἀπαιτήσεις, ταξινομήσις τῶν πετρελαίων ἐπὶ χημικῆς βάσεως. Αἱ μέχρι σήμερον γινόμενα προσπάθειαι ταξινομήσεως στηρίζονται μᾶλλον ἐπὶ φυσικῶν μεθόδων χωρισμοῦ. Καὶ δὴ:

1) Ταξινομοῦνται τὰ πετρέλαια ἀναλόγως τοῦ εἰδικοῦ των βάρους εἰς:

Λίαν ἐλαφρὰ ἔλαια πυκνότητος 0,7-0,8

Ἐλαφρὰ ἔλαια » 0,8-0,9

Βαρέα ἔλαια » 0,9-1,0

2) Ἀναλόγως τῶν προϊόντων ἀποστάξεως των. Τὰ προϊόντα ταῦτα διακρίνονται εἰς τρεῖς ὁμάδας:

Εἰς τὴν πρώτην περιλαμβάνονται τὰ ἀποστάζοντα μέχρις 150°, ἀποτελούμενα κυρίως ἐκ βενζίνης (γαζολίνης).

Εἰς τὴν δευτέραν τὰ ἀποστάζοντα μεταξύ 150 καὶ 300° (φωτιστικὸν πετρέλαιον).

Εἰς τὴν τρίτην τέλος τὰ ἔχοντα βαθμὸν ζέσεως ἄνω τῶν 300° (μαζούτ, ἄσφαλτος, ὄζοκηρίτης).

Ἐπειδὴ δὲ τοῦ ἀν ἐπικρατῆ ἡ πρώτη ἢ ἡ τρίτη ὁμὰς διακρίνονται τὰ πετρέλαια εἰς εὐκλόως πτητικὰ καὶ δυσκλόως πτητικὰ.

Τὰ εὐκλόως πτητικὰ (ἢ βενζινοβριθῆ) πετρέλαια εἶναι ἐλαφρὰ ἔλαια (ἔλαια μὲ παραφινικήν βάσιν), τὰ δὲ δυσκλόως πτητικὰ εἶναι βαρέα ἔλαια (ἔλαια μὲ ἀσφαλτικήν βάσιν).

Ὁ Hans Höfer-Heimhalt προέτεινε τὴν ἀκόλουθον ταξινομήσιν, ἡ ὁποία κρίνεται ὡς ἡ μᾶλλον ἀνταποκρινόμενη ἀπὸ πολλῶν ἀπόψεων πρὸς τὰς ἀπαιτήσεις τῆς πράξεως. Κατ' αὐτὴν διακρίνονται :

1. Τὰ μεθανιοπετρέλαια, ὅταν ἡ περιεκτικότης των εἰς ὑδρογονάνθρακας τῆς σειρᾶς τοῦ μεθανίου ἀνέρχεται πέραν τῶν 66 %.

2. Τὰ ναφθenioπετρέλαια, ὅταν ἡ περιεκτικότης των εἰς ναφθένια ἀνέρχεται πλέον τῶν 66 %.

3. Τὰ ναφθenio μεθανιοπετρέλαια, ὅταν οἱ ὑδρογονάνθρακες τῶν δύο σειρῶν (τοῦ μεθανίου δηλ. καὶ οἱ ναφθενικοὶ) ἐνυπάρχουν κατ' ἴσα ποσὰ ἢ, ἀκριβῶς εἰπεῖν, ὅταν οὔτε ἡ μία οὔτε ἡ ἄλλη σειρὰ φθάνει τὰ 66 % εἰς τὸ πετρέλαιον.

Ὡς τετάρτην κλάσιν προσθέτει ὁ C. Engler τὰ ἐσχάτως γνωσθέντα πετρέλαια ἀνωμάλου συνθέσεως, τὰ ὁποῖα ἔχουν μεγάλην περιεκτικότητα εἰς C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} , τερπένια, ὁμόλογα τοῦ βενζολίου κ.ο.κ.

Ὡς τύπος τῶν μεθανιοπετρελαίων δύνανται νὰ θεωρηθοῦν τὰ πετρέλαια τῆς Tegernsee καὶ τῆς Πεννσυλβανίας. Εἰς τὰ πετρέλαια ταῦτα ἀνήκουν ἐπίσης τὰ πετρέλαια τοῦ Klenczany (Γαλικίας), Anapa (Δυτ. Καυκάσου), Zarskiji Kolodzi (Τυφλίδος), Kuba (Βακού) καὶ τὰ τῆς Δυτ. Βιργινίας (Βόρ. Ἀμερική).

Τὸν τύπον τῶν ναφθenioπετρελαίων παρέχει τὸ Βακού (Balachany ἕως Ssurachany, Bibi-Eibat)· περαιτέρω εἰς τὴν κατηγορίαν ταύτην ἀνήκουν τὰ πετρέλαια τῆς Ἄνω Ἰταλίας (Velleja, Salso maggione, Ozzana-Taro), τῆς Wietze, Dschebel Zeit (Αἰγύπτου), Βορνέου, Ἰάβας, Σουμάτρας, Ἰαπωνίας, Τεξάς, Λουϊζιάνας, Καλιφορνίας καὶ Νοτ. Ἀργεντινῆς.

Ὁ τύπος τῶν ναφθenioμεθανιοπετρελαίων ἀντιπροσωπεύεται ἀπὸ τὸ πετρέλαιον τοῦ Colibasi τῆς Ρουμανίας. Πολλὰ ἐπίσης πετρέλαια τῆς Ρουμανίας καὶ Γαλικίας ἀνήκουν εἰς τὸν τύπον τοῦτον, ὡς καὶ τὰ τοῦ Ohio, Ἰνδιάνας, Ἰλλινόις καὶ Oklahoma.

4. Η ΑΛΛΟΙΩΣΙΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΕΝ ΤΩ, ΑΕΡΙ

Τὸ πετρέλαιον ἐρχόμενον εἰς μακροχρόνιον ὀψωδῆποτε ἐπαφὴν μὲ τὸν ἀέρα ὑφίσταται ἀλλοιώσεις, αἱ ὁποῖαι συνίστανται ἐν μέρει μὲν εἰς ἐξάτμισιν τῶν πτητικῶν συστατικῶν, ἐν μέρει δὲ εἰς πρόσληψιν ὀξυγόνου καὶ πολυμερισμόν. Αἱ ἀλλοιώσεις αὗται ἐπέρχονται

ταχύτερον δι' ὑψηλοτέρων θερμοκρασιῶν.

Διὰ τῆς μερικῆς ἐξατμίσεως (διαφυγῆ τῶν πτητικῶν ὑδρογονανθράκων) τὸ πετρέλαιον καθίσταται ὀλοὲν πυκνότερον, ὀλιγώτερον εὐκίνητον καὶ τέλος παχύρρευστον (πίσσα) ἢ καὶ στερεόν. Οὕτω πῶς ἐξηγεῖται τὸ ἀπὸ πολλοῦ χρόνου γνωστὸν γεγονός, ὅτι τὸ πετρέλαιον, τὸ εὐρισκόμενον βαθύτερον ἐν τῷ στερεῷ φλοιῷ, εἶναι ἐλαφρότερον τοῦ εὐρισκομένου παρὰ τὴν ἐπιφανειακὴν ἀνάβλυσιν ἢ εἰς αὐτήν. Ἐπίσης ἐξηγεῖται περαιτέρω καὶ τὸ γεγονός ὅτι συχνὰ τὸ πετρέλαιον εἰς τὰς ἐπιφανειακὰς του ἀναβλύσεις εἶναι πολὺ παχύρρευστον (πίσσα). Τούτων ἕνεκα ἡ ποιότης τοῦ πετρελαίου μιᾶς ἐπιφανειακῆς ἀναβλύσεως οὐδὲν ἄλλο συμπέρασμα ἐπιτρέπει νὰ ἐξαχθῆ περὶ τῆς ποιότητος τοῦ πετρελαίου τοῦ εὐρισκομένου εἰς βαθύτερα στρώματα εἰμὴ μόνον ὅτι εἰς τὸ βάθος ὑπάρχει ἐλπὶς νὰ εὕρισκεται πετρέλαιον ἐλαφρότερον καὶ κατὰ κανόνα πλουσιώτερον εἰς βενζίνη καὶ πετρέλαιον. Τὸ πετρέλαιον τῶν ἐπιφανειακῶν ἀναβλύσεων δύναται δι' ἐξατμίσεως καὶ χημικῆς ἀλλοιώσεως νὰ μεταβληθῆ εἰς ἀσφαλτικὸν τινον τοῦ πετρελαίου ἐξηγεῖ ἐν μέρει τὸ διατὶ ἀναλύσεις πετρελαίου ἐκ τοῦ αὐτοῦ φρέατος δίδουν ἀποτελέσματα διαφορετικὰ ὅσον ἀφορᾷ τὴν πυκνότητα καὶ τὴν χημικὴν σύνθεσίν του, ἴδια δὲν κατὰ τὴν λήψιν τοῦ δείγματος καὶ τὴν διαφύλαξιν τούτου δὲν ἐδόθη μεγίστη προσοχή.

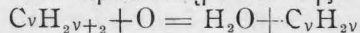
Τὸ πετρέλαιον ἐξατμίζεται εὐκολώτερον ὅσω εἶναι πλουσιώτερον εἰς ὑδρογόνον καὶ πτωχότερον εἰς ἄνθρακα.

Ἄν τὸ πετρέλαιον περιέχη παραφίνην καὶ ἢ ἐξάτμισις γίνεται ἄνευ συγχρόνου προσλήψεως ὀξυγόνου ὑπὸ τοῦ πετρελαίου, τότε τελικῶς ἀπομένει ἢ παραφίνη ὡς στερεὰ οὐσία. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐγεννήθη ὁ ὀζοκηρίτης (ὄρυκτος κηρός) εἰς τὰ σημερινὰ του κοιτάσματα, καὶ ὁ ὁποῖος δύναται νὰ ὑπάρχη εἰς σημαντικὰ ποσὰ μόνον ἐκεῖ ὅπου ὑπῆρξαν οἱ δύο προμνημονευθέντες ὄροι, ἐξάτμισις ἄνευ ὀξειδώσεως καὶ μεγαλειτέρα περιεκτικότης τοῦ πετρελαίου εἰς παραφίνην.

Διὰ τῆς προσλήψεως ὀξυγόνου δύνανται νὰ παραχθοῦν δύο διαφορετικὰ φαινόμενα :

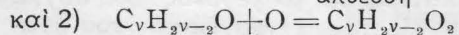
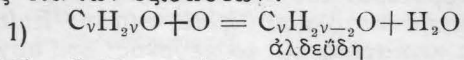
α) Ἡ πρόσληψις τοῦ ὀξυγόνου συντελεῖται ἀποχωριζομένου ὕδατος, φαινόμενον, τοῦ ὁποίου ἢ πορεία ἐπιταχύνεται διὰ πίεσεως καὶ θερμότητος. Μέρος τοῦ ἐν τῷ πετρελαίῳ ὑδρογόνου ἐνοῦται μετὰ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος πρὸς ὕδωρ, τὸ ὁποῖον ἀποβάλλεται, ἐνῶ οἱ ὑδρογονάνθρακες καθίστανται πλουσιώτεροι εἰς ἄνθρακα, τῶν ὑδρογονανθράκων τῆς σειρᾶς τοῦ μεθανίου δυναμένων νὰ μεταπέσουν εἰς τοιοῦτους τῆς σειρᾶς τοῦ αἰθυλενίου ἢ γενικῶς εἰς ἐνώσεις τοῦ τύπου C_nH_{2n} ὡς καὶ εἰς ἀρωματικὰ σώματα κ.ο.κ. Τὸ φαινόμενον τοῦτο

δύναται νὰ παρασταθῆ διὰ τῆς ἐξισώσεως



Τοιαῦτα φαινόμενα φαίνεται ὅτι πολλάκις ἐπετελέσθησαν ἐν τῇ φύσει.

β) Τὸ ὀξυγόνο σχηματίζει μετὰ τῶν ὑδρογονανθράκων νέας ἐνώσεις καὶ διῆ ἢ φαινόλας ἢ πετρελαϊκὰ ὀξέα. Ὁ σχηματισμὸς τῶν τελευταίων τούτων δύναται νὰ ἐκφρασθῆ σχηματικῶς διὰ τῶν ἐξισώσεων :



Τὸ τελευταῖον τοῦτο σῶμα εἶναι ὁ τύπος τῶν μονοβασικῶν ναφθενικῶν ὀξέων. Ἡ τοιαύτη μεταβολὴ καλεῖται ἀπορρητίωσις τοῦ πετρελαίου.

Τὰ φαινόμενα ταῦτα τῆς ὀξειδώσεως μόνων, ἰδιαίτερος ἐν τούτοις ἐν συνδυασμῷ μετὰ τὴν ἐξάτμισιν, αὐξάνουν τὴν πυκνότητα τοῦ πετρελαίου καὶ συντελοῦν εἰς τὸν σχηματισμὸν καὶ τὸν ἀποχωρισμὸν στερεῶν σωμάτων. Τελικὸν προϊόν ὅλων αὐτῶν τῶν φαινομένων εἶναι ἡ ἄσφαλτος, πρὸς σχηματισμὸν τῆς ὁποίας τὰ ἀνωτέρω φαινόμενα συνήρρησαν κατὰ ποικίλον βαθμὸν εἰς διαφόρους τοποθεσίας καὶ τούτου ἕνεκα ἢ παραχθεῖσα εἰς διαφόρους θέσεις ἄσφαλτος πρέπει νὰ δεικνύη διαφορετικὴν σύνθεσιν καὶ δεικνύει ὄντως τοιαύτην. Οὕτω ἢ εἰς ὀξυγόνο περιεκτικότης τῆς ἄσφαλτος κυμαίνεται μετὰ 23 καὶ 1 μὲν τοῖς % . Ἡ ἄσφαλτος περαιτέρω ἐν τῇ φύσει δύναται νὰ ὑπόκηται πάλιν εἰς ἀναγωγήν (ἀνθράκωσις), τὸ τελικὸν προϊόν τῆς ὁποίας εἶναι ὁ γραφίτης. Οὕτω ὁ φλεβοειδῶς ἐν Κεϋλάνη παρυσιαζόμενος γραφίτης εἶναι προϊόν τῶν προεκτεθεισῶν ἀλλοιώσεων.

5. ΕΜΦΑΝΙΣΙΣ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ

Τὰς φυσικὰς, μεγαλειτέρας διαστάσεις ἐχούσας, συσσωρεύσεις πετρελαίου ἐν τῷ στερεῷ φλοιῷ τῆς γῆς ἢ παρὰ τὴν ἐπιφάνειαν αὐτῆς ὀνομάζονται κοιτάσματα πετρελαίου.

Τὰ κοιτάσματα τοῦ πετρελαίου δύνανται νὰ εἶναι καὶ διακρίνονται εἰς πρωτογενῆ ἢ ἀὐθιγενῆ καὶ δευτερογενῆ ἢ ἀλλοθιγενῆ.

Πρωτογενῆ ἢ ἀὐθιγενῆ κοιτάσματα.

Ἐπειδὴ τὸ πετρέλαιον εἶναι — ὡς θὰ ἀναπτυχθῆ βραδύτερον — ὀργανικῆς καταγωγῆς, δὲν κατέστη δυνατόν νὰ σχηματισθῆ εἰ μὴ μόνον ἐκεῖ ὅπου ὑπῆρχον ἔμβιοι ὀργανισμοί. Τούτου ἕνεκα κοιτάσματα πετρελαίου ἐντὸς ἐκρηξιγενῶν πετρωμάτων ἐσχηματίσθησαν ἐξ ἴσου ἐλάχιστα ὅσον καὶ ἐντὸς τῶν ἀρχαιοτάτων ἀρχαϊκῶν, μὴ ἀπολιθωματοφόρων, ἰζηματογενῶν πετρωμάτων. Τόποι σχηματισμοῦ πετρελαίου ἦτο δυνατόν νὰ ὑπάρχουν μόνον εἰς τὰ νεώτερα τῶν ἀρχαϊκῶν ἰζηματογενῆ πετρώματα. Τὸ διὰ τῆς λογικῆς ἐξαγόμενον συμπέρασμα τοῦτο

συμφωνεῖ μὲ ὅλα τὰ μέχρι σήμερον γνωστὰ ἀϋθεντικά γεγονότα.

Ἐκ τῶν γεγονότων τούτων κατέστησαν ἐπίσης γνωστὰ καὶ αἱ συνθήκαι, αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦνται ἵνα σχηματισθῶσιν ἀποδοτικά, οἰκονομικῶς ἀμείβοντα πρωτογενῆ κοιτάσματα πετρελαίου. Αἱ συνθήκαι αὗται εἶναι :

Ἐν πέτρωμα πορώδες εἰς τοὺς πόρους ἢ καὶ εἰς τὰς μεγαλειτέρας κοιλότητας (π.χ. ρωγμάς) τοῦ ὁποίου νὰ συναχθῆ τὸ πετρέλαιον.

Τοιαῦτα πετρώματα εἶναι αἱ ἄμμοι καὶ οἱ πορώδεις ψαμμῖται, ὡς π.χ. τὰ ἀμερικανικὰ κοιτάσματα, ἐξαιρέσει τῆς Καλιφορνίας καὶ τινῶν περιοχῶν τοῦ Τεξάς), τὰ χαλικοπαγῆ καὶ τὰ κροκαλοπαγῆ, οἱ δολομῖται καὶ ἄσβεστόλιθοι μὲ κυψελωτὸν ἴσθον ἢ μὲ πολλὰς μικρὰς ρωγμάς (ὡς π.χ. αἱ πλούσιαι πετρελαιοφόροι περιοχαὶ τοῦ Οὐίλο καὶ τῆς Ἰνδιάνας τῆς Βορ. Ἀμερικῆς), σπανίως δὲ ἄλλα πετρώματα φέροντα ρωγμάς.

Τὸ ἄθροισμα ἢ τὸ πλῆθος ὅλων τῶν κοιλωμάτων πετρωμάτων τινος ὀνομάζεται ὄγκος πόρων, ἢ δὲ σχέσις τούτου πρὸς τὸν ὅλον ὄγκον τοῦ πετρωματος καλεῖται συντελεστής πορώδους τοῦ πετρωματος.

Ἡ μεγάλη πλειονότης τῶν γνωστῶν κοιτασμάτων πετρελαίου ἀποτελεῖται ἀπὸ πετρελαιοφόρους ἄμμοις, παρουσιαζόμενας εἰς τὰ πλούσια πετρελαιοφόρα πεδία ὑπὸ μορφήν χαρακτηριστικὴν ὑπομέλαιναν, «μαῦρο χαβιάρη» κατὰ τὴν ἐν Ρωσσίᾳ συνήθη προσωνυμίαν. Ὁ εἰς πετρέλαιον πλοῦτος τῶν πετρελαιοφόρων ἄμμων αὐξάνει μετὰ τοῦ πορώδους αὐτῶν, ἢ δὲ ἱκανότης ἀποδόσεως τῶν ἐξαρτάται ἐκ τῶν διαστάσεων τῶν πόρων τῶν. Τούτων ἕνεκα δέον νὰ διακρίνηται ἢ εἰς πετρέλαιον περιεκτικότης κοιτάσματος τινος ἀπὸ τὴν ἀποδοτικότητά του εἰς πετρέλαιον.

Αἱ πετρελαιοφόροι ἄμμοι σπανίως παρουσιάζονται εἰς ὀρίζοντας ἀπολύτως συνεχεῖς. Τούναντίον ἀποτελοῦν φακοὺς, πάντοτε ξεχωριστοὺς, τῶν ὁποίων ἐννοεῖται ἢ σπουδαιότης ποικίλλει.

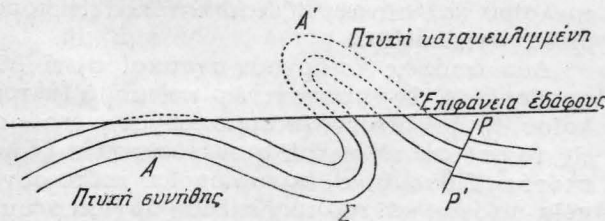
Ἀλλὰ δὲν ἀρκεῖ ἔν πετρωμα νὰ εἶναι πορώδες διὰ νὰ καταστῆ δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς κοιτάσματος πετρελαίου. Χρειαζέται νὰ ὑπάρχη καὶ τὸ ἀεριο-ἢ πετρελαιοστεγὲς περικάλυμμα ἐκ πετρωμάτων, τὸ ὁποῖον, περιβάλλον τὸ κοίτασμα, προφυλάσσει τὸ πετρέλαιον καὶ τὰ ἀέρια ἀπὸ τὴν διαφυγὴν καὶ ἀπὸ τὴν μέχρι αὐτοῦ διεΐδουσιν ὑπογείως κυκλοφορούντων ὑδάτων. Συχνότατα τὸ περικάλυμμα τοῦτο ἀποτελεῖται ἀπὸ σχιστὰς ἀργίλλους, ἄργιλλον ἢ ἀργιλλοῦχα πετρώματα (ὡς π.χ. μάργαν, ἀργιλλικὸν σχιστόλιθον).

Ὅταν τὸ περικάλυμμα τοῦτο περικλείη τὸ κοίτασμα ἀεροστεγῶς, τότε τὰ ἀέρια εὐρίσκονται ἐν τῷ κοίτασματι ὑπὸ μεγάλῃν πίεσιν, ὑπὸ τῆς ὁποίας πολλάκις κατὰ τὰς γεωτρήσεις ἐξε-

τινάχθη εις τόν άέρα δλόκληρον τó εκ βαρέων σιδηρών σωλήνων στέλεχος τής σωληνώσεως τής όπης.

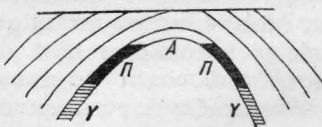
Αν τó κοίτασμα δέν περιβάλληται τελείως στεγανώς υπό τού περικαλύμματός του, τότε τó πετρέλαιον διαφεύγει και διαχυνόμενον διαποτίζει τó γειτονικόν πέτρωμα, έκτεινόμενον ούτω πως εις μεγάλην έκτασιν και καθιστάμενον οίκονομικώς μη έκμεταλλεύσιμον τελικώς θά σχηματισθῆ έν πισσασφαλούχον πέτρωμα.

Τέλος πρέπει νά υπάρχουν και ώρισμένοι γεωτεκτονικαί συνθήκαι, έπιτρέπουσαι τόν τοπικόν διαχωρισμόν τού πετρελαίου, τών άερίων και τού ύδατος και τήν τοποθέτησιν τούτων κατά στιβάδας αναλόγως τού είδικού των βάρους Διακρίνομεν άπ' αύτης τής άπόψεως τās στολιδωμένας ή έπτυχωμένας περιοχάς και εις έκάστην πτυχήν τó σ ύ γ κ λ ι ν ο ν (είκ. 1)—τó βαθύ μέρος τής πτυχῆς— και τó



Είκ. 1.
(Κατά τόν R. Courau)

άντίκλινον ή τήν άνωτέραν κορυφογραμμήν τής πτυχῆς. Ρήγματα έπίσης δύνανται νά διακόπτουν τήν συνέχειαν τών πετρωμάτων. Όλως ιδιαιτέρως ευνόικα είναι άπό τής άπόψεως τού διαχωρισμού τού πετρελαίου, τών άερίων και τού ύδατος τά άντίκλινα και οί θόλοι, έπίσης και τά μονοκλινῆ, ένίοτε δέ και αυτά τά ρήγματα. Ούτω π.χ. άν εις περιοχήν τινά σχηματισθῆ κοίτασμα πετρελαίου και ή περιοχή αύτη στολιδωθῆ όπως ή είκ. 2 δεικνύει, τότε τó πετρέλαιον και τά πάντοτε σχεδόν συνοδεύοντα αυτό άέρια και τó ύδωρ θά τακτοποιηθοῦν κατά τάξιν πυκνότητος. Κατωτέρω θά έξετάσωμεν τās γεωτεκτονικάς συνθήκας λεπτομερέστερον.



Είκ. 2.
Σύμμετρον άντίκλινον. Α=άέρια, Π=πετρέλαιον, Υ=ύδωρ.
(Κατά τόν R. Courau).

Μετανάστευσις τού πετρελαίου.

Τó πετρέλαιον δύναται νά μεταναστεύη εκ τών πρωτογενών του κοιτασμάτων κατά διάφορους τρόπους και διά διάφορων όδών. Ο Η. Höfer διακρίνει :

Α'. Έσωτερικήν μετανάστευσιν, γινομένην έντός τού κοιτάσματος.

Β'. Έξωτερικήν μετανάστευσιν, γινομένην έξω τού πρωτογενούς κοιτάσματος. Ταύτην διακρίνει περαιτέρω εις τ ο π ι κ ή ν και εις κ α θ ο λ ι κ ή ν.

1. Έσωτερική μετανάστευσις. Αύτη γίνεται, όταν τó άρχικώς όριζόντιον πετρελαιοφόρον πέτρωμα μετακινήται κατόπιν υπό τών όρεογόνων δυνάμεων και στολιδούμενον έξαίρεται, λαμβάνον διεύθυνσιν και κλίσιν πρós όρίζοντα. Τότε τó ύγρón περιεχόμενόν του τίθεται εις κίνησιν, μετανάστευσιν, και χωρίζεται εις ύδωρ, τó όποϊον ως είδικώς βαρύτερον καταλαμβάνει τά κατώτερα τμήματα, εις πετρέλαιον έπικαλύπτον τó ύδωρ και εις άέρια, τά όποια καταλαμβάνουν τά άνώτατα τμήματα. Η τοιαύτη θεωρία, ή δίδουσα μίαν έξήγησιν περι τού τρόπου καθ' όν γίνεται ή έσωτερική μετανάστευσις και περι τής αίτίας, ή όποια τήν προκαλεϊ, καλεϊται θεωρία τής βαρύτητος. Κατά τά τελευταία έτη γεωλόγοι τινές τής Β. Αμερικῆς άνέπτυξαν τήν θεωρίαν τών τριχοειδών, καθ' ήν ή έσωτερική μετανάστευσις τού πετρελαίου παρίσταται ως φαινόμενον κινήσεως, διεπομένης υπό τών νόμων και κανόνων τών τριχοειδών φαινομένων. Έν τούτοις έν ισχύϊ παραμένει—ως τελείως ικανοποιούσα και καλώς θεμελιωμένη— ή θεωρία τής βαρύτητος.

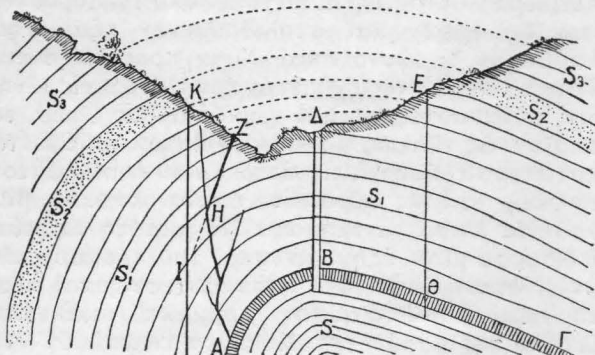
Κατά τήν έσωτερικήν μετανάστευσιν και τήν συσσώρευσιν τού πετρελαίου δύνανται νά συμμετέχουν και άλλοι διάφοροι παράγοντες, ως π.χ τó πορώδες τού πετρώματος, ή λεπτότης των πόρων, αί διαφοραί τού ίστού τού πετρώματος, ή κλίσις αύτου, τó ροώδες τού πετρελαίου, ό βαθμός κορεσμού τού πετρώματος με πετρέλαιον και ύδωρ, ή θερμοκρασία, ή πίεσις κ. ά.

2. Έξωτερική μετανάστευσις (Γένεσις δευτερογενών κοιτασμάτων) α) Τοπική μετανάστευσις. Η διαφυγή τού πετρελαίου εκ τών πρωτογενών του κοιτασμάτων, έντός τών όποίων εύρίσκεται υπό πίεσιν, είναι εύκόλως δυνατόν νά γίνη κατά μήκος ρωγμών, αί όποια συγκοινωνοῦν μετά τού πρωτογενούς κοιτάσματος και μάλιστα τόσφ περισσότερο, όσφ εύρύτεραι είναι αί ρωγμαί αύται και μεγαλείτερος ό άριθμός των.

Τó πετρέλαιον εισέρχεται εις τός ρωγμάς, πληροϊ αύτάς και άνέρχεται, αναλόγως τής πίεσεως, πρós τά άνώτερα, φθάνον ένίοτε μέχρι τής έπιφανείας τής γῆς και σχηματίζον πηγάς πετρελαίου.

Αί τοιαυται έμφανίσεις πετρελαίου έντός ρωγμών αποτελοῦν τās λεγομένας φ λ έ β α ς (είκ. 3), αί όποια είναι ανάλογοι μορφαί πρós τās φλέβας τών διάφορων μεταλλευμάτων. Αί φλέβες πετρελαίου έχουν συχνά ποικίλον πάχος και ποικίλην διεύθυνσιν και κλίσιν, δύναται δέ νά διακλαδίζωνται και πάλιν νά συνενώνται. Τούτου ένεκα εις τοιαύτας φλεβοειδείς έμφανίσεις τó r i s i k o κατά τās γεωτρήσεις είναι άσυγκρίτως με-

γαλιέρον η εις εμφανίσεις κατασμάτων και η χρειαζομένη εργασία και τα απαιτούμενα κεφάλαια δεν δύνανται να υπολογισθώσι τόσοσ ασφαλώς όσον όταν πρόκειται περι στρωματοειδών κοιτασμάτων πετρελαίων. Εύνόητον επί-



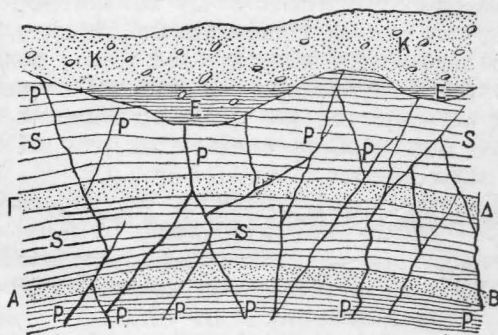
Εικ. 3.

ΑΒΓ=πετρελαιοφόρον κοιτάσμα, ΑΗΖ=φλέψ πετρελαίου, S₁S₂S₃=τά περιβάλλοντα τó κοιτάσμα πετρώματα, ΔΒ, ΚΙ, ΕΘ=γεωτρήσεις. (Κατά τόν Η. Höfer).

σης είναι τó γεγονός ότι η ύπαρξις πετρελαίων έντός ρωγμών δεν έχει καμμίαν σχέσιν με ώρισμένους γεωλογικούς όρίζοντασ ούτε και με ώρισμένες πετρογραφικάσ ιδιορρυθμίασ τών πετρωμάτων.

Πολλάκις τó πετρέλαιον, έξερχόμενον εκ τών ρωγμών, πληροί παρακειμένες τυχόν κοιλότητασ τού έδάφουσ και σχηματίζει τότε επίφανειακάσ συσσωρεύσεισ (surfaces wells τών Καναδών), ώσ π.χ. η εκ πισασφάλτου Pechsee επί τήσ νήσου Trinidad.

Αν νυν τά άκρα τών ρωγμών, εκ τών όποιων έξέρχεται τó πετρέλαιον, καλύπτωνται υπό μαζών εκλύτων πετρωμάτων (χαλίκων, άμμου, προσχωμάτων και τών τοιούτων), τότε τó πε-



Εικ. 4.

P=ρωγμαί πετρελαιοφόροι, ΑΒ=πρωτογενέσ και ΓΔ=δευτερογενέσ κοιτάσμα πετρελαίου, S=πετρώματα, Κ=προσχώματα, Ε=ύπόγειοι συναγωγαι πετρελαίου. (Κατά τόν Η. Höfer).

τρέλαιον συναθροίζεται έντός τών πετρωμάτων τούτων, άποτελούν συσσωρεύσεισ όμοιασ προς όρίζοντασ έδαφικου ύδατοσ (εικ. 4). Αν τέλος τó άκρον ρωγμήσ καταλήξει εις κλιτύν ύψώματοσ

κεκαλυμμένην υπό κορημάτων, τότε τó πετρέλαιον ρέει κατά μήκοσ τήσ έπαφήσ τών κορημάτων προς τó υποκείμενον πέτρωμα τήσ κλιτύοσ και έξέρχεται τέλος ώσ πηγή εις τούσ πόδασ τού ύψώματοσ (εικ. 5).

β) Καθολική μεταναστευσις. Η δευτέρα έκδοχή προς εξήγησιν τού σχηματισμοϋ δευτερογενών κοιτασμάτων παραδέχεται ότι τó πετρέλαιον είτε έν καταστάσει άτμών είτε έν ύγρῳ τοιαύτη διαπερῶτά συμπλέγματα τών πετρωμάτων, τά όποια συνιστανται εκ σχιστῶν άργίλλων, ψαμμιτῶν η παρομοίων πετρωμάτων άνευ ρωγμών και ρηγματίων και τά όποια χωρίζουν τά κοιτάσματα τού πετρελαίου και συναθροίζεται κατόπιν εις ποροβριθή πετρώματα.

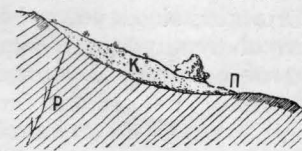
Δύο άπόψεισ ύπάρχουν σχετικαί α) η μία προϋποθέτει έν πρωτογενέσ κοιτάσμα πετρελαίου, β) η άλλη έν βιτουμενιοϋχοσ πέτρωμα, εις τó όποιον τó πετρέλαιον εύρίσκειται έν λεπτοτάτη διανομή και εκ τού όποιου τούτο συνεπεία πίεσειωσ και τού τριχοειδοϋσ αρχίζει να μεταναστεϋη και να συναθροίζεται εις έν ποροβριθέστερον γειτονικόν πέτρωμα, σχηματίζον ούτω πωσ δευτερογενέσ κοιτάσμα.

Πολλάι εξηγήσεισ έδόθησαν μέχρι τούδε τήσ καθολικήσ μεταναστευσειωσ τού πετρελαίου, οϋδεμία όμως είναι ικανοποιητική. Δέον να τονισθῆ ότι ύπάρχουν πλείοται βάσιμοι και ισχυραί άντιρρήσεισ, αι όποια δεν επιτρέπουν καν να γίνη παραδεκτή η ύπόθεσισ τήσ γενικήσ μεταναστευσειωσ πετρελαίων, ότι δηλ. τó πετρέλαιον κοιτάσματόσ τινοσ, τó όποιον καλύπτεται από τó σφιγρόν και άδιαπέραστόν κάλυμμα του, τó μη επιτρέπον εις τó πετρέλαιον οϋτε να έξέλθῃ οϋτε και να εισέλθῃ, δύναται να μεταναστεϋη δια μέσου τών χωριζόντων τά κοιτάσματα πετρελαίου σφιγρών και μη διασχιζομένων υπό ρωγμών στρωμάτων.

Εις τά δευτερογενή κοιτάσματα πρέπει να καταταχθώσι και αι εμφανίσεισ βιτουμενίων, αι παρουσιαζόμεναι εις μικράσ κοιλότητασ εκρηξιγενών πετρωμάτων, η και έντός κοιτασμάτων μεταλλευμάτων. Έννοείται ότι αι εμφανίσεισ αυται — ίδια αι έντός εκρηξιγενών πετρωμάτων — είναι σπάνια, άποτελοϋνται δ' ώσ επί τó πλείστον από μεμονωμένα σφαιρίδια. Τούτου ένεκα έχουν επιστημονικόν μόνον ένδιαφέρον και είναι άνευ σημασιωσ όσον άφορῶ τήν γένεσιν τών κοιτασμάτων πετρελαίου.

Σύμφωνα με τά ανωτέρω τά κοιτάσματα τού πετρελαίου δύναται να είναι:

Ι Πρωτογενή: Κοίται, κοιτάσματα-, άσκοι συμποτισμοϋ.



Εικ. 5.

P=ρωγμή πετρελαιοφόροσ, Κ=κορηματα κλιτύων, Π=ανάβλυσισ επίφανειακή (πηγή) πετρελαίου. (Κατά τόν Η. Höfer).

II. Δευτερογενῆ: 1) Ἐντὸς ρωγμῶν. 2) Ἐπιφανειακά 3) Κοίται-, κοιτάσματα-, ἄσκοι συμποτισμοῦ.

Ἐκαστον δευτερογενὲς κοιτάσμα προϋποθέτει τὴν ὑπαρξιν μιᾶς πρωτογενοῦς συσσωρεύσεως πετρελαίου. Ἐν τούτοις δὲν ἐπιτρέπεται ἐκ τῆς ἀποδόσεως τοῦ ἑνὸς νὰ συμπεράνη τις περὶ τῆς ἀποδόσεως τοῦ ἄλλου.

6. ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΦΟΡΩΝ ΠΕΔΙΩΝ

Ἡ γεωτεκτονικὴ κατασκευὴ μιᾶς περιοχῆς ἐπηρεάζει πολὺ καὶ εἰς μεγάλην κλίμακα τὴν πετρελαιοφορίαν τῆς.

Διακρίνονται τέσσαρες κυρίως μορφαὶ τεκτονικῆς κατασκευῆς, εἰς τὰς ὁποίας εἶναι δυνατὸν νὰ παρουσιασθοῦν ἐμφανίσεις πετρελαίου:

I. Ἐμφανίσεις εἰς τελείως ἢ σχεδὸν ἀδιατάρακτα στρώματα (ἀκλινῆς στρώσις)

II Ἐμφανίσεις ἐντὸς ρωγμῶν.

III. Ἐμφανίσεις ἐντὸς στολιδωμένων πετρωμάτων.

IV. Ἐμφανίσεις ἐντὸς συνδυασμοῦ περισσοτέρων μορφῶν τεκτονικῆς κατασκευῆς.

Αἱ ἐμφανίσεις πετρελαίων εἰς ἀκλινῆ στρώσιν εἶναι σπανιώταται. Ἡ ὀριζοντία ἢ ὡς ἔγγιστα ὀριζοντία στρώσις τῶν στρωμάτων δὲν εὐνοεῖ — κατὰ τὴν μέχρι τοῦδε πείραν — τὴν πετρελαιοφορίαν. Ἐξαιρέσιν ἀποτελεῖ ἡ εἰς τὴν Κάτω Ἀλσατίαν ἐμφάνισις πετρελαίου.

Παραδείγματα συσσωρεύσεως καὶ ὑπάρξεως πετρελαίων ἐντὸς ρωγμῶν (μεταπτώσεων, ἐπωθήσεων κ.λ.) ὑπάρχουν, ὅχι ὅμως καὶ εἰς μέγαν ἀριθμὸν. Ὁ σχετικὸς ρόλος τῶν ρηγμάτων (μεγάλων ρωγμῶν) τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς εἶναι ποικίλος. Εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων τὰ ρήγματα ὑποβοηθοῦν τὴν κυκλοφορίαν τοῦ πετρελαίου πρὸς τὰ ἀνώτερα στρώματα. Εἰς τὴν Ρωσίαν καὶ τὴν Ρουμανίαν οἱ ἐκμεταλλεῦται τοποθετοῦν τὰς γεωτρήσεις τῶν εἰς τὴν γειτονίαν τῶν ρηγμάτων, ὅπου περιμένουν νὰ ἔχουν μεγάλας ἀποδόσεις· εἰς ἄλλας περιπτώσεις, ἐν Ἀλσατίᾳ ἰδίᾳ, τὸ πετρελαιοφόρον κοιτάσμα καθίσταται πτωχότερον εἰς τὴν γειτονίαν τῶν ρηγμάτων.

Τὰ ρήγματα διευκολύνουν γενικῶς τὴν ἀπόδοσιν τῶν ἐπιφανειακῶν ἐμφανίσεων, αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἰδιαιτέραν πολυτιμὸν σημασίαν διὰ τοὺς ἐκμεταλλεῦτάς.

Τέλος εἷς τινὰς περιπτώσεις τὸ «ξεχαρβάλωμα» τοῦ ἐδάφους, τὸ ὁποῖον συνοδεύει τὰ ρήγματα, δύναται νὰ διευκολύνη τὴν συγκέντρωσιν καὶ συσώρευσιν σημαντικῶν ἀποθεμάτων πετρελαίου, ὡς π.χ. παρατηρεῖται εἷς τινὰς περιοχὰς τῆς Καλιφορνίας καὶ τοῦ Περού.

Τὰ σημαντικώτερα κοιτάσματα πετρελαίων παρετηρήθησαν μέχρι τοῦδε ἐντὸς τῶν στολιδωμένων πετρωμάτων. Τὴν προσοχὴν τῶν ἐπιστημόνων προσεῖλκυεν ἀπὸ μακροῦ χρόνου μία

σημαντικὴ ἰδιοτροπία τῶν πετρελαιοφόρων κοιτασμάτων, καθ' ἣν τὸ πετρέλαιον εἰς τὰς στολιδωμένας περιοχὰς τείνει νὰ συγκεντρῶται εἰς τὴν ἄμεσον γειτονίαν τῶν ἀντικλίνων. Κατὰ μῆκος δηλ. τῶν ἀντικλίνων παρετηρήθη εἶτε ὅτι ὑπάρχει σημαντικὸς ἐμπλουτισμὸς πετρελαίου καὶ κατὰ τὴν ἐκμετάλλευσιν αἱ γεωτρήσεις εἶναι ἰδιαιτέρως ἀποδοτικαί, εἶτε ὅτι παρουσιάζονται πολλαὶ φυσικαὶ πηγαὶ πετρελαίου, αἱ ὁποῖαι πρέπει νὰ τυγχάνουν ἰδιαιτέρας προσοχῆς καὶ μελέτης ἐκ μέρους τοῦ μελετητοῦ. Χωρὶς νὰ ἀρνηθῆ κανεὶς δι' ὅλας τὰς περιπτώσεις πετρελαιοφορίαν εἰς τὰ σύγκλινα, τὰ ἀντίκλινα περικλείουν εἰς τὰς πλείστας περιπτώσεις τὰς περισσότερον ἐλπιδοφόρους περιοχὰς ἐρεύνης.

Δέον ὅμως νὰ διασαφηνισθῶσι τὰ ἀκόλουθα:

Μόνον ἡ ὑπαρξὶς ἑνὸς ἀντικλίνου δὲν προϋποθέτει ὅτι τοῦτο θὰ εἶναι πετρελαιοφόρον. Εἶναι ἀναγκαῖον νὰ συνυπάρχουν καὶ αἱ συνθηκαὶ ἀφ' ἑνὸς μὲν γενέσεως πετρελαίου (νὰ ἔγιναν δηλ. φαινόμενα δίδοντα γένεσιν εἰς πετρέλαιον), καὶ ἀφ' ἑτέρου συσσωρεύσεως καὶ διατηρήσεως τοῦ γεννηθέντος πετρελαίου, νὰ ὑπάρχη δηλ. ἐν τῷ ἀντικλίῳ καὶ πέτρωμα πορωδῆς, ἀπορροφῶν καὶ συγκρατοῦν καὶ ἀποδίδον τὸ πετρέλαιον· ὅπου ἐν τοιοῦτον πέτρωμα παρουσιάζεται ἐστολιδωμένον μέχρι ἑνὸς ὀρισμένου βαθμοῦ, θὰ εἶναι πλουσιώτατον εἰς πετρέλαιον. Μόνον δ' ὅπου ὑπάρχουν ὅλα αὐτὰ αἱ συνθηκαὶ συνιστᾶται νὰ ἐρευνηθῆ τὸ ἀντίκλινον. Τὰ ἀντίκλινα πορωδῶν πετρωμάτων εἶναι σχεδὸν πάντοτε πλουσιώτερα εἰς πετρέλαιον ἀπὸ τὰ σύγκλινα, τὰ ὁποῖα συνήθως φέρουν ὕδωρ. Εἰς ἀντίκλινα ἀσήμαντα, τὰ ὁποῖα προφανῶς σβύνουν εἰς μικρὰ βάθη, δέον μετὰ προσοχῆς καὶ φειδοῦς νὰ προβαίνη τις εἰς ἐρεύνας.

Εἰς τὸ ἀνώτατον τμήμα (τὴν κλεῖδα) τοῦ ἀντικλίνου εὐρίσκονται ἀέρια ἢ πετρέλαιον (εἰκ.2), εἰς τὰ ἀνώτερα τμήματα τῶν σκελῶν του πετρελαίου, εἰς δὲ τὰ βαθύτερα ὡς καὶ εἰς τὰ σύγκλινα ὕδωρ, τὸ ὁποῖον σχεδὸν πάντοτε εἶναι ἀλμυρόν. Τὰ τρία ταῦτα ὑλικά παρουσιάζονται οὕτω πῶς εἰς τὴν πτυχὴν ὑπερκείμενα ἀλλήλων κατὰ σειρὰν πυκνότητος, ὁμοιομόρφως ἐστρωμένα τὸ ἐν ἐπὶ τοῦ ἄλλου. Ὁ ἐμπλουτισμὸς τοῦ ἀνωτέρου τμήματος τοῦ ἀντικλίνου ὑποβοηθεῖται σημαντικῶς καὶ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἐκεῖ συνεπιέξ τῆς στολιδώσεως καὶ τῶν κατ' αὐτὴν ἀναπτυσσομένων τάσεων ξεχαρβαλώνεται τὸ πετρελαιοφόρον πορωδῆς πέτρωμα εἶτε διὰ μεγεθύνσεως τῶν πόρων του εἶτε διὰ σχηματισμοῦ μικρῶν ρωγμῶν. Τὸ ξεχαρβάλωμα αὐτὸ δὲν προχωρεῖ εἰς τὰ ἐλαστικώτερα ὑπερκείμενα στρώματα τῶν ἀργίλλων. Εἰς τὴν κορυφὴν συνεπῶς τοῦ ἀντικλίνου καὶ εἰς τὴν γειτονίαν αὐτοῦ ἐπέρχεται αὐξήσις τοῦ ὄγκου τῶν πόρων καὶ συνεπῶς καὶ τῆς ἱκανότητος προσλήψεως πετρελαίου ὑπὸ τοῦ πορωδούς πετρώματος.

Εἰς τὰ σύμμετρα ἀντίκλινα ἢ διάταξις τῶν

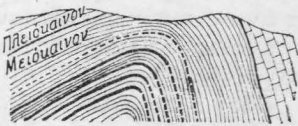
τριών υλικών αερίων, πετρελαίου και ύδατος είναι περίπου ομοιόμορφος και εις τὰ δύο σκέλη τοῦ ἀντικλίνου (εἰκ. 2). Εἰς τὰ ἀσύμμετρα δμως (εἰκ. 6), τὸ ἀποτομώτερον κατερχόμενον σκέλος παρουσιάζει συνήθως μίαν λέπτυνσιν καὶ ἐκτὸς τούτου αἱ γεωτρήσεις ἔχουν ὀλίγας ἐλπίδας νὰ συναντήσουν τὸ στρώμα τοῦ πετρελαίου. Εἰς τὰ τοιαῦτα ἀντίκλινα ἢ ἐκμετάλλευσις ἐντοπίζεται κυρίως εἰς τὴν μίαν πλευρὰν τοῦ ἀντικλίνου, τὴν ὁμαλώτερον κατερχομένην.

Τὸ πλεῖστον τῶν σπουδαιῶν πετρελαιοφό-



Εἰκ. 6.

Ἄσύμμετρον ἀντίκλινον. Α=ἀέ-
ρια, Π=πετρέλαιον, Υ=ὕδωρ.

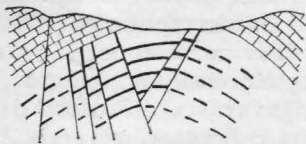


Εἰκ. 7.

Τομὴ διὰ πετρελαιοφόρων κοιτα-
σμάτων τοῦ Grosny (Καυκάσου).
(Κατὰ τὸν R. Courau).

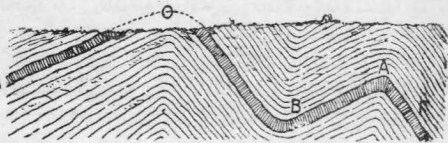
ρων κοιτασμάτων εἶναι τύπου ἀσυμμέτρου ἀντικλίνου. Τὸ χαρακτηριστικώτερον εἶναι τὸ τοῦ Grosny τοῦ Καυκάσου (εἰκ. 7). Ὁ τύπος τοῦ συμμετρου ἀντικλίνου εἶναι σπανιώτατος, ἀλλὰ δίδει γένεσιν εἰς κοιτάσματα ἰδιαζόντως πλούσια—Ἀγγλικά Ἰνδία, Bibi - Eibat (εἰκ. 8) τοῦ Βακοῦ κ.ἄ.

Ἡ θεωρία τῶν ἀντικλίνων παρουσιάζει καὶ πολυαριθμούς ἐξαιρέσεις τῶν ἀνωτέρω δοθέντων. Οὕτω πως, π.χ., ἂν τύχη τὸ πορώδες πέ-
τρωμα νὰ στερῆται τελείως ὕδατος, τότε τὸ πετρέλαιον θὰ ἐν-
τοπισθῆ προφανῶς εἰς τὸ βάθος τῶν συγκλί-
νων. Ἐπίσης εἰς τὰ ἀνοικτὰ ἀντίκλινα δυ-
νατὸν νὰ συμβῆ δια-
φυγὴ τοῦ προϋπάρ-
χοντος πετρελαίου συ-
ννεπείᾳ ἐντόνου διαβρώσεως καὶ ἀποκομίσεως τοῦ ἀνωτέρου τμήματος τοῦ ἀντικλίνου (εἰκ. 9).



Εἰκ. 8.

Τομὴ διὰ τῶν πετρελαιοφόρων κοι-
τασμάτων τοῦ Bibi-Eybat (Βακοῦ).
(Κατὰ τὸν R. Courau).

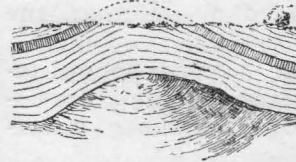


Εἰκ. 9.

BOΔ=ἀνοικτὸν ἀντίκλινον. Α=κλειστὸν ἀντίκλινον.
(Κατὰ τὸν H. Höfer).

Τὰ φαινόμενα περιπλέκονται ἐξ ἄλλου ἂν τυχὸν δευτερογενεῖς κινήσεις προσέβαλον τὴν ἀρχικὴν κυρίαν πτυχὴν. Τότε ἡ κορυφογραμμὴ τοῦ ἀντικλίνου δὲν εἶναι τελείως ὀριζοντία,

ἀλλ' ἐν τῇ πραγματικότητι δυνατὸν νὰ παρου-
σιάσῃ ὑψηλότερας τινὰς θολοειδεῖς ἀναθολώ-
σεις τῶν στρωμάτων, θόλους καλουμένους
(εἰκ. 10). Τὰ στρώματα εἰς τοὺς θόλους κλίνουν
πρὸς ὄλας τὰς πλευράς (περικλινῆς παράταξις).
Εἰς τὴν γειτονίαν τῶν θόλων συναθροίζονται
τὰ ἀέρια καὶ τὸ πετρέλαιον κατὰ τοιοῦτον τρό-
πον, ὥστε αἱ γεωτρήσεις ἀντὶ νὰ παρατάσσων-
ται κατὰ γραμμὰς παραλλήλους πρὸς τὴν δι-
εὐθύνσιν τοῦ ἀντικλίνου, συγκεντροῦνται εἰς
τὴν γειτονίαν τῶν θόλων τοῦ ἀντικλίνου τούτου



Εἰκ. 10.

(Κατὰ τὸν H. Höfer).



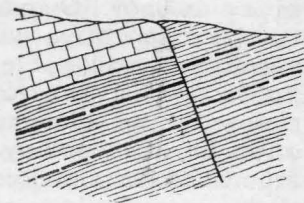
Εἰκ. 11.

Ἄέρια καὶ πετρέλαιον (τὸ μέ-
λαν) εἰς ἓν μονόκλινον. (Κατὰ
τὸν H. Höfer).

καὶ περὶ τούτους. Οἱ θόλοι δύνανται ἐνίοτε νὰ ἐμφανίζωνται καὶ αὐτοτελεῖς.

Ἐν μέρος τῶν ἀμερικανικῶν κοιτασμάτων, μεταξὺ τῶν ὁποίων εὐρίσκονται καὶ κοιτάσματα σημαντικώτατα, ὡς τὰ τοῦ Ohio καὶ τῆς Ἰνδία-
να, εὐρίσκονται ἐντὸς ἰζηματογενῶν στρωμάτων παρουσιαζόντων ἀξιοσημείωτον γεωλογικὴν συ-
νέχειαν, πολὺ ὁμαλῶς κεκλιμένων ἢ καὶ ὀρι-
ζοντίων καὶ μόλις ὑποστάντων λίαν ἀσθενεῖς
πτυχώσεις. Ἡ τοιαύτη παράταξις ὠνομάσθη μο-
νοκλινῆς ἢ βαθμιδωτῆ (εἰκ. 11).

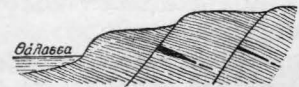
Ἡ εἰς τοιαῦτα στρώματα ἐμφάνισις τῶν τριῶν
συστατικῶν (ἀερίων, πε-
τρελαίου καὶ ὕδατος),
κεχωρισμένων καὶ δια-
τεταγμένων ἀναλόγως
τοῦ εἰδικοῦ τῶν βάρ-
ους, δὲν ἐξηγεῖται ἐ-
παρκῶς μόνον διὰ τῆς
βαρύτητος, ἀλλὰ φαί-
νεται ὅτι καὶ τὰ τριχο-
ειδῆ φαινόμενα ἐπεμ-
βαίνουν, ἀποσυμπλη-
ροῦντα τὴν ἐνέργειαν
τῆς βαρύτητος.



Εἰκ. 12.

Τομὴ διὰ τῶν πετρελαιοφόρων
κοιτασμάτων τοῦ Los-Angeles
(Καλιφορνίας). (Κατὰ τὸν R.
Courau).

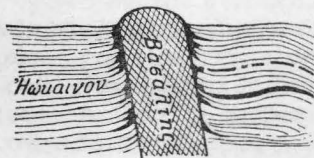
Οἱ ἀμερικανοὶ γεωλόγοι ἀποδίδουν βαρύνου-
σαν σημασίαν καὶ εἰς
τὴν ἀπόφραξιν — «τὸ
σφράγισμα» ὡς λέ-
γουν— τῶν μονοκλί-
νων. Τοῦτο δύναται νὰ
ἐπιτευχθῆ εἴτε δι' ἀπο-
σφηνώσεως τῶν κοιτα-
σμάτων, εἴτε δι' ἐγκαρ-
σίαις ἀποφρασσούσης
μεταπτώσεως (εἰκ. 12 καὶ 13) εἴτε διὰ τῆς
διεισδύσεως ἐκρηξιγενοῦς πετρώματος (εἰκ.
14) εἴτε δι' ἀσφάλτου εἰς τὴν ἐπιφανειακὴν
ἀνάβλυσιν ἢ ἐγγὺς αὐτῆς εἴτε δι' ἀλλαγῆς



Εἰκ. 13.

Τομὴ πετρελαιοφόρων κοιτα-
σμάτων τοῦ Περού. (Κατὰ τὸν
R. Courau).

της πετρογραφικής καταστάσεως των «έλαιοφόρων άμμων». Είς όλας αυτάς τας περιπτώσεις διακόπτεται ή συνέχεια του πετρελαιοφόρου στρώματος και τουτο δέν φθάνει μέχρι της έπιφανείας της γής. Άλλως, άν δηλ. το πετρελαιοφόρον στρώμα έφθανε μέχρι της έπιφανείας της γής, το πετρέλαιον θα διέφευγε και θα έξεχύνετο εις την έπιφανείαν της γής, ένφ τώρα δεσμεύεται εις το υπόγειον κατώτερον τμήματοστρώματος.

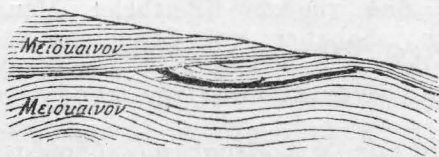


Εικ. 14.

Τομή πετρελαιοφόρων κοιτασμάτων του Μεξικού. (Κατά τον R. Courau).

Υπάρχουν έπίσης περιπτώσεις, πολύ σπάνιαι, καθ' ός παρατηρήθησαν συσσωρεύσεις πετρελαίου εις τά σύγκλινα, όπως π.χ. εις το Moreni της Ρουμανίας (εικ. 15), McKittrick της Καλιφορνίας, Val de Travers κ ά.

Έξ όλων των άνωτέρω βλέπει τις, πόσον είναι επικίνδυνον τό νά προσκολλάται ό μελε-



Εικ. 15.

Τομή διά των πετρελαιοφόρων κοιτασμάτων του Mc Kittrick (Καλιφορνίας). (Κατά τον R. Courau)

τητής εις μερικούς κανόνας πολύ άπλουστάτους και πόσον και αι θεωρίαι, αι φαινομενικώς τόσον καλά τοποθετημένοι, δύνανται νά τροποποιηθώσιν από τά γεγονότα, τά όποια θα πιστοποιηθούν έκ των γεωτρήσεων. Έπίσης έκ των άνωτέρω έννοει πάς τις εύκόλως ότι θα ήτο πλάνη βαρεία τό νά νομίση ό έρευνητής ότι ή γεωλογική συνέχεια των έπιφανειακών έμφανίσεων πετρελαίου άντιστοιχεί και εις βιομηχανικήν συνέχειαν και ότι όλα τά σημεϊα μιας γραμμής έμφανίσεων θα παράσχουν έπικερδη άποτελέσματα.

7. ΤΟ ΥΔΩΡ ΕΙΣ ΤΑΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΦΟΡΟΥΣ ΠΕΡΙΟΧΑΣ

Έντός του παχέος συμπλέγματος στρωμάτων ένός πετρελαιοφόρου πεδίου εύρίσκονται παρά τά κοιτάσματα πετρελαίου και στρώματα πορώδη, τά όποια είναι υδροφόρα, και έπειδή τροφοδοτούνται εις ύδωρ έκ των άτμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων, περιέχουν γλυκύ ύδωρ.

Τά κοιτάσματα του πετρελαίου πολύ σπανίως είναι άνυδρα (ώς π.χ. εις την ομάδα Venango της ΝΔ Πεννσυλβανίας). Σχεδόν πάντοτε τό πετρέλαιον έμφανίζεται μαζί με όλως

ιδιάζον άλμυρόν ύδωρ, τό όποϊον και όνομάζουν πετρελαϊκόν ύδωρ (Ölwasser). Άναμφισβητήτως τό ύδωρ τουτο είναι — όπως και τό συνοδεύον πετρέλαιον — θαλασσίας καταγωγής, είναι δηλ. έξηλλιωμένον — άπολιθωμένον ούτως ειπείν — θαλάσσιον ύδωρ.

Έκτός αυτών πολλαχού έμφανίζεται και μεικτόν ύδωρ.

Έκ των τριών τούτων ειδών ύδατος :

Τό γλυκύ ύδωρ είναι κατά κανόνα πτωχόν ή έλεύθερον εις χλωριούχα άλατα και έλεύθερον θειούχων. Τούναντίον περιέχει θειικά και άνθρακικά άλατα.

Τό πετρελαϊκόν (άλμυρόν) ύδωρ είναι πλούσιον εις χλωριούχα και δη εις NaCl, περιέχει θειούχα άλατα και είναι έλεύθερον ή πολύ πτωχόν εις θειικά.

Τό μεικτόν ύδωρ περιέχει χλωριούχα, μεταξύ των όποϊων επικρατεί τό NaCl, και θειικά άλατα.

Έκ των τριών τούτων ειδών υδάτων ιδιαίτεραν σημασίαν έχει τό πετρελαϊκόν ύδωρ (Ο Η. Höfer — έκτελέσας πολλάς σχετικές έρευνας — έξηγάγε τό διά την πρᾶξιν σπουδαϊον συμπέρασμα, ότι τό άλμυρόν πετρελαϊκόν ύδωρ, τό περιέχον θειούχα άλατα και στερούμενον θεικόν ή πτωχόν εις τοιαύτα, είναι έπιτυχές μέσον έρεύνης και ότι μία χημική ποιοτική έρευνα των κατά την γεώτρησιν συναντωμένων υδάτων έπιτρέπει νά καθορίση τις την καταγωγήν τούτων.

Τό φαινόμενον της συνοδείας του πετρελαίου με άλμυρόν ύδωρ ήτο γνωστόν — έν μέρει τουλάχιστον — εις την αρχαιότητα. Ούτω ό Διόδωρος (Ιστορ. Βιβλιοθ. 2, 12) άφηγείται περί της Βαβυλωνος: «έγγυς της άσφαλτοπηγής υπάρχει μικρόν φρέαρ, έκ του όποϊου αναθρῶσκουν άτμοι θειούχοι, έντός των όποϊων εύκόλως άποθνήσκουν ζῳα». Και ό Πλίνιος (Φυσ. Ιστ. 31, 39, 7) άφηγείται έπίσης: «Είς την Βαβυλώνα συμπυκνούται τό ύδωρ με τον πρώτον βρασμόν εις ρευστήν άσφαλτον, όμοϊαν πρός έλαιόλαδον και καιομένην εις τας λάμπας: υπό την άσφαλτον εύρίσκεται τό άλας».

Γενικώς τά πετρελαϊκά άλμυρά ύδατα, τά υπάρχοντα έντός των κοιτασμάτων των πετρελαίων και εις την γειτονίαν αυτών, δεικνύουν, ότι τό πετρέλαιον έγεννήθη έκ θαλασσιών πρώτων υλών. Και έπειδή έγγυς των άκτων ή εις χλωριούχον νάτριον περιεκτικότης καθίσταται — υπό ιδιαιτέρας συνθήκας, ως π.χ. έντός άποκεκλεισμένων κόλπων — μεγαλειτέρα, (ώς έλέχθη δέ τό πετρελαϊκόν ύδωρ είναι πλουσιώτερον εις χλώριον έν συγκρίσει πρός τό θαλάσσιον ύδωρ), έπιτρέπεται νά έξαχθή τό συμπέρασμα ότι τά κοιτάσματα πετρελαίου είναι παράκτιοι σχηματισμοί, οι όποιοι έπαθον συνίζησιν και τούτου ένεκα ήδυνήθησαν νά περικλείουσιν θαλάσσιον ύδωρ.

Υπέρ της τοιαύτης έκδοχής συνηγορούν και

αί ἐμφανίσεις ὀρυκτοῦ ἄλατος καὶ γύψου, αἱ ὁποῖαι εὐρίσκονται ἐπίσης κατ' ἀφθονωτάτας ποσότητας εἰς τὰς πετρελαιοφόρους περιοχάς. Τὸ γεγονός τοῦτο μάλιστα εἶναι ἀρκετά χαρακτηριστικὸν καὶ παίζει σημαντικὸν ρόλον εἰς τὴν ἀναζήτησιν τῶν πετρελαίων.

8. ΓΕΝΕΣΙΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΑΥΤΟΥ

Τὴν ἐπιστήμην ἀπασχόλησεν ἀπὸ πολλοῦ καὶ ἀπασχολεῖ εἰσέτι τὸ πρόβλημα τῆς γενέσεως τοῦ πετρελαίου. Ὑποθέσεις σχετικαὶ διευτυώθησαν πολλά. Ἐν τούτοις μέχρι σήμερον ἐξακολουθοῦν αἱ διαφωνίαι, τῶν ἐπιστημόνων μὴ συμφωνούντων εἰς μίαν ἐνιαίαν ὑπόθεσιν ἢ θεωρίαν.

Τρία εἶναι τὰ σχετικὰ ἐρωτήματα, εἰς τὰ ὁποῖα δεόν νὰ δοθῇ ἀπάντησις: α) Πόθεν; β) Διὰ ποίων χημικῶν φαινομένων ἐγεννήθη τὸ πετρέλαιον; γ) Πῶς ἐγεννήθησαν τὰ κοιτάσματα πετρελαίου;

1. ΠΟΘΕΝ (ΕΚ ΠΟΙΩΝ ΔΗΛ. ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ) ΚΑΙ ΔΙΑ ΠΟΙΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΕΓΕΝΝΗΘΗ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΝ;

Αἱ μέχρι τοῦδε διατυπωθεῖσαι ἀπόψεις δύνανται νὰ ταξινομηθῶσιν ὡς ἑξῆς:

Α'. Κοσμικὴ καταγωγή.

Β'. Γήϊνος καταγωγή.

- | | | |
|-------------------------|---|----------------------------|
| 1. Πλουτώνειος γένεσις | } | ἀπλὴ ἐκπομπὴ |
| | | ἐξ ἀνοργάνων ὑλῶν |
| | | ἐξ ὀργανικῶν λειψάνων. |
| 2. Ποσειδώνειος γένεσις | } | ἐκ φυτῶν καὶ ὀρυκτῶν |
| (ὀργανικὴ καταγωγή) | | ἀνθράκων |
| | | ἐκ ζωϊκῶν ὑλῶν |
| | | ἐκ ζωϊκῶν καὶ φυτικῶν ὑλῶν |

Α'. Ἡ κοσμικὴ καταγωγή.

Κατὰ τὴν ὑπόθεσιν ταύτην τὸ πετρέλαιον εὐρίσκετο ὑπὸ μορφήν ἀτμῶν ἐν τῇ ἀτμοσφαιρᾷ τῆς θερμῆς ἀρχηγόνου γῆς καὶ κατέπεσεν ὑπὸ μορφήν βροχῶν πετρελαίου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτῆς, ἀφοῦ αὕτη ἐψύχθη ἀρκετά. Ἐπὶ τῆς θερμῆς ἐπιφανείας τῆς γῆς καταπεσόν ἔπαθε κλασματικὴν ἀπόσταξιν, κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ μὲν βαρύτερα συστατικὰ παρέμειναν, ἐνῶ τὰ ἐλαφρότερα πητικὰ, ὡς π.χ. ἡ βενζίνη, ἐξητμίσθησαν καὶ εἰς πολὺ μεταγενεστέρως γεωλογικὰς ἐποχὰς κατέπεσαν πάλιν καὶ συνηθροίσθησαν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς γῆς. Τὸ ἀποτέλεσμα ἦτο ὅτι κατ' ἀρχὰς ἐσχηματίσθησαν τὰ κοιτάσματα τῶν βαρυτέρων ἐλαίων καὶ κατόπιν πολὺ ἀργότερον τὰ τῶν βενζινῶν.

Αἱ ὑποθέσεις τῶν βροχῶν πετρελαίου, μὴ στηριζόμεναι ἐπ' οὐδενὸς γεγονότος, ἀντιτίθενται ὑπερβολικὰ πρὸς τὰ γεωλογικὰ δεδομένα.

Β'. Γήϊνος καταγωγή.

1. Πλουτώνειος γένεσις.

α) Ἀπλὴ ἐκπομπή. Πολλοὶ ἐρευνηταὶ παρα-

δέχονται ὅτι τὸ πετρέλαιον κατάγεται ἀπὸ πολὺ μεγάλα βάθη τῆς γῆς καὶ συσχετίζουσι τοῦτο κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον μὲ τὴν ἠφαιστειακὴν ἐνέργειαν. Ἐν τούτοις ὅλοι σχεδὸν παραλείπουν νὰ δώσουν ἐξήγησιν τινα ἐπὶ τοῦ πῶς ἐγεννήθη εἰς τὰ μεγάλα ταῦτα βάθη τὸ πετρέλαιον.

Καὶ ὡς κυριωτέραν ἀπόδειξιν τῶν ἀπόψεων τῶν τούτων φέρουσι τὰ γεγονότα ὅτι κατὰ τὰς ἐκρήξεις ἠφαιστειῶν ἀνεκβάλλονται καὶ ὑδρογονάνθρακες καὶ ὅτι τοιοῦτοι παρουσιάζονται ἐπίσης εἰς τινα φλεβικὰ ἐκρηξιγενῆ πετρώματα.

Πολυάριθμοι ὁμῶς ἀντιρρήσεις ἐγείρονται κατὰ τῆς τοιαύτης ὑποθέσεως. Ἄν τὸ πετρέλαιον προήρχετο ἐκ τῶν ἐγκλάτων τῆς γῆς καὶ εἶχε σχέσιν μὲ τὰς ἐκρήξεις ἠφαιστειῶν, ἔπρεπε τὰ κυριώτερα κοιτάσματά του νὰ εὐρίσκωνται εἰς τὴν γειτονίαν τῶν ἠφαιστειῶν περιοχῶν, γεγονός ὁμῶς μὴ συμβαῖνον. Ὁμοίως θὰ ἔπρεπε αἱ θερμαὶ πηγαὶ νὰ ἐξάγουν σημαντικὰς ποσότητας ὑδρογονανθράκων κ.λ.

β) Ἀνόργανος καταγωγή. Ὑποθέσεις ὅτι τὸ πετρέλαιον προέρχεται ἐξ ἀνοργάνων ἐνώσεων ὑπεστηρίχθησαν μέχρι τοῦδε κυρίως ὑπὸ χημικῶν (Berthelot, Mendelejeff, Moissan, Sabatier καὶ Senderens κ. ἄ.), οἱ ὁποῖοι διευτύωσαν ἐπίσης καὶ τὰ φαινόμενα, τὰ ὁποῖα γίνονται κατὰ τὴν παραγωγὴν ταύτην.

Κατὰ τὰς κυριώτερας τῶν ὑποθέσεων τούτων, τὸ πετρέλαιον προέρχεται ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ὕδατος ἐπὶ μετάλλων τῶν ἀλκαλίων καὶ ἀλκαλικῶν γαιῶν καὶ τῶν ἀνθρακούχων ἐνώσεων τῶν μετάλλων τούτων. Ὑπὸ θερμοκρασίαν ὑψηλὴν καὶ παρουσίᾳ καταλυτῶν (π.χ. νικελίου προσφάτως δι' ἀναγωγῆς ληφθέντος) θὰ παρήγετο ὀλόκληρος σειρά ὑδρογονανθράκων. Τὸ φαινόμενον τοῦτο συντελεῖται εἰς μεγάλα βάθη, ἐν μέρει εἰς τὴν πυρόσφαιραν. Οἱ σχηματιζόμενοι ὑδρογονάνθρακες διὰ ρηγμάτων βαθέως διηκόντων ἀνέρχονται πρὸς τὰ ἔξω, συμπυκνοῦνται εἰς ὑγρὰ καὶ ἢ παραμένουν συσσωρευμένοι εἰς τὰ ρήγματα, ἢ ἐξαπλοῦνται καὶ συναθροίζονται ἐντὸς πορωδῶν πετρωμάτων, τὰ ὁποῖα συναντῶσι κατὰ τὴν πρὸς τὰ ἐξώτερα ἄνοδόν των

Κατὰ τὸν Ross (1891) τὸ πετρέλαιον γεννᾶται δι' ἐπιδράσεως ἠφαιστειῶν ἀερίων ἐπ' ἀβεστολίθων, παραγομένης καὶ γύψου ὡς παραπροϊόντος

Ὁ E. Costé (1905) διατυπώνει πάλιν τὴν ὑπόθεσιν ὅτι εἰς τὸ πετρέλαιον διαβλέπει «τὸ ἀποτέλεσμα ἐκπομπῶν ἠφαιστειογενῶν θειωνίων».

Ὁ Leo Vignon (1911) προϋποθέτει διὰ τὴν γένεσιν τοῦ πετρελαίου ἀβεστολίθων, ἀνθρακα καὶ ὑδρατμούς. Τὰ σώματα ταῦτα δι' ἐξωθέρμων ἀντιδράσεων, γινομένων μεταξὺ 600-800°, δίδουν ἀβεστολίθων καὶ ὑδρογονάνθρακα.

Ἐναντίον τῶν ἀνωτέρω διαφόρων ὑποθέ-

σεων περί άνοργάνου καταγωγής τοῦ πετρελαίου ἐγείρονται σοβαρώταται άντιρρήσεις. Τά γεωλογικά ἰδίως καί τά χημικά δεδομένα, τά σχετικά μέ τήν ἐμφάνισιν καί τήν φύσιν τοῦ πετρελαίου, ἔρχονται εἰς τοιαύτην κατηγορηματικήν άντίφασιν πρὸς τάς ὑποθέσεις ταύτας τῆς γένεσεως τοῦ πετρελαίου ἐξ άνοργάνων οὐσιῶν, καί πρὸς τάς στενωτάτας μετ' αὐτῶν σχετιζόμενας ὑποθέσεις ἐκπομπῆς, ὥστε δικαίως νά δύναται νά λεχθῆ, ὅτι οὐδεμία ἐπιστημονική δικαιολογία καί βάσις δύναται νά άποδοθῆ εἰς αὐτάς.

γ) Ὄργανικαί πρῶται ὕλαι εἰς μεγάλα βάθη. Ἐπιστήμονές τινες διετύπωσαν τήν γνώμην ὅτι ὀργανικαί πρῶται ὕλαι, ἐνυάρχουσαι εἰς μεγάλα βάθη, άποσυντίθενται συνεεργάτων ἐκεῖ κάτω ἐπικρατουσῶν ὕψηλῶν θερμοκρασιῶν καί ὅτι τά προϊόντα τῆς τοιαύτης άποστάξεως συμπυκνοῦνται ὡς πετρέλαιον εἰς τά άνωτερα ψυχρότερα τμήματα τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς.

Ἡ ὑπόθεσις αὕτη κατέχει ἐνδιάμεσον θέσιν μεταξύ τῶν δύο μεγάλων κατηγοριῶν ὑποθέσεων, τῆς πλουτωνείου δηλ. καί τῆς ποσειδωνείου.

2. Ποσειδώνειος καταγωγή.

Τὸ μέγιστον μέρος τῶν γεωλόγων, οἱ ὅποιοι ἠσχολήθησαν μέ τὸ ζήτημα τῆς καταγωγῆς τοῦ πετρελαίου, ὡς καί πολλοί χημικοί κατά τοὺς τελευταίους χρόνους, κατέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι τὸ πετρέλαιον εἶναι ὀργανικῆς καταγωγῆς.

Τά κυριώτερα δεδομένα, ἐπὶ τῶν ὁποίων βασίζεται ἡ ποσειδώνειος καταγωγή τοῦ πετρελαίου, εἶναι τά άκόλουθα:

α) Ἐξαιρέσει ὀλιγίστων μεμονωμένων ἐξαιρέσεων, ὕλαι αἱ ἄλλαι χιλιάδες ἐμφανίσεων καί κοιτασμάτων βιτουμενίων κεῖνται ἐντὸς περιοχῶν, συνισταμένων ἐξ ἰζηματογενῶν πετρωμάτων. Ὅλα δὲ τά μεγάλα καί πλούσια κοιτάσματα πετρελαίων συνδέονται μέ ἰζηματογενῆ πετρώματα καί περιορίζονται μόνον εἰς τοιαῦτα πετρώματα.

β) Εἰς τὸ προσιτὸν τῆ ἀνθρωπίνῃ παρατηρήσει τμήμα τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς πλουτώνειοι, άμέσως ἐκ τῶν ἐγκάτων τῆς γῆς καταγόμενοι, ὕδρογονάνθρακες οὐδαμοῦ σχηματίζουν μεγαλείτερα κοιτάσματα.

γ) Κατὰ κανόνα εἰς τά κρυσταλλοσχιζώδη πετρώματα ἐλλείπουν σχεδὸν καί αὐταί αἱ μικρότεροι ἐνδείξεις πετρελαίων, εἰς δὲ τά ἐκρηξιγενῆ πετρώματα αἱ παρατηρηθεῖσαι μέχρι σήμερον ἐμφανίσεις εἶναι σπάνιαι ἢ κατ' ἐξοχήν σποραδικαί, ἐπιστημονικὸν μόνον ἐνδιαφέρον παρουσιάζουσαι. Καί εἰς αὐτὴν τήν γειτονίαν τῶν σημερινῶν ἐνεργῶν ἠφαιστείων σχεδὸν οὐδέποτε εὐρίσκωμεν ἄξιας μνείας ἐμφανίσεις πετρελαίου ἢ ἀναθρώσεις ἀερίων ὕδρογονανθράκων.

δ) Οὐδεμία πετρελαιοφόρος περιοχὴ τῆς γῆς ὑπάρχει, εἰς τήν ὁποίαν νά λείπουν ἐντελῶς ἐμφανίσεις ὀρυκτοῦ ἄλατος ἢ ἄλμυρῶν ἢ θειούχων ὕδατων.

ε) Ὅλα τά μεγάλα κοιτάσματα πετρελαίων (καί ἐν γένει βιτουμενίων) τῆς γῆς κεῖνται ἐντὸς συστήματος ἢ συμπλέγματος παλαιῶν θαλασσογενῶν πετρωμάτων. Καί πᾶσα σειρὰ στρωμάτων, διαπεποτισμένη ὑπὸ πετρελαίων, ἐμφανίζεται οὕτω πως κατὰ κανόνα ὡς θαλάσσιος σχηματισμός.

Αἱ γνώμαι, ἐάν φυτικά ἢ ζωϊκά λείψανα ἔδωσαν διὰ τῆς άποσυνθέσεως τῶν τῶ πετρελαίου, δίστανται.

α) Καταγωγή ἐκ φυτῶν καί ὀρυκτῶν ἀνθράκων. Οἱ παραδεχόμενοι τήν ἐκ φυτικῶν λειψάνων καταγωγήν τοῦ πετρελαίου παράγουν τοῦτο ἄλλοι μὲν ἐκ θαλασσίων φυτῶν (φυκῶν), ἄλλοι ἐξ ἐλοβίων φυτῶν, συνισταμένων κυρίως ἐξ ὕδατανθράκων, καί ἄλλοι ἐκ χερσαίων φυτῶν ἢ εἰδικῶς ἐκ τῆς ρητίνης τούτων.

Κατὰ τά παλαιότερα ἔτη ἐθεώρουν ὅτι διὰ τήν φυτικὴν καταγωγήν τοῦ πετρελαίου ἐχρειάζοντο πάντοτε μόνον φυτὰ άνωτέρων τάξεων, εἰς τήν σύστασιν τῶν ὁποίων ἐπεκράτουν οἱ ὕδατάνθρακες (κυτταρίνη καί ἄλλαι οὐσίαι τοῦ ξύλου, ἄμυλον, σάκχαρον, κόμμι κ.λ.). Ἀργότερον ὑπέστηρίχθη ἡ ἐκ φυκῶν διατόμων καταγωγή, τά ὁποῖα συνίστανται ἐντελῶς ὁμοίως, ὅπως καί αἱ ζωϊκαί οὐσίαι, ἐκ πρωτεϊνῶν καί λιπῶν, ὡς καί κηρῶν. Ἐκτὸς αὐτῶν ὑπάρχουν καί ἄλλα λιποβριθῆ φυτὰ (Fadenalgen), τὸ βρύον roseum κ.ά. Τά διάτομα καί τά ἄλλα λιποβριθῆ φυτὰ παρουσιάζονται συχνά εἰς τεράστια ποσά τόσο ἐν τῇ θαλάσσει ὅσον καί εἰς τά γλυκέα ὕδατα καί τά ἔλη.

Οὕτω πως ὁ φυτικός κόσμος τῶν κατωτάτων τάξεων τῶν κρυπτογάμων, φυκῶν (ὡς τά διάτομα καί τά περιδίνητα), μυκήτων, λειχήνων καί βρύων, ἐφ' ὅσον περιέχει λίπη, λιπαρά ὀξέα, κηροῦς ἢ ρητίνας, δύναται νά εἶναι ἡ πρώτη ὕλη τοῦ πετρελαίου, ὅπως διδάσκει τοῦτο ἐν μέρει μὲν ἡ ἀπ' εὐθείας παρατήρησις ἐν τῇ φύσει, ἐν μέρει δὲ τά συνθετικά ἐργαστηριακά πειράματα.

Πολλοί τέλος ἐρευνηταί παραδέχονται ὅτι ἡ γένεσις τοῦ πετρελαίου εὐρίσκεται εἰς στενήν σχέσιν καί συνάφειαν μέ τήν γένεσιν τῶν ὀρυκτῶν ἀνθράκων ἢ ὅτι τὸ πετρέλαιον παράγεται ἐκ τῶν τελευταίων (δι' άποστάξεως τούτων) ἂν καί ἄμφότερα δὲν εἶναι ὅμοια χημικῶς. Ἐναντίον τῆς ἐκδοχῆς ὅτι τὸ πετρέλαιον εἶναι προϊόν άποστάξεως τῶν ὀρυκτῶν ἀνθράκων προβάλλουν τά γεγονότα, πρῶτον μὲν ὅτι πετρέλαιον εὐρίσκεται ἐκτάκτως σπανίως ἐντὸς ἢ μετὰ κοιτασμάτων ὀρυκτανθράκων καί σχεδὸν πάντοτε μόνον εἰς ἐλάχιστα ποσά· δεύτερον δ' ὅτι ὅπου ὑπάρχουν κοιτάσματα ὀρυκτανθράκων ἐλλείπουν σχεδὸν πανταχοῦ κοιτάσματα πετρε-

λαίου πλούσια εἰς ἀπόδοσιν εἴτε καθ' ὄλοκληριαν, εἴτε, ἂν ὑπάρχουν, εὐρίσκονται ὑπὸ τὰ κοιτάσματα τῶν ὀρυκτανθράκων.

Γενικῶς δὲ κατὰ τῆς φυτικῆς καταγωγῆς τοῦ πετρελαίου στρέφεται ἡ ἀντίρρησης ὅτι παραμένει ἀνεξήγητος ἡ περιεκτικότης εἰς ἄζωτον τοῦ πετρελαίου ἡτῶν συνοδευόντων αὐτὰ ἀερίων. Ἐκτὸς τούτου θὰ παρέμενεν εἰς ἕκαστον φαινόμενον ἀποστάξεως ἢ εἰς ἄλλο συγγενὲς πρὸς αὐτὸ φαινόμενον ὑπόλειμμα ἐξ ἀνθρακικῆς οὐσίας, τὸ ὁποῖον ὅμως δὲν ὑπάρχει εἰς τὰ κοιτάσματα πετρελαίων καὶ εἰς τὴν γειτονίαν τῶν.

β) Ἐκ ζώων. Ἡ ὑπόθεσις, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ πετρελαίον προέρχεται ἐξ ἀποσυνθέσεως — οὐχὶ ὑπὸ ἀσυνήθως ὑψηλῆν θερμοκρασίαν καὶ ὑψηλῆν πίεσιν — ζωϊκῶν λειψάνων, κερδίζει σταθερῶς νέους ὑποστηρικτὰς καὶ δι' ἐφ' ὅσον εὐρύνονται καὶ καθίστανται θετικώτεροι αἱ γνώσεις μας περὶ τῶν γεωλογικῶν συνθηκῶν τῶν πετρελαίων. Διὰ δὲ τῶν ὑψίστης σημασίας πειραμάτων τοῦ Engler ἡ ὑπόθεσις αὕτη ἔλαβε καὶ ἀναμφισβήτητον ἐπικύρωσιν καὶ κατέκτησε πολλοὺς ὀπαδοὺς καὶ μεταξὺ τῶν κύκλων τῶν χημικῶν.

Ἐπεὶ τῆς ζωϊκῆς καταγωγῆς συνηγορεῖ καὶ ἡ ἰκανότης τοῦ πετρελαίου νὰ στρέφῃ τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτός, γεγονόςς προσιδιάζον εἰς τὸν κηρὸν πτωμάτων καὶ τὸ ὁποῖον δὲν δύναται νὰ ἐξηγηθῇ κατὰ τὰς μέχρι τοῦδε γνώμας, ἂν παραδεχθῶμεν τὴν ἐξ ἀνθρακῶν μετὰ ἄλλων παραγωγῆν τοῦ πετρελαίου.

γ) Ἐκ ζώων καὶ φυτῶν. Τέλος πολλοὶ γεωλόγοι καὶ χημικοὶ παραδέχονται καταγωγῆν τοῦ πετρελαίου ἐκ ζωϊκῶν καὶ φυτικῶν ὀλῶν.

Ὁ Η. Ροτονιέ ἰδίως ἐπέσυρε τὴν προσοχὴν ἐπὶ τῆς ἐμφανίσεως τῶν σαπροπηλῶν καὶ τῆς σημασίας των διὰ τὴν γένεσιν τῶν βιτουμενίων. Σαπροπηλοὺς ὀνομάζει ἀποθέματα καθαρῶς ἰλυώδη, φαιοκαστανόχροα· πρασινωπά, πλούσια εἰς ὀργανικὰ λείψανα πλαγκτοῦ (χαρακτηριζόμενα διὰ τῆς μεγαλειτέρας περιεκτικότητός των εἰς λίπη καὶ πρωτεΐνας), τὰ ὁποῖα ἀποτίθενται καὶ συσσωρεύονται ἐντὸς συναγωγῶν ὑδάτων τελείως ἢ ἐν μέρει στασίμων καὶ λιμναζόντων καὶ εὐρίσκονται ὑπὸ σήψιν τῶν ὀργανικῶν λειψάνων. Τὸ φαινόμενον τῆς τοιαύτης σήψεως ὀνομάζει ὁ Ροτονιέ βιτουμίνισιν (Bituminierung, bituminisation), διότι δι' αὐτοῦ παράγονται παράγωγα τοῦ μεθανίου καὶ ναφθένια. Κατ' αὐτὸ ἐπέρχεται ἐμπλουτισμὸς εἰς ἄνθρακα, ἐλάττωσις τῆς ποσότητος τοῦ ὀξυγόνου, ἐνῶ δὲν ἀλλοιοῦται ἢ εἰς ὑδρογόνον περιεκτικότητος. Εἰς τὸ τελευταῖον δὲ τοῦτο ἐγκτεται ἡ διαφορὰ ἔναντι τοῦ φαινομένου τῆς παραγωγῆς ἀνθράκων (ἀνθρακώσεως), κατὰ τὸ ὁποῖον ἢ εἰς ὑδρογόνον περιεκτικότητος ἐλαττοῦται.

II. ΔΙΑ ΠΟΙΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ
ΕΓΕΝΝΗΘΗ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΝ ΚΑΙ ΠΩΣ ΕΣΧΗΜΑΤΙΣΘΗΣΑΝ
ΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ;

Σχετικῶς μὲ τὰ ἐρωτήματα ταῦτα θὰ ἀρκεσθῶμεν εἰς τὸ νὰ δώσωμεν τὴν ἀκόλουθον εἰκόνα, τὴν ὁποίαν ὁ διάσημος ἐρευνητὴς καὶ γνώστης τῶν κοιτασμάτων πετρελαίου Η. Höfer ἔδωκε, στηριχθεὶς ἐπὶ τῶν ἐμφανίσεων πετρελαίων καὶ τῆς κατανομῆς τούτων εἰς διάφορα ἀρχαῖα στρώματα καὶ χρησιμοποιήσας καὶ τὰς θεμελιώδεις καὶ εὐρυτάτας χημικὰς ἐρεῦνας τοῦ Engler.

Ἡ εἰκὼν αὕτη ἔχει ὡς ἐξῆς :

Ἐντὸς ἀβαθῶν κόλπων, λιμνοθαλασσῶν καὶ παρακτίων περιοχῶν, ἐν μέρει ἀποκεχωρισμένων ἀπὸ τῆς θαλάσσης (σπανιώτερον εἰς τοιαύτας τῶν ἄλμυρῶν μεσογείων θαλασσῶν), εἰς τὰς ὁποίας τὸ ὕδωρ ἦτο φυσικὰ οὐσιωδῶς διάφορον ἀπὸ τὸ ὕδωρ τῆς ἀνοικτῆς θαλάσσης, τὰ ρεύματα ἢ οἱ ἄνεμοι συνεσώρευσαν τὸ πλαγκτόν καὶ τὸ νηκτόν. Οἱ ὀργανισμοὶ ἀπέθανον συνεπεία τῆς ἀλλαγῆς τῶν συνθηκῶν διαβιώσεως των καὶ τὰ σώματα των κατέπεσαν εἰς τὸν πυθμένα μαζί μὲ τὴν ἄμμον καὶ κατὰ καιροὺς καὶ μὲ ἰλόν. Οἱ κόλποι καὶ ἐν γένει αἱ προαναφερθεῖσαι περιοχαὶ προσεβλήθησαν ὑπὸ συνιζήσεως, ἡ γραμμὴ τῶν παραλίων προωθήθη πρὸς τὴν ξηράν, οὗ ἔνεκα ἡ προσαγωγὴ ἄμμου ἢ ὁποία ἐγένετο εἰς τὸ ξηρὸν κλίμα καὶ διὰ τοῦ ἀνέμου, ἀντικατεστάθη νῦν διὰ προσαγωγῆς ἰλύος, ἢ ὁποία περιεκάλυπεν ἀεροστεγῶς τὴν ὑπὸ ὀργανισμῶν — ἰδιαιτέρως ζωϊκῶν — καὶ θαλασσίου ὕδατος κορεσθεῖσαν ἄμμον, τὸ κατόπιν δηλ. πετρελαιοφόρον κοιτάσμα. Ἡ ἐπίστρωσις ἰλύος καὶ ἄμμου ἐξηκολούθησε καθ' ὅλην τὴν περίοδον τῆς συνιζήσεως, οὗ ἔνεκα ηὐξήθη ἢ ἐπὶ τοῦ πετρελαιοφόρου κοιτάσματος στατικὴ πίεσις, μέχρις ὅτου ἡ παράκτιος περιοχὴ ἐξήρθη. Κατὰ τὴν ἔξαρσιν ταύτην ἐξεδηλώθη καὶ δυναμικὴ θλίψις, τόσῳ περισσότερον, καθ' ὅσον διὰ πλευρικῆς ὠθήσεως τὰ στρώματα ἐπτυχώθησαν, κατὰ δὲ τὴν πτύχωσιν ταύτην μέρος τῆς θλίψεως μετεβλήθη εἰς θερμότητα.

Ἡ βιτουμεινοποίησις ἤρχισε μὲ τὴν διάσπασιν τῶν λευκωμάτων τῆς συνεργασίας τῶν ἐν τῷ κοιτάσματι ἐγκεκλεισμένων βακτηρίων καὶ φυραμάτων (σήψις). Κατ' αὐτὴν ἐκτὸς ἄλλων ἐσχηματίσθησαν τὰ ἄζωτοῦχα γήινα ἀέρια, οὗ ἔνεκα ἡ θλίψις καὶ ἡ θερμοκρασία ηὐξήθησαν. Τὸ ἄζωτον τοῦ λευκώματος κατηναλώθη ἐν μέρει ὑπὸ τῶν βακτηρίων ἢ ἐπέρασαν εἰς τὰ ἀέρια. Κατόπιν τὰ λίπη ἀποσυνετέθησαν διὰ τῶν βακτηρίων καὶ ἰδιαιτέρως διὰ τῶν ἐνζύμων τῶν διασπώντων τὰ λίπη εἰς λιπαρὰ ὀξέα καὶ γλυκερίνην, ὁπότε καὶ ἤρχισεν ὁ καθ' αὐτὸ σχηματισμὸς πετρελαίου. Τὸ ἀρχέγονον πετρελαίον (πρωτοπετρελαίον) συνίστατο πιθανώτατα ἐκ μείγματος κεκορεσμένων ἢ ἀκορεστών ὑδρογονανθράκων, τοῦτέστι ὑδρογονανθράκων τῶν σειρῶν τοῦ μεθανίου, αἰθυλενίου, ἀκετυλενίου, να-

φθениκῶν ὑδρογονανθράκων κ.ἄ. Αἱ ὀλεφῖναι κατὰ τὴν αὐξήσιν τῆς θλίψεως καὶ θερμοκρασίας ἐξηλλοιώθησαν κυρίως εἰς ναφθένια καὶ δευτερευόντως εἰς παραφίνας (μὲ χαμηλότερον σημεῖον ζέσεως). Τὸ πετρέλαιον τοῦ Βακοῦ εἶναι ὁ τύπος τοῦ σταδίου τούτου.

Συνεπεία τῶν χημικῶν φαινομένων, τῆς ἐπισυσσωρεύσεως νέων στρωμάτων καὶ τῆς πιθανῶς ἀρχομένης ἢ ἀρξαμένης ἤδη στολιδώσεως ἠὲ ξήθη ἢ πίεσις καὶ ἡ θερμοκρασία τούτου ἔνεκα μέρος τῶν ναφθενίων διεσπᾶσθη βαθμηδὸν εἰς ὄλοεν ὑψηλότερα σημεῖα ζέσεως ἐχούσας παραφίνας, οὕτως ὥστε ἐσχηματίσθησαν ναφθениομεθανιοπετρέλαια, τὰ ὅποια προϊόντα τῆς ἐξαλλοιώσεως ταύτης (μεθανιοποίησης) τελικῶς μετεβλήθησαν εἰς μεθανιοπετρέλαια, εἰς τὰ ὅποια ἀνήκει ὁ τύπος τῶν πετρελαίων τῆς Πεννουλβανίας.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς μεταμορφώσεως ταύτης, ἡ ὁποία ἐπεταχύνθη οὐσιωδῶς διὰ γεωδυναμικῶν φαινομένων, ἐσχηματίσθησαν ἐξ ἴσου γήινα ἀέρια. Ὅλα αὐτὰ τὰ φαινόμενα συνετέλεσθησαν ὑπὸ σχετικῶς μικρᾶν θερμοκρασίαν καὶ ὑψηλὴν πίεσιν. Ἐπειδὴ δ' οἱ ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες εὐρίσκονται ἐπικρατούντως ἐντὸς τῶν γεωλογικῶς νεωτέρων στρωμάτων, πρέπει νὰ ἐσχηματίσθησαν εἴτε ἐν τῷ πρωτοπετρελαίῳ ἢ μετὰ τοῦ ναφθениοπετρελαίου, πιθανῶς ἐκ τῆς γλυκερίνης. Τὰ αὐτὰ ἰσχύουν καὶ διὰ τοὺς ὑδρογονάνθρακας τῆς σειρᾶς C_nH_{2n-2} καὶ διὰ τὴν ἀσφαλτικὴν βᾶσιν τῶν πετρελαίων. Καὶ ἡ παραφίνη εἶναι νεωτέρας γεωλογικῆς ἡλικίας καὶ φαίνεται οὐσιωδῶς ἐπηρεασθεῖσα ἐκ τῆς συνθέσεως τοῦ πρώτου ὑλικοῦ (π.χ. τῆς σχετικῆς ἀναλογίας λευκώματος πρὸς λίπη). Αυτόνόητον εἶναι ὅτι κατὰ τὰ φαινόμενα αὐτὰ τῶν ἐξαλλοιώσεων ὁ χρόνος ἔπαιξε σημαντικὸν ρόλον. Ἐν τούτοις ἐπειδὴ χρόνος καὶ πίεσις δὲν διέτρεχον πάντοτε ἐκ παραλλήλου, ἐγεννήθησαν παράγοντες, οἱ ὅποιοι κατέστησαν πολυπλοκώτεραν τὴν σύνθεσιν τῶν πετρελαίων.

Εἰς τὰς ἀναθολώσεις τῶν στρωμάτων (ἀντίκλινα, θόλοι) ἀνήλθον μετὰ ταῦτα, ἀποχωρισθέντα ἐκ τοῦ πετρελαϊκοῦ ὕδατος, τὸ πετρέλαιον καὶ τὰ ἀέρια συνεπεία τῆς μικροτέρας πυκνότητός των. Καὶ οὕτω πῶς ἠδυνήθησαν ἐκ μιᾶς εὐρείας περιοχῆς ἰζηματογενέσεως (ἀποθέσεως ἄμμων) νὰ συγκεντρωθῶσι πετρέλαιον καὶ ἀέρια εἰς τὸν σχετικὸν μικρὸν χῶρον τοῦ ἀναθολώματος, ἐσχηματίσθησαν δηλ. τὰ «pools» τῶν Ἀμερικανῶν.

Ζῶντες ὀργανισμοὶ ἦτο δυνατόν νὰ ἀποθάουν καὶ ἐντὸς κοραλλιογενῶν ὑφάλων ἢ ἐντὸς ἀσβεστολιθικῆς ἰλύος, ὅπου ὑπέστησαν δι' ἀεροστεγούς ἀποκλεισμοῦ ὁμοίαν ἢ παρομοίαν ἐξαλλοίωσιν ὅπως εἰς τὰς ἄμμους.

Ἀργότερον τὸ πετρέλαιον ἠδυνήθη — συνεπεία ὀξειδώσεως, πολυμερισμοῦ καὶ ἐξατμίσεως, πολλακίς δὲ καὶ προσλήψεως θείου — νὰ ἐξαλλοιωθῇ εἰς πίσσαν, ἀσφαλτον καὶ ἀσφαλτίτην,

ἐξησφαλτώθη δηλ. ἢ ἀπερρητινώθη, ἢ περιεκτικότης του εἰς ἄνθρακα ἠὲ ξήθη, καὶ οἱ ἀσφαλτίται ἐπλησίασαν χημικῶς πρὸς ἀνθρακίτην. Ἀμφότερα τὰ ὀρυκτὰ ταῦτα, οἱ ἀσφαλτίται δηλ. καὶ οἱ ἀνθρακίται, εἶναι προϊόντα ἐξαλλοιώσεως δύο σειρῶν, αἱ ὁποῖαι ἐκκινήσασαι βεβαίως ἐκ διαφόρων πρώτων ὑλῶν, κατ' ἀρχὰς ἐπροχώρησαν ἀποκλίνουσαι — κατὰ τὴν βιτουμενοποίησιν ἐμπλουτισμὸς εἰς ὑδρογόνον, κατὰ τὴν ἀνθράκωσιν ἀποχωρισμὸς καὶ ἐλάττωσις τοῦ ὑδρογόνου — κατόπιν δὲ ἀπὸ τοῦ σταδίου τῆς πίσεως συγκλίνουσαι καὶ συνητήθησαν εἰς τὸν γραφίτην.»

9. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑΙ ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΥΠΑΡΞΕΩΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΕΙΣ ΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ.

Ἡ παρουσία πετρελαίου εἰς τὸ ὑπέδαφος δὲν ἀποκαλύπτεται πάντοτε δι' ἐπιφανειακῶν ἐνδείξεων καὶ εὐκόλως ἀντιλαμβάνεται τις ὅτι ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας ἢ ἀνακάλυψις πετρελαιοφόρου τινὸς κοιτάσματος δύναται νὰ γίνῃ τελείως καὶ καθαρῶς συμπτωματικῶς. Ὡς παράδειγμα ἀναφέρεται τὸ γεγονός τῆς ἀνακαλύψεως κατὰ τὸ ἔτος 1908 σημαντικῶν κοιτασμάτων πετρελαίου ἐν Ἀργεντινῇ κατὰ τὰς γεωτρήσεις, τὰς ὁποίας ἐξετέλουν διὰ τὴν ἀνεύρεσιν ποσίου ὕδατος καὶ εἰς περιοχὴν ὅπου οἱ γεωλόγοι οὐδέποτε ὑπωπεύοντο τὴν παρουσίαν πετρελαίου.

Ἄλλ' εἰς πολλὰς ἄλλας περιστάσεις, ἢ προσοχῆ τῶν ἐρευνητῶν προσελκύεται ἀπὸ τινὰς ἰδιαζούσας ἐκδηλώσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι :

α) Ἡ ὄψις τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἐδάφους. Εἰς τὰς εὐφόρους, ἀλλ' ὀλίγον ὑγρὰς, χώρας τῶν τροπικῶν οἱ ἀναβλύσεις πετρελαίου θανατώνουν πᾶσαν βλάστησιν καὶ προκαλοῦν σχηματισμὸν γυμνῶν ἐπιφανειῶν. Ἐννοεῖται ὅτι τὰ φαινόμενα ταῦτα ἀποτελοῦν ἐνδείξεις πολὺ ἀορίστους καὶ ὀλίγον πιθανὰς.

β) Πηγαι ἀλμυρῶν ἢ θειούχων θερμῶν ὑδάτων.

γ) Ἀναθρώσεις ἀερίων ἀποτελοῦν μίαν ἀπὸ τὰς συχνοτέρας ἐξωτερικὰς ἐκδηλώσεις πετρελαιοφόρων κοιτασμάτων. Ἄλλὰ θ' ἀπετέλει μεγάλην πλάνην νὰ συναγάγῃ τις ὅτι πᾶσα ἀνάθρωσις ἀερίων εἶναι ἀσφαλῆς δείκτης ὑπάρξεως γειτονικοῦ πετρελαιοφόρου κοιτάσματος.

δ) Ἰλυώδη ἢ βορβορώδη ἡφαιστεια εἶναι συχνὰ εἰς τὰς πετρελαιοφόρους περιοχὰς, πρὸ πάντων τοῦ Καυκάσου καὶ τῶν Ἀνατολικῶν Ὀλλανδικῶν Ἰνδιῶν. Δὲν εὐρίσκονται ὅμως καὶ ὅλα τὰ βορβορώδη ἡφαιστεια εἰς σχέσιν μὲ ὑπόγεια κοιτάσματα πετρελαίων.

ε) Ἀναβλύσεις πετρελαίου ἢ πίσεως ἀποτελοῦν μίαν τῶν πλέον χαρακτηριστικῶν ἐκδηλώσεων τῶν πετρελαιοφόρων κοιτασμάτων. Ἄλλ' εἶναι ἀδύνατον νὰ συναγάγῃ τις ἐξ αὐτῶν ὠρισμένα καὶ θετικὰ συμπεράσματα ἐπὶ τῆς οἰκονομικῆς σημασίας τῶν ὑποκειμένων κοιτασμάτων.

Εἰς τινὰς περιπτώσεις, τὸ ὀρυκτέλαιον, διαχυνόμενον εἰς τὴν ἐπιφάνειαν, μετατρέπεται εἰς στερεὰν ἢ ἡμίρρευτον ἄσφαλτον. Σχηματίζονται οὕτω πῶς πολλάκις λεπτὰ στρώματα ἀσφάλτου ἐπὶ μεγάλης ἐκτόσεως, τὰ ὅποια ἐνῶ παρέχουν ὄψιν ἐνδιαφέρουσαν, δύνανται νὰ γενήσονται ἐκζεζητημένας καὶ ἀστηρίκτους ἐλπίδας.

Αἱ ἀναβλύσεις πετρελαίων παρουσιάζουν γενικῶς ὄψιν χαρακτηριστικὴν: ἄμμοι μελαναὶ («μαῦρο χαβιάρι» τῶν Ρώσων γεωτρυπανιστῶν) ἢ πετρώματα σκοτεινόχρωμα με ὑγρὰν καὶ ἐλαιώδη ὄψιν. Ἡ παρουσία ὀρυκτελαίων εἰς σημεῖον τι δύνανται νὰ εἶναι ἐντελῶς συμπτωματικὴ καὶ νὰ μὴ ἀντιστοιχῇ εἰς τὴν πραγματικὴν ἀνάβλυσιν. Εἶναι δηλ. δυνατόν τὸ ὀρυκτέλαιον νὰ μετεφέρθη ὑπὸ τοῦ ὕδατος τῶν βροχῶν ἢ ὑπὸ ρευμάτων πολλάκις εἰς ἀξιοσημείωτον ἀπόστασιν ἀπὸ τῆς πραγματικῆς ἀναβλύσεως. Ἔργον φρονήσεως, συνεπῶς, εἶναι νὰ μὴν ἐξάγῃ τις ἐκ τῆς ἀνακαλύψεως ἐπιφανειακῶν ἰχνῶν οὐδὲν συμπέρασμα, πρὶν ἀνασκάψῃ ὀλίγον τὴν περιοχὴν ἢ βεβαιωθῇ ἂν πραγματικῶς εὐρίσκειται πρὸ ἀναβλύσεως πραγματικῆς, προερχομένης ἐκ τῶν βαθυτέρων τῆς γῆς.

Αἱ ἀναβλύσεις πετρελαίου παρουσιάζονται συχνότατα ὑπὸ μορφὴν ἰριδιζόντων ὑμενίων, σχηματιζομένων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας στασίμων ἢ ρεόντων ὑδάτων.

Ἡ πρώτη φροντίς τοῦ ἐρευνητοῦ τότε πρέπει νὰ εἶναι τὸ νὰ βεβαιωθῇ ὅτι τὰ ὑμένα ταῦτα ὀφείλονται πραγματικῶς εἰς βιτουμένα· διότι εὐρίσκονται ἐνίοτε ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ὑδάτων λεπταὶ ἰριδιζούσαι κροῦσαι ἀπὸ ὀξειδία σιδή-

ρου καὶ ἄλλας οὐσίας, ἀρκετὰ ἀνάλογοι πρὸς τὰ ἴχνη ὀρυκτελαίων. Ἄλλ' ἂν με ἀντικείμενόν τι αἰχμηρὸν (ξύλον, σύρμα κ.ἄ.) κτυπήσῃ τις τὰ ὑμένα ταῦτα, τότε τὰ τῶν ὀξειδίων τοῦ σιδήρου καταθραύονται εἰς γωνιώδη τεμαχίδια, κινούμενα πρὸς μίαν κατεύθυνσιν, ἐνῶ τὰ ὑμενίδια τοῦ πετρελαίου χωρίζονται εἰς ράκη, τὰ ὅποια πάλιν συνεννοῦνται καὶ διὰ τῆς ἐναλλαγῆς τῶν χρωμάτων των καὶ τῆς μορφῆς των εὐκόλως διακρίνονται.

Ὅλαι αὐταὶ αἱ ἐπιφανειακαὶ ἐνδείξεις, ἀναθρώσκοντα ἀέρια, πετρελαιοπηγαί, ἰλυώδεις πίδακες, πηγαὶ ἀλμυρῶν ὑδάτων, θερμαὶ θειοῦχοι, εἶναι ἐκδηλώσεις τῆς διαρκῶς προϊούσης βραδείας ἐκκενώσεως τῶν κοιτασμάτων πετρελαίου καὶ ἀερίων, τὰ ὅποια εὐρίσκονται ἐγγὺς πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ἐδάφους. Χαρακτηρίζουν δὲ τὰ διάφρακα κατὰ σειρὰν στάδια τῆς ἐκκενώσεως ταύτης, τὴν ἐκκένωσιν τῶν ἀερίων, τοῦ πετρελαίου, τὴν ἀφαλάτωσιν καὶ τὴν ἐκγλύκανσιν τῶν βαθυτέρων τμημάτων τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ.

Τὸ πετρέλαιον — παρὰ τὴν συχνὰ ἐπικρατούσαν γνώμην — δὲν εἶναι σπανία οὐσία. Δὲν ὑπάρχουν σχεδὸν, δύνανται τις εἰπεῖν, χῶραι εἰς τὰς ὁποίας νὰ μὴν ἐμφανίζονται ἴχνη πετρελαίου ἢ ἄλλων βιτουμένων (ἄσφαλτος, σχίσται βιτουμειοῦχοι, φυσικὰ γῆϊνα ἀέρια κ.λ.).

Παρὰ ταῦτα τὰ κοιτάσματα τοῦ πετρελαίου εἶναι ἐκμεταλλεύσιμα μόνον ὑπὸ ἐντελῶς ἰδιαιτέρας συνθήκας, αἱ ὁποῖαι εἶναι λίαν σπάνιον νὰ εὐρεθῶσιν ἠνωμένοι εἰς ἓν σημεῖον καὶ τούτου ἕνεκα τὰ κοιτάσματα πετρελαίου, τὰ ἔχοντα πραγματικὴν βιομηχανικὴν ἀξίαν, εἶναι πολὺ περιορισμένα κατ' ἀριθμὸν.

ΑΙ ΠΡΩΤΕΪΝΑΙ ΚΑΙ ΤΑ ΠΡΩΤΕΟΛΥΤΙΚΑ ΦΥΡΑΜΑΤΑ *

ὑπὸ τοῦ κ. ΛΕΩΝ. Θ. ΖΕΡΒΑ

Πολλὰ κατηγορίαι χημικῶν οὐσιῶν εἶναι ἀναγκαῖαι διὰ τὴν ζωὴν καὶ ἔχουν ἰδιαιτέραν σημασίαν διὰ τὰ φαινόμενα αὐτῆς. Ἄλλὰ τὴν σπουδαιότεραν καὶ μᾶλλον ποικιλόμορφον ἀποστολὴν ἔχουν αἱ πρωτεΐναι. Ὡς ἐναπόθεμα ὑπὸ στερεὰν μορφὴν εἰς τὰ φυτὰ ἢ εἰς διαλελυμένην κατάστασιν εἰς τὰ ὑγρὰ τῶν ζώων καὶ εἰς τοὺς χυμοὺς τῶν φυτῶν ἢ ὡς συστατικὸν τοῦ πρωτοπλάσματος, παίζουσι αἱ πρωτεΐναι σπουδαῖον ρόλον εἰς τὰ βιολογικὰ προβλήματα.

Ὡς γνωστὸν, ὑπάρχουν ὀρμόναι, αἱ ὁποῖαι ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως εἶναι πρωτεΐναι, ἐπίσης τὰ περισσότερα τῶν φυραμάτων ἔχουν ὅλας τὰς

φυσικὰς καὶ χημικὰς ιδιότητας τῶν πρωτεΐνων, καὶ τέλος αἱ ὀρολογικαὶ ἀντιδράσεις κατὰ τὸ πλεῖστον εἶναι ἀντιδράσεις μεταξὺ πρωτεϊνικῶν σωμάτων. Εἶναι εὐνόητον λοιπὸν ὅτι ἡ νεωτέρα χημεία ἀψηχολήθη ἰδίως κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν τελευταίων πενήκοντα ἐτῶν μετὰ τὴν σπουδὴν τῆς χημικῆς ἀρχιτεκτονικῆς τῶν πρωτεΐνων. Διότι μόνον ἡ ἀκριβὴς γνώσις τῆς χημικῆς αὐτῶν κατασκευῆς δύνανται νὰ μᾶς βοηθήσῃ νὰ κατανοήσωμεν πλήρως πολλὰ βιολογικὰ προβλήματα.

Σκοπὸς τῆς παρούσης μελέτης δὲν εἶναι βεβαίως ἡ ἐξιστόρησις ὅλων τῶν φάσεων διὰ τῶν ὁποίων διήλθεν ἡ ἔρευνα τῶν πρωτεΐνων. Θὰ ἀρκεσθῶμεν μόνον εἰς τὰ νεώτερα ἀποτελέσματα τῆς ἐρεύνης, ἀναφέροντες συνάμα τὰς νεωτέρας μεθόδους τὰς ὁποίας ἐφαρμόζει ἡ ἐπιστῆμη πρὸς λύσιν τοῦ προβλήματος τούτου.

* Διάλεξις γενομένη ἐν τῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ χημείου τοῦ Πανεπιστημίου τὴν 9ην Δεκεμβρίου 1936 κατὰ τὴν 68ην συνάθροισιν τῆς σειρᾶς τῶν Ὀμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων Χημείας καὶ Φυσικῆς.

Προηγούμενος ὁμως θὰ ἐκθέσωμεν ἐν συντομῇ ὀλίγα τινὰ γενικῆς φύσεως περὶ τῶν πρωτεϊνῶν.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι αἱ πρωτεΐναι εἶναι ὀργανικαὶ ἐνώσεις περιέχουσαι ἐκτὸς τοῦ C, H, O καὶ N, καὶ μάλιστα κατὰ τὸ πλεῖστον ὑπὸ σταθερὰν ἀναλογίαν, ἐπίσης δὲ καὶ θεῖον, σπανίως δὲ P, Fe ἢ J.

Αἱ πρωτεΐναι ἀνήκουν εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ὑψιμοριακῶν ἐνώσεων. Τὰ διαλύματά των εἰς τὸ ὕδωρ, ἐφ' ὅσον βεβαίως διαλύονται, ἔχουν κολλοειδῆ χαρακτήρα. Ὡς ἐκ τούτου εἶναι εὐνόητον ὅτι συνήθως ἀπαντῶνται εἰς ἄμορφον κατάστασιν καὶ πολὺ δυσκόλως ἀποχωρίζονται χημικῶς καθαρά. Ἐνίοτε συναντῶνται εἰς τὴν φύσιν πρωτεΐναι καὶ ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν, ἀλλ' αὐτὸ δὲν σημαίνει βεβαίως ὅτι αἱ κρυσταλλικαὶ πρωτεΐναι εἶναι πάντοτε χημικῶς ὁμοιογενῆ σώματα. Ὡς γνωστὸν, ἐφ' ὅσον αὐξάνει τὸ μοριακὸν βᾶρος ἐνὸς σώματος, ἐπὶ τοσοῦτον αὐξάνει καὶ ἡ τάσις του πρὸς σχηματισμὸν μικτῶν κρυστάλλων. Εἰς τὰς παλαιότερας μεθόδους (διαπίδισις, ἐξαλάτωσις) τοῦ ἀποχωρισμοῦ ὅσον τὸ δυνατόν χημικῶς καθαρὰς πρωτεΐνης, δηλαδὴ ἐλευθέρως πάσης ἄλλης συνοδοῦ οὐσίας, προσετέθη ἐσχάτως καὶ μία καθαρῶς βιοχημικὴ μέθοδος, ἡ ὁποία ἔχει ὡς βάσιν εἰς τὴν περίστασιν αὐτὴν τὴν εἰδίκευσιν τῶν ὁρολογικῶν ἀντιδράσεων.

Ἐν ἀπὸ τὰ πρῶτα ζητήματα, τὰ ὁποῖα ἐτέθησαν, ἦτο τὸ ἐξῆς: πόσον μέγαλον εἶναι τὸ μοριακὸν βᾶρος τῶν πρωτεϊνῶν. Αἱ παλαιαὶ μετρήσεις διὰ τῶν γνωστῶν φυσικοχημικῶν μεθόδων (π. χ. μετὴν βοήθειαν τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως ἢ τοῦ ὑποβιβασμοῦ τοῦ σημείου τήξεως κ. λ.) φαίνεται ἐκ τῶν ὑστέρων ὅτι δὲν ἦσαν καὶ τόσο ἀκριβεῖς, ἰδίως λόγῳ τοῦ γεγονότος ὅτι εἶναι πάρα πολὺ δύσκολον νὰ ἀποχωρίσῃ κανεὶς πρωτεΐνας ἐλευθέρως ἠλεκτρολυτῶν. Συνήθως τὰ πλησιέστερα πρὸς τὴν ἀλήθειαν ἀποτελέσματα λαμβάνει κανεὶς πρῶτον διὰ τῆς χημικῆς μεθόδου· π. χ. ἐπὶ τῇ βάσει τῆς περιεκτικότητος μιᾶς πρωτεΐνης εἰς Fe δύναται τις νὰ ὑπολογίσῃ τὸ ἐλάχιστον ἐνὸς μοριακοῦ βάρους τὸ ὁποῖον περιέχει ἓν ἄτομον Fe. Δεύτερον, καὶ σπουδαιότερον, μετὴν νέαν μέθοδον τοῦ Svedberg, ὁ ὁποῖος μετεχειρίσθη τὴν ὑπερφυγκέντησιν.

Ὁ Svedberg κατῶρθωσε νὰ κατασκευάσῃ φυγοκεντρικὰς μηχανὰς μετὰ περίπου 225 περιστροφὰς τὸ δευτερόλεπτον καὶ μετὰ φυγόκεντρον δύναμιν μέχρι 1 ἐκ. μεγαλυτέραν τῆς βαρύτητος τῆς γῆς, ἐμέτρησε δὲ τὴν ταχύτητα καὶ τὴν ἰσορροπίαν καθιζήσεως διαλυμάτων πρωτεϊνῶν καὶ ἐκ τῶν μετρήσεών του ὑπελόγησε κατὰ γνωστοὺς τύπους τὰ μοριακὰ βάρη. Τὰ μοριακὰ βάρη τὰ ὁποῖα ὑπελογίσθησαν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς μεθόδου τοῦ Svedberg ποικίλλουν ἀναλόγως τῶν κατηγοριῶν τῶν πρωτεϊνῶν, τὰς ὁποίας μετεχειρίσθη, π. χ. διὰ τὴν

ὠλοευκωματίνην 34.000, διὰ γλοβουλίνας, δηλαδὴ πρωτεΐνας τοῦ φυτικοῦ βασιλείου, 100.000, διὰ καζεΐνην 150.000 κ. λ.

Ὡπως ἐκ τῶν ἀριθμῶν αὐτῶν συνάγεται, αἱ πρωτεΐναι ἀνήκουν εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ὑψιμοριακῶν ἐνώσεων. Ἐν ἀντιθέσει ὁμως πρὸς ἄλλας ὑψιμοριακὰς ἐνώσεις, π. χ. κυτταρίνην, ἄμυλον κ. λ., αἱ πρωτεΐναι ἐκτὸς τοῦ μεγάλου μοριακοῦ βάρους παρουσιάζουν καὶ πολὺπλοκὸν κατασκευὴν, ἡ ὁποία περιπλέκει τὴν περαιτέρω ἐξερεύνησιν. Διότι ἐνῶ π. χ. ἡ κυτταρίνη συνίσταται ἐξ ἐνὸς μόνον ἄς εἴπωμεν οἰκοδομικοῦ λίθου, τῆς γλυκόζης, αἱ πρωτεΐναι συνίστανται, καὶ τοῦτο ἀποτελεῖ ἰδιαίτερον χαρακτηριστικόν, ἀπὸ ὑπὲρ τοῦς εἴκοσι οἰκοδομικοὺς λίθους, τὰ ἀμινοξέα, εἰς τὰ ὁποῖα καὶ διασπῶνται κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ὀξέων, ἀλκαλίων ἢ φυραμάτων. Τὰ κυριώτερα τῶν ἀμινοξέων εἶναι τὰ ἐξῆς:

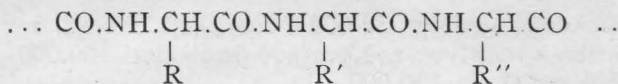
Γενικὸς τύπος: $R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

$R = H$	γλυκόκολλα
$R = -CH_3$	άλανίνη
$R = -CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	λευκίνη
$R = -CH_2 \cdot \text{Cyclohexane ring} \cdot OH$	τυροσίνη
$R = -CH_2 \cdot OH$	σερίνη
$R = -CH_2 \cdot COOH$	ἀσπαράγινη
$R = -CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	λυσίνη
$R = -CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C \cdot NH_2$	ἀργινίνη
$R = \text{Bicyclic structure}$	τρυπτοφάνη
$R = [CH_2 \cdot S]_2$	κυστίνη
$R = \text{Piperidine ring} \cdot CH \cdot COOH$	προλίνη

Ὡπως κατὰ πρῶτον ὁ E. Fischer διηρθάνθη καὶ διὰ πειραμάτων προσεπάθησε νὰ ἀποδείξῃ, παραδεχόμεθα καὶ σήμερον ὅτι τὰ διάφορα ἀμινοξέα εἶναι συνδεδεμένα μετ' ἀλλήλων κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον: Τὸ α-καρβοξύλιον τοῦ ἐνὸς ἀμινοξέος ἐνοῦται μετὰ τῆς α-ἀμινικῆς ὁμάδος ἐνὸς ἄλλου ἀμινοξέος, ἀποβαλλομένου ἐνὸς μορίου ὕδατος. Τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται πλειστάκις καὶ οὕτω σχηματίζονται ἀλύσεις ἀπὸ εἴκοσι, πενήκοντα, ἑκατὸν καὶ ἐπέκεινα μόρια ἀμινοξέων. Τὴν ὁμάδα ἡ ὁποία συνδέει τὰ δύο ἀμινοξέα, $-CO \cdot NH-$, καλοῦμεν ἀμινοειδῆ δεσμὸν.

Ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀμινοξέων ὀμιλοῦμεν περὶ δι-, τρι-, τετραπεπτιδίων, γενικῶς δὲ περὶ πολυπεπτιδίων.

Ἀφίνοντες κατὰ μέρος ὅλας τὰς λεπτομερείας φθάνομεν εἰς τὸ ἐξῆς γενικὸν σχῆμα τῆς κατασκευῆς μιᾶς πρωτεΐνης:



Έχομεν δηλαδή άλυσιν κανονικώς επαναλαμβανομένων αμινοειδών δεσμών, ήτις μόνον διακόπτεται καί ποικίλλεται από την διαφοράν των πλευρικων άλύσεων R,R',R'', δηλαδή των ριζών εκείνων εις τας οποίας όφείλεται ή διαφορά μεταξύ των αμινικων όξέων. Η μεγάλη ποικιλία των διαφόρου προελεύσεως πρωτεϊνών, αί φυσικαί καί χημικαί των ιδιότητες, καθώς επίσης καί ό βιολογικός των χαρακτήρ, όφείλονται άφ' ενός μόνον εις την διαφοράν έν τή άλληλουχία των διαφόρων αμινοξέων, άφ' έτέρου δέ εις την δυνατότητα της άπουσίας του ενός ή του άλλου αμινοξέος. Ούτω π.χ. υπάρχουν πρωτεΐναι, αί όποιαί άποτελούμεναι από τον αυτόν αριθμόν καί εις την αυτήν σχεδόν ποσότητα αμινοξέων, έν τούτοις παρουσιάζουν τελείως διαφόρους ιδιότητας, π.χ. διάφορον όπτικήν στροφικήν ίκανότητα, διάφορον ευαισθησίαν άπέναντι πρωτεολυτικων φυραμάτων κ.λ. Περαιτέρω έκ της παρουσίας μεμονωμένων αμινοξέων, όπως της τρυπτοφάνης, της λυσίνης ή του έσχάτως ανακαλυφθέντος α-άμινο β-οξυβουτυρικού όξέος, έξαρτάται ή θρεπτική των αξία.

Εις τον E. Fischer όφείλομεν την ανακάλυψιν μεθόδων μέ την βοήθειαν των όποίων ήδυνήθημεν κατά πρώτον νά συνδέσωμεν έν τώ έργαστηρίω διάφορα αμινοξέα εις πολυπεπίδια. Ός γνωστόν, ό Fischer παρεσκεύασεν έκτός διαφόρων άλλων άπλουστέρων καί έν δεκαοκτωπεπίδιον, τό όποιον άπετελείτο από 15 μόρια γλυκοκόλλης καί 3 λευκίνης. Άλλά αυτό τό μέγα διά την έποχήν του κατόρθωμα άποδεικνύει συγχρόνως ότι αί μέθοδοι του Fischer δέν έπέτρεπον είμη μόνον την σύνδεσιν των άπλουστέρων αμινοξέων, όπως της γλυκοκόλλης, της αλανίνης, της λευκίνης. Τοιαύτα πεπίδια, όπως τά άνωτέρω, δέν περιέχουν έλευθέρας αμινικάς, γουανιδινικάς, καρβοξυλικάς ομάδας, ούτε φαινόλας, δηλαδή δέν περιέχουν τά από βιοχημικής άπόψεως σπουδαιότερα αμινοξέα.

Ό Fischer ό ίδιος έτόνισε την ανάγκην νέων μεθόδων. Τό πρόβλημα τοϋτο έλύσαμεν κατά τά τελευταία έτη διά της λεγομένης καρβοβενζοξικής μεθόδου (Bergmann, Zervas), ή όποια έχει ως έξής:

Τό βενζυλικόν καρβονικόν όξύ, C₆H₅.CH₂.O.CO.OH, είναι άγνωστον έν έλευθέρα καταστάσει. Τό χλωρίδιόν του όμως, C₆H₅.CH₂.O.COCl, παρασκευάζεται εύκόλως από βενζυλικήν άλκοόλην καί φωσγένιον καί ένοϋται μεθ' όλων των γνωστών αμινοξέων σχηματίζον τά καρβοβενζοξικά αμινοξέα, C₆H₅.CH₂.O.CO.NH.CH(R).COOH, εις τά όποια αί βασικαί ιδιότητες της αμινικής ομάδος έχουν έξαφανισθή καί των όποιων ή μετατροπή εις χλωρίδια, C₆H₅.CH₂.O.CO.NH.CH(R).COCl, είναι εύκολος. Τό προκύπτον καρβοβενζοξιαμινοχλωρίδιον ένοϋται

εύκόλως μετά της έλευθέρας αμινομάδος έτέρου αμινοξέος εις τό καρβοβενζοξιδιπεπίδιον, C₆H₅.CH₂.O.CO.NH.CH(R).CO.NH.CH(R').COOH, τό όποιον διά καταλυτικής ύδρογονώσεως παρουσιάζει ενεργού παλλαδίου διασπάται εις τολουόλιον, C₆H₅.CH₃, διοξειδιον του άνθρακος καί έλεύθερον διπεπίδιον, H₂N.CH(R).CO.NH.CH(R').COOH.

Η σπουδαιότης της μεθόδου ταύτης έγκριεται άκριβώς εις την τελευταίαν αντίδρασιν, δηλαδή εις την ήπιότητα διά της οποίας επιτυγχάνεται ή άπόσπασις της καρβοβενζοξικής ομάδος. Αύτη μάς άπαλλάσσει της ανάγκης νά επιδράσωμεν προς τον σκοπόν αυτόν δι' όξέων ή άλκαλιών, άτινα, ως γνωστόν, επιφέρουν έκτός της μερικής ύδρολύσεως του πεπίδιου καί άλλας άνεπιθυμήτους μετατροπάς, ιδίως όταν πρόκειται περί εύπαθών καί πολυπλόκων πολυπεπίδιων. Σπουδαίον προτέρημα της μεθόδου ταύτης άποτελεί επίσης τό γεγονός, ότι δυνάμεθα νά έργαζώμεθα καί μέ όπτικώς ενεργά αμινοξέα, πράγμα τό όποιον ήτο πολύ δύσκολον, άν μη άδύνατον, μέ τας μέχρι τούδε χρησιμοποιούμενας μεθόδους. Επί της σημασίας της συνθετικής παρασκευής όπτικώς ενεργών πεπίδιων θά επανέλθωμεν κατά την ανάπτυξιν της ειδικεύσεως των πρωτεολυτικων φυραμάτων.

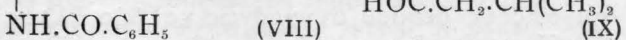
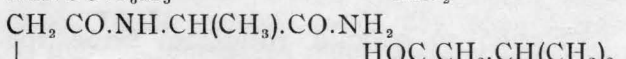
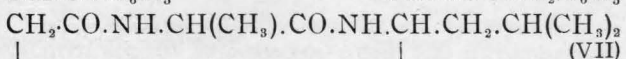
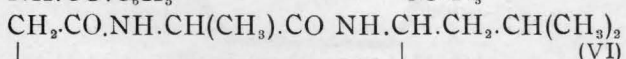
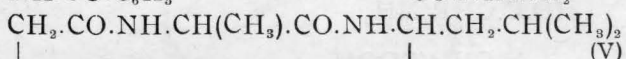
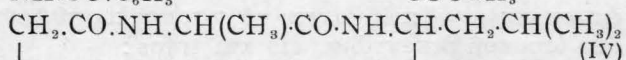
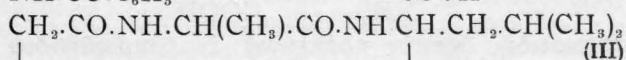
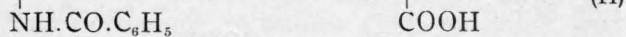
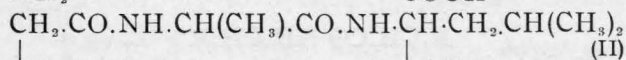
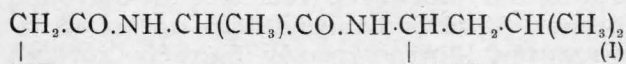
Τή βοήθειά της καρβοβενζοξικής μεθόδου όχι μόνον ή παρασκευή πεπίδιων της προλίνης, της κυστίνης, όξυαμινικων όξέων, των αμινικων όξέων είναι ήδη εύκολος, αλλά εύκολος θά ήτο επίσης καί ή παρασκευή μακράς άλύσεως πολυπεπίδιων, άποτελουμένης από 20 ή 30 αμινοξέα. Τοϋτο όμως θά άποτελεί άσκοπον έγχείρημα, δεδομένου ότι μη γνωρίζοντες την άκριβή έναλλαγήν των αμινοξέων εις τας πρωτεΐνας, δέν δυνάμεθα βεβαίως νά θέσωμεν ως σκοπόν την σύνθεσιν μιås έξ αυτών. Είναι γνωστόν πόσαι παραλλαγαί συνθέσεων είναι δυναταί από 20 καί άνω αμινοξέα. Εις έν 20-πεπίδιον, άποτελούμενον έξ είκοσι διαφόρων αμινοξέων, έχομεν π.χ. 1,21 × 10¹⁷ ίσομερή πεπίδια.

Μέ άλλους λόγους πριν ή άποδυθή κανείς εις συνθετικάς περιπετείας, όφείλει νά γνωρίζη την άκριβή άλληλουχίαν των διαφόρων αμινοξέων εις ώρισμένην τινά πρωτεΐνην. Τοϋτο όμως δέν έπετεύχθη μέχρι πρό τινας ούτε εις αυτά τά πολύ άπλούστερα πολυπεπίδια, πολύ όλιγώτερον δέ εις τας πρωτεΐνας. Δέν υπήρχε μία γενική μέθοδος, ή όποια νά επιτρέψη την βαθμιαίαν άπόσπασιν ένός έκάστου αμινοξέος, ούτως ώστε νά διατηρηται ό αμινοειδής δεσμός εις την ύπόλοιπον άλυσιν.

Άποτελεί όθεν πρόδοον ή κατά τά τελευταία έτη εύρεσις μιås τοιαύτης μεθόδου, την όποιαν έκαλέσαμεν μέθοδον της καρβοβενζοξικής διασπάσεως (Bergmann, Zervas). Πρόκειται περί της άντιστροφής της μνημονευθείσης καρβοβενζοξικής συνθετικής μεθόδου, ή δέ κατά την

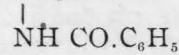
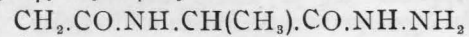
μέθοδον ταύτην πορεία τῆς ἐργασίας ἔχει ὡς ἑξῆς :

Ἄς λάβωμεν ὡς παράδειγμα ἓν τριπεπτίδιον, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ γλυκόκολλαν, ἀλανίνη, λευκίνη (I). Τὸ πρῶτον βῆμα συνίσταται εἰς τὴν ἀπόφραξιν τῶν βασικῶν ἰδιοτήτων τῆς ἐλευθέρας ἀμινομάδος διὰ μιᾶς ρίζης, ἢ ὁποία εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δὲν ἀφυδρογονοῦται καταλυτικῶς, π.χ. διὰ τῆς ρίζης τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος. Τὸ οὕτω λαμβανόμενον βενζοῦλοτριπεπτίδιον (II) μεταβάλλεται εἰς σύνηθες ὀξύ καὶ ὡς ἐκ τούτου δύναται εὐκόλως νὰ ἐστεροποιηθῆ, π.χ. διὰ διαζωμεθανίου. Ὁ ἐστὴρ αὐτός (III) μεταβάλλεται εὐκόλως τῇ ἐπιδράσει ὑδραζίνης εἰς ὑδραζίδιον (IV), τὸ ὁποῖον πάλιν τῇ ἐπιδράσει νιτρῶδους ὀξέος μεταβάλλεται εἰς ἄζιδιον (V). Ἡδη ἐφαρμόζομεν τὴν ἀντίδρασιν τοῦ Curtius, κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ ἄζιδια τῇ ἐπιδράσει ἀλκοολῶν μεταβάλλονται εἰς οὐρεθάνας. Τὸ σπουδαῖον εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εἶναι ὅτι μετεχειρίσθημεν βενζυλικὴν ἀλκοόλην, οὕτως ὥστε νὰ σχηματίζονται βενζυλικὸι οὐρεθάναι (VI), αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ ὑδρογονοθῶσι καταλυτικῶς ἐπὶ παρουσίᾳ παλλαδίου καὶ νὰ χάσουν τολουόλιον καὶ ἀνθρακικὸν ὀξύ. Τὸ ἀπομὸνον σῶμα (VII) εἶναι λίαν εὐπαθές (ὡς ἔχον δύο ἀμινομάδας εἰς τὸ αὐτὸ ἄτομον ἀνθρακος) καὶ διασπᾶται τῇ ἐπιδράσει ὕδατος εἰς ἀμμωνίαν, εἰς τὸ ἀμίδιον τοῦ βενζοῦλοδιπεπτιδίου (VIII) καὶ εἰς ἰσοαμυλικὴν ἀλδεῦδην (IX).



Τὸ ἀρχικῶς εἰς τὸ τέλος τῆς πολυπεπτιδικῆς ἀλύσεως ὑπάρχον ἀμινοξύ μετεβλήθη κατὰ τὴν ἀντίδρασιν εἰς ἀλδεῦδην, ἢ ὁποία περιέχει ἓν ἄτομον ἀνθρακος ὀλιγώτερον ἀπὸ τὸ ἀρχικὸν ἀμινοξύ. Ἐπειδὴ δὲ εἰς ἕκαστον ἀμινοξύ ἀντι-

στοιχεῖ μία ἰδιαιτέρα ἀλδεῦδη, δυνάμεθα ὡς ἐκ τούτου εὐκόλως νὰ συμπεράνωμεν εἰς ποῖον ἀμινοξύ ἀντιστοιχεῖ ἡ λαμβανομένη ἀλδεῦδη. Τὸ ἐναπομείναν ἀμίδιον τοῦ βενζοῦλοδιπεπτιδίου (VIII) μετατρέπεται εὐκόλως τῇ ἐπιδράσει ὑδραζίνης εἰς ὑδραζίδιον :



καὶ τοῦτο εἰς ἄζιδιον καὶ οὕτω καθεξῆς, ἐπαναλαμβανομένης τῆς ὡς ἄνω ἐκτεθείσης ἀντιδράσεως· δηλαδή ἡ ἀλανίνη μετατρέπεται εἰς ἀκεταλδεῦδην. Οὕτω δυνάμεθα ἐξ ἑνὸς πολυπεπτιδίου, καὶ δὴ ἀρχόμενοι ἐκ τοῦ ἀμινοξέος τὸ ὁποῖον ἔχει τὴν ἐλευθέραν καρβοξυλικὴν ὁμάδα, νὰ ἀποσπᾶσωμεν βαθμιαίως τὸ ἓν μετὰ τὸ ἄλλο ἕκαστον ἀμινοξύ καὶ οὕτω νὰ συμπεράνωμεν περὶ τῆς ἀκριβοῦς ἀλληλοσχίας τῶν ἀμινοξέων.

Ἡ μέθοδος αὕτη δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ ἐπιτυχῶς εἰς 5-, 10-, καὶ ἄνω πεπτίδια, δυστυχῶς ὅμως εἶναι ἀδύνατον νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὰς μακρὰς ἀλύσεις τῶν πρωτεϊνικῶν σωμάτων. Τὸ μεγαλύτερον ἐμπόδιον εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἀποτελεῖ ἴσως τὸ γεγονός ὅτι αἱ βενζοῦλικοι πρωτεῖναι, οἱ ἐστέρες των κ.λ. εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς ὄλα σχεδὸν τὰ διαλυτικὰ μέσα καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν δυνάμεθα νὰ ἐργασθῶμεν πειραματικῶς ἐπ' αὐτῶν. Ἡ ὄργανικὴ χημεία διὰ τῆς ἐφευρέσεως τῆς καρβοβενζοξικῆς συνθετικῆς καὶ ἀποικοδομητικῆς μεθόδου ἔδωκεν εἰς μεθόδους ὅ,τι ἦτο δυνατόν νὰ δώσῃ σήμερον διὰ τὴν ἔρευναν τῶν πρωτεϊνῶν. Αἱ μέθοδοι τοῦ Fischer ἐπολλαπλασιάσθησαν καὶ ἐτελειοποιήθησαν, ὅπως ὁ ἴδιος ὁ Fischer εἶχεν ἀπαιτήσῃ. Διὰ νὰ προχωρήσωμεν εἰς τὴν ἔρευναν τῶν πρωτεϊνῶν δὲν ἐναπομένει πλέον τίποτε ἄλλο παρὰ νὰ συνδυάσωμεν τὰς μεθόδους τῆς ὄργανικῆς χημείας μετὰ βιοχημικὰς μεθόδους καὶ δὴ μετὰ φυραματικὰς τοιαύτας.

Ὡς ἀνωτέρω ἀνεφέραμεν, αἱ πρωτεῖναι διασπῶνται τῇ ἐπιδράσει ὀξέων ἢ ἀλκαλίων κατ' ἀρχὰς μὲν εἰς πολυπεπτίδια μικροῦ ἢ μεγάλου μοριακοῦ βάρους, τέλος δὲ εἰς ἀμινοξέα. Λόγω τῆς μὴ εἰδικεύσεως τῶν H- καὶ OH-ιόντων, ἡ διάσπασις αὕτη λαμβάνει χώραν ἄνευ οὐδεμιᾶς ἐκλεκτικότητος. Εἰς τὸ μίγμα τῆς ὑδρολύσεως ταύτης ἀνευρίσκονται κατὰ τὰς ἀρχὰς διάφορα πολυπεπτίδια μικροῦ ἢ μεγάλου μοριακοῦ βάρους, ἐπίσης δὲ καὶ ἀμινοξέα. Ὅ,τι ὅμως δὲν κατορθοῦται διὰ τῶν ὀξέων ἢ ἀλκαλίων κατορθοῦται διὰ τῶν φυραμάτων.

Ὡς γνωστὸν τὰ φυράματα εἶναι ὄργανικοι καταλύται ἐξόχως δραστικοί. Ἡ σπουδαιότης αὐτῶν διὰ τὴν φυσιολογίαν ἓν γένει εἶνε γνωστή. Ὁ Willstätter λέγει ὅτι δυνάμεθα νὰ ἐννοήσωμεν τὴν ζωὴν ὡς σύστημα συνεργαζομένων φυραμάτων.

Διὰ τὸ θέμα τῆς παρουσίας μελέτης μᾶς ἐνδιαφέρουν μόνον τὰ πρωτεολυτικὰ φυράματα,

δηλαδή τὰ φυράματα ἐκείνα, τὰ ὁποῖα διαδοχικῶς διασποῦν τὰς πρωτεΐνας εἰς τὸν ὀργανισμόν τῶν ζώων καὶ τῶν φυτῶν εἰς πολυπεπίδια καὶ τέλος εἰς ἀμινοξέα.

Συνήθως τὰ φυράματα ἐν γένει ἀπαντῶνται εἰς τὴν φύσιν ὡς μίγματα. Εἰς τὸν Willstätter καὶ τὴν σχολὴν του (Waldschmidt-Leitz, Grassmann) ὀφείλομεν μεθόδους μὲ τὴν βοήθειαν τῶν ὁποίων ἀπεχωρίσθησαν ἐκ τῶν μιγμάτων αὐτῶν διάφορα, οὕτως εἰπεῖν, ὁμοιογενῆ φυράματα. Ἄλλὰ τί ἐννοοῦμεν μὲ τὸν ὄρον ὁμοιογενῆ φυράματα; Ἡ κλασσικὴ ὀργανικὴ χημεία δὲν ἔχει ἀκόμη μέσον νὰ τὰ ἐξερευνησῇ. Μίαν εἰκόνα ὁμοῦς περὶ τῆς ὁμοιογενείας ἐνὸς φυράματος δίδει ἡ σπουδὴ τῶν καταλυτικῶν του ἐνεργειῶν.

Σήμερον εἶναι γενικῶς ἀποδεκτὸν καὶ καθημερινῶς ἐπαληθεύεται ὅτι τὰ φυράματα ἔχουν μίαν μέχρι ἀπιστεύτου βαθμοῦ ἐξικνουμένην εἰδίκευσιν, δηλαδή ὅτι ἕκαστον φύραμα ἐνεργεῖ ἐπὶ τοιοῦτου μόνου σώματος, τὸ ὁποῖον προσφέρει εἰς αὐτὸ ὁμάδας καταλλήλους πρὸς ἀντίδρασιν, δηλαδή τὸ σῶμα αὐτὸ (γενικῶς ὑποκείμενον ὀνομαζόμενον) πρέπει νὰ ἔχη ὠρισμένον συντακτικὸν χημικὸν τύπον καί, ἐφ' ὅσον εἶναι ἀσυμμέτρως κατεσκευασμένον, πρέπει νὰ ἔχη καὶ ὠρισμένην στερεοχημικὴν διάταξιν. Μὲ ἄλλους λόγους, διὰ νὰ μνημονεύσωμεν καὶ πάλιν τὸν Fischer, τὸ φύραμα πρέπει νὰ ταιριάζῃ μὲ τὸ ὑποκείμενον ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἐπιδρᾷ ὅπως ἡ κλεῖς καὶ τὸ κλειθρον.

Γενικῶς ὅλα τὰ πρωτεολυτικὰ φυράματα διασποῦν ἀμινοειδεῖς δεσμούς, δηλαδή ἐλευθερῶνουν ἀντιστοίχους ποσότητας καρβοξυλίων καὶ ἀμινικῶν ὁμάδων, διαφέρουν ὁμοῦς μεταξὺ τῶν ὡς πρὸς τοῦτο, ὅτι ἐν ἕκαστον ἐξ αὐτῶν προσαρμόζεται καὶ ἐπιδρᾷ μόνον ὅταν τὸ ὑποκείμενον ἔχει ἐκτὸς τοῦ ἀμινοειδοῦς δεσμοῦ καὶ ὠρισμένας ἄλλας ὁμάδας καὶ καθωρισμένην ἀλληλουχίαν ἀμινοξέων. Ὁ ἀκριβὴς προσδιορισμὸς τῆς εἰδικέσεως τῶν φυραμάτων μᾶς ἐπιτρέπει ὅπως χρησιμοποιήσωμεν ταῦτα ὡς ἀναλυτικὰ ἀντιδραστήρια πρὸς ἐξερεύνησιν τῆς ἀρχιτεκτονικῆς τοῦ μορίου τῶν πρωτεΐνων.

Κατόπιν μακροχρονίου ἐρεύνης (Waldschmidt-Leitz, Grassmann, Abderhalden, Bergmann, Zervas) ἡ χημεία τῶν φυραμάτων διακρίνει σήμερον τὰ πρωτεολυτικὰ φυράματα εἰς τὰς ἐξῆς κατηγορίας :

	Π ρ ω τ ε ἴ ν ᾶ σ α ι			
α) πεψίνη	}	ὕδρολύουν ἀνεπάφους πρωτεΐνας		
β) θρυψίνη				
γ) καθεψίνη				
δ) παπαΐνη				
	Π ε π τ ι δ ᾶ σ α ι			
α) διπεπτιδάση	}	ὕδρολύουν πολυπεπίδια		
β) ἀμινοπεπτιδάση				
γ) καρβοξυπεπτιδάση				
δ) προταμινάση				
ε) προλινάση			}	ὕδρολύουν πεπίδια τῆς προλίνης
ς) προλιδάση				

Ἐπὶ τῆς ἀφ' ἐνὸς μὲν μία κατηγορία φυραμάτων, ὑπὸ τὸ ὄνομα πρωτεΐνάσαι, αἱ ὁποῖαι διασποῦν μόνον αὐτουσίας ἀνεπάφους πρωτεΐνας, ἀφ' ἐτέρου δὲ μία ἄλλη κατηγορία, ὑπὸ τὸ ὄνομα πεπτιδάσαι, αἱ ὁποῖαι διασποῦν μόνον πεπίδια ἀπὸ τοῦ διπεπτιδίου καὶ ἄνω, ἐφ' ὅσον ταῦτα δὲν ἔχουν μέγα μοριακὸν βᾶρος, ὅπως αἱ πρωτεΐναι. Μεταξὺ τῶν πεπτιδίων διακρίνομεν εἰδικῶς τὴν διπεπτιδάσην, ἡ ὁποία διασπᾷ μόνον διπεπίδια, τὴν ἀμινοπεπτιδάσην, ἡ ὁποία διασπᾷ τριπεπίδια καὶ ἄνω, ἐλευθεροῦσα ἐκ τῆς πολυπεπτιδικῆς ἀλύσεως βαθμηδὸν τὸ ἀμινοξὺ ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον περιέχει ἕκαστοτε τὴν ἀμινικὴν ὁμάδα, τὴν καρβοξυπεπτιδάσην, ἡ ὁποία ὑδρολύει ἐκ τῆς πολυπεπτιδικῆς ἀλύσεως ἕκαστον ἀμινοξὺ τὸ ὁποῖον φέρει τὴν καρβοξυλικὴν ὁμάδα καὶ ἄλλα.

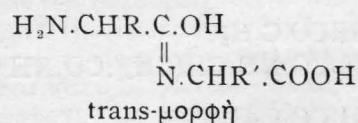
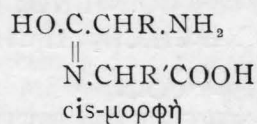
Διὰ δύο παραδειγμάτων θὰ ἀναφέρωμεν τὸν τρόπον τῆς ἐξερευνήσεως τῆς εἰδικότητος τῶν φυραμάτων.

Ἐν πρώτοις διὰ τὴν διπεπτιδάσην. Μὲ τὴν βοήθειαν τῆς καρβοβενζοξικῆς μεθόδου παρεσκευάσαμεν πολλὰ διπεπίδια, περιέχοντα ἕκαστον διαδοχικῶς σχεδὸν ὅλα τὰ γνωστὰ ἀμινοξέα. Πάντα ταῦτα τὰ διπεπίδια ὑδρολύονται διὰ τῆς διπεπτιδάσης, ἐφ' ὅσον ἐκπληροῦν τοὺς ἐξῆς ὄρους: α') ἡ ἀμινικὴ ὁμάς καὶ ἡ καρβοξυλικὴ πρέπει νὰ εἶναι ἐλεύθεραι καὶ νὰ εὑρίσκωνται εἰς α,α'-θέσιν ἐν σχέσει πρὸς τὸν ἀμινοειδῆ δεσμόν· β') τὰ δύο ἀμινικὰ ὀξέα πρέπει νὰ ἔχουν τὴν 1-στερεοχημικὴν διάταξιν καὶ γ') πρέπει νὰ ὑπάρχη ὑδρογόνον εἰς τὸν ἀμινο-



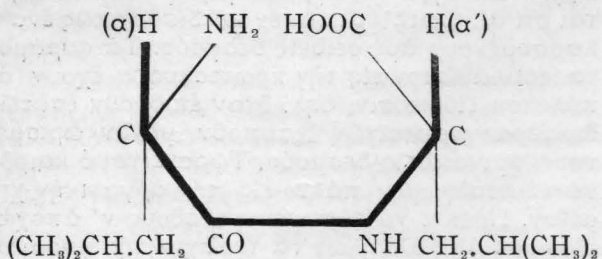
ειδῆ δεσμόν, $\begin{array}{c} | \\ \text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, δηλαδή ὁ

ἀμινοειδῆς δεσμὸς πρέπει νὰ ἐνολοποιηθῇ διὰ νὰ γίνῃ ὑδρόλυσις. Ἡ ἐνολοποίησις δὲ ἔχει ὡς συνέπειαν ὅτι δύνανται νὰ παρασκευασθῶσι δύο ἴσομερῆ διπεπίδια, cis καὶ trans :



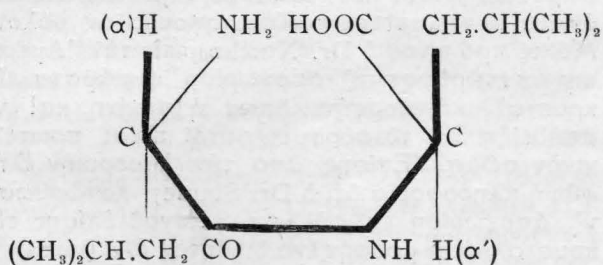
Ἐπειδὴ τὸ φύραμα χρειάζεται ἐκτὸς τοῦ ἀμινοειδοῦς δεσμοῦ συγχρόνως καὶ δύο ἄλλας ἐλευθέρως ὁμάδας, τὴν ἀμινομάδα καὶ τὴν καρβοξυλικὴν, δηλαδή αἱ δύο αὐταὶ ὁμάδες πρέπει νὰ εὑρίσκωνται πλησίον ἀλλήλων, ἐννοοῦμεν ὅτι μόνον ἡ cis-μορφή εἶναι κατάλληλον ὑποκείμενον διὰ τὴν διπεπτιδάσην. Ἐὰν λάβωμεν δὲ ὑπ' ὄψιν καὶ τὴν στερεοχημικὴν διάτα-

Ειν των αμινοξέων έχομεν τότε το έξης στερεοχημικόν σχήμα ένός διπεπτιδίου, το όποιον άποτελείται από δύο αμινοξέα της 1- διατάξεως (λευκίνη) όπως άπαντώνται έν τη φύσει.



Είς τα καταλυτικά φαινόμενα παραδεχόμεθα ότι ο καταλύτης ένοϋται μετά του υποκειμένου είς πρόσκαιρα συμπλέγματα, έξ ών έλευθεροϋται κατόπιν και είναι έτοιμος διά την έκ νέου ένωσιν και δρᾶσιν. Είς την περίπτωσην μας φανταζόμεθα ότι το φύραμα πλησιάζει το υποκειμενον έκ της μίας πλευράς και ένοϋται είς 3 τουλάχιστον σημεία έπαφής (αμινοειδή δεσμών, αμινικήν και καρβοξυλικήν ομάδα). Έκ της στερεοχημικής εικόνας βλέπει κανείς ότι τα δύο άτομα υδρογόνου α και α', λόγω του μικρού όγκου των, δέν έμποδίζουν την ένωσιν μετά του φύραματος. Άλλα την θέσιν αυτήν κατέχουν τα υδρογόνα όταν ταϋτα άνήκουν είς τα αμινοξέα της 1-στερεοχημικής διατάξεως. Αυτός είναι ο λόγος διά τον όποιον μόνον ή μία στερεοχημική διάταξις διασπάται υπό του φύραματος. Αυτή είναι ή έξήγησις διά την παρομοίωσιν του Fischer (κλείς και κλειθρον).

Έάν το διπεπτιδίου άποτελείται έστω και από έν αμινοξύ, το όποιον είναι άντίπου, δηλ. έχει την d-στερεοχημικήν διάταξις, τότε έχομεν το κάτωθι γενικόν σχήμα:



Έκ τούτου έμφανίζεται ότι το φύραμα έμποδίζεται είς την ένωσιν του μετά του υποκειμένου λόγω του μεγάλου όγκου της πλευρικής αλύσεως. Το διπεπτιδίου τουτο δέν υδρολύεται. Η μυστηριώδης μέχρι τουδε στερεοχημική ειδίκευσις των φυραμάτων είναι συνέπεια μίας στερεοχημικής παρεμποδίσσεως. Η άνωτέρω δοθεΐσα έξήγησις προβλέπει και μίαν περίπτωσην, κατά την όποιαν διά το άνοιγμα του κλειθρου δυνάμεθα να μεταχεισθώμεν και άντικλειδι. Τοϋτο συμβαίνει όταν το διπε-

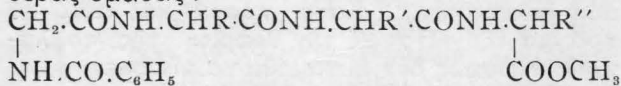
πτιδίου περιέχει αλανίνη, ήτις έχει πλευρικήν αλυσιν το μεθύλιον, -CH₃, δηλαδή μίαν σχετικώς όχι όγκώδη πλευρικήν αλυσιν. Είς την περίπτωσην αυτήν το διπεπτιδίου, άν και έχει έν μέρος την d- μορφήν, δύνάται, μολονότι σχετικώς βραδέως, να υδρολυθη υπό του φύραματος, πράγμα και το όποιον πειραματικώς έπληθεύθη.

Το κύριον σημείον της άνω έκτεθείσης θεωρίας (Bergmann, Zervas) είναι το έξης: Διά να υπάρχει άπόλυτος στερεοχημική έκλεκτικότητα (κλείς και κλειθρον) πρέπει το φύραμα να ένοϋται με περισσοτέρας των δύο ομάδας του υποκειμένου. Έάν π.χ. ήνοϋτο μόνον με δύο ομάδας, δέν θα είχε καμμίαν σημασίαν, εάν τα αμινοξέα είχαν την d-μορφήν. Όλα έπρεπε να υδρολύονται, πράγμα όπερ δέν συμβαίνει. Η θεωρία αυτή της πολλαπλής ένώσεως έξηγεΐ σχεδόν όλα τα φαινόμενα της στερεοχημικής ειδικότητος και άλλων φυραμάτων, π.χ. των διασπώντων λίπη, σάκχαρα κ.λ., άλλα περι' αυτών δέν πρόκειται να πραγματευθώμεν ένταϋθα. Σημειώμεν μόνον επί πλέον ότι πρό τινος ο Landsteiner έκαμε την παρατήρησιν ότι και είς τας όρολογικές αντιδράσεις υπάρχει στερεοχημική έκλεκτικότητα. Κατά πόσον και αυτό το πράγμα έξηγεΐται με την θεωρίαν της πολλαπλής ένώσεως δέν δυνάμεθα να ειπωμεν.

Επιστρέφομεν πάλιν είς το ζήτημα μας. Γνωρίζομεν νυν ότι, εάν είς μίγμα άγνωστων συστατικών επιδράσωμεν διά του φύραματος διπεπτιδάσης και παρατηρήσωμεν υδρόλυσιν, είς το μίγμα αυτό υπάρχει διπεπτιδίου του άνω γενικού τύπου. Με άναλόγους μεθόδους κατωρθώθη να προσδιορισθη ή ειδίκευσις και των άλλων πεπτιδασών, ιδίως ο μηχανισμός κατά τον όποιον άποσπώνται το έν μετά το άλλο τα αμινικά όξέα από τα πολυπεπτιδία, έως ότου φθάσωμεν είς την βαθμίδα των διπεπτιδίων, όποτε έμφανίζεται ή διπεπτιδάση επί της σκηνής. Γενικώς δι' όλων αυτών των πεπτιδασών υδρολύονται αμινοειδείς δεσμοί, οι όποιοι είναι τμήματα μίας αλύσεως. Δέν παρατηρήθη υδρόλυσις κυκλικών ένώσεων. Η διαίσθησις του Fischer περι' της αρχιτεκτονικής του πρωτεϊνικού μορίου έπληθεύθη όχι μόνον διά των μεθόδων της όργανικής χημείας, άλλα και διά των φυραματικών τοιούτων επί των πεπτιδασών. Είς το σημείον όμως τουτο υπήρχε μέχρι πρό τινος και μία άμφιβολία δικαιολογημένη. Ός άνεφέραμεν άνωτέρω, υπάρχει μία κατηγορία φυραμάτων, αΐ πρωτεΐνάσαι, αΐ όποια διασποϋν μόνον και μόνον άνεπάφους πρωτεΐνας και όχι πεπτιδία. Πρέπει να γνωρίζομεν ποίαν ειδίκευσιν έχουν αΐ πρωτεΐνάσαι, δηλαδή ποίου είδους ομάδα διασποϋν. Με άλλους λόγους υπάρχον είς τας πρωτεΐνας ίσως και άλλοι δεσμοί έκτός του αμινοειδούς δεσμού; Η άπάντησις είς το έρώτημα τουτο έξαρτάται από το γεγονός εάν δυνηθώμεν να παρασκευάσωμεν

ὑποκείμενα γνωστῆς συνθέσεως, τὰ ὅποια νὰ διασπῶνται διὰ μιᾶς τοῦλάχιστον τῶν πρωτεΐν-ασῶν.

Τὸ πρόβλημα τοῦτο ἐλύσαμεν μόλις ἐπ' ἐσχάτων (Zervas, Bergmann, Fonton) καὶ εἰδικῶς διὰ τὴν μοναδικὴν πρωτεΐνάσην τῶν φυτῶν, τὴν παπαΐνην. Κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς πεπτιδάσας, αἱ ὅποια διὰ νὰ ἐπιδράσ-σουν ἔχουν ἀνάγκην ἐλευθέρων ἀμινομά-δων καὶ καρβοξυλικῶν ὁμάδων, ἡ πρωτεΐνάση τῶν φυτῶν (παπαΐνη) ὄχι μόνον δὲν ἔχει ἀνάγκην τοιούτων ὁμάδων, ἀλλὰ καὶ ἀκίνητοποιεῖ-ται μάλιστα ἐπὶ τῇ παρουσίᾳ τοιούτων. Ἐὰν φαντασθῇ κανεῖς ὅτι εἰς τὴν μεγάλην ἄλυσιν τῶν πρωτεΐνῶν ἡ ἐλευθέρα ἀμινομάς καὶ ἡ ἐλευθέρα καρβοξυλικὴ ὁμάς σχεδὸν χάνονται εἰς τὸν κυ-κεῶνα τῶν ἐπαναλαμβανομένων ἀμινοεἰδῶν δεσμῶν, τότε εὐκόλως ἐννοεῖ διατὶ αἱ πρωτεΐ-ναι διασπῶνται μόνον ἀπὸ τὰς πρωτεΐνάσας. Ἐπειδὴ βεβαίως δὲν δυνάμεθα νὰ παρασκευά-σωμεν μίαν πρωτεΐνην καὶ νὰ δώσωμεν πρὸς βορὰν τῶν πρωτεΐνῶν, ἀπλοποιοῦμεν τὸ ζή-τημα καὶ παρασκευάζομεν συνθετικῶς ἓν πολυ-πεπτίδιον τοῦ ὁποῦ ἀποφράσσομεν τὰς ἐλευ-θέρας ὁμάδας :



Τοιαῦτα συνθετικῶς παρασκευασθέντα σώ-ματα διασπῶνται εὐκόλως διὰ τῆς παπαΐνης. Ἡ παπαΐνη λοιπὸν καὶ μετ' αὐτῆς ὄλαι αἱ ἄλλαι πρωτεΐνάσαι χρειάζονται ὡς σημεῖα ἐνώ-σεως ὄχι ἀκράϊας ὁμάδας, ἀλλὰ εἰς τὸ μέσον κειμένας. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἰσχύει ὁ νόμος τῆς στερεοχημικῆς εἰδικότητος, ὡς καὶ ἡ θεωρία τῆς πολλαπλῆς συγγενείας. Ἀλλὰ ἡ παπαΐνη δὲν ὑδρολύει χωρὶς ἐκλεκτικότητα ὄλους τοὺς ὑπάρχοντας ἀμινοεἰδεῖς δεσμοὺς εἰς τὰς πρωτεΐνας. Ἡ ταχύτης μεθ' ἧς διασπᾶ ἓνα δεσμὸν ἐξαρτᾶται κατὰ μέγαν λόγον ἐκ τοῦ γεγονότος ποῖον ἀμινικὸν ὄξυ εὐρίσκεται πλησίον τοῦ ἀμινοεἰδοῦς δεσμοῦ· π.χ. ὑδρολύει μετὰ μεγάλης εὐκολίας τοὺς δεσμοὺς ἐκείνους οἱ ὅποιοι ἀποτελοῦνται ἀπὸ λευκίνην ἢ τυροσίνην.

Πάντως καὶ ἡ πρωτεΐνάση αὕτη ὑδρολύει μόνον ἀλύσεις καὶ ὄχι κυκλικά κατασκευάσμα-τα. Ἡ θεωρία τοῦ Fischer μόνον τώρα ἐπαλη-θεύεται πλήρως. Ποία εἶναι ἀκριβῶς ἡ εἰδίκευ-σις τῆς πεψίνης ἀκόμη δὲν γνωρίζομεν, ἀπὸ με-ρικὰς ὁμως παρατηρήσεις τῶν τελευταίων μη-νῶν φαίνεται ὅτι ἡ πεψίνη προτιμᾷ ἀμινοεἰδεῖς δεσμοὺς, οἱ ὅποιοι ἀποτελοῦνται ἰδίως ἀπὸ λυ-σίνην. Καὶ ἀπὸ αὐτὴν τὴν παρατήρησιν βλέ-

πομεν ποῖαν μεγάλην ἐπίδρασιν ἔχουν αἱ πλευ-ρικαὶ ἀλύσεις ἐπὶ τῶν καταλυτικῶν φαινομένων τῶν φυραμάτων.

Ἐν συμπεράσματι δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν τὰ ἐξῆς: Ἐκ τῆς σπουδῆς τῶν φυραμάτων συνάγε-ται ὅτι αἱ πρωτεΐναι περιέχουν διαδοχικῶς ἐναλ-λασσομένους ἀμινοεἰδεῖς δεσμοὺς. Τὰ φυράμα-τα, τοῦλάχιστον εἰς τὴν πρωτεόλυσιν, ἔχουν ἀ-πόλυτον εἰδίκευσιν, δηλ. ὅταν ἐπιδρῶν ἐπὶ τῶν διαφόρων πρωτεΐνῶν διασποῦν μόνον ὠρισμέ-νους ἀμινοεἰδεῖς δεσμοὺς. Τώρα εἶναι ὁ καιρὸς νὰ ἐπιστρέψωμεν πάλιν εἰς τὴν ὀργανικὴν χη-μείαν. Πρέπει νὰ εὐρωμεν μεθόδους ν' ἀποχω-ρίσωμεν ἀπ' ἀλλήλων τὰ τεμάχια τῆς φυραμα-τικῆς ὑδρολύσεως τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμὸς δὲν εἶ-ναι καὶ πολὺ μέγαν. Ἐὰν τ' ἀποχωρίσωμεν, ἔχομεν εἰς χεῖρας τὰς μεθόδους ἀφ' ἑνὸς τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ συντακτικοῦ των τύπου (καρ-βοβενζοξικὴ ἀποικοδομητικὴ μέθοδος), ἀφ' ἑτέ-ρου δὲ τῆς συνθετικῆς τῶν παρασκευῆς (καρβο-βενζοξικὴ συνθετικὴ μέθοδος). Ἀλλ' ἡ μέθοδος τοῦ ἀποχωρισμοῦ τῶν διαφόρων πολυπεπτιδίων μετὰ τὴν φυραματικὴν ὑδρόλυσιν δὲν εἶναι γνωστὴ καὶ πρέπει νὰ εὐρεθῇ. Ἡ ἀρχὴ ὁμως ἔχει γίνῃ. Προσπαθοῦμεν νὰ κατακρημνίσω-μεν καὶ ν' ἀποχωρίσωμεν τὰ μεγάλα ταῦτα τεμάχια διὰ συμπλόκων ἀλάτων τοῦ χρωμίου. Π.χ. πεπτίδια, εἰς τὰ ὅποια ὑπάρχει τὸ ἀμι-νοξὺ προλίνη, ἀποχωρίζονται εὐκόλως δι' ἑνὸς συμπλόκου ἄλατος, τοῦ ροδαλινικοῦ ὀ-ξέος κ.λ.

Ἀπέχομεν βεβαίως πολὺ ἀκόμη ἀπὸ τοῦ νὰ γνωρίζωμεν ἀκριβῶς τὴν χημικὴν σύστασιν ἐκάστης τῶν πρωτεΐνῶν. Γεγονὸς ὁμως εἶναι ὅτι αἱ περισσότεραι δυσκολίαι ἔχουν ὑπερνηκθῆ. Εἰς τὴν προσπάθειαν τῆς ἐπιστήμης, ὅπως ἐπι-ταχύνῃ τὴν λύσιν τοῦ αἰνίγματος τῶν πρωτεΐ-νῶν, συντείνει καὶ τὸ γεγονός ὅτι καθημερινῶς παρουσιάζονται καὶ νέα προβλήματα, εἰς τὰ ὅποια αἱ πρωτεΐναι παίζουν σπουδαῖον ρόλον. Μόλις πρό τινος ὁ Dr. Northrop εἰς τὴν Ἀμερι-κὴν κατώρθωσε ν' ἀποχωρίσῃ φυράματα εἰς κρυσταλλικὴν μορφήν, ὅπως ἡ πεψίνη, καὶ ν' ἀποδείξῃ ὅτι τὸ φύραμα αὐτὸ εἶναι πρωτεΐ-νικὸν σῶμα. Ἐπίσης ἀπὸ τὴν Ἀμερικὴν ἐλή-φθη ἡ πληροφορία ὅτι ὁ Dr. Stanley κατώρθωσε ν' ἀποχωρίσῃ ἐκ φύλλων καπνοῦ ἐπίσης εἰς κρυσταλλικὴν μορφήν ἓνα διηθητὸν ἰόν (virus), ὁ ὁποῖος κατὰ τὴν γνώμην του δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ μίαν πρωτεΐνην.

Ἄς ἐλπίσωμεν ὅτι ἡ ἔρευνα τῶν πρωτεΐνῶν θ' ἀνταποκριθῇ συντόμως εἰς τὰς ἀπαιτήσεις τῆς ἐπιστήμης.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ένώσεις άλογονούχων του μελύβδου μετὰ άλάτων οργανικών. Υπό *A. X. Βουρνάζου*.— Πρακτικά Άκαδημίας Άθηνών **11**, Δεκέμβριος 1936.

Αί άλογονούχοι ένώσεις του δισθενούς μολύβδου σχηματίζουν γενικώς συμπλόκους ένώσεις μετ' άνοργάνων άλάτων. Ο συγγραφεύς έμελέτησε τός άντιστοίχους ένώσεις μετὰ διαφόρων οργανικών άλάτων, έλαβε δέ προϊόντα μετὰ τετρασθενούς εις πλείστας περιπτώσεις του άτόμου του μολύβδου: $\frac{X}{X} > Pb < \frac{Oa}{Oa}$ (Oa = οργανικά μόρια).

Ο δεσμός εινε άσταθέστερος μέν προκειμένου περι άλκαλικών άλάτων τών μονοκαρβονικών όξέων, ισχυρός δέ προκειμένου περι άλάτων τών όξέων τούτων μετ' άζωτούχων βάσεων. Η άστάθεια έν τή πρώτῃ περιπτώσει έγκειται κυρίως εις τήν ύδρολυτική διάσπασιν, εις ην εύκόλως ύπόκεινται αί ένώσεις τής τοιαύτης κατηγορίας. Αί δεύτεροι ένώσεις όχι μόνον δέν ύδρολύονται, αλλά δύναται νά ληφθώσιν άμέσως έξ ύδατικών διαλυμάτων τών άντιστοίχων άλάτων, έφ' όσον φυσικά ταύτα ειναί διαλυτά έν ύδατι.

Τό ύγρόν, έν ώ έπιτελείται η αντίδρασις, έχει σημαντική επίδρασιν τόσον ως πρός τό δυνατόν του σχηματισμού τών συμπλόκων, όσον και πρός τήν μορφήν τής μοριακής δομής. Τό ύγρόν αυτό έπενεργεί πράγματι ού μόνον διαλυτικώς, αλλά συχνάκις και καταλυτικώς.

Εις τās πλείστας περιπτώσεις ως τοιοϋτον ύγρόν έχρησιμοποιήθη άνυδρος μεθυλική άλκοόλη. Εις έτέρας περιπτώσεις έχρησιμοποιήθη μίγμα μεθυλικής άλκοόλης και άκετόνης και εις άλλας τό ύδωρ.

Αί σχηματιζόμεναι ένώσεις λαμβάνονται άμέσως δι' άντιδράσεως προσθήκης. Εις περιπτώσεις όμως, καθ' ός η δια προσθήκης αντίδρασις εινε δυσχερής η άδύνατος, ό συγγραφεύς παρεσκεύασε ταύτας έμμέσως, δι' έκτοπίσεως προσδέτων μορίων έξ ένός συμπλόκου δι' έτέρων μορίων, δι' ών παράγεται εύσταθέστερον σύστημα. Ούτω π.χ. έπετέλεσε τήν αντίδρασιν $PbJ_2 \cdot 2CH_3 \cdot COONa + 2C_5H_5N \cdot CH_3 \cdot COOH = PbJ_2 \cdot 2C_5H_5N \cdot CH_3 \cdot COOH + 2CH_3 \cdot COONa$

Τά πρός τόν άλογονούχον μόλυβδον ένούμενα οργανικά μόρια ειναί, ως έλέχθη, ειτε άλκαλικά άλατα τών λιπαρών όξέων, ειτε άλατα άμινοβάσεων η πυριδινικών η κινολινικών η και άλκαλοειδών μετ' οργανικών όξέων τής λιπαράς η τής άρωματικής σειράς. Ο αριθμός δέ τών ένουμένων μορίων τών άλάτων τούτων πρός έν μόριον άλατος του μολύβδου ειναί 1, 2, 4 και 8.

Εις τινας τών τοιοϋτων ένώσεων ό αριθμός τών προσδέτων υπερβαίνει αισθητώς τόν κανονικόν τότε, αναλόγως πρός τās πολυυδρικές ένώσεις, ύποθέτει ό συγγραφεύς κατάταξιν τινών μέν τών άλατούχων μορίων έντός του συμπλόκου, τών ύπολοίπων δέ έκτός αυτού, ητοι έν τή δευτέρα σφαίρα του κεντρικού άτόμου του μολύβδου.

Περί συνθέσεως τής άμμωνίας εκ τών συστατικών αυτής δια τής καταλυτικής επίδράσεως ρηνίου μεταλλικού. Υπό *K. A. Ζέγγελη* και *E. K. Στάθη*.— Πρακτικά Άκαδημίας Άθηνών **11**, Δεκέμβριος 1936.

Δι' έρευνών τών τελευταίων έτών άπεδείχθη ότι τό ρήνιον δρᾶ ως άσθενής καταλύτης εις ύδρογονώσεις ούτως έχρησιμοποιήθη πρός ύδρογόνωσιν του μηλεϊνικού όξέος και κυκλικών ύδρογονανθράκων, άφ' οϋ έτη τινά πρότερον έφηρμόσθη ειτε έν καθαρά καταστάσει, ειτε μετὰ χαλκού πρός άναγωγήν του μονοξειδίου του άνθρακος πρός μεθάνιον, ως και πρός ύδρογόνωσιν του αίθυλενίου πρός αίθάνιον.

Παρά τήν άσθενή όμως καταλυτικήν δρᾶσιν του ρηνίου οί συγγραφείς έπεζήτησαν τήν έπίτευξιν ύδρογονώσεως αυτού του άζώτου πρός άμμωνίαν, δι' ην θά άπαιτείτο έντονος καταλυτική δρᾶσις.

Τήν έπίτευξιν τής τοιαύτης συνθέσεως μετὰ άζώτου και ύδρογόνου, στοιχείων, τών όποίων η χημική συγγένεια εις μέν πολύ ύψηλήν θερμοκρασίαν ειναί λίαν άσθενής, εις χαμηλάς δέ μηδαμινή η και άνύπαρκτος, ειχεν έπιτύχη ό εις τών συγγραφέων (*K. Ζέγγελης*) πρὸ έτών δια καταλυτικής επίδράσεως μετάλλων λίαν άπορροφητικών εις ύδρογόνον, ως του λευκοχρύσου, του παλλαδίου και του ροδίου, και δη εις χαμηλάς θερμοκρασίας, άκόμη και εις συνήθη θερμοκρασίαν και πίεσιν.

Τό χρησιμοποιηθέν ρήνιον παρεσκευάσθη εις λεπτήν μεταλλικήν κατάστασιν δια διαλύσεως ρηνίου εις νιτρικόν όξϋ 10 %, έξουδετερώσεως δι' άμμωνίας, διαλύσεως τών ληφθέντων κρυστάλλων ύπερρηνικού άμμωνίου εις ύδωρ, προσθήκης καθαράς κισήρεως, έξαμίσεως και άναγωγής έντός δυστήκτου σωλήνος δι' ύδρογόνου εις 530° επί πέντε ώρας.

Εις τὰ γενόμενα πειράματα έχρησιμοποιήθη ειτε καθαρόν ρήνιον, ειτε και μετὰ σιδήρου, ληφθέντος και τούτου δι' άναγωγής δεξαλικού σιδήρου επί κισήρεως εις 350° δι' ύδρογόνου.

Τό άζωτον έλήφθη έξ όβίδος άζώτου του έμπορίου, άφ' οϋ άπηλλάγη τελείως του περιεχομένου όλίγου δευγόνου δια πλύσεως δι' ύδροθειώδους νατρίου και διοχετεύσεως ύπεράνω διαπυρωθέντος χαλκού.

Τό ύδρογόνον τέλος παρεσκευάσθη εκ χημικώς καθαρού ψευδαργύρου και θειικού όξέος, έπλύθη δι' ύπερμαγγανικού καλίου και έξηράνη δια πυκνού θειικού όξέος.

Τήν σύνθεσιν τής άμμωνίας οί συγγραφείς έπετέλεσαν εις θερμοκρασίαν 85°, άπέδειξαν δέ ότι αύτη έπιτυγχάνεται εις πολύ μικρόν μέν βαθμόν, έφ' όσον τό ύδρογόνον και τό άζωτον λαμβάνονται εις τήν συνήθη μορφήν, εις σημαντικήν όμως σχετικώς ποσότητα όταν τό άζωτον ληφθῆ έν τῷ γεννάσθαι.

Η προσθήκη σιδήρου εις τό ρήνιον αύξάνει τήν άπόδοσιν κατά τι.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ύψιouxνα κύματα και υπερήχος. Ὑπό *L. Bergmann*.—*Chemiker Zeitung* 61, 47-48 (1937).

Ἄφ' ὅτου κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη κατωρθώθη δι' ἀπλῶν σχετικῶς μέσων ἢ ἐπίτευξις ὑπερηχητικῶν κυμάτων, κυμάτων δηλ. μεγίστης συχνότητος μὴ ἀκουστῶν ὑπὸ τοῦ ἀνθρωπίνου ὠτός καὶ ὧν τὸ μήκος κύματος φθάνει εἰς μὲν τὸν ἀέρα μέχρι $1,5 \cdot 10^{-4}$ ἐκ., εἰς δὲ τὰ ὑγρά κατὰ μέσον ὄρον μέχρι $7 \cdot 10^{-4}$ ἐκ., ἢ ἐφαρμογῇ τούτων καθίσταται ὁλονὲν μεγαλύτερα, ἐπεκτεινομένη ἐπὶ τῶν διαφόρων κλάδων τῆς ἐπιστήμης καὶ τῆς πράξεως.

Τὰ ὑπερηχητικὰ ταῦτα κύματα ἐπιτυγχάνοντο παλαιότερον δι' εἰδικῶν σειρῶν, σήμερον ὅμως παράγονται ἀποκλειστικῶς δι' ἠλεκτρικῶν μεθόδων: ὑψιouxνα ἠλεκτρικὰ κύματα διεγείρουν ὠρισμένα σώματα εἰς ἐλαστικὰ δονήσεις. Τεχνικῶς τοῦτο κατορθοῦται διὰ δύο κυρίως μεθόδων:

1) Διὰ τῆς μαγνητοσυστολῆς. Ράβδος μαγνητιοθέντος σιδήρου φερομένη ἐν μαγνητικῷ πεδίῳ ὑφίσταται ἀλλοίωσιν τοῦ μήκους αὐτῆς. Ἐὰν τοιαύτη ράβδος τεθῆ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν πηνίου, δι' οὗ διέρχεται ὑψιouxνον ἐναλλασσόμενον ρεῦμα, τότε ἀναλόγως τῆς περιόδου τοῦ ρεύματος ἐπιμηκύνεται ἢ ἐπιβραχύνεται αὕτη. Οὕτω προκαλοῦνται ἐγκάρσιοι δονήσεις, αἵτινες δύνανται νὰ μεταδοθοῦν ἐκ τῶν ἄκρων τῆς ράβδου, τὰ ὁποῖα ἐφοδιάζονται πρὸς τοῦτο διὰ πλακῶν.

2) Διὰ τοῦ πιεζοηλεκτρισμοῦ. Ὁρισμένοι κρύσταλλοι μετὰ πολικοῦ ἄξονος, φερόμενοι ἐντὸς ἠλεκτρικοῦ πεδίου, αὐξάνονται ἢ ἐλαττοῦνται κατ' ὄγκον, ἀναλόγως τῆς θέσεως αὐτῶν πρὸς τὴν διεύθυνσιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου. Οὕτως ὁ κρύσταλλος διεγείρεται πρὸς ἐλαστικὰ δονήσεις. Ὡς τοιοῦτοι κρύσταλλοι χρησιμοποιοῦνται συνήθως μὲν ὁ χαλαζίας, σπανιώτερον δὲ, διὰ κύματα ὑψιouxνων συχνότητων, πλακίδια τουρμαλίνου.

Ἡ ἀνίχνευσις τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων ὡς καὶ ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μήκους κύματος τούτων γίνονται κυρίως ἐπὶ τῇ βάσει τῶν φασμάτων περιθλάσεως, ἅτινα προκύπτουν ὅταν φῶς προσπέσῃ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ὑγροῦ, διὰ τοῦ ὁποῖου διέρχονται τὰ ὑπερηχητικὰ κύματα, ὅτε αὕτη ἐνεργεῖ δίκην φράγματος. Τῆς μεθόδου ταύτης χρησιμοποιοῦνται καὶ διάφοροι τροποποιήσεις. Ἡ διεξαγωγὴ τῶν μεθόδων τούτων ὀλίγα μόνον κ.ἐ. ὑγροῦ ἀπαιτεῖ, αἱ δὲ μέχρι σήμερον γενόμεναι πολυάριθμοι μετρήσεις τῆς ταχύτητος τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων εἰς διάφορα ὑγρά ἀποδεικνύουν τὴν μεταξύ ταύτης καὶ τῆς χημικῆς συστάσεως τοῦ ἐξεταζομένου σώματος ὑφισταμένην σχέσιν.

Διὰ τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων καθίσταται εὐκόλος ὁ προσδιορισμὸς τῆς εἰδικῆς θερμότητος ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον, ἢ μέτρησις τῆς ἐλαστικότητος ὡς καὶ διαφόρων ἄλλων σταθερῶν.

Πολὺ πλέον ὅμως ἐνδιαφέρουσαι διὰ τὸν χημικὸν εἶνε αἱ ἐν τῇ πράξει ἐφαρμογαὶ τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων. Οὕτω ταῦτα χρησιμοποιοῦνται σήμερον διὰ τὴν ἐξέτασιν πρώτων ὑλῶν. Φυσαλλίδες, ρωγμαί, κ.λ. ἐν τῷ ἐσωτερικῷ μεταλλίνων ράβδων π.χ. ἀνεύρισκονται εὐκόλως ἐκ τῆς ἐλαττώσεως τῆς ἐντάσεως

τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων, προκαλουμένης ἐκ τῆς ἀνακλάσεως ἢ ἀπορροφήσεως τούτων ἐντὸς τῶν φυσαλλίδων, ρωγμῶν κ.λ.

Κατὰ Claus τὰ ὑπερηχητικὰ κύματα ἐνδείκνυνται διὰ τὴν παρασκευὴν κολλοειδῶν μεγάλης διασποράς. Ἐξόχως λεπτὸς μερισμὸς τῶν μετάλλων ἐπιτυγχάνεται οὕτως ἐὰν κατὰ τὴν δι' ἠλεκτρολύσεως ἀπόθεσιν τοῦ μετάλλου ἐπὶ τῆς καθόδου ἢ τελευταία αὕτη δι' ἐπιδράσεως ὑπερηχητικῶν κυμάτων διεγερθῇ πρὸς ἐντόνους δονήσεις. Οὕτω τὸ ἐν λεπτῷ διαμερισμῷ ἐπὶ τῆς καθόδου ἀποτιθέμενον μέταλλον ἐκτινάσσεται καὶ πάλιν ἐν τῷ ὑγρῷ, διαμεριζόμενον περαιτέρω. Ἀλλὰ καὶ διὰ τὴν κατασκευὴν τοῦ μίγματος, δι' οὗ ἐπιστρώνονται αἱ φωτογραφικαὶ πλάκες χρησιμοποιοῦνται ἐπιτυχῶς τὰ ὑπερηχητικὰ κύματα, ἐπιτυγχανομένης οὕτω τῆς παρασκευῆς πλακῶν, αἵτινες πλεονεκτοῦν ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν εὐπάθειαν καὶ τὴν ἰκανότητα διαχωρισμοῦ.

Περαιτέρω ἐπιτυγχάνεται διὰ τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων ἡ διάσπασις πολυσυνθέτων μεγάλου μοριακοῦ βάρους ἐνώσεων. Οὕτω τὸ ἄμυλον διασπᾶται εἰς δεξτρίνας, τὸ καλαμοσάκχαρον εἰς τὰ ἀντίστοιχα μονοσάκχαρα κ.ο.κ. Ἰδιαιτέραν διὰ τὸν χημικὸν σημασίαν ἔχουν αἱ ὁμοίως διὰ τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων ἐπιτυγχανόμεναι ὑγροποιήσεις θιξοτροπικῶν πηκτωμάτων, ἢ θρόμβωσις ἀεροσολίων καὶ ἢ ἐκ τῶν διαλελυμένων ἀερίων ἀπαλλαγὴ τῶν διαφόρων ὑγρῶν. Αὕτη ἐπιτυγχάνεται ἀφ' ἐνός διὰ τῆς ἔλξεως, ἣν ὑφίστανται πρὸς τὰ σημεῖα δεσμῶν τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων αἱ ἐν τῷ ὑγρῷ μικροσκοπικαὶ φυσαλλίδες, ὁπότε ἐνούμεναι πρὸς ἀλλήλας σχηματίζουν μεγαλειτέρας φυσαλλίδας ἀνερχομένας εἰς τὴν ἐπιφάνειαν, ἀφ' ἐτέρου διότι αἱ φυσαλλίδες ἔλκονται πρὸς τὰ ἐν τῷ ὑγρῷ ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων σχηματιζόμενα κενά. Ἡ τοιαύτη ἔκλυσις τῶν ἀερίων συνοδεύεται ὑπὸ περιέργων φαινομένων ὀξειδώσεως, μὴ πλήρως εἰσέτι ἐξηγηθέντων. Οὕτως ὀργανικὰ χρώματα τῇ ἐπιδράσει τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων καταστρέφονται, ἐκ τοῦ ὕδατος σχηματίζονται μικρὰ ποσὰ H_2O_2 κ.λ.

Ἀλλὰ καὶ ἐν τῇ βιολογίᾳ καὶ τῇ ἰατρικῇ εὐρίσκουν τὰ ὑπερηχητικὰ κύματα ἐφαρμογὴν. Οὕτω διὰ τούτων μικρὰ ζῶα, ἰχθύες κ.λ. ὑφίστανται παράλυσιν, ὑπὸ τινος συνθήκας δὲ καὶ θανατοῦνται. Ζωϊκὰ καὶ φυτικὰ κύτταρα, ἐρυθρὰ αἰμοσφαίρια καταστρέφονται, ἐνῶ τὰ βακτήρια, ἄλλα μὲν ὁμοίως καταστρέφονται, ἄλλα ὅμως ἀντιθέτως ἐνισχύονται. Ὑπὸ τινων ἐρευνητῶν προτάθη ἡ χρησιμοποίησις τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων πρὸς ἀποστείρωσιν τοῦ γάλακτος.

Κατὰ τὴν διὰ τινος σώματος διόδον ὑπερηχητικῶν κυμάτων προκαλεῖται ἐν αὐτῷ συνεπιεία τῆς τριβῆς ἀνάπτεισις σημαντικοῦ ποσοῦ θερμότητος, ἥτις, κατὰ τὰ φαινόμενα, δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ μετ' ἐπιτυχίας ἐν τῇ ἰατρικῇ.

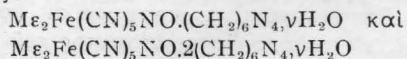
Ἐκ τῶν ἀνωτέρω σαφῶς καταφαίνεται ἡ βοήθεια, ἣν τὰ ὑπερηχητικὰ κύματα παρέχουν τόσον εἰς τὴν καθαρὰν ἐπιστήμην, ὅσον καὶ εἰς τὴν πράξιν.

Γ. Α. ΒΑΡΒΟΓΑΝΣ

Ἐπί τῶν ἐνώσεων τῶν νιτροπρωσικῶν ἀλάτων καὶ τῆς ἐξαμεθυλενοτετραμίνης. Ὑπὸ *E. Boyaiζάκη*.—*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **203**, 1365-1366 (1936).

Ἡ ἐξαμεθυλενοτετραμίνη, ἔνωσις βασικοῦ χαρακτῆρος, σχηματίζει κρυσταλλικὰς ἐνώσεις μετὰ διαφόρων ἀλάτων, ἀπλῶν καὶ συμπλόκων, ὡς π.χ. μετὰ σιδηροκυανικῶν ἀλάτων, χρωμικῶν, διχρωμικῶν κ.λ.

Ὁ συγγραφεὺς παρεσκεύασεν ἀναλόγους ἐνώσεις τῆς ἐξαμεθυλενοτετραμίνης μετὰ νιτροπρωσικῶν ἀλάτων (νατρίου, καλίου, ἄσβεστιοῦ, στροντίου, βαρίου, μαγνησίου, λιθίου). Αἱ ἐνώσεις αὗται περιέχουν, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν τῆς ἐργασίας, τὰς ὁποίας περιγράφει ὁ συγγραφεὺς, ἐν ἧ δύο μόρια ἐξαμεθυλενοτετραμίνης καὶ ἀνταποκρίνονται πρὸς τοὺς τύπους:

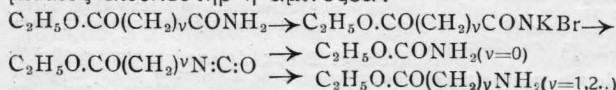


Πᾶσαι αἱ ἐνώσεις εἶναι κρυσταλλικαί, διαλυταὶ εἰς τὸ ὕδωρ, ἀδιάλυτοι εἰς ὄργανικὰ διαλυτικὰ ὑγρά.

ΙΩ. Ν. ΖΑΓΑΝΙΑΡΗΣ

Ἐρευναι ἐπὶ τῆς μεταθέσεως τῆς καρβαλοξυλικῆς ὁμάδος. Ὑπὸ *I. Μηλιώτη*.—*Bulletin de la Société Chimique de France* (5) **3**, 2365-2367 (1936).

Ἡ μελέτη τῆς μεταθέσεως τῆς καρβοξυλικῆς ὁμάδος, ἡ ὁποία ἐπιτελεῖται κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς διασπάσεως κατὰ Hofmann ἐπὶ τῶν μοναμιδίων τῶν δικαρβονικῶν ὀξέων ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἐστέρων αὐτῶν, παρουσιάζει ἐνδιαφέρον λόγῳ τῆς συντάξεως τῶν ἐνώσεων τούτων, ἐξ ὧν εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθοῦν κατὰ τὴν προκειμένην ἀντίδρασιν ἡ ὁ καρβαμιδικὸς αἰθυλεστέρις ἢ ἀμινοξέα:



Ὁ συγγραφεὺς ἠρεύνησε τὴν ἀντίδρασιν τοῦ Hofmann ἐπὶ τοῦ ὀξαμιδικοῦ αἰθυλεστέρος, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CONH}_2$. Ἐκ τῆς ἀντιδράσεως ὅμως μικρὸν μόνον ποσὸν καρβαμιδικοῦ αἰθυλεστέρος παρήχθη ἀντιθέτως, ἐπέρχεται διάσπασις τοῦ μορίου. ἐκλύεται ἀμωνία καὶ σχηματίζεται αἰθυλικὴ ἀλκοόλη.

ΙΩ. Ν. ΖΑΓΑΝΙΑΡΗΣ

Ἡ πράσινη χρῶσις τῶν κονσερβῶν. Ὑπὸ *H. Serger* καὶ *G. Lüchow*.—*Chemiker Zeitung* **60**, 762-764 (1936).

Πολλάκις κατὰ τὴν παρασκευὴν τῶν κονσερβῶν τῶν λαχανικῶν ἢ τῶν ὀπωρῶν παρατηρεῖται ὅτι τὰ προϊόντα χάνουν κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον τὸ φυσικὸν τῶν χρῶμα καὶ ἀποκτοῦν ἄσχημον τοιοῦτον. Αἱ δυσάρεστοι αὗται ἀποχρώσεις ὀφείλονται εἰς τὴν μὴ σταθερότητα τῆς χλωροφύλλης, τῆς ὁποίας τὰ συστατικὰ ἀποσυντίθενται μερικῶς κατὰ τὴν ἐπεξεργασίαν· ἐπικρατεῖ τότε ἡ κιτρινὴ χρωστικὴ, ἡ ξανθοφύλλη, καὶ προκαλεῖ τὰς ἀποχρώσεις αὐτάς, αἱ ὁποῖαι τόσον ζημιώνουν τὰ ἔτοιμα προϊόντα. Τὴν διόρθωσιν τῆς κακῆς αὐτῆς ἐμφανίσεως καὶ τὴν διατήρησιν τοῦ πρασίνου χρώματος ἐπεξήτησαν νὰ ἐπιτύχουν διὰ

διαφόρων προσθηκῶν εἰς τὰς κονσέρβας. Πολυάριθμοι σχετικαὶ ἔρευναι καὶ δοκιμαὶ ἐγένοντο κατὰ καιροῦς, χωρὶς ὅμως πάντοτε ἀπολύτως ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα. Τὸ ζήτημα πάντως παρουσιάζει σημαντικὸν ἐνδιαφέρον καὶ διὰ τὴν βιομηχανίαν καὶ διὰ τὴν ὑγιεινήν.

Αἱ μέθοδοι διὰ τὴν ἐπίτευξιν τοῦ πρασίνου χρώματος εἰς τὰς κονσέρβας διακρίνονται εἰς δύο τάξεις:

1. Διατήρησις τῆς φυσικῆς χρωστικῆς, δηλ. τῆς χλωροφύλλης.

2. Ἀντικατάστασις τῆς ἀλλοιωθείσης χλωροφύλλης διὰ τεχνητῶν χρωστικῶν.

Μόνη ἢ δευτέρα περίπτωσις εἶνε πράγματι τεχνητῆ χρώσις· κατὰ τὴν πρώτην προστίθενται χημικαὶ ὕλαι—ὄχι ὅμως χρώματα—σχηματίζουσαι μετὰ τῆς χλωροφύλλης ἢ ἐνὸς ἐκ τῶν συστατικῶν τῆς ἐνώσεως, πρασίνου χρώματος, μὴ ἀποσυντιθεμένας κατὰ τὴν πορείαν τῆς κονσερβοποιήσεως.

Ἐκ τῶν ὕλων τούτων ἀπὸ μακροῦ χρησιμοποιεῖται ἡ σόδα, ἡ ἐφαρμογὴ ὅμως τοῦ μέσου τούτου εἶναι πολὺ μικρά, σχεδὸν μόνον εἰς οἰκιακὰς παρασκευὰς κονσερβῶν περιοριζομένη· τὸ μετὰ νατρίου ἄλας τῆς χλωροφύλλης ἄλλως τε ὀλίγον μόνον εἶνε σταθερώτερον αὐτῆς τῆς χλωροφύλλης κατὰ τὴν θέρμανσιν.

Περαιτέρω ἐχρησιμοποίηθη ἡ ἄσβεστος, μετὰ δόλμα τῆς ὁποίας δύναται νὰ ὑποβληθοῦν εἰς κατεργασίαν διάφορα λαχανικά. Τὰ ἀποτελέσματα εἶναι ἀρκούντως ἱκανοποιητικά, τὸ ποσὸν τοῦ προσλαμβανομένου ἄσβεστιοῦ ἀσήμαντον, ἀλλ' ἡ γεῦσις τοῦ προϊόντος ἀλλοιοῦται πολλάκις. Ἡ μέθοδος μικρὰν σχετικῶς ἔχει ἐφαρμογήν.

Ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέρον καὶ μεγαλύτεραν διάδοσιν ἔχει ἡ χρησιμοποίησις τοῦ θειικοῦ χαλκοῦ, σχηματίζοντος μετὰ τῆς χλωροφύλλης, ὡς καὶ μετὰ προϊόντων διασπάσεως αὐτῆς, λαμπρὰς πρᾶσινας ἐνώσεις σταθερωτάτας κατὰ τὴν θέρμανσιν.

Ἡ μέθοδος, ὅσον φαίνεται ἀπλή, τόσον δύσκολος εἶναι ἐν τῇ πράξει. Λόγῳ τῆς τοξικότητος τοῦ χαλκοῦ πρέπει νὰ καταβάλλεται ἐκάστοτε, κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου, προσοχὴ ὥστε νὰ μὴ ὑπερβαίνῃ τὸ τελικῶς περιεχόμενον εἰς τὰς κονσέρβας ποσὸν τούτου τὰ νομίμως ἐπιτρεπόμενα ὄρια.

Συνήθως ποσὸν 55 χιλιοστογράμμων χαλκοῦ (ὡς Cu ὑπολογιζομένου) ἐπὶ 1 χιλιογράμμου λαχανικῶν ἀρχώσεως εἰς τὸ προϊόν. Πάντως ὅμως καλὸν εἶνε νὰ καθορίζεται διὰ προδοκιμῶν τὸ ἐκάστοτε ἀπαιτούμενον ποσὸν τοῦ ἄλατος τοῦ χαλκοῦ, διότι τὸ αὐτὸ ποσὸν χαλκοῦ προκαλεῖ διαφόρους ἀποχρώσεις εἰς τὰ διάφορα λαχανικά.

Τέλος, πρὸ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς διὰ τοῦ χαλκοῦ μεθόδου, ἔσχεν ἐφαρμογὴν τινα ἡ διὰ χρησιμοποίησεως θειικοῦ νικελίου.

Αἱ δὲ μέθοδοι τῆς βαφῆς δι' ὄργανικῶν χρωμάτων πολὺ μικρὰν ἔχουν χρησιμοποίησιν· ἄλλως τε εἰς τὰς πλείστας χώρας τὰ περισσότερα ἐκ τῶν ἐνδεικνυμένων χρωμάτων ἀπαγορεύονται διὰ τρόφιμα. Ὅπως δὴποτε, κατὰ τὰς μεθόδους ταύτας χρησιμοποιοῦνται εἰδικὰ χρώματα, πράσινα ἢ κυανᾶ, ἅτινα συνδυάζο-

μενα μετά του αλλοιουμένου, κιτρίνου καταστάνας, χρώματος των προϊόντων κατά την κατεργασίαν δίδουν την πρασίνην απόχρωσιν. Ο συγγραφεύς αναφέρει έν συντομίαν μεθόδους τινάς τιαούτης βαφής.

Έν συμπεράσματι, έξ όλων των δια την διατήρησιν του πρασίνου χρώματος των κονσερβών μεθόδων ή επικρατεστέρα είνε πάντοτε ή δια του θειικού χαλκού.

Περαιτέρω αναφέρονται αί έν χρήσει μέθοδοι δια τον προσδιορισμόν του χαλκού εις τας κονσερβας (χρωματομετρικαί, ήλεκτρολυτική, σταθμική) και έκτίθεται ή ύγιεινή άποψις του ζητήματος με την κατακλειδα των συγγραφέων ότι ή μετρία—έντός των νομίμως έπιτεπομένων όριών— χρήσις του χαλκού δέν βλάπτει, αντίθέτως δέ δια της δι' αυτού έπιτυχανομένης ώραιας χρώσεως λαμβάνονται προϊόντα εύχάριστα την όψιν και προκαλούντα αύξησιν της έκκρίσεως του γαστρικού ύγρου, πράγμα τό όποιον συντελεί εις την λήψιν μείζονος ποσότητος τροφής.

ΙΩ. Ν. ΖΑΓΑΝΙΑΡΗΣ

Η έκ του ιδρώτος φθορά των ειδών ίματισμού.

Υπό Η. Priess και Ο. Kauke.— Chemiker Zeitung 60, 1017 (1936).

Πρός έξήγησιν της φθοράς των ειδών ίματισμού έκ του ιδρώτος έκφράζονται άσασφείς μέχρι τουδε άντιλήψεις. Η άντίδρασις του ιδρώτος από μερικούς μέν άναφέρεται ώς όξινος, από άλλους δέ ώς άλκαλική, δια νεωτέρων έν τούτοις έργασιών άποδεικνύεται ότι είναι συνήθως κατά τό μάλλον ή ήττον όξινος, έπηρεαζομένη έκ διαφόρων παραγόντων (ώς της καταστάσεως της ύγείας, του είδους της τροφής ή της ποσότητος του άπεκκρινόμενου ιδρώτος), ήμπορεί δέ, σπανίως, να φθάση και μέχρις άλκαλικότητος έκ σχετικών μεταβολών των παραγόντων τούτων. Όπως δήποτε, μετά την άπέκκρισιν του, ό ιδρώς προσλαμβάνει ταχέως άλκαλικήν άντίδρασιν.

Ο ιδρώς περιέχει τά αυτά ώς και τά ούρα συστατικά, εις άλλας όμως αναλογίας, πλην τούτων δέ και ίχνη λευκώματος, ούδετέρων λιπών, χοληστερίνης και λιπαρών όξέων. Τό ξηρόν υπόλειμμα κυμαίνεται περί τό 1 γρ. κατά 100 κ.έ., άποτελούμενον κατά τά $\frac{1}{10}$ περίπου έξ οργανικών συστατικών. Η εις ούριαν περιεκτικότης ποικίλλει από 0,1 έως 0,5 %.

Η ήμερησία άπέκκρισις του ιδρώτος είναι 300-500 κ.έ., δυναμένη να φθάση εις τούς παρουσιάζοντες άφθονον την έφίδρωσιν τά 1000 κ.έ., κατά δέ την έντονον μυϊκήν κίνησιν και μέχρι των 5000 κ.έ. Ωστε τά μέρη των ένδυμάτων τά διαβρεχόμενα συχνά από ιδρώτα έμπλουτίζονται δια των διαλυτών συστατικών του, ιδίως δέ δια της εις σημαντικήν ποσότητα ένυπαρχούσης ούρίας. Έκ τούτου συνάγεται ότι ή φθορά των ειδών ίματισμού έκ του ιδρώτος δέν πρέπει ν' άποδοθη τόσον εις την επίδρασιν των οργανικών όξέων, ώς ίσχυρίσθησάν τινες, όσον εις την μετατροπήν της άντιδράσεως εις άλκαλικήν. Η μετατροπή αύτη όφείλεται εις την ύδρόλυσιν της ούρίας, την όποιαν εύκολώτατα έπιτελοϋν πλείστοι σαπροφυτικοί μικροοργανισμοί άνευρισκόμενοι επί του δέρματος και εις τό περιβάλλον, έπομένως και επί των ένδυμάτων. Πράγματι δέ είναι πασίγνωστον ότι εύκολώτερον φθείρονται υπό του ιδρώτος τά έκ ζωϊκών

ύλών είδη ίματισμού, δηλαδή τά περιέχοντα πρωτεϊνικές ούσιες ύδρολυομένες εις τό άλκαλικόν περιβάλλον, ή τά έκ φυτικών ύλών.

ΖΩΗ ΜΕΛΑ-ΙΩΑΝΝΙΔΗ

ΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ ΤΗΣ ΔΥΤΙΚΗΣ ΘΡΑΚΗΣ

Πληροφορούμεθα ότι αί έν τη περιοχή της Ταύρης της Δυτ. Θράκης άρξάμεναι από της 14ης Νοεμβρίου 1936 γεωτρήσεις ένισχύουν τας έλπίδας περί της εύρέσεως πετρελαίου. Η έρευνητική έργασία έκτελείται παρά της γερμανικής Έταιρείας Reuter Krantz, εις ήν άνετέθη υπό των έντολοδόχων αδελφών Bowen Rees, υπό την έπιβλεψιν του άρχιμηχανικού κ. Ούίλλιαμ Ραΐϋ. Τά χρησιμοποιούμενα γεωτρώπανα είναι συστήματος Rotary.

Η όλη έργασία έκτελείται μετά έξαιρετικής προσοχής. Τά γεωτρώπανα προχωροϋσι καθ' έκάστην 15-20 μ., εις τρόπον ώστε λήγοντος του 1936 έφθασαν εις βάθος περίπου 300 μ. Τούτο θεωρείται άκόμη μικρόν βάθος προκειμένου δια παρομοίου είδους έρευνας.

Έν τούτοις από τά μέχρι τουδε συγκεντρωθέντα στοιχεία ένισχύεται ή πιθανότης συναντήσεως πετρελαιοφόρου στρώματος. Ο κ. Ραΐϋ είναι απολύτως αισιόδοξος από τά άποτελέσματα των τελευταίων ήμερών. Πάντως αί έρευνηαι του είδους αυτού άπαιτούσιν έξαιρετικήν προσοχήν και περίσκεψιν, είναι έπομένως ένδεχόμενον να συνεχισθώσιν επί έτος όλόκληρον, δεδομένου μάλιστα ότι αί γεωτρήσεις θα έπαναληφθώσιν εις περισσότερα σημεία και εις μέγα βάθος.

Ι. Δ. Κ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

Τά άπορρίμματα της έλληνικής μεταξουργίας και ή χρησιμοποίησις αυτών. Υπό Δ η μ. Α. Σ ο υ λ ί δ ο υ, Χημικού Πανεπιστημίου Αθηνών, βοηθού του Γεωπονικού Χημείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Διατριβή επί διδακτορία. Θεσσαλονίκη 1936. Σχίμα 8ον. Σελ. 40.

Η μελέτη αύτη άποτελεί άκρως ένδιαφέρουσαν συμβολήν εις τας συνθήκας χρησιμοποίησεως ένός άχρηστού μέχρι σήμερα προϊόντος της έλλην. βιομηχανίας. Τό θέμα έξαντλείται από πάσης πλευράς, οι δέ συνοδεύοντες την μελέτην πίνακες αναλύσεων των χρυσαλλιδων, πρό και μετά την έξαγωγήν του χρυσαλλιδελαίου, ή σύστασις αυτού τούτου του χρυσαλλιδελαίου και αί πιθαναί χρησιμοποίησεις αυτού, τέλος δέ και κυρίως τά άποτελέσματα πειραμάτων επί της χρησιμοποίησεως των χρυσαλλιδων ως λιπάσματος, είτε ως συνδρόμου τροφής εις την κτηνοτροφίαν (όρνιθοτροφίαν), ύποδεικνύουν άσφαλώς μεθόδους χρησιμοποίησεως των άπορριμάτων τούτων, άτινα άνέρχονται συνολικώς έν Έλλάδι εις 500.000 χλγρ. έτησίως.

Έκ της μελέτης ταύτης συνάγεται όσάυτως και ό λόγος της παρ' ήμιν όπως και έν τω έξωτερικώ άποτυχίας των έπιμόνων προσπαθειών προς έκμετάλλευσιν των χρυσαλλιδων δια την έξαγωγήν χρυσαλλιδελαίου. Τούτο όφείλεται κυρίως εις την κακοσύμιν του έλαίου τούτου και εις την παρουσίαν όξυόξέων, ών ή άπομάκρυνσις θα ήτο μέν έφικτή, πλην όμως θα έδημιούργει τοιαύτας οικονομικας έπιβαρύνσεις βιομηχανοποιήσεως, ώστε πάσα άνάλογος έπιχείρησις να ήτο άσύμφορος. Η μελέτη, συνοδευομένη από πολλούς πίνακας και όποτελέσματα αναλύσεων και πειραμάτων, συμπληροϋται με πλουσίαν βιβλιογραφίαν αναφερομένην εις τά τελευταία επί του θέματος δημοσιεύματα και άνακρινώσεσι του διεθνούς έπιστημονικού τύπου. Μ.Α.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Από της 15ης Ιανουαρίου 1937 μετέχει των συνεδριών της Φυσικομαθηματικής Σχολής ό τακτικός καθηγητής της Χημείας των Τροφίμων κ. Σπυρ. Γαλανός, δημοσιευθέντος του σχετικού Β. Διατάγματος περί διορισμού του εις την νέαν θέσιν του.

Κατά την συνεδρίαν της Φυσικομαθηματικής Σχολής του Πανεπιστημίου Αθηνών της 15ης Ιανουαρίου 1937 άνηγορεύθησαν διδάκτορες ό κ. Αθ. Κεφαλάς, Τμηματάρχης της Μετεωρολογικής Υπηρεσίας, επί τη βάσει της έργασίας του «περί της διανομής της βροχής ανά τον Σαρωνικόν, των Αργολικόν και τας νήσους του Νοτ. Αιγαίου», και ό κ. Θ. Φιντικλής, Τμηματάρχης της Μετεωρολογικής Υπηρεσίας, επί τη βάσει έργασίας του «περί της άτμοσφαιρικής πιέσεως έν Αθήναις».