

ΤΟΜΟΣ 35ος

ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ - ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 1970

ΑΡΙΘΜΟΣ 8-12

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΙΣ

VOLUME 35th

AUGUST - DECEMBER 1970

NUMBER 8-12

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ
ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
REVIEW PUBLISHED BY THE ASSOCIATION
OF THE GREEK CHEMISTS

ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΟΥΜΟΥΛΟΣ

Γραμματεὺς
ΠΑΥΛΟΣ ΔΗΜΟΤΑΚΗΣ

Μέλη
ΚΩΝΣΤ. ΑΠΟΣΤΟΛΟΠΟΥΛΟΣ
ΜΙΑΤΙΑΔΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑΣ
ΠΑΣΧΑΛΗΣ ΜΟΣΧΟΣ
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΛΑ

Ἐκ τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ, Γεν. Γραμματεὺς
ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΜΠΟΥΡΑΣ, Ταμίας

ΓΡΑΦΕΙΑ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Ὁδὸς Κάνιγγος 27 (δρόφος 6ος)
Τηλ. 621-524 καὶ 629-266

ΕΤΗΣΙΑΙ ΣΥΝΔΡΟΜΑΙ

I. α) Βιομηχανία, Ὀργανισμοί, Ἐπιχειρήσεις Δρχ. 500	
β) Τράπεζαι » 500	
γ) Ἰδιῶται » 200	
δ) Φοιτηταὶ » 100	
II. Ἐξωτερικοῦ \$ 12	

SUBSCRIPTION

For 1 year \$ 12	
Single copy \$ 1	
Correspondence regarding any subject should be addressed to: «Chimica Chronika», 27, Kaningos Street, Athens (147), Greece.	

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ.

◊ Γ. ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗ καὶ Α. ΚΕΧΑ- ΓΙΟΓΛΟΥ: Σχηματισμὸς πουρίνης ἐκ τρισφορμυλαμινομεθανίου	89
◊ Ν. ΧΟΥΛΗ: Ἀνάλυσις ἀμινῶν εἰς τὰ οὖρα	91
◊ Α. ΠΕΤΡΑΚΗ: Θέματα μοριακῆς δομῆς καὶ φασματοσκοπίας	93
◊ Κ. ΜΥΡΑΤ: Ὑψηλαὶ πιέσεις εἰς τὴν βιομηχανίαν	101
◊ Α. ΧΑΤΖΗΠΕΤΡΟΥ - ΚΟΥΡΟΥ- ΝΑΚΗ καὶ Π. ΚΟΥΡΟΥΝΑΝΗ: Ἡλεκτρικὰ στοιχεῖα διὰ βιοχημικῶν καυσίμων	106
◊ Μ. Π. ΤΣΟΥΚΑΤΟΥ, ΔΙΟΝ. ΙΘΑ- ΚΗΣΙΟΥ καὶ ΔΗΜ. ΤΣΟΥΚΑΤΟΥ: Ἀποστείρωσις ἱατρικῶν προϊόντων δι' ἀκτινοβολίας	111
◊ Περιλήψεις ἐργασιῶν	119

CONTENTS

◊ G. TSATSARONIS and A. KEHAYO- GLOU: Formation of purine from Tris- formylaminomethane	90
◊ H. CHOULIS: Analysis of urine ami- nes I. Amphetamine	92
◊ L. PETRAKIS: Problems in Molecular Structure and Spectroscopy	99
◊ L. CHADJIPETROU - KOUROUNAKI and P. KOUROUNAKIS: Biochemical Fuel Cells	110

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΠΟΥΡΙΝΗΣ ΕΚ ΤΡΙΣΦΟΡΜΥΛΑΜΙΝΟΜΕΘΑΝΙΟΥ

Υπό ΓΕΩΡΓΙΟΥ Χ. ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗ και ΑΡΙΣΤΕΙΔΟΥ Χ. ΚΕΧΑΓΙΟΓΛΟΥ

Κατά την θερμική διάσπασιν τοῦ τρισφορμυλαμινομεθανίου ὑπὸ πίεσιν ἐπιτυγχάνεται σχηματισμὸς πουρίνης καὶ γίνεται συζήτησις ἐπ' αὐτοῦ.

Εἰς προηγουμένην ἐργασίαν μας⁽¹⁾ ἀνεφέρθη ἡ σύνθεσις τῆς 4-ἀμινο-5-μεθυλο-πυριμιδίνης δι' ἀντιδράσεως τοῦ τρισφορμυλαμινομεθανίου μετὰ τοῦ προπυλονιτριλίου ὑπὸ πίεσιν, παρουσίᾳ φορمامιδίου ὡς διαλύτου καὶ π-τολουολοσουλφονικοῦ ὀξέος ὡς καταλύτου.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἀναφέρεται ἡ ἀπομόνωσις ἐνὸς κρυσταλλικοῦ προϊόντος (0,1 g) διὰ περαιτέρω ἐκχυλίσεως τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως ταύτης μὲ βενζόλιον ἐπὶ 5 ἡμέρας. Τὸ προϊόν τοῦτο διὰ στοιχειακῆς ἀναλύσεως, μικτοῦ σημ. τήξεως καὶ συγκρίσεως τοῦ ὑπερύθρου φάσματος αὐτοῦ μετὰ ἀθθεντικοῦ δείγματος, ἐταυτοποιήθη ὡς πουρίνη.

Μὲ σκοπὸν νὰ διερευνηθῇ ἐκ ποίων ἀρχικῶν ὑλῶν ἐξαρτᾶται ὁ σχηματισμὸς οὗτος πουρίνης ἐγένοντο τὰ ἀκόλουθα πειράματα : Α) Θέρμανσις μόνον τρισφορμυλαμινομεθανίου εἰς κλειστὸν ὑάλινον σωλῆνα εἰς 170 - 180° ἐπὶ 7 ὥρας. Β) Ὅμοιος, θέρμανσις τρισφορμυλαμινομεθανίου παρουσίᾳ π-τολουολοσουλφονικοῦ ὀξέος καὶ Γ) Ὅμοιος, παρουσίᾳ π-τολουολοσουλφονικοῦ ὀξέος καὶ φορمامιδίου.

Αἱ ἀποδόσεις εἰς πουρίνην κατὰ τὰς τρεῖς αὐτὰς ἀντιδράσεις ἦσαν πρακτικῶς αἱ αὐταί.

Ἀνάλογος σχηματισμὸς πουρίνης παρετηρήθη ὑπὸ τῶν Brederck κ.ἄ.^(2,3) διὰ θερμάνσεως τοῦ φορمامιδίου ὑπὸ πίεσιν. Ὁ σχηματισμὸς πουρίνης ἐκ φορمامιδίου παρουσίᾳ ἀμμωνίας ὑπὸ ὑψηλῆν πίεσιν ἀνεπτύχθη ὡς μέθοδος εὑρεσιτεχνίας⁽³⁾. Ἐναντι αὐτῆς τῆς μεθόδου ἡ ἡμετέρα πλεονεκτεῖ εἰς ἀπλότητα καὶ ἀπόδοσιν, ἀλλ' ὁμως μία νέα μέθοδος συνθέσεως πουρίνης δι' ἀντιδράσεως τοῦ τρισφορμυλαμινομεθανίου μετὰ ἀμινοακετονιτριλίου μὲ ὑψηλὴν ἀπόδοσιν, ἐπετεύχθη ἀργότερον ὑπὸ τῶν Brederck κ.ἄ.⁽⁴⁾.

Ὁ σχηματισμὸς πουρίνης κατὰ τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐν συνδυασμῷ μὲ τὸν σχηματισμὸν ταύτης ἐκ φορمامιδίου, θὰ ἠδύνατο νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὸ κατὰ τὴν θερμικὴν διάσπασιν τοῦ τρισφορμυλαμινομεθανίου σχηματιζόμενον φορمامίδιον⁽⁵⁾. Λαμβάνοντες ὁμως ὑπ' ὄψιν, ὅτι ἡ ἀπόδοσις εἰς πουρίνην παρουσίᾳ φορمامιδίου (πείραμα Γ) δὲν ἀυξάνεται καὶ ὅτι ἡ ἀπόδοσις ἐκ τρισφορμυλαμινομεθανίου εἶναι μεγαλύτερα ἐκείνης ἐκ φορمامιδίου^(2,3) εἶναι προφανές, ὅτι ὁ

σχηματισμὸς πουρίνης δὲν πρέπει νὰ ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς εἰς τὸ φορمامίδιον, ἀλλὰ κυρίως εἰς ἀντιδράσεις τῶν προϊόντων ἀποσυνθέσεως τοῦ τρισφορμυλαμινομεθανίου. Αἱ ἀντιδράσεις αὗται πραγματοποιοῦνται μόνον ὑπὸ πίεσιν κατὰ ἄγνωστον μηχανισμόν, πιθανῶς διὰ διανοίξεως τοῦ δακτυλίου, τῆς σχηματιζομένης ἐκ τοῦ τρισφορμυλαμινομεθανίου συμ-τριαζίνης ὑπὸ ἐνὸς πυρηνοφίλου ἀντιδραστηρίου.

Π Ε Ι Ρ Α Μ Α Τ Ι Κ Ο Ν Μ Ε Ρ Ο Σ

Α. 14,5 g (0,1 mole) τρισφορμυλαμινομεθανίου, τρεῖς ἀνακρυσταλλωθέντα ἐξ ὕδατος, ἐθερμάνθησαν ἐντὸς κλειστοῦ ὑαλίνου σωλῆνος (Carius) εἰς αὐτόκαυστον εἰς 170 - 180° ἐπὶ 7 ὥρας. Τὸ σκοτεινοῦ χρώματος προϊόν τῆς ἀντιδράσεως παρελήφθη δι' ὀλίγου ὕδατος καὶ ἀπεστάχθη ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ σχηματισθέντος φορمامιδίου (σ.ζ. 92 - 95°). Τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα κατειργάσθη δι' ὕδατος, διηθήθη καὶ τὸ ὕδατικὸν διάλυμα ἐξεχυλίσθη διὰ χλωροφορμίου ἐπὶ 48 ὥρας. Ἐκ τοῦ χλωροφορμικοῦ διαλύματος μετὰ κατεργασίαν μὲ ἐνεργὸν ἄνθρακα καὶ συμπύκνωσιν ἐλήφθη ἀκάθαρτος πουρίνη (0,7 g), ἥτις ἀνεκρυσταλλώθη ἀπὸ βενζόλιον (0,5 g, σ.τ. 207 - 213° cor), δυσδιάλυτος εἰς ζέον βενζόλιον. Δι' ἀνακρυσταλλώσεων ἐκ βενζολίου (ἐνεργὸς ἄνθραξ) ἐλήφθησαν λευκοὶ κρύσταλλοι πουρίνης σ.τ. 214 - 216° cor. Ἀπόδοσις 0,3 g (2 g ἀνὰ 100 g τρισφορμυλαμινομεθανίου).

Β. Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ὡς ἀνωτέρω ἐγένετο ἡ θέρμανσις τοῦ τρισφορμυλαμινομεθανίου παρουσίᾳ 1 g π-τολουολοσουλφονικοῦ ὀξέος καὶ τὸ ὕδατικὸν διάλυμα πρὸ τῆς ἐκχυλίσεώς του μὲ χλωροφόρμιον κατέστη ἀλκαλικὸν μὲ ἀνθρακικὸν νάτριον. Ἐκ τοῦ χλωροφορμικοῦ διαλύματος ἐλήφθη ἀκάθαρτος πουρίνη (0,7 g, σ.τ. 202 - 211°). Δι' ἀνακρυσταλλώσεων ἐκ βενζολίου (ἐνεργὸς ἄνθραξ) ἐλήφθησαν λευκοὶ κρύσταλλοι πουρίνης σ.τ. 214 - 216°. Ἀπόδοσις 0,3 g.

Γ. Ἡ ἀντίδρασις ἐγένετο ὡς προηγουμένως (Β) ἐπὶ παρουσίᾳ καὶ 9 g (0,2 mole) φορمامιδίου. Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἐλήφθη πουρίνη σ.τ. 214 - 216°, ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀπόδοσιν (0,3 g).

S U M M A R Y

FORMATION OF PURINE FROM TRISFORMYLAMINOMETHANE

By **George C. Tsatsaronis** and **Aristides H. Kehayoglou**

Purine was isolated from the reaction mixture of trisformylaminomethane with propylonitrile, in presence of formamide and p-toluenesulfonic acid, by further extraction with benzene (5 days), after the recovery of 4-amino-5-methylpyrimidine¹.

It is shown that by thermal decomposition of trisformylaminomethane in a sealed tube, purine is obtained and the yield (2 g per 100 g of trisformylaminomethane) is practically the same on the presence of p-toluenesulfonic acid or of formamide and p-toluenesulfonic acid.

The formation of purine from trisformylaminomethane should be attributed to the formamide which is formed⁵ on the thermal decomposition of trisformylaminomethane, because an analogous formation of purine from formamide was observed by Bredereck et al.^{2,3} However taking into consideration that the yield of purine in presence of formami-

de was not increased and the yield from trisformylaminomethane is greater than that from formamide^{2,3} it is evident that the formation of purine is not exclusively due to the formamide, but mainly to reactions of the decomposition products of the trisformylaminomethane. These reactions are realised only under pressure by unknown mechanism.

(From the Laboratory of Organic Chemical Technology and Food Chemistry, University of Thessaloniki, Greece)

Β Ι Β Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

- 1) G. C. TSATSARONIS and A. H. KEHAYOGLU: *J. Org. Chem.*, **35**, 433 (1970).
- 2) W. FOERST: «Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie», Verlag Chemie, Weinheim Bergstr. 1961, Band **III**, S. 200.
- 3) H. BREDERECK, H. ULMER und H. WELDMANN: *Chem. Ber.*, **89**, 12 (1956), *Chem. Abstr.*, **52** 14708c (1958), *Ger. Pat.* 941289.
- 4) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER, G. RAINER und H.P. SCHOSSER: *Chem. Abstr.*, **58**, 11355e (1963).
- 5) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und A. HOFMANN: *Chem. Ber.*, **96**, 3260 (1963).

ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΑΜΙΝΩΝ ΕΙΣ ΤΑ ΟΥΡΑ

I. ΑΜΦΕΤΑΜΙΝΗ

Υπό Ν. Η. ΧΟΥΛΗ

Τὰ ούρα θεωρούνται ὡς δεξαμενὴ πλήρης διαφόρων ἐνώσεων, ἐκάστη τῶν ὁποίων παρουσιάζει ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέρον. Μεταξὺ ἄλλων ἐνώσεων χαρακτηριστικὴ εἶναι ἡ παρουσία τῶν συμπαθομιμητικῶν ἀμινῶν, διὰ τὸν ποιοτικὸν καὶ ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῶν ὁποίων, *in vivo*, χρησιμοποιεῖται ἤδη ἱκανὸς ἀριθμὸς ἀναλυτικῶν μεθόδων.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν προτείνεται μία νέα, ἀκριβὴς καὶ ἀπλὴ μέθοδος διὰ τὸν συνήθη ποιοτικὸν καὶ ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀμινῶν αὐτῶν εἰς τὰ ούρα, διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ διαθλασιμέτρου ἐπαλληλίας (Interference Refractometer) (1,2).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Χρησιμοποιοῦντες τὸ διαθλασίμετρον ἐπαλληλίας Carl Zeiss, τύπος 136.000 (διὰ μέτρησιν ὑγρῶν), ἐξωπλισμένον μὲ ὑδατόλουτρον διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς θερμοκρασίας, καθὼς ἐπίσης καὶ μὲ δίδυμα κύτταρα, ἐπετύχονεν μίαν σταθερὰν καμπύλην διὰ τὴν ἀμφεταμίνην.

Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον παρεσκευάσθησαν ἀραιὰ διαλύματα ὑδροχλωρικῆς ἀμφεταμίνης εἰς ὕδωρ καὶ ἐμετρήθησαν, ἀφοῦ προηγουμένως προσδιορίσθη τὸ σημεῖον μηδὲν τοῦ ὄργάνου διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ὕδατος καὶ εἰς τὰ δύο κύτταρα. Κατόπιν τὸ ὕδωρ ἀφηρέθη ἀπὸ τὸν ἕνα θάλαμον τοῦ διπλοῦ κυττάρου καὶ ἀντικατεστάθη μὲ τὸ ὑπὸ μέτρησιν διάλυμα. Αἱ μετρήσεις ἐλήφθησαν ἀφοῦ τὰ διαλύματα παρέμειναν ἐπὶ 20 λεπτὰ εἰς τοὺς θαλάμους διὰ τὴν δημιουργίαν θερμομετρικῆς ἰσορροπίας. Τὰ ἀποτελέσματα ἔδειξαν γραμμικὴν ἀναλογίαν μεταξὺ τῶν διαλυμάτων τῆς ἀμίνης καὶ τοῦ συντελεστοῦ διαφορικῆς διαθλάσεως (DR), ὡς ἐμφαίνεται καὶ εἰς τὴν εἰκόνα ἀριθμ. 1. Εὐρέθη ὅτι ἡ ἀναλογία αὕτη ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος.

Διὰ τὰ *in vivo* πειράματα ἐχρησιμοποιήθησαν 5 ἄρρενες λευκόμυες (βάρους 300 - 350 g ἕκαστος) τοῦ τύπου Wister ὑπὸ συνεχῶς ἠλεγμένην διαίταν τροφῆς καὶ ὕδατος. Διὰ τὸν ἔλεγχον τῶν πειραμάτων ὡς τυφλὸν δείγμα συνεκεντρώθησαν οὔρα τῶν λευκομύων, 24 ὥρων, πρὸ τῆς χορηγήσεως τῆς ἀμφεταμίνης. Εἰς τὰς ἀρχὰς τῆς διαίτης ἡ ποσότης

τῶν συνεκεντρωθέντων οὔρων ἀνῆρχετο εἰς 5 ml περίπου ἡμερησίως κατὰ λευκόμυον, ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ 9,5 ml περίπου ἡμερησίας, περὶ τὸ τέλος τῆς διαίτης.

Παρεσκευάσθη ἐνέσιμον διάλυμα HCl — ἀμφεταμίνης ἐκ διαλύματος 126 mg HCl — ἀμφεταμίνης εἰς 10 ml ὕδατος (1 ml περιέχει 10 mg) καθαρᾶς ἀμφεταμίνης βάσεως). 0,35 ml διαλύματος (3,5 mg καθαρᾶς ἀμφεταμίνης) ἐνέθησαν ἐνδοπεριτοναϊκῶς εἰς τοὺς λευκόμυας.

Τὰ οὔρα συνεκεντρώθησαν 24 ὥρας μετὰ τὴν ἐνέσιν. Ἡ ποσότης τῶν ληφθέντων οὔρων παρετηρήθη ἠδύνη, φθάνουσα τὰ 19 - 21 ml κατὰ λευκόμυον. Τὸ pH τῶν οὔρων ἦτο μεταξὺ 6,5 - 6,8.

Τὰ συνεκεντρωθέντα οὔρα ἀλκαλοποιοῦντο διὰ τῆς προσθήκης ἀραιοῦ ὑδροξειδίου τοῦ ἀμμωνίου καὶ ἐξεχυλίζοντο μὲ χλωροφόρμιον (4 ἐκχυλίσεις πρὸς 55 ml ἀνὰ ἐκχύλισιν) διὰ τὴν ἀπομόνωσιν τῆς ἐλευθέρου ἀμίνης. Ὁ χρόνος πλήρους διαχωρισμοῦ τῶν στιβάδων εἰς τὴν διαχωριστικὴν φιάλην ἦτο μία ὥρα περίπου. Τὸ χλωροφορμικὸν ἐκχύλισμα κατεργάζετο μὲ ὕδωρ (25 ml), διεχωρίζετο, ἐξηραίνετο διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ξηροῦ θειικοῦ μαγνησίου, διηθεῖτο διὰ διηθητικοῦ χάρτου καὶ τελικῶς συνεπυκνοῦτο εἰς 10 ml διὰ βραδείας ἐξατμίσεως.

Τὰ πειράματα ἐπανελήφθησαν διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς ἀκριβείας τῆς μεθόδου. Μεταξὺ πειραμάτων ἐμεσολάβουν 5 ἕως 6 ἡμέραι, ὥστε οἱ λευκόμυες νὰ ἐπανέλθουν εἰς φυσιολογικὴν κατάστασιν.

Ἡ ἴδια διαδικασία κατεργασίας οὔρων ἠκολού-

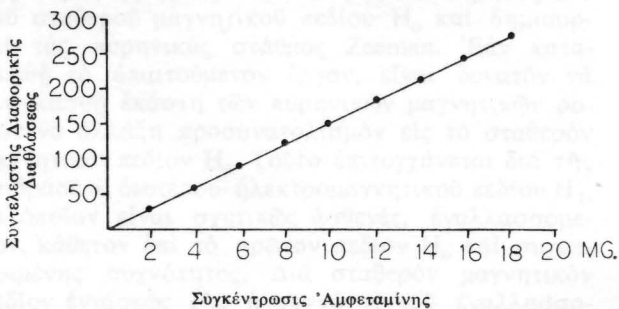


Fig. 1. Relationship between amphetamine concentration and refractive index (DR).

Σχ. 1. Σχέσις μεταξὺ συγκεντρώσεως ἀμφεταμίνης καὶ Συντελεστοῦ Διαφορικῆς Διαθλάσεως.

θήθη και διὰ τὰ ούρα τὰ ληφθέντα πρὸ τῆς χορηγίσεως τῆς ἀμφεταμίνης εἰς τοὺς λευκόμους. Τὰ ούρα ταῦτα ἐχρησιμοποιήθησαν ὡς τυφλὸν δείγμα διὰ τὰς μετρήσεις.

Αἱ ἐξετάσεις ἀπέδειξαν ὅτι ἐκ τῶν 17,5 mg τῆς ἀμφεταμίνης τῆς ἐνεθείσης εἰς τοὺς πέντε λευκόμους (5 λευκοί ἐπὶ 3,5 mg ἕκαστος) περισυνελέγησαν 5 mg εἰς τὰ ούρα, ἤτοι ἀπεβλήθησαν 28.9% τῆς ἐνεθείσης ἀμφεταμίνης ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας (δηλαδὴ οὐχὶ ἀλκαλικά ἢ ὀξείνα ούρα).

Ἡ χρωματογραφία λεπτῆς στιβάδος (εἰς Silica gel) ἔδωκεν ἓνα ἀριθμὸν κηλίδων, αἵτινες εἶναι τῶρα ὑπὸ ἐξέτασιν.

ANALYSIS OF URINE AMINES

I. AMPHETAMINE

by N. H. Choulis

Albino rats of the Wister strain (300 - 350 g) were injected intraperitoneally with aqueous solutions of amphetamine - HCl (3.5 mg pure amphetamine per rat), and urine was collected 24 hrs. after dosing. The amount of excreted amphetamine was determined

using a differential interference refractometer for liquids (Carl Zeiss, Model 136.000) equipped with water bath jacket and twin - cells.

The combined urine (pH 6.5 - 6.8) was rendered alkaline with NH₄OH, extracted with chloroform (4 x 55 ml) and the chloroform extracts were washed with water (1 x 25 ml), separated, dried with anhydrous MgSO₄ and evaporated down to 10 ml.

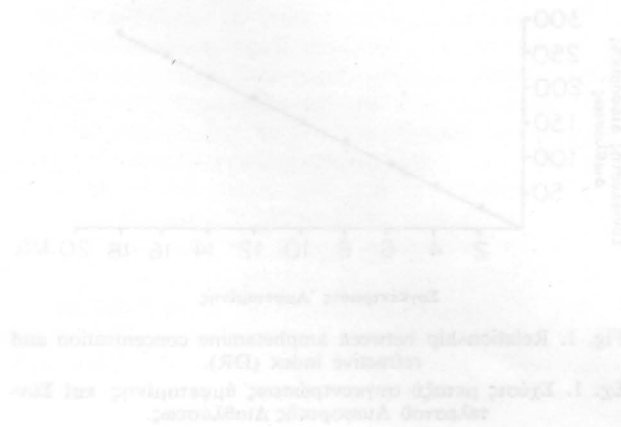
The results showed that from the 17.5 mg of the injected amphetamine (5 rats x 3.5 mg. each) 5 mg was detected in the urine giving a 28.9% recovery of amphetamine under normal conditions, i. e. not alkaline or acidic urine.

New Address :

Prof. N.H. Choulis
West Virginia University
Medical Center
Dept. of Pharmacy
Morgantown, West Virginia 26509.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) N. H. CHOULIS, J. PHARM. SCI., **56**, 1206 (1967).
- 2) N. H. CHOULIS, J. CHROMATOGR., **30**, 618 (1967).



ΠΕΡΑΜΑΤΙΚΟΝ - ΑΠΟΤΕΛΕΜΑΤΑ

Χρησιμοποιήθησαν τὸ συνδυαστικὸν δείγμα πρὸ τῆς χορηγίσεως τῆς ἀμφεταμίνης εἰς τοὺς πέντε λευκόμους. Τὰ ούρα ταῦτα ἐχρησιμοποιήθησαν ὡς τυφλὸν δείγμα διὰ τὰς μετρήσεις.

Αἱ ἐξετάσεις ἀπέδειξαν ὅτι ἐκ τῶν 17,5 mg τῆς ἀμφεταμίνης τῆς ἐνεθείσης εἰς τοὺς πέντε λευκόμους (5 λευκοί ἐπὶ 3,5 mg ἕκαστος) περισυνελέγησαν 5 mg εἰς τὰ ούρα, ἤτοι ἀπεβλήθησαν 28.9% τῆς ἐνεθείσης ἀμφεταμίνης ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας (δηλαδὴ οὐχὶ ἀλκαλικά ἢ ὀξείνα ούρα).

Ἡ χρωματογραφία λεπτῆς στιβάδος (εἰς Silica gel) ἔδωκεν ἓνα ἀριθμὸν κηλίδων, αἵτινες εἶναι τῶρα ὑπὸ ἐξέτασιν.

ΘΕΜΑΤΑ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

I. Έφαρμογή Θεωρίας Όμάδων εις τὴν Ἀνάλυσιν Φασματοσκοπικῶν Πλειάδων Πυρηνικοῦ Μαγνητικοῦ Συντονισμοῦ (NMR)

ὑπὸ ΛΕΩΝΙΔΑ ΠΕΤΡΑΚΗ *

ΣΥΝΟΨΙΣ

Εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην δεικνύεται ἡ μεγάλη σπουδαιότης τῆς θεωρίας τῶν ομάδων εἰς τὴν ἀνάλυσιν τῶν φασμάτων NMR. Τὸ παράδειγμα τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται εἶναι χαρακτηριστικὸν τῆς γενικωτέρας καὶ βασικωτάτης σημασίας τῆς θεωρίας τῶν ομάδων εἰς διάφορα προβλήματα χημείας ἔνθα ἐμφανίζονται συμμετρίαι.

Ἡ Μοριακὴ Φασματοσκοπία, διὰ τοῦ ἐπιτυχοῦς συνδυασμοῦ κβαντομηχανικῶν ἐννοιῶν καὶ φασματοσκοπικῶν πειραματικῶν δεδομένων, ἔχει συμβάλει μεγάλως εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς συγχρόνου Χημικῶν προβλημάτων, ὡς ἡ δομὴ καὶ αἱ ιδιότητες τῶν χημικῶν ἐνώσεων καὶ ἡ φύσις τοῦ χημικοῦ σθένους καὶ τοῦ ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ. Νεώτερος καὶ ἐκ τῶν πλέον σημαντικῶν κλάδων τῆς φασματοσκοπίας εἶναι ὁ Πυρηνικὸς Μαγνητικὸς Συντονισμὸς (Nuclear Magnetic Resonance).

Ἡ λεπτομερὴς διερεύνησις τῶν φασμάτων τοῦ Πυρηνικοῦ Μαγνητικοῦ Συντονισμοῦ ἐπιτρέπει μὲν βαθυτέραν κατανόησιν πολλῶν χημικῶν προβλημάτων, ἀλλὰ προϋποθέτει γνῶσιν τῆς στοιχειώδους κβαντομηχανικῆς καὶ σχετικὴν εὐχέρειαν εἰς τὴν ἐφαρμογὴν τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων (1,2,3) (Group Theory). Ἡ παροῦσα μελέτη, προϋποθέτουσα τοιαύτην γνῶσιν καὶ εὐχέρειαν, ἀσχολεῖται μὲ τὴν λεπτομερῆ ἀνάλυσιν μιᾶς τάξεως φασμάτων NMR διὰ τὴν ὑπογραμμίσιν τῶν θεμελιώδη ρόλων τῆς κβαντομηχανικῆς, τοῦ Πυρηνικοῦ Μαγνητικοῦ Συντονισμοῦ καὶ τῆς θεωρίας τῶν ομάδων, κειρωσμένως καὶ ἐν συνεργείᾳ, εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς συγχρόνου Χημείας.

Συγκεκριμένως, μετὰ σύντομον εἰσαγωγὴν εἰς τὸν Πυρηνικὸν Μαγνητικὸν Συντονισμὸν, ἡ μελέτη θὰ παρουσιάσῃ τὴν συνήθη ταξινόμησιν τῶν φασμάτων, τὸν Χαμιλτώνειον τελεστήν (operator) τοῦ συστήματος, τὰς συναρτήσεις μηδενικῆς τάξεως τῆς πυρηνικῆς στροφορμῆς ἐξ αὐτοστροφῆς (Nuclear spin), τὸν ὑπολογισμὸν τῶν ὁλοκληρωμάτων τῆς Σαικουλικῆς Ὁριζούσης καὶ τὴν συχνότητα

καὶ ἔντασιν ἐκάστης τῶν ἐπιτετραμμένων μεταβάσεων (allowed transitions) τοῦ συστήματος.

I. Εἰσαγωγὴ εἰς τὸν Πυρηνικὸν Μαγνητικὸν Συντονισμὸν.

Ἡ ὅλική στροφορμὴ τῶν ἀτομικῶν πυρήνων ἢ καὶ τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι, ὡς γνωστόν, ἡ συνισταμένη τῆς τροχιακῆς στροφορμῆς καὶ τῆς στροφορμῆς ἐξ αὐτοστροφῆς αὐτῶν, δηλ. τῆς στροφορμῆς τῆς ὀφειλομένης εἰς περιστροφὴν περὶ ἄξονα διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου τῶν. Οἱ πυρήνες, λόγῳ τῆς στροφορμῆς καὶ τοῦ ἠλεκτρικοῦ τῶν φορτίου, ἰσοδυναμοῦν μὲ μικροσκοπικοὺς μαγνήτας μὲ μικρὰν μὲν, ἀλλὰ σαφῶς καθωρισμένην μαγνητικὴν ροπὴν. Ὄταν τὰ μόρια, τὰ ὁποῖα εἶναι φορεῖς τῶν πυρηνικῶν μαγνητικῶν ροπῶν, εὑρεθοῦν ἐντὸς ἰσχυροῦ, σταθεροῦ, μαγνητικοῦ πεδίου ἐντάσεως H_0 , ἐπέρχεται κβάντωσις, ὡς φυσικόν, τῆς πυρηνικῆς μαγνητικῆς ροπῆς ἐκάστου τῶν ἀτόμων τῶν ἀποτελούντων τὰ μόρια. Ἡ κβάντωσις αὕτη συνίσταται εἰς τὴν ἄρσιν ἐκφυλισμοῦ καταστάσεως τῆς στροφορμῆς ἐξ αὐτοστροφῆς τοῦ πυρήνος ὑπὸ τοῦ σταθεροῦ μαγνητικοῦ πεδίου H_0 καὶ δημιουργεῖ τὰς πυρηνικὰς στάθμας Zeeman. Ἐὰν καταβληθῇ τὸ ἀπαιτούμενον ἔργον, εἶναι δυνατόν νὰ ἀναγκασθῇ ἐκάστη τῶν πυρηνικῶν μαγνητικῶν ροπῶν νὰ ἀλλάξῃ προσανατολισμὸν εἰς τὸ σταθερὸν μαγνητικὸν πεδίου H_0 . Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς ἐπιδράσεως δευτέρου ἠλεκτρομαγνητικοῦ πεδίου H_1 , τὸ ὁποῖον εἶναι σχετικῶς ἀσθενές, ἐναλλασσόμενον, κάθετον ἐπὶ τὸ πρῶτον πεδίου H_0 καὶ συγκεκριμένης συχνότητος. Διὰ σταθερὸν μαγνητικὸν πεδίου ἐντάσεως H_0 , ἡ συχνότης τοῦ ἐναλλασσόμενου ἠλεκτρομαγνητικοῦ πεδίου ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ μαγνητογυροσκοπικοῦ λόγου γ (magnetogyric ratio γ) ἐκάστου πυρήνος — θεώρημα τοῦ Larmor — καὶ εἰς μικρότερον βαθμὸν ἐκ τοῦ ἀμέσου ἠλεκτρο-

* Διδάκτωρ Παν/μίου Καλιφορνίας Berkeley. Ἡ παροῦσα του διεύθυνσις εἶναι : Gulf Research and Development Co., P.O. Box 2038, Pittsburgh Pa 15230 USA.

νικού, δηλ. χημικού περιβάλλοντος. Διά τας καταλλήλους τιμάς τῆς ἐντάσεως τοῦ σταθεροῦ πεδίου καὶ τῆς συχνότητος τοῦ ἐναλλασσομένου ὑψίστου πεδίου ἐπιτυγχάνεται συντονισμός καὶ τὸ ὑλικὸν ἀπορροφεῖ ἐνέργειαν, τὴν ὁποίαν ἀντιπροσωπεύουν αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ τοῦ Πυρηνικοῦ Μαγνητικοῦ Συντονισμοῦ (4). Αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ ὑγρῶν καὶ ἀερίων ἔχουν συνήθως πλειαδικὴν μορφήν (5-8). Ἐπὶ παραδείγματι (9), ἡ συχνότης ἀκτινοβολίας ἀπορροφουμένης ὑπὸ τῶν ὑδρογονικῶν πρωτονίων τοῦ CH_3 —διαφέρει ριζικῶς τῆς συχνότητος ἀκτινοβολίας ἀπορροφουμένης ὑπὸ τῶν ὑδρογονικῶν πρωτονίων τοῦ $-\text{CH}_2-$ εἰς τὴν ἔνωσιν $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{O}$. Ἡ διαφορὰ τῶν δύο συχνότητων συμβολίζεται διὰ τοῦ δ καὶ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν διαφορὰν τῶν δύο σταθερῶν προασπίσεως (screening constants), δηλ. $\delta = \sigma_{\text{CH}_3} - \sigma_{\text{CH}_2}$. Ἐκτὸς τῆς ἀνωτέρω λεπτῆς ὑφῆς, ὑπάρχει καὶ δευτέρα ὑπέρλεπτος ὑφή, ἡ ὁποία προέρχεται ἐκ τῆς συζεύξεως τῶν πυρηνικῶν μαγνητικῶν ροπῶν (10-14). Ἡ ἔντασις τῆς συζεύξεως συμβολίζεται διὰ τοῦ J . Εἶναι γεγονός, ὅτι αἱ σταθεραὶ δ καὶ J περιέχουν πληροφορίας μεγίστης σημασίας διὰ τὴν μοριακὴν δομὴν. Εἰς τὸ ἐξῆς θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ τὰς μεθόδους προσδιορισμοῦ τῶν σταθερῶν δ καὶ J ἐκ τῶν διαφορῶν φασμάτων.

II. Ταξινόμησις τῶν Φασμάτων

Ἐὰν ἡ σταθερὰ $\delta \gg J$ (δηλ. διὰ τὰ λεγόμενα $A_n X_m$ συστήματα) τὰ φάσματα τοῦ Πυρηνικοῦ Μαγνητικοῦ Συντονισμοῦ εἶναι πολὺ ἀπλᾶ καὶ ὁ προσδιορισμός τῶν σταθερῶν δ καὶ J ἐξ ἴσου ἀπλοῦστατος. Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ φάσμα τῶν ὑδρογονικῶν πρωτονίων τοῦ $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{O}$ ἔχει τὴν ἐξῆς ἀπλὴν μορφήν: Ἡ φασματικὴ γραμμὴ τοῦ CH_3- (δηλ. τοῦ A_3 , ἐφ' ὅσον τὰ ὑδρογονικὰ πρωτόνια τοῦ αἰθυλικοῦ αἰθέρος γράφονται A_3X_2 , ὡς εἴθισται) εἶναι τριπλῆ καὶ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰς τρεῖς τιμάς (\bar{h} , 0, $-\bar{h}$) τῆς συνισταμένης F_z (Vide post) τῆς ὀλικῆς στροφορμῆς τῶν ὑδρογονικῶν πρωτονίων τοῦ $-\text{CH}_2-$. Αἱ σχετικαὶ ἐντάσεις τῶν συνιστωσῶν τῆς τριπλῆς φασματικῆς γραμμῆς (1 : 2 : 1) ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰ στατιστικὰ βάρη τῶν τιμῶν \bar{h} , 0, $-\bar{h}$ τῆς προβολῆς τῆς ὀλικῆς στροφορμῆς εἰς τὴν κατεύθυνσιν τοῦ πεδίου H_0 . Ἐπίσης, ἡ φασματικὴ γραμμὴ τοῦ $-\text{CH}_2-$ (ἢ X_2) εἶναι τετραπλῆ μὲ σχετικὰς ἐντάσεις τῶν συνιστωσῶν 1 : 3 : 3 : 1. Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν κέντρων τῆς βαρύτητος τῶν δύο πλειάδων εἶναι ἡ δ , ἡ δὲ διαφορὰ μεταξὺ δύο παρακειμένων συνιστωσῶν εἰς τὴν μίαν ἢ τὴν ἄλλην πλειάδα εἶναι ἡ σταθερὰ J .

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ φάσματα συστημάτων $A_n X_m$, τὰ φάσματα συστημάτων εἰς τὰ ὁποῖα $\delta \sim J$ (δηλ. τὰ λεγόμενα $A_n B_m$) εἶναι πολύπλοκα. Διὰ τὴν ἐπιτευχθῆ ἢ ἀνάλυσίς των χρειάζεται νὰ χρησιμοποιηθοῦν αἱ μέθοδοι τῆς κβαντομηχανικῆς. Γενικῶς εἰς αὐτὰς τὰς περιπτώσεις γίνεται κατάστρωσις τῆς ἐνδεδειγμένης κυματικῆς ἐξισώσεως καὶ ἀκολουθεῖ λύσις κατὰ μίαν τῶν προσεγγιστικῶν μεθόδων. Λύσις τῆς καταλλήλου σαικουλικῆς ὀρι-

ζούσης κατὰ τὰ γνωστὰ δίδει τὰς ἰδιοτιμὰς (eigenvalues) καὶ ἰδιοσυναρτήσεις (eigenfunctions) τὰς σχετιζομένας μὲ τὰς πυρηνικὰς στάθμας Zeeman (δηλ. τὰς στάθμας, αἱ ὁποῖαι προκύπτουν ἐκ τῆς ἄρσεως ἐκφυλισμοῦ καταστάσεως τῆς στροφορμῆς ἐξ αὐτοστροφῆς τοῦ πυρήνος ὑπὸ ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου). Οἱ κανόνες ἐπιλογῆς καθορίζουν τὰς ἐπιτετραμμένας ἐκ τῶν δυνατῶν μεταβάσεων καὶ ἡ ἀντιστοιχοῦσα ἔντασις ἐκάστης τῶν μεταβάσεων ὑπολογίζεται διὰ τοῦ ὀλοκληρώματος $|\langle m' | I_x | M \rangle|^2$ (vide post).

Ἡ παροῦσα μελέτη θὰ παρουσιάσῃ ἐν λεπτομερείᾳ τὴν γενικὴν λύσιν τοῦ συστήματος AB_3 . (Μεταξὺ τῶν μορίων, τὰ ὁποῖα ἀνήκουν εἰς αὐτὴν τὴν κατηγορίαν καὶ τὰ φάσματα τῶν ὁποίων ἔχουν ἀναλυθῆ ἐπιτυχῶς, συμπεριλαμβάνονται (15-16) τὰ CH_3OH , CH_3SH κ.ο.κ.) Συγκεκριμένως ἡ μελέτη θὰ παρουσιάσῃ τὸν ἐνδεδειγμένον Χαμιλτώνειον Τελεστήν, τὴν ἐξαγωγήν τῶν ἰδιοσυναρτήσεων τοῦ ἀδιαταράκτου συστήματος, τὸν ὑπολογισμόν τῆς τιμῆς τῶν ἀπαραιτῶν ὀλοκληρωμάτων ὡς καὶ τὴν συχνότητα καὶ ἔντασιν τῶν ἐπιτετραμμένων μεταβάσεων τοῦ φάσματος. Θὰ κάμῃ δὲ εὐρείαν χρῆσιν τῆς συμμετρίας τοῦ συστήματος συμφώνως πρὸς τοὺς κανονισμοὺς τῆς θεωρίας τῶν ὁμάδων (16,2,3).

III. Χαμιλτώνειος Τελεστής τοῦ Συστήματος AB_3

Ὁ ὑπολογισμός τῶν ἰδιοσυναρτήσεων καὶ τῶν ἰδιοτιμῶν τοῦ συστήματος βασίζεται ἐπὶ τοῦ Χαμιλτωνείου Τελεστοῦ (17,23)

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} = (2\pi)^{-1} \sum_i \gamma_i H_i I_z(i) + \sum_{i < j} J_{ij} I(i) \cdot I(j)$$

Ὁ μὲν $H^{(0)}$ συμβολίζει τὸν Χαμιλτώνειον Τελεστήν τοῦ ἀδιαταράκτου συστήματος (καὶ πλέον συγκεκριμένως τὴν ἀλληλεπίδρασιν τοῦ ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου H_0 καὶ τῆς πυρηνικῆς μαγνητικῆς ροπῆς μ_i ἐκάστου τῶν ὑδρογονικῶν πρωτονίων τοῦ συστήματος AB_3), ὁ δὲ $H^{(1)}$ συμβολίζει τὴν ἀλληλεπίδρασιν τῶν πυρηνικῶν μαγνητικῶν ροπῶν, ἢ σύζευξις τῶν ὁποίων ἐπιτελεῖται ἐμμέσως διὰ τῆς πολώσεως τῶν ἐνδιαμέσων ἠλεκτρονικῶν ροπῶν τοῦ συστήματος. Γίνεται χρῆσις τῶν κάτωθι συμβόλων:

μ_i = ἡ μαγνητικὴ ροπή τοῦ πυρήνος, αἱ καρτεσιαναὶ συντεταγμέναί τῆς ὁποίας εἶναι μ_x καὶ μ_z .

$I(i)$ = ὁ διανυσματικὸς τελεστής τῆς στροφορμῆς ἐξ αὐτοστροφῆς τοῦ πυρήνος, αἱ καρτεσιαναὶ συντεταγμέναί τοῦ ὁποίου εἶναι $I_x(i)$, $I_y(i)$, $I_z(i)$.

γ_i = ὁ μαγνητογυροσκοπικὸς λόγος $\mu_z(i)/I_z(i) \bar{h}$.

H_0 = τὸ ἐξωτερικὸν σταθερὸν μαγνητικὸν πεδίου.

H_i = τὸ μαγνητικὸν πεδίου, τὸ ὁποῖον ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ πυρήνος i . Τοῦτο ἰσοῦται μὲ τὸ διανυσματικὸν ἄθροισμα $H_0(1-\sigma_i)$.

σ_i = ἡ σταθερὰ προασπίσεως τοῦ πυρήνος i .

J_{ij} = ἡ σταθερὰ συζεύξεως τῶν πυρήνων i καὶ j . (Ἡ σταθερὰ εἶναι πολύπλοκος συνάρτησις τοῦ γινομένου τῶν συνεζευγμένων ροπῶν καὶ

έπηρεάζεται σημαντικώς υπό του ηλεκτρονικού περιβάλλοντος των πυρήνων).

(Διά λόγους πειραματικής σκοπιμότητας ή $I_z(i)$ εννοείται ως ή τιμή της προβολής του τελεστού $I(i)$)

έπι την αντίθετον κατεύθυνσιν του σταθερού και ισχυρού μαγνητικού πεδίου H_0 . Επίσης ή άπορροφούμενη ενέργεια εκφράζεται εις Hertz).

Τό υπό εξέτασιν σύστημα περιέχει δύο σύνολα (sets) ισοδυνάμων πυρηνικών στροφορμών (δηλ. διά τó CH_3OH τó A άντιστοιχεί εις τó υδρογονικόν πρωτόνιον τού OH, ένφ τó B_3 άντιστοιχεί εις τά τρία υδρογονικά πρωτόνια τού μεθυλίου). Έπομένως ó Χαμιλτώνειος Τελεστής λαμβάνει τήν εξής μορφήν :

$$H = H^{(0)}(A) + H^{(0)}(B_3) + H^{(1)}(BB) + H^{(1)}(AB) \quad (2)$$

$$H^{(0)}(A) = \gamma H_A I_z(A) \quad (3)$$

$$H^{(0)}(B_3) = \gamma H_B [I_z(B_1) + I_z(B_2) + I_z(B_3)] \quad (4)$$

$$H^{(1)}(BB) = J_{12}^{BB} [I(B_1) \cdot I(B_2)] + J_{13}^{BB} [I(B_1) \cdot I(B_3)] + J_{23}^{BB} [I(B_2) \cdot I(B_3)] \quad (5)$$

$$H^{(1)}(AB) = J^{AB_1} [I(A) \cdot I(B_1)] + J^{AB_2} [I(A) \cdot I(B_2)] + J^{AB_3} [I(A) \cdot I(B_3)] \quad (6)$$

Αί τρεις πυρηνικά στροφορμαί B είναι συμμετρικώς ισοδύναμοι έπι πλέον εάν υποθέσωμεν ότι περιστροφή λαμβάνει χώραν και περί τόν άξονα A— B_3 , αί στιγμιαία διαφοραί μεταξύ J^{AB_1} , J^{AB_2} και J^{AB_3} εκλείπουν και έπομένως $J^{AB_i} = J^{AB}$. Τοιουτοτρόπως φερόμεθα εις άπλοποίησιν τού $H^{(1)}$

$$H^{(1)}(B_3) = J^{BB} \sum_i I(B_i) \cdot I(B_i) \quad (7)$$

$$\text{και } H^{(1)}(AB_3) = J^{AB} F(A) \cdot F(B) \quad (8)$$

$$\text{με } F(A) = I(A) \text{ και } F(B) = \sum_i I(B_i)$$

Σημαντική περαιτέρω άπλοποίησις τού Χαμιλτωνείου Τελεστού έπιτυγχάνεται εκ τής κατωτέρω θεωρήσεως : είναι γνωστόν, ότι ή πιθανότης μεταβάσεως $P_{mm'}$ μεταξύ δύο μονίμων καταστάσεων m και m' είναι ανάλογος τού τετραγώνου τού όλοκληρώματος τής συντεταγμένης μ_x τής μαγνητικής ροπής τού πυρήνος $|\langle m | \mu'_x | m' \rangle|^2$. Έπομένως, $P_{mm'} \propto |\langle m | F_x | m' \rangle|^2$, έφ' όσον $F_x = \sum_i I_x(i)$. Έπεται ότι, έφ' όσον διά τούς συντελεστάς F_x και $H^{(1)}$ ή ιδιότης τής άντιμεταθέσεως ισχύει,

$$\langle \Phi_m^0 | H^{(1)} \mu_x | \Phi_n^0 \rangle = E_m^{(1)} \langle \Phi_m^0 | \mu_x | \Phi_n^0 \rangle \quad (9)$$

$$\text{και } \langle \Phi_m^0 | \mu_x H^{(1)} | \Phi_n^0 \rangle = E_n^{(1)} \langle \Phi_m^0 | \mu_x | \Phi_n^0 \rangle. \quad (10)$$

Γενικώς δέ, ή τιμή όλοκληρωμάτων τύπου $\langle m | \mu_x | n \rangle$,

δηλ. $\langle \Phi_m^0 | \mu_x | \Phi_n^0 \rangle$, μηδενίζεται εκτός εάν αί δύο μονίμοι καταστάσεις m και n έχουν τήν ατήν ιδιοτιμήν τού $H^{(1)}(B)$.

Άρα, μεταβάσεις έπιτρέπονται μόνον μεταξύ καταστάσεων με τήν ατήν τιμήν ένεργείας $E^{(1)}$, και τó φάσμα όμάδος τινός με ισότιμον σύζευξιν μεταξύ όλων των μελών εκάστου συνόλου (set) (δηλ. $J^{B_i B_j} = J^{BB}$) είναι ανεξάρτητον τής σταθεράς τής έν λόγω συζεύξεως.

Είς τήν προκειμένην περίπτωση, έπι τή βάσει τής ανωτέρω θεωρήσεως έπιτρέπεται νά άγνοηθή ó $H^{(1)}(B)$ και ó Χαμιλτώνειος Τελεστής τού συστήματος γράφεται άπλώς ως

$$H = \gamma H_A I_z(A) + \gamma H_B F_z(B) + J^{AB} F(A) \cdot F(B) \quad (11)$$

Έπεται ότι τó φάσμα τού AB_3 είναι άπλη συνάρτησις των J^{AB} και $\delta = |\sigma_A - \sigma_B|$.

IV. Συναρτήσεις μηδενικής τάξεως τής στροφορμής έξ αυτοστροφής.

Ό υπολογισμός τής ένεργείας των πυρηνικών σταθμών Zeeman τού υπό εξέτασιν συστήματος έπιτυγχάνεται διά τής λύσεως τής σαικουλικής εξίσώσεως

$$|H_{mn} - E \delta_{mn}| = 0 \quad (12)$$

Τό H_{mn} συμβολίζει τó όλοκλήρωμα $\langle \Phi_m^0 | H^{(1)} + H^{(1)} \Phi_n^0 \rangle$ και τó δ_{mn} τó Δέλτα τού Krönecker. Αί Φ_m^0 , Φ_n^0 κ.ο.κ. είναι ιδιοσυναρτήσεις κατά προσέγγισιν, αί όποιαί δυνατόν νά γραφούν συμβολικώς ως $\Phi_m^0 = \alpha(1)\beta(2)\dots$. Τό $\alpha(1)$ συμβολίζει τήν ιδιοσυνάρτησιν τού πρώτου πυρήνος με τιμήν $I_z = 1/2 \hbar$, και τó $\beta(2)$ συμβολίζει τήν ιδιοσυνάρτησιν τού δευτέρου πυρήνος με $I_z = -1/2 \hbar$. Όταν ή σταθερά συζεύξεως δύο ροπών είναι μηδέν, δηλ. $J_{12} = 0$, αί ανωτέρω άπλαι συναρτήσεις γινομένων άποτελούν και τās κανονικάς ιδιοσυναρτήσεις των μονίμων καταστάσεων*.

Ό διαταρακτικός τελεστής $H^{(1)}$ προκαλεί άνάμιξιν των άπλων συναρτήσεων τής στροφορμής και διά νά έπιτευχθή διαγωνιοποίησις όλοκλήρου τού Χαμιλτωνείου Τελεστού είναι άνάγκη νά σχηματίσωμεν γραμμικούς συνδυασμούς των διαφόρων συναρτήσεων Φ_m^0 , Φ_n^0 , κατά τά γνωστά, ούτως ώστε

$$\Phi_m = \sum_n Q_{mn} \Phi_n^0, \text{ και } m=1,2\dots P \quad (13)$$

Ό P είναι ó αριθμός των πυρήνων με τιμήν $I_z = 1/2$. Αί σχετικαί τιμαί των συντελεστών a_{mn} υπολογίζονται διά τής λύσεως τής

$$\sum [H_{mn} - \delta_{mn} \epsilon_m] a_{mn} = 0 \quad (14)$$

* Περί τούτου δύναται τις νά βεβαιωθή εάν ληφθούν υπ' όψιν ή μορφή τού $H^{(0)}$ και ó πίναξ τού Pauli $I_z = 1/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. Είς τά $(I_z)_{11}$, $(I_z)_{12}$, $(I_z)_{21}$ και $(I_z)_{22}$ άντιστοιχούν τά όλοκληρώματα $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$, $\langle \alpha | \rho | \beta \rangle$, $\langle \beta | \rho | \alpha \rangle$ και $\langle \beta | \rho | \beta \rangle$.

και τίθενται υπό κανονικήν μορφήν κατά τόν κανόνα

$$\sum \alpha_{mn}^* \alpha_{mn} = 1.$$

(α_{mn}^* είναι ό συζυγής τής α_{mn}). Η σαικουλική εξέλι-
σως είναι βαθμού 2^p και είναι δυνατόν να άπλο-
ποιηθί σημαντικώς, εάν ληφθί ύπ' όψιν ή συμμε-
τρία του συστήματος και άναχθί καταλλήλως. Συγ-
κεκριμένως διά τής έπιλογής ιδιοσυναρτήσεων μη-
δενικής τάξεως, αί όποίαι είναι ταυτοχρόνως και
ιδιοσυναρτήσεις όλων των τελεστών Q_i διά τους ό-
ποιους ή ιδιότης τής άντιμεταθέσεως με τόν Χαμιλ-
τόνιον Τελεστήν, ισχύει δηλ.

$$Q\Phi_m^0 = Q_m\Phi_m^0 \text{ και } [Q, H] = 0$$

Εάν ταξινομηθούν αί ιδιοσυναρτήσεις μηδενι-
κής τάξεως συμφώνως προς τās ιδιοτιμάς του Q, το
όλοκλήρωμα $\langle \Phi_m^0 | H | \Phi_n^0 \rangle$ μηδενίζεται, εκτός εάν
 $Q_m = Q_n$. Τουτό είναι άποτέλεσμα των κάτωθι :

$$\langle \Phi_m^0 | H Q | \Phi_n^0 \rangle = Q_n \langle \Phi_m^0 | H | \Phi_n^0 \rangle$$

$$\text{και } \langle \Phi_n^0 | Q H | \Phi_n^0 \rangle = Q_m \langle \Phi_m^0 | H | \Phi_n^0 \rangle$$

έπομένως $\langle \Phi_m^0 | H | \Phi_n^0 \rangle [Q_m - Q_n] = 0$.

Η κλάσις των τελεστών Q συμπεριλαμβάνει τόν
 $F_z = \sum_I z(m)$ και διά συμμετρικά μόρια, τους τε-
λεστές R_σ , δηλ. όλας τās πράξεις (operations),
αί όποίαι άφήνουν τό σύστημα, έξ άπόψεως συμ-
μετρίας, άμετάβλητον. (Επί παραδειγματι, τρία
άπολύτως ισότιμα σημεία, ως αί τρεις γωνίαι
ισοπλεύρου τριώνου, παραμένουν άμετάβλητα
κατόπιν στροφής 120° ή 240° του τριώνου περι
άξονα κάθετον επί τήν έπιφάνειαν του τριώνου).
Διά τās τρεις συμμετρικώς ισοδυνάμους πυρηνικάς
στροφομάς του B_3 , ό Χαμιλτόνιος Τελεστής παρα-
μένει άμετάβλητος κατόπιν μεταθέσεως των τριών
στροφομών μεταξύ των τριών ισοδυνάμων θέσεων.
Πράγματι ό Χαμιλτόνιος αυτός τελεστής είναι έπι-
σήμως ό αυτός ως και ό διά τρία άντικείμενα δια-
τεταγμένα εις τās κορυφάς ισοπλεύρου τριώνου
(δηλ. ή όμάς S_3). Η όμάς S_3 είναι ισόμορφος τής
όμάδος C_{3v} , ή όποία άποτελείται εκ περιστροφών
και άνακλάσεων (reflections) εις δύο διαστάσεις· έ-
πομένως αί ιδιοσυναρτήσεις Φ_m^0 είναι και ιδιοσυ-
ναρτήσεις όλων των πράξεων (operations) R_σ (B) τής
όμάδος C_{3v} . Επί πλέον αί ιδιοσυναρτήσεις μηδενι-
κής τάξεως Φ_m^0 μετασχηματίζονται (transform) όπως
και αί μη άπλοποιήσιμοι άναπαραστάσεις (irredu-
cible representations)* τής όμάδος C_{3v} .

α. Ίδιοσυναρτήσεις στροφορμής B_3 και A.

Η κατάστρωσις των ιδιοσυναρτήσεων στρο-
φορμής ως γινομένων των α και β γίνεται ως άκο-
λούθως.

* Ο κ. Π. Τσιλιμίκρας άποδίδει τās irreducible
representations ως μη άναγωγησίμους άνα-
παραστάσεις.

Διά τό μοναδικόν πρωτόνιον τής όμάδος A ύ-
πάρχουν μόνον δύο συναρτήσεις. Όταν ή κβάντω-
σις τής μαγνητικής πυρηνικής ροπής εις τό σταθε-
ρόν και ισχυρόν μαγνητικόν πεδίο H_0 έχη ως ά-
ποτέλεσμα να συμπίπτουν αί κατευθύνσεις τής μα-
γνητικής πυρηνικής ροπής και του μαγνητικού πε-
δίου, τότε ή ιδιοσυνάρτησις στροφορμής είναι α
και ή καρτεσιανή συντεταγμένη του διανυσματικού
τελεστού τής στροφορμής έξ αυτοστροφής του πυ-
ρήνος είναι $+ \frac{1}{2} \hbar$. Όταν αί δύο κατευθύνσεις δέν
συμπίπτουν, ή συνάρτησις στροφορμής είναι β και
ή καρτεσιανή συντεταγμένη $F_z(A)$ έχει τήν τιμήν
 $-\frac{1}{2} \hbar$.

Εξ ίσου άπλή είναι και ή κατάστρωσις των ιδιο-
συναρτήσεων στροφορμής του B_3 . Αί ιδιοσυναρτή-
σεις B_3 θα καταταχθούν συμφώνως προς τήν καρ-
τεσιανήν συντεταγμένην $F_z(B)$ καθώς και τās δια-
φόρους μη άπλοποιήσιμους άναπαραστάσεις (irre-
ducible representations) τής όμάδος C_{3v} . Διά τήν τι-
μήν $F_z = \frac{3}{2} \hbar$ ή μόνη δυνατή ιδιοσυνάρτησις στρο-
φορμής είναι ή

$$\Phi^0(B) = a(1) a(2) a(3) = aaa$$

Η άνωτέρω συνάρτησις είναι άπολύτως συμμετρι-
κή και μετασχηματίζεται συμφώνως προς τήν άνα-
παραστάσιν Γ_1 . Διά τήν $F_z(B) = \frac{1}{2} \hbar$ ύπάρχουν τρεις
έκφυλισμένοι συναρτήσεις-γινόμενα (degenerate pro-
duct functions) ήτοι ααβ, αβα, βαα. Αί τρεις συναρτή-
σεις είναι δυνατόν να σχηματίσουν τήν βάση κα-
νονικής μαθηματικής άναπαραστάσεως τής όμάδος
 C_{3v} . Επειδή όμως και αί τρεις συναρτήσεις είναι
έκφυλισμένοι, πρέπει πρώτα να σχηματίσωμεν τους
άπαιτήτους γραμμικούς συνδυασμούς, οι όποίοι έν
συνεχεία θα άποτελέσουν κανονικάς βασικάς συν-
αρτήσεις διά τόν σχηματισμόν των άναγκαίων μα-
θηματικών άναπαραστάσεων. Προς τουτό χρειάζε-
ται ό πίναξ (Matrix) χαρακτήρων τής όμάδος C_{3v} .

	J	2C ₂	3σ _v
Γ ₁	1	1	1
Γ ₂	1	1	-1
Γ ₃	2	-1	0

καθώς και ό γνωστός τύπος⁽²²⁾

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_i g_i \chi(\Gamma_i) \chi(\Gamma_i) \quad (15)$$

$n(\Gamma_i)$ είναι ό αριθμός των συναρτήσεων των
άπλοποιήσιμων άναπαραστάσεων (redu-
cible representations), αί όποίαι μετασχη-
ματίζονται συμφώνως προς τήν Γ_i τής ό-
μάδος C_{3v} .

h είναι ό αριθμός στοιχείων τής κλάσεως i
τής όμάδος C_{3v}

$\chi(\Gamma_i)$ είναι ό χαρακτήρ τής άπλοποιήσιμου ά-
ναπαραστάσεως (δηλ. τό άθροισμα των
χαρακτήρων των διαφόρων μη άπλοποι-
ησίμων άναπαραστάσεων, αί όποίαι άπο-
τελούν εκάστην άπλοποιήσιμον άναπα-
ράστασιν· διά τό ύπό έξέτασιν παράδει-
γμα $\chi(\Gamma_i)$ ίσοῦται με τόν αριθμόν των
συναρτήσεων στροφορμής, αί όποίαι πα-

ραμένουν αμετάβλητοι, όταν ή ομάς υποβληθῆ εἰς πρᾶξιν R_σ

$\chi^{\Gamma_i}(R_\sigma)$ εἶναι ὁ χαρακτήρ τῆς μὴ ἀπλοποιήσιμου ἀναπαραστάσεως τῆς πρᾶξεως R_σ

Ὁ ἀνωτέρω τύπος (15) εἶναι χρησιμώτατος, διότι ἐπιτρέπει τὴν ἀπλοποίησιν τῶν ἀπλοποιήσιμων ἀναπαραστάσεων εἰς τὸν κανονικὸν ἀριθμὸν μὴ ἀπλοποιήσιμων ἀναπαραστάσεων

Ὁ $\chi(R_\sigma)$ εὐρίσκεται εὐκόλως ἐκ τῶν ἰδιοτήτων τῆς ομάδος S_3 ἐφ' ὅσον, ὡς ἀνεφέρθη, ἡ S_3 εἶναι ἰσόμορφος τῆς C_{3v}

$$J \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} \chi(J)=3$$

$$C_2 \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \chi(C_2)=0$$

καὶ $\sigma_v \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \chi(\sigma_v)=1$

Ἐπομένως, ἐὰν γίνῃ χρῆσις τοῦ τύπου (15) εὐρίσκουμεν $n^{\Gamma_1}=1$, $n^{\Gamma_2}=0$ καὶ $n^{\Gamma_3}=1$, δηλ. εἰς αὐτὴν τὴν ἀπλοποιήσιμον ἀναπαραστάσιν τῆς ομάδος C_{3v} χρησιμοποιοῦντες $\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$ καὶ $\beta\alpha\alpha$ δυνάμεθα νὰ καταστρώσωμεν δύο μόνον γραμμικοὺς συνδυασμούς: Εἰς ἐξ αὐτῶν εἶναι ἀπολύτως συμμετρικὸς (Γ_1) καὶ ὁ δεῦτερος ἔχει διπλοῦν ἐκφυλισμὸν (Γ_3) (double degeneracy).

Οἱ γραμμικοὶ συνδυασμοὶ καταστρώνονται ὡς ἀκολούθως. Χρῆσις γίνεται ἐτέρου γνωστοῦ τύπου⁽²²⁾

$$\Phi^{(\Gamma_i)} = N \sum_R \chi^{\Gamma_i}(R_\sigma) R_\sigma \Psi$$

N εἶναι ὁ συντελεστὴς κανονικοποιήσεως καὶ Ψ ἡ συνάρτησις - γινόμενον τῆς στροφορμῆς π_x . $\Psi_1 = \alpha\beta$.

Ἐπομένως

$$\Phi^{\Gamma_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)$$

$$\text{καὶ } \Phi^{\Gamma_3} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha\beta - \beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha) = \Phi^{(E_1)}$$

Τὸ ἕτερον μέλος τοῦ ἐκφυλισμένου ζεύγους $\Phi^{(E_2)}$ καταστρώνεται εὐκόλως διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ τύπου (16) μὲ $\Psi_2 = \alpha\beta\alpha$ καὶ τὸ ἀποτέλεσμα προστίθεται εἰς τὴν $\Phi^{(E_1)}$, οὕτως ὥστε $\Phi^{(E_2)}$ καὶ $\Phi^{(E_1)}$ εἶναι ὀρθογωνικαὶ συναρτήσεις ἐπὶ παραδείγματι

$$\int \left(\sqrt{\frac{4}{6}} \alpha\beta - \sqrt{\frac{1}{6}} \alpha\beta\alpha - \sqrt{\frac{1}{6}} \beta\alpha\alpha \right) \left(A\alpha\beta + B\alpha\beta\alpha + C\beta\alpha\alpha \right) dr = 0$$

$$A = 0 \text{ καὶ } B = -C$$

$$\text{Ἐπομένως } \Phi^{\Gamma_3} = \Phi^{(E_2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)$$

Σημειωτέον ὅτι αἱ ἀνωτέρω συναρτήσεις δὲν εἶναι αἱ μόναι δυναταί, ἐφ' ὅσον εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῆ καὶ ἡ τρίτη συνάρτησις—γινόμενον τῆς στροφορμῆς $\Psi_3 = \beta\alpha\alpha$.

Διὰ τὰς τιμὰς τῆς καρτεσιανῆς συντεταγμένης $F_z(B) = -\frac{1}{2}\hbar$ καὶ $F_z(B) = \frac{3}{2}\hbar$ αἱ ἀναγκαῖαι ἰδιο-

συναρτήσεις εἶναι ἀπολύτως ἀνάλογοι πρὸς τὰς ἰδιοσυναρτήσεις τῆς $F_z(B) = \frac{1}{2}\hbar$ καὶ $F_z(B) = \frac{3}{2}\hbar$ καὶ δύνανται νὰ καταστρωθοῦν διὰ τῆς ἀλλαγῆς α εἰς β καὶ β εἰς α . Ὁ παραστατικὸς πίναξ I περιέχει ὅλας τὰς συναρτήσεις μαγνητικῶν ροπῶν, αἱ ὁποῖαι εἶναι τοποθετημέναι εἰς τὰς κορυφὰς ἰσοπλεύρου τριγώνου, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν CH_3^- .

Π Ι Ν Α Κ Σ Ι

Συναρτήσεις στροφορμῆς B_3 μηδενικῆς τάξεως.

F_z	ψ_i	$(\Gamma_i)_{F_z}$
3/2	$\alpha\alpha\alpha$	$(\Gamma_1)_{3/2}$
1/2	$1/\sqrt{3}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)$	$(\Gamma_1)_{1/2}$
1/2	$1/\sqrt{6}(2\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha)$	$1(\Gamma_3)_{1/2}$
1/2	$1/\sqrt{2}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)$	$2(\Gamma_3)_{1/2}$
-1/2	$1/\sqrt{3}(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta)$	$(\Gamma_1)_{-1/2}$
-1/2	$1/\sqrt{6}(2\beta\beta\alpha - \alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta)$	$1(\Gamma_3)_{-1/2}$
-1/2	$1/\sqrt{2}(\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta)$	$2(\Gamma_3)_{-1/2}$
-3/2	$\beta\beta\beta$	$(\Gamma_1)_{-3/2}$

β. Συναρτήσεις Στροφορμῆς AB_3

Διὰ τὰ μόρια, τὰ ὁποῖα ἔχουν περισσότερα τῆς μῆς συλλογῆς ἰσοδυνάμων πυρηνικῶν ροπῶν, αἱ συναρτήσεις μηδενικῆς τάξεως τῆς στροφορμῆς καταστρώνονται ὡς ἀπλᾶ γινόμενα τῶν συναρτήσεων τῶν διαφόρων συνόλων. (Διὰ τὰς περιπτώσεις ἐκφυλισμένων συναρτήσεων γραμμικοὶ συνδυασμοὶ τῶν καταλλήλων γινομένων πρέπει νὰ σχηματισθοῦν κατὰ τὰ γνωστά).

Εἰς τὴν παρούσαν περίπτωσιν

$$\Phi_m^0(AB_3) = \Phi_i^0(A) \Phi_j^0(B_3).$$

Ἐπομένως οἱ κατάλληλοι τελεσταὶ διὰ τὴν κατάταξιν τῶν συναρτήσεων εἶναι $F_z(AB_3) = F_z(A) + F_z(B)$ καθὼς καὶ $R_\sigma(AB_3)$, δηλ. αἱ διάφοροι πρᾶξεις συμμετρίας (symmetry operations), αἱ ὁποῖαι ἀφήνουν τὸ ὅλον σύστημα ἀμετάβλητον. Ἡ κατάταξις λοιπὸν τῶν ἰδιοσυναρτήσεων τοῦ μορίου ὡς συνόλου γίνεται ἐπὶ τῆ βάσει τῶν ἰδιοτιμῶν τῶν δύο αὐτῶν τελεστῶν $F_z(AB_3)$ καὶ $R_\sigma(AB_3)$.

Αἱ μὴ ἀπλοποιήσιμοι ἀναπαραστάσεις τῆς ομάδος C_{3v} , εἰς τὴν ὁποίαν καὶ ἀνήκει καὶ τὸ μόριον AB_3 (καὶ συμφώνως πρὸς τὰς ὁποίας μὴ ἀπλοποιήσιμους ἀναπαραστάσεις μετασχηματίζονται αἱ διάφοροι συναρτήσεις $\Phi_m^0(AB_3)$) δύνανται νὰ καταστρωθοῦν εὐκόλως ἐκ τῶν ἰδιοτήτων τῶν γινομένων Kröneckers τῶν καταλλήλων συναρτήσεων. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐὰν ὑπάρχουν n συναρτήσεις $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$, αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦν βᾶσιν διὰ μίαν ἀναπαραστάσιν Γ_x , καὶ m ἄλλαι συναρτήσεις $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m$ αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦν βᾶσιν διὰ τὴν ἀπεικόνισιν Γ_y εἶναι δυνατόν νὰ καταστρώσωμεν μίαν νέαν παράστασιν $\Gamma_\omega = \Gamma_x \times \Gamma_y$ ἀπλῶς σχηματίζοντες $m \times n$ νέ-

ας συναρτήσεις $\Psi_i \Phi_j$. Κατά τα γνωστά, είναι δυνατόν να αποδειχθεί, ότι $\chi^{\omega}(\sigma) = \chi^x(\sigma)\chi^y(\sigma)$ εφ' όσον $\Gamma_{\omega} = \Gamma_x \times \Gamma_y$. Εάν υποθέσωμεν δύο ομάδες X_3 και Y_3 (ως εις την ένωση CH_3-CF_3) εκάστη των οποίων ανήκει εις την ομάδα C_{3v} , τότε αι δύο με διπλόν εκφυλισμόν αναπαραστάσεις (Γ_3) των δύο συνόλων (sets), όταν πολλαπλασιασθούν συμφώνως πρὸς τοὺς κανονισμοὺς τῶν γινομένων Kϋϋnecker δίδουν 4 νέας συναρτήσεις· αι νέαι συναρτήσεις εἶναι δυνατόν να χρησιμοποιηθοῦν εις τὸν σχηματισμὸν γραμμικῶν συνδυασμῶν, εἰς τῶν ὁποίων μετασηματίζεται συμφώνως πρὸς τὴν Γ_1 , ἕτερος συμφώνως πρὸς τὴν Γ_2 καὶ δύο συμφώνως πρὸς τὴν Γ_3 . Τὸ ἀποτέλεσμα τοῦτο εἶναι φυσικὸν ἀκόλουθον τοῦ γινομένου χαρακτήρων

$$\chi^{\Gamma_3} \times \chi^{\Gamma_3} = (4, 1, 0) = \chi^{\Gamma_1} + \chi^{\Gamma_2} + \chi^{\Gamma_3}$$

Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἡ εφαρμογὴ τῶν ἀνωτέρω εἶναι ἀπλουστάτη, εφ' όσον διὰ τὸ A ὑπάρχει μία καὶ μόνον μὴ ἀπλοποιήσιμος ἀναπαράστασις. Ἐπὶ παραδείγματι ἐάν πολλαπλασιασθοῦν ἡ ἀναπαράστασις $(\Gamma_1)_{1/2} = F_z(A)$ καὶ αι δύο ἀναπαράστασις $(\Gamma_3)_{1/2} = F_z(B_3)$ δίδουν δύο νέας ιδιοσυναρτήσεις, αι ὁποῖαι μετασηματίζονται συμφώνως πρὸς τὴν Γ_3 τῆς ομάδος C_{3v} εφ' όσον $\Gamma_1 \times \Gamma_3 = \Gamma_3$. Ἐπομένως τὰ μόρια AB_3 (π.χ. CH_3OH , CH_3SH κτλ.) ἀνήκουν εις τὴν ἰδίαν ἀναπαράστασιν ὡς τὸ B_3 .

V. Ὑπολογισμὸς τῶν ὀλοκληρωμάτων τῆς Σαικουλικῆς Ὀριζούσης.

Ὁ Χαμιλτώνειος Τελεστής καθὼς καὶ αι ιδιοσυναρτήσεις τοῦ συστήματος, ὡς ἀνεπτύχθησαν ἀνωτέρω, θὰ χρησιμοποιηθοῦν περαιτέρω διὰ τὴν κατάστροφωσιν τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως, τὴν ὁποίαν καὶ θὰ διαγωνιοποιήσωμεν διὰ νὰ ἐξαγάγωμεν τὰς ιδιοτιμὰς ἐνεργείας τῶν πυρηνικῶν σταθμῶν Zeeman. Ἡ λύσις τοῦ προβλήματος ἐπιτυγχάνεται εὐκολώτερον ἐάν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν (α) ὅτι ὁ Χαμιλτώνειος Τελεστής $H^{(0)}$ ἔχει στοιχεῖα μόνον ἐπὶ τῆς κυρίας διαγωνίου (β) εφ' όσον αι ιδιοσυναρτήσεις $\Phi_n^0(AB_3)$ ἔχουν ταξινομηθῆ συμφώνως πρὸς τὰς ιδιοτιμὰς $F_z(AB_3)$ καὶ $R_{\sigma}(AB_3)$, εἰς τὴν σαικουλικὴν ἐξίσωσιν τὰ στοιχεῖα τύπου $\langle \Phi_m | H | \Phi_n \rangle$ μηδενίζονται, ἐάν αι δύο ιδιοσυναρτήσεις Φ_m καὶ Φ_n διαφέρουν εἰς τὰς ιδιοτιμὰς $F_z(AB_3)$ ἢ ἐάν ἀνήκουν εἰς διαφορετικὰς μὴ ἀπλοποιήσιμους. Ἐπομένως ἡ σαικουλικὴ ὀρίζουσα παραγοντοποιεῖται εὐκόλως (ἴδε πίνακα III), καὶ ἡ ἀρχικὴ ὀρίζουσα ἢ ὁποῖα ἦτο 8ου βαθμοῦ εἶναι γινόμενον 4 ὀρίζουσῶν πρώτου βαθμοῦ, καὶ 4 ὀρίζουσῶν δευτέρου βαθμοῦ.

α) Τὰ στοιχεῖα τῆς ὀριζούσης τοῦ $H^{(0)}$.
Τὰ στοιχεῖα τῆς ὀριζούσης τοῦ $H^{(0)}$ ὑπολογίζονται ὡς ἀκολούθως :

$$\Phi_1^0 = aaaa = a(A)a(B_1)a(B_2)a(B_3)$$

Π Ι Ν Α Κ Σ Ι Ι

Συμμετρία καὶ συναρτήσεις στροφορμῆς μηδενικῆς τάξεως διὰ AB_3

	$\Phi_M^0(A)$	$[\Gamma(B)]_{F_z(B)}$	$\Phi_N^0(AB_3)$	$[\Gamma_i(AB_3)]_{F_z(AB)}$
1.	α	$(\Gamma_1)_{3/2}$	aaaa	$(\Gamma_1)_2$
2.	β	$(\Gamma_1)_{3/2}$	βaaa	$1(\Gamma_1)_1$
3.	α	$(\Gamma_1)_{1/2}$	$1/\sqrt{3}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)\alpha$	$2(\Gamma_1)_1$
4.	α	$(\Gamma_1)_{-1/2}$	$1/\sqrt{3}(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta)\alpha$	$1(\Gamma_1)_0$
5.	β	$(\Gamma_1)_{1/2}$	$1/\sqrt{3}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)\beta$	$2(\Gamma_1)_0$
6.	α	$(\Gamma_1)_{-3/2}$	αβββ	$1(\Gamma_1)_{-1}$
7.	β	$(\Gamma_1)_{-1/2}$	$1/\sqrt{3}(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta)\beta$	$2(\Gamma_1)_{-1}$
8.	β	$(\Gamma_1)_{-3/2}$	ββββ	$(\Gamma_1)_{-2}$
9.	α	$1(\Gamma_3)_{1/2}$	$1/\sqrt{6}(2\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha)\alpha$	$1(\Gamma_3)_1$
10.	α	$2(\Gamma_3)_{1/2}$	$1/\sqrt{2}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)\beta$	$2(\Gamma_3)_1$
11.	β	$1(\Gamma_3)_{1/2}$	$1/\sqrt{6}(2\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha)\beta$	$1(\Gamma_3)_0$
12.	β	$2(\Gamma_3)_{1/2}$	$1/\sqrt{2}(2\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)\beta$	$2(\Gamma_3)_0$
13.	α	$1(\Gamma_3)_{-1/2}$	$1/\sqrt{6}(2\beta\beta\alpha - \alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta)\alpha$	$3(\Gamma_3)_0$
14.	α	$2(\Gamma_3)_{-1/2}$	$1/\sqrt{2}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)\beta$	$4(\Gamma_3)_0$
15.	β	$1(\Gamma_3)_{-1/2}$	$1/\sqrt{6}(2\beta\beta\alpha - \alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta)\beta$	$1(\Gamma_3)_{-1}$
16.	β	$2(\Gamma_3)_{-1/2}$	$1/\sqrt{2}(\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta)\alpha$	$2(\Gamma_3)_{-1}$

Ὁ πίναξ II δίδει τὴν συμμετρίαν τῶν ιδιοσυναρτήσεων τῶν δύο ομάδων (B_3 καὶ A), καθὼς καὶ τὰς κανονικὰς ιδιοσυναρτήσεις μηδενικῆς τάξεως τῆς ομάδος AB_3 . Αἱ ιδιοσυναρτήσεις ἔχουν καταχθῆ συμφώνως πρὸς τὴν τιμὴν τῆς καρτεσιανῆς συντεταγμένης $F_z(AB_3)$ τοῦ συνολικοῦ διανυσματικοῦ τελεστοῦ τῆς στροφορμῆς ἐξ αὐτοστροφῆς.

$$H_{II} = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{2} \gamma H_A + \frac{3}{2} \gamma H_B \right]. \text{ Ἄλλὰ } H = H_0(1 - \sigma_i)$$

Ἐπομένως,

$$H_{II} = 2 \left(\frac{\gamma H_0}{2\pi} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma H_0}{2\pi} \sigma_A \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{\gamma H_0}{2\pi} \sigma_B \right)$$

Ἐπίσης, $\omega = \gamma H_0$. Ἄρα

$H_{II} = Y_0 \left(2 - \frac{\sigma_A}{2} - \frac{3\sigma_B}{2} \right)$ κ.ο.κ. Ο πίναξ 6-12 (3) περιλαμβάνει όλα τα στοιχεία των τελεστών $H^{(0)}$ και $H^{(1)}$.
β) Τα στοιχεία της όριζούσης του $H^{(1)}$

Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι

Πίναξ ολοκληρωμάτων της Σαικουλικής όριζούσης μορίων τύπου AB_3

	$(r_1)_2$	$(r_1)_1$	$(r_1)_0$	$(r_1)_{-1}$	$(r_1)_{-2}$	$(r_3)_1$	$(r_3)_0$	$(r_3)_{-1}$
$(r_1)_2$	1x1							
$(r_1)_1$		2x2						
$(r_1)_0$			2x2					
$(r_1)_{-1}$				2x2				
$(r_1)_{-2}$					1x1			
$(r_3)_1$						1x1		
$(r_3)_0$							2x2	
$(r_3)_{-1}$								1x1

Διά τον υπολογισμόν των στοιχείων του $H^{(1)}$ γίνεται χρήση των γνωστών τύπων, οί οποίοι προκύπτουν εκ των γενικών ιδιοτήτων της στροφορμής εξ αυτόστροφης, δηλ.

$$J_z | J, M_J \rangle = M_J | J, M_J \rangle$$

$$\text{και } J_{\pm} | J, M_J \rangle = \sqrt{J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)} | J, M_J \pm 1 \rangle$$

Επίσης ό τελεστής $H^{(1)}$ γράφεται

$$H^{(1)} = \sum_{i < j} J_{ij} I(i) \cdot I(j)$$

$$= \sum_{i < j} J_{ij} [I_z(i) I_z(j) + I_x(i) I_x(j) + I_y(i) I_y(j)]$$

Αλλά $I_x = \frac{I_+ + I_-}{2}$ και $I_y = \frac{I_+ - I_-}{2i}$

Αρα

$$H^{(1)} = \sum_{i < j} J_{ij} \dots [I_z(i) I_z(j) + \frac{1}{2} I_+(i) I_-(j) + \frac{1}{2} I_-(i) I_+(j)] \quad (20)$$

Επομένως ή συμβολή του ολοκληρώματος $\langle \Psi_m | H^{(1)} | \Psi_n \rangle$ εις τα στοιχεία της όριζούσης $\langle \Phi_m^0 | H^{(1)} | \Phi_n^0 \rangle$ είναι μηδέν, εκτός εάν

(1) $\Psi_m = \Psi_n$, όποτε ή τιμή του ολοκληρώματος είναι

$$m_i m_j J_{ij} = \frac{1}{4} J_{ij}$$

(2) $m_i' = m_i \pm 1$, $m_j = m_j' - 1$ και τα υπόλοιπα $\Delta m = 0$, όποτε ή τιμή του ολοκληρώματος είναι συμφώνως προς την (19)

$$\frac{1}{2} J_{ij} [S_i (S_i + 1) - M_i (M_i \pm 1)^{1/2} [S_j (S_j + 1) - M_j (M_j \mp 1)^{1/2}]$$

και εφ' όσον $S_i = S_j = \frac{1}{2}$, το ολοκλήρωμα είναι απλώς $\frac{1}{2} J_{ij}$

Συνήθως, διά συντομίαν και ευχέρειαν, τα αποτελέσματα εκφράζονται ως ακόλουθως :

$$\langle \Psi_m | H^{(1)} | \Psi_n \rangle = \frac{1}{4} \sum_{i < j} J_{ij} T_{ij}$$

$T_{ij} = 1$ εάν αι ροπαί $\mu_i \mu_j$ έχουν την αυτήν κατεύθυνσιν, και

$T_{ij} = -1$ εάν αι δύο ροπαί μ_i και μ_j έχουν αντίθετους κατευθύνσεις. Επίσης εάν $m \neq n$

$$\langle \Psi_m | H^{(1)} | \Psi_n \rangle = \frac{1}{2} U J_{ij}$$

$U = 1$ εάν Ψ_m και Ψ_n διαφέρουν μόνον κατά μίαν απλήν ανταλλαγήν των ροπών μ_i και μ_j . Άλλως το $U = 0$.

Χρήσις, λοιπόν, των ανωτέρω δύο τύπων επιτρέπει τον σύντομον υπολογισμόν όλων των στοιχείων της σαικουλικής όριζούσης και επακολουθεϊ διαγωνιοποίησης της όριζούσης διά τας ιδιοτιμάς ενεργείας και, διά της χρήσεως των τύπων (13) και (14), υπολογισμός των συντελεστών των ιδιοσυναρτήσεων.

Εύχαριστίαι

Ο συγγραφεύς της παρούσης μελέτης επιθυμεί να εκφράση τας θερμάς εύχαριστίας του προς τον καθηγητήν της Θεωρητικής Φυσικής του Παν/μίου Πατρών κ. Γιαννούσην καθώς και προς τον Δρα Ρακιντζή και Δρα Τσιλιμίγκρα (Κ.Π.Ε. Δημόκριτος) διά υποδείξεις των σχετικώς προς την εις την ελληνικήν απόδοσιν όρων τινών της Θεωρίας των Όμάδων.

ABSTRACT

PROBLEMS IN MOLECULAR STRUCTURE AND SPECTROSCOPY

I APPLICATION OF GROUP THEORY TO THE ANALYSIS OF HIGH RESOLUTION NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

By Leonidas Petrakis

The importance of group theory to the solution of spectroscopic problems is illustrated by applying group theory to the analysis of the high resolution NMR spectra of a strongly coupled four spin system. The Hamiltonian operator appropriate to the system is developed, along with the zero order spin functions. The system is developed, along with the zero order spin functions. The matrix elements are evaluated, the matrix equation is simplified by use of the symmetry properties of the system, and the frequencies and intensities of the allowed transi-

tions are determined. The emphasis is on the techniques of the group theory, and its importance in simplifying spectroscopic and other related problems.

BIBLIOGRAPHY

1. ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ, Κ.Ν., *Στοιχειώδης Κβαντική Χημεία*, 'Αθήναι, 1964.
2. ΤΣΙΛΙΜΙΓΚΡΑ Π.: *Εφαρμογές τής Θεωρίας τών Όμάδων*, Διαλέξεις τής Ε.Μ.Ε. 'Αθήναι, 1964.
3. H. EYRING, J. WALTER, G.C. KIMBALL: *Quantum Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, 1961.
4. M. TINKHAM: *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1964.
5. ANDREW, E.R.: *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press, New York, 1955.
6. BLOEMBERGER, PURCELL, and POUND: *Phys. Rev.* **71**, 466 (1947).
7. PURCELL, TORREY and POUND: *Phys. Rev.* **69**, 37 (1946).
8. KNIGHT, W.D.: *Phys. Rev.* **76**, 1259 (1949).
9. PROCTOR, W.G. and F.C. YU: *Phys. Rev.* **77**, 717 (1950).
10. ARNOLD, J.T. et al.: *J. Chem. Phys.* **19**, 507 (1951).
- 10a GUTOWSKY, H.S. and D.W. MCCALL: *Phys. Rev.* **82**, 748 (1951).

11. HAHN, G.L., and D.E. MAXWELL: *Phys. Rev.* **84**, 1246 (1951).
12. GUTOWSKY, H.S. et al.: *Ibid* **84**, 589 (1951).
13. HAHN, E.L. and D.G. MAXWELL: *Ibid* **84**, 1286 (1951).
14. RAMSEY, N.F. and G.M. PURCELL: *Phys. Rev.* **85**, 143 (1952).
15. KIVELSON, D. and M.G. KIVELSON: *J. Mole. Spectroscopy* **2**, 518 (1958).
16. ABRAHAM, R.J. et al.: *Can. J. Chem.* **36**, 1302 (1958).
17. GUTOWSKY, H.S. et al.: *J. Chem. Phys.* **21**, 279 (1953).
18. MCCONNELL, H.M., et al.: *Ibid* **23**, 1152 (1955).
19. WILSON, G.B.: *Ibid* **27**, 60 (1957).
20. HAHN, E.L. and D.E. MAXWELL: *Phys. Rev.* **88**, 1070 (1952).
21. BANNEJEE, N.K. et al.: *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 490 (1954).
22. ANDERSON, W.A.: *Phys. Rev.* **102**, 151 (1956).
23. WILSON, E.B. et al.: *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
24. POPLE, J.A., SCHNEIDER, W.G. & BERNSTEIN, H.J., *High Resolution NMR*, McGraw-Hill, New York, 1959.

ΥΨΗΛΑΙ ΠΙΕΣΕΙΣ ΕΙΣ ΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ

Υπό ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Δ. ΜΥΡΑΤ

Ἡ τελευταία δεκαετία εἶδε μίαν μεγάλην αὐξησιν εἰς τὴν ἐφαρμογὴν ὑψηλῶν πιέσεων εἰς χημικὰ μεταβολάς, φυσικοὺς διαχωρισμοὺς, τὴν ἐξέτασιν τῆς συμπεριφορᾶς τῶν ὑλικῶν κατασκευῆς, τὴν παραγωγὴν ἐνεργείας κλπ. Ἀκόμη καὶ εἰς τὴν χώραν μας ὑπάρχουν πολλὰ παραδείγματα χρήσεως ὑψηλῶν πιέσεων εἰς τὸν βιομηχανικὸν τομέα, ὅπως τὰ Ἐργοστάσια ἀζώτου, διϋλιστήρια πετρελαίου, ψυκτικαὶ ἐγκαταστάσεις καὶ θερμοηλεκτρικοὶ σταθμοί. Εἰς τοὺς τελευταίους ἢ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη αὐξήσεις τῆς πίεσεως μέχρι 350 ἀτμοσφαιρῶν (Ἀγγλία, Ἀμερικὴ) εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀντίστοιχον αὐξήσιν τῶν χρησιμοποιοιμένων θερμοκρασιῶν καὶ οὕτω τῆς ἀποδόσεως.

Ὑπάρχουν πολλοὶ λόγοι, ἔνεκα τῶν ὁποίων καταφεύγομεν εἰς ὑψηλὰς πιέσεις πρὸς ἐπίτευξιν ἀντιδράσεων, διαχωρισμὸν προϊόντων κλπ. Οἱ σπουδαιότεροι ἐξ αὐτῶν εἶναι οἱ ἑξῆς :

1. Δυνατότης τῆς πρακτικῆς ἐφαρμογῆς μιᾶς ἀντιδράσεως, δηλαδή τῆς αὐξήσεως τῆς ἀποδόσεως εἰς τὴν περίπτωσιν ἀντιδράσεων εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, π.χ. κατὰ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας, τὸν πολυμερισμὸν τοῦ αἰθυλενίου ἢ τὴν παραγωγὴν τῶν καρβονυλίων τοῦ σιδήρου καὶ τοῦ νικελίου.

2. Αὐξήσεις τῆς τάσεως τῶν ἀντιδρώντων σωματίων πρὸς ἀντίδρασιν (affinity) ἢ φυσικὴν μεταβολήν, ἢ ὁποία εἰς ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν εἶναι τόσον μικρά, ὥστε ἢ ταχύτης τῆς νὰ εἶναι πρακτικῶς ἴση πρὸς τὸ μηδέν, ὅπως κατὰ τὴν σύνθεσιν τῶν βιομηχανικῶν ἀδαμάντων ἐκ γραφίτου εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας (ἄνω τῶν 1.500° C) καὶ πιέσεις ἄνω τῶν 150.000 ἀτμοσφαιρῶν.

3. Διατήρησις μιᾶς ὑγρᾶς φάσεως, εἴτε κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἐντὸς τοῦ ἀντιδραστήρος, ὅπως κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τοῦ χλωροβενζολίου μὲ καυστικὴν σόδα εἰς 320 ἀτμοσφαιράς καὶ θερμοκρασίαν 350° C, ἢ ὁποία ἀπαιτεῖται πρὸς ἐξασφάλισιν ἱκανοποιητικῆς ἀποδόσεως, εἴτε πρὸς φυσικὸν διαχωρισμὸν προϊόντων, ὡς π.χ. κατὰ τὴν ἀπόσταξιν τοῦ ἀργοῦ πετρελαίου.

4. Αὐξήσεις τῆς διαλυτότητος ἀερίων εἰς ὑγρά, ὅπως κατὰ τὴν ἀπαλλαγὴν τοῦ ὕδραερίου ἐκ τοῦ CO₂ διὰ πλύσεως μεθ' ὕδατος ὑπὸ πίεσιν.

5. Ἀποφυγὴ ἀχρήστων παραπροϊόντων εἰς μεγάλην ποσότητα, ὡς π.χ. κατὰ τὴν σύνθεσιν τῆς μεθανόλης ἐκ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ ὑδρογόνου.

6. Αὐξήσεις τῆς διερχομένης ποσότητος ἐνὸς ἀε-

ρίου κατ' ὄγκον συσκευῆς λόγω τῆς μεγάλης συμπεστικότητος τῶν ἀερίων καὶ οὕτω ἐλάττωσις τοῦ κόστους τῶν συσκευῶν κατὰ μονάδα βάρους προϊόντων, ὅπως κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῆς ἀμμωνίας πρὸς ὀξειδια τοῦ ἀζώτου (καὶ κατόπιν πρὸς νιτρικὸν ὀξύ) ὑπεράνω καταλύτου ἐκ λευκοχρύσου.

7. Ὁ ἔλεγχος μιᾶς ἀντιδράσεως ἢ ἐνὸς διαχωρισμοῦ εἶναι εὐκολώτερος καὶ ταχύτερος διὰ τῆς παρακολουθήσεως τῆς πίεσεως ἢ διὰ τῆς ρυθμίσεως τῆς θερμοκρασίας. Ἐπὶ πλέον αἱ ἐνδείξεις εἶναι πλέον ἀντιπροσωπευτικαὶ δι' ὅλην τὴν μάζαν τοῦ θερουμένου συστήματος.

8. Ἀποφυγὴ δύο φάσεων ἐντὸς τοῦ ἀντιδραστήρος ἢ ἄλλης συσκευῆς, μὲ δυσμενεῖς ἐπιπτώσεις ἐπὶ τοῦ συντελεστοῦ μεταφορᾶς ἐνεργείας ἢ δημιουργίαν «κτυπήματος» εἰς τὰς ἀντλίας.

9. Αὐξήσεις τοῦ ρυθμοῦ διεξαγωγῆς μιᾶς ἀντιδράσεως ἀκόμη καὶ εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἐστεροποιήσεων καὶ δὴ τῆς παραγωγῆς τοῦ αἰθυλεστεροῦ ἐξ αἰθυλαλκοόλης καὶ ὀξικοῦ ὀξέος τῆ παρουσία θειικοῦ ὀξέος.

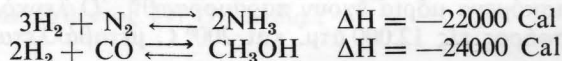
10. Αὐξήσεις τῆς ζωῆς ἐνὸς καταλύτου, διότι οὕτω καθίσταται δυνατὴ (εἰς πολλὰς περιπτώσεις) ἢ διεξαγωγὴ τῆς ἀντιδράσεως εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν.

11. Παραλαβὴ τοῦ προϊόντος ὑπὸ πίεσιν διὰ τὴν περαιτέρω χρήσιν αὐτοῦ, ὅπως κατὰ τὴν παραγωγὴν ὑδρογόνου δι' ὑδρογόνωσις καὶ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τοῦ ὕδατος ὑπὸ πίεσιν.

12. Ἐκμετάλλευσιν τοῦ φαινομένου Joule - Thomson διὰ ψύξιν.

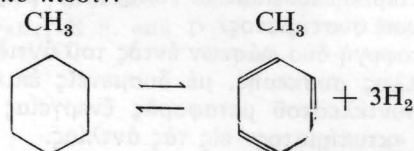
Πολλοὶ ἀπὸ τὰς γνωστὰς μας ἀντιδράσεις, ὅπως ἡ ἀλκυλίωσις, ἀμμωνόλυσις, ὑδρόλυσις, ἐστεροποιήσις, ἀλογόνωσις, καρβονυλίωσις, ὑδρογόνωσις, ἰσομερισμός, νίτρωσις, ὀξειδωσις, πυρόλυσις, πολυμερισμός διεξάγονται κατὰ τὸ πλεῖστον ὑπὸ πίεσιν διὰ τοὺς ὡς ἄνω ἐκτεθέντας λόγους. Ὁ ρυθμός, π.χ., πολυμερισμοῦ τοῦ στυρενίου πρὸς πολυστυρένιον αὐξάνει κατὰ 10 φορές περίπου, ὅταν ἡ πίεσις αὐξηθῆ ἀπὸ 1 σὲ 3.000 ἀτμοσφαιράς. Συνήθως αὐξήσις τῆς πίεσεως συνεπάγεται ἐλάττωσιν τῆς θερμοκρασίας εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν ὁ πολυμερισμός τοῦ μονομεροῦς. Δύο ἀπὸ τὰς πλεόν γνωστὰς ἀλλὰ συγχρόνως καὶ λίαν χρησίμους ἀντιδράσεις εἶναι ἡ σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας ἐξ ἀζώτου καὶ ὑδρογόνου καὶ ἡ παραγωγὴ τῆς μεθανόλης ἐκ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ ὑδρογόνου ὑπὸ πίεσιν.

* Van der Waals Laboratorium, Universiteit Amsterdam-C, Nederland.



Ἡ πίεσις, σύμφωνα με τὴν ἀρχὴν τοῦ Le Chatellier, μεταφέρει τὴν ἰσορροπίαν πρὸς τὸ δεξιὸν σκέλος τῆς ἀντιδράσεως. Εἰς 200° C καὶ 10 ἀτμ. τὸ ποσὸν τῆς ἀμμωνίας (ἀπὸ ἀρχικὸν μείγμα ὑδρογόνου-ἀζώτου 3 : 1) εἶναι περίπου 51% καὶ εἰς 1000 ἀτμ. ἄνω τῶν 98%, ἐνῶ ἐξ ἄλλου εἰς 1 ἀτμ. εἶναι <0.005% Ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας K εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας καὶ δὲν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς πίεσεως, ἀλλὰ τὸ ποσὸν τῆς ἀμμωνίας, ἀζώτου καὶ ὑδρογόνου ἐν ἰσορροπία εἶναι συνάρτησις τῆς πίεσεως διὰ κάθε θερμοκρασίαν.

Πολλὰς φορὰς χρησιμοποιοῦνται ὑψηλαί πίεσις εἰς ἀντιδράσεις ὅπου ἡ σύνθεσις τοῦ προϊόντος δὲν εὐνοεῖται συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Le Chatellier, ἀλλὰ ἀντιθέτως ἡ ἰσορροπία μετατίθεται πρὸς τὴν πλευρὰν τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν. Καὶ τοῦτο, διότι ὅλοι οἱ ἄλλοι προαναφερθέντες λόγοι ἀνατρέπουν τὴν δυσμενῆ ἐπίδρασιν τῆς πίεσεως ἐπὶ τῆς ἰσορροπίας. Μία χαρακτηριστικὴ περίπτωσις εἶναι ἡ παραγωγή τῆς τολουόλης δι' ἀφυδρογόνωσης τοῦ μεθυλοκυκλοεξανίου τῆ παρουσία ὑδρογόνου ὑπὸ πίεσιν:



Ἡ χρησιμοποίησις ἑνὸς εἰδικοῦ καταλύτου εἶναι δυνατόν νὰ ἐλαττώσῃ τὴν ἀπαιτουμένην πίεσιν διὰ τὴν ἱκανοποιητικὴν ἀπόδοσιν μιᾶς ἀντιδράσεως καθὼς καὶ τὴν ἐκλεκτικὴν διεξαγωγὴν ταύτης με ὅσον τὸ δυνατόν ὀλιγώτερα παραπροϊόντα, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς συνθέσεως τῆς μεθανόλης. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀντιδράσεων εἰς τὴν ἀέριον φάσιν με χρῆσιν στερεῶν καταλυτῶν ἀπαιτεῖται μεγάλη καθαρότης τῶν ἀερίων, ὥστε ἡ ζωὴ τῆς καταλυτικῆς μάζης νὰ εἶναι ὅσον τὸ δυνατόν μεγαλύτερα καὶ τοῦτο, διότι διακοπὴ τῆς συσκευῆς συνεπάγεται ἀπώλειαν ὄχι μόνον χρόνου ἀλλὰ καὶ θερμότητος, ἐκτὸς τῆς δυσκολίας ἐπαναφορᾶς τῆς συσκευῆς εἰς τὰς συνθήκας παραγωγῆς.

Ἐὰν ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐξώθερμος, αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας συνοδεύεται ἀπὸ αὐξήσιν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, ἀλλὰ καὶ μετάθεσιν τῆς ἰσορροπίας πρὸς τὴν πλευρὰν τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν. Ἐνας καταλύτης λοιπόν, ὁ ὁποῖος ἐπιτρέπει τὴν διεξαγωγὴν μιᾶς ἀντιδράσεως εἰς χαμηλότεραν θερμοκρασίαν, εἶναι λίαν ἐπιθυμητὸς ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν φυσικὰ ὅτι ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως παραμένει ἱκανοποιητικὴ.

Διὰ τῆς ἐφαρμογῆς ὑψηλῶν πιέσεων ἠνοίχθησαν νέοι ὀρίζοντες ὄχι μόνον εἰς τὴν Βιομηχανίαν, ἀλλὰ καὶ εἰς τὴν ἔρευναν καὶ τεχνολογίαν. Ἐδῶ ἄς σημειωθῇ, π.χ., ὅτι ἓνα γραμμομόριον τοῦ εὐγενούς ἀερίου ἠλίου εἰς 12.000 ἀτμ. καὶ θερμοκρασίαν δωματίου καταλαμβάνει περίπου τὸ ἡμισυ τοῦ ὄγκου τὸν ὁποῖον ἔχει εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὰ ὑπὸ τοιαύτην πίεσιν εὐρισκόμενα μόρια ἔχουν παραμορφωθῇ. Ὁ λευκὸς φωσφόρος εἰς 12.000 ἀτμ. καὶ 200° C μεταβάλλεται

εἰς μέλανα με πυκνότητα κατὰ 45% μεγαλύτεραν τῆς τοῦ λευκοῦ καὶ με σχεδὸν μεταλλικὰς ιδιότητας. Τὸ ἰξῶδες τῶν ὑγρῶν αὐξάνει ἀλματωδῶς, ὅπως ἐπίσης καὶ ἡ ἱκανότης εἰσχωρήσεως, π.χ., τοῦ ὕδατος ἐντὸς τῆς ὑάλου, ἢ τοῦ ὑδραργύρου ἐντὸς τοῦ χάλυβος.

Ἡ δυνατότης τῆς κονσερβοποιήσεως τοῦ γάλακτος καὶ κρέατος εἰς θερμοκρασίαν δωματίου ἄνευ οὐδεμιᾶς ἀπωλείας γεύσεως εἶναι ἓνα ἀκόμη παράδειγμα τῆς εὐεργετικῆς ἐπιδράσεως τῶν ὑψηλῶν πιέσεων. Ἡ καταλυτικὴ μεταβολὴ τοῦ ἀνθρακος εἰς πετρέλαιον δι' ὑδρογόνωσης ὑπὸ πίεσιν εἶναι μὲν μία παλαιὰ ἱστορία (ἡ Γερμανία κατὰ τὸν τελευταῖον πόλεμον παρήγαγε μεγάλο μέρος τοῦ πετρελαίου τῆς κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον), ἡ ὁποία ὅμως ἐπανῆλθεν εἰς τὸ προσκήνιον κυρίως εἰς Η.Π.Α., λόγῳ τῆς συνεχοῦς ἐλαττώσεως τῶν ἀποθεμάτων πετρελαίου, με ἀποτέλεσμα πολλὰ ἐργαστήρια νὰ ἀσχολοῦνται τὴν στιγμὴν αὐτὴν με τὴν τελειοποίησιν τῆς μεθόδου καὶ περιορισμὸν τῶν ἐξόδων.

Πολλὰ ἐργαστήρια ἀνὰ τὸν κόσμον ἀσχολοῦνται με ἔρευναν ὑπὸ συνθήκας ὑψηλῆς πίεσεως. Αὗται περιλαμβάνουν : τὴν συμπεριφορὰν τῆς ὕλης στερεῶν, ὑγρῶν καὶ ἀερίων καθὼς καὶ μιγμάτων ὑπὸ πίεσιν, ἀντιδρώντων ἢ μὴ συστατικῶν. Ἐνα παράδειγμα τῆς ἐρέυνης εἰς τὰ στερεὰ εἶναι ἡ ἐξέτασις τῆς ἐπιδράσεως τῆς πίεσεως ἐπὶ τῶν ἡμιαγωγῶν. Ἡ συμπεριφορὰ τῶν ὕλικῶν κατασκευῆς, τῶν λιπαντικῶν, τῶν μεθόδων στεγανοποιήσεως κινητῶν ἢ ἀκινήτων μερῶν ἐξετάζεται εἰς πολλὰ πανεπιστημιακὰ ἢ βιομηχανικὰ ἐργαστήρια. Ὁ τομεὺς τῆς ἐρέυνης, ἀναπτύξεως καὶ ἐφαρμογῆς περιλαμβάνει πολλοὺς κλάδους οἱ κυριώτεροι τῶν ὁποίων εἶναι :

1. Μετρηταὶ καὶ ἔλεγχος πίεσεως.
2. Ὑπολογισμὸς καὶ σχεδίασις δοχείων ὑψηλῆς πίεσεως, χημικῶν ἀντιδραστήρων συνεχοῦς ἢ διακεκομμένης λειτουργίας (αὐτόκλειστα), ἐναλλακτῶν θερμότητος, διαχωριστῶν, φίλτρων, συμπυκνωτῶν κλπ.
3. Κατασκευὴ μηχανημάτων διὰ τὴν παραγωγὴν ὑψηλῶν πιέσεων, ἀντλιῶν, ἀεροσυμπιεστῶν, ἀντλιῶν μεταφορᾶς κλπ.
4. Στεγανοποίησις κινητῶν ἢ ἀκινήτων μερῶν, ὅπως τὰ ἔμβολα γραμμικῶν ἀεροσυμπιεστῶν ἢ τὰ κλείστρα ἀντιδραστήρων.
5. Βαλβίδες ἀσφαλείας, στρόφιγγες κλπ.
6. Ὑλικά κατασκευῆς δοχείων ἢ ὀργάνων καταλλήλων διὰ πολὺ χαμηλὰς ἢ πολὺ ὑψηλὰς θερμοκρασίας καὶ δὴ ὑπὸ συνθήκας διαβρώσεως.
7. Ἐργαστηριακαὶ ἐγκαταστάσεις καὶ pilot plants διὰ τὴν ἐξέτασιν διαφόρων χημικῶν ἢ φυσικῶν μεταβολῶν.
8. Ἀνάπτυξις καὶ ἐφαρμογὴ διαφόρων θεωριῶν ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἀντοχὴν τῶν ὕλικῶν καὶ τὴν διάδοσιν νέων μεθόδων ὑπολογισμοῦ συσκευῶν κλπ. μεταξὺ τῶν ἐνδιαφερομένων μηχανικῶν.
9. Σωληνώσεις δι' ὑψηλὰς πιέσεις διαφόρων διαμέτρων, ἀπὸ τὰς κυρίας σωληνώσεις τῶν Ἐργοστασίων μέχρι τῶν τριχοειδῶν τῶν ἐργαστηρίων καὶ τῶν ὀργάνων μετρήσεως.

10. Ἀνάπτυξις διαφόρων μεθόδων συγκολλησεως, ὡς π.χ. τῆς ἠλεκτροσυγκολλησεως τεμαχίων μεγάλου πάχους δυναμένων νὰ ἀνθέξουν εἰς ὑψηλὰς πιέσεις.

11. Τεχνολογικὴ ἀνάπτυξις διαφόρων ἀντιδράσεων καθὼς καὶ ἐξέτασις τῶν συνθηκῶν χημικῆς ἢ φυσικῆς ἰσορροπίας.

12. Ἀνάπτυξις προδιαγραφῶν κατασκευῆς, λειτουργίας καὶ ἀσφαλείας συσκευῶν ὑψηλῆς πιέσεως ἐν συνεργασίᾳ μὲ τὰ Τεχνικὰ Ἐπιμελητήρια καὶ ἀσφαλιστικούς Ὄργανισμούς, ὅπως π.χ. τὸ Lloyd's Register of Shipping, non Marine Branch.

13. Ὑπερπιέσεις τῇ χρήσει ἐκρηκτικῶν ὑλῶν καὶ ἐξέτασις τῆς συμπεριφορᾶς τῶν ὑλικῶν ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν πυροβόλων ὄπλων καὶ τῆς θωρακίσεως. Ἡ ἀνάπτυξις, π.χ., τῆς μεθόδου τοῦ Autofrettage χρεωστεῖ πολλά εἰς τὴν ἔρευναν ἐπὶ τῆς σταθεροποιήσεως τοῦ διαμετρήματος τῶν πυροβόλων.

Αἱ ὑψηλαὶ πιέσεις εἰς τὴν Βιομηχανίαν δὲν ἀποτελοῦν ὅμως πανάκειαν, ἀλλὰ μέσον διὰ τὴν ἐπιτευξίν μιᾶς ἀντιδράσεως ἢ διαχωρισμοῦ, πολλάκις δὲ ἢ φυσικὴ κατὰστασις τῶν διαφόρων ὑλῶν μᾶς ἐξαναγκάζει, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀερίων, εἰς τὴν ἐφαρμογὴν τῆς.

Γενικῶς πρέπει νὰ δίδεται μεγάλη προσοχὴ εἰς τὴν ἀνάπτυξιν καὶ βελτίωσιν τῶν διαφόρων μεθόδων ποὺ εὐρίσκονται εἰς τὴν διάθεσίν μας μὲ σκοπὸν τὴν ἐλάττωσιν τῆς ἀπαιτουμένης πιέσεως (ἢ θερμοκρασίας) διὰ μίαν δεδομένην ἐργασίαν, ἐὰν οὕτω ἐπιτυγχάνεται μείωσις τοῦ κόστους κατασκευῆς ἢ λειτουργίας. Ἐνα παράδειγμα τοῦ κέρδους, ποὺ ἠμπορεῖ νὰ προέλθῃ ἀπὸ τὴν ἐλάττωσιν τῆς ἀπαιτουμένης πιέσεως, ἦτο ἡ κατασκευὴ ἐν Ἀγγλίᾳ κατὰ τὸ ἔτος 1966 ἐνὸς ἐργοστασίου (ICI LTD) μεθανόλης, τὸ ὁποῖον ἐργάζεται μὲ πιέσιν 50 ἀτμ. καὶ θερμοκρασίαν 250° C τῇ βοήθειᾳ ἐνὸς νέου καταλύτου, ἐκ ψευδαργύρου-χρωμίου πολὺ ἀποδοτικωτέρου τῶν μέχρι τοῦδε χρησιμοποιουμένων. Μὲ μίαν παραγωγὴν 95.000 τόννων ἐτησίως ἢ οἰκονομία ἐπὶ τῆς ἐπενδύσεως ἦτο \$ 650.000. Σὲ πολὺ μεγάλας ἐγκαταστάσεις (ἄνω τῶν 250.000 τόννων) λόγῳ τῆς χρησιμοποίησεως διαφορετικῶν συσκευῶν, ὅπως στροβιλοσυμπιεστῶν, εἶναι φυσικὰ δυνατὸν ἢ διαφορὰ νὰ εἶναι πολὺ μικρότερα. Ἐτερον κέρδος ἐκ τῆς ἐλαττώσεως τῆς ἀπαιτουμένης πιέσεως προέρχεται ἐκ τοῦ ὅτι αἱ διάφοροι συσκευαὶ ἔχουν οὕτω μικρότερον μᾶζαν καὶ ὡς ἐκ τούτου μικρότερον θερμικὸν δυναμικόν, ὥστε ὁ λόγος τοῦ θερμικοῦ δυναμικοῦ τοῦ ὑλικῶν ἐντὸς τῆς συσκευῆς πρὸς τὸν τῆς συσκευῆς νὰ αὐξάνῃ μὲ ἀποτέλεσμα ταχύτεραν ἀνταπόκρισιν εἰς θερμικὴν ρύθμισιν. Τὸ μέγεθος τῶν συσκευῶν τῆς χημικῆς βιομηχανίας δύναται νὰ ἐκτιμηθῇ ἐκ μιᾶς χαρακτηριστικῆς συσκευῆς διαχωρισμοῦ ἀργοῦ πετρελαίου ἄρτι ἐγκατασταθείσης εἰς τὸ μεγαλύτερον διυλιστήριον τοῦ κόσμου «Shell Pernis» ἐν Ὀλλανδίᾳ ἀποδόσεως 25 ἑκατομμυρίων τόννων ἐτησίως (ὕψος 45 μέτρα, διάμετρος 7,3 μέτρα καὶ βάρος 275 τόννοι).

Ἡ συγκεντρωθεῖσα πείρα εἰς τὴν σχεδιάσιν, κατασκευὴν καὶ ἔλεγχον τῶν συσκευῶν ὑψηλῆς πιέσεως εἰς τὴν χημικὴν Βιομηχανίαν ἀποτελεῖ πλουσίαν πηγὴν γνώσεων διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν πυρηνικῶν ἀντιδραστήρων ἰσχύος. Οὗτοι εὐρίσκονται ἐντὸς δοχείου δυναμένου νὰ ἀνθέξῃ εἰς ὑψηλὰς πιέσεις, μὲ κύριον πρόβλημα τὴν μεταφορὰν τῆς ταχέως ἐκλυομένης ἐνεργείας καὶ τὴν ἐπὶ τὸ οἰκονομικώτερον χρησιμοποίησιν ταύτης. Εἰς τοὺς περισσότερους ἐξ αὐτῶν ἢ ψῆξις τοῦ πυρῆνος ἐπιτυγχάνεται τῇ βοήθειᾳ ὕδατος, τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται ὑπὸ πίεσιν. Ἡ ἐκ τοῦ πυρῆνος προερχομένη καὶ εἰς τὸ ψυκτικὸν μέσον μεταφερομένη θερμότης χρησιμοποιεῖται περαιτέρω διὰ τὴν παραγωγὴν ἀτμοῦ, διὰ τοῦ ὁποῖου κινουῦνται ἀτμοστρόβιλοι διὰ τὴν παραγωγὴν ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας ἢ τὴν προώθησιν τῶν πλοίων. Ὑπάρχουν δύο τύποι ἀντιδραστήρων ὕδατος : α) βρασμοῦ καὶ β) πιέσεως. Εἰς τοὺς πρώτους τὸ ὕδωρ ψύξεως εὐρίσκεται εἰς κατὰστασιν κορεσμοῦ, δηλαδὴ ὁ ἀτμὸς παράγεται οὕτω ἐντὸς τοῦ ἀντιδραστήρος. Εἰς τοὺς τῆς πιέσεως τὸ ὕδωρ εὐρίσκεται ὑπὸ πίεσιν καὶ μάλιστα ἄνω τῆς τάσεως κεκορεσμένων ἀτμῶν, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἔχωμεν μίαν καὶ μόνον φάσιν ἐντὸς τοῦ δοχείου ὑψηλῆς πιέσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὁ ἀτμὸς παράγεται εἰς χωριστὸν κύκλωμα.

Οἱ λόγοι χρησιμοποίησεως ἀντιδραστήρων πιέσεως εἶναι οἱ ἑξῆς :

α) Δυνατότης αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ ὕδατος ἄνευ τῆς δημιουργίας δύο φάσεων (ἢ μιᾶς ἀερίου), μὲ δυσμενῆ ἀποτελέσματα εἰς τὰς ἀντλίας κυκλοφορίας, διὰ τῆς διατηρήσεως τῆς πιέσεως ἄνευ τῆς τῶν κεκορεσμένων ἀτμῶν.

β) Δυνατότης δημιουργίας ὑπερθέρμου ἀτμοῦ εἰς τὸ δεύτερον κύκλωμα ἄνευ ὑπερθερμαντήρος.

γ) Αὐξησις τοῦ συντελεστοῦ θερμικῆς μεταφορᾶς.

δ) Ἀποφυγὴ τῆς πιθανῆς δημιουργίας φυσαλίδων ἀτμοῦ εἰς τὸν πυρῆνα, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἀπώτομον αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ ἐνδεχομένως πέραν τῆς θερμοκρασίας τήξεως τοῦ σχασίμου ὑλικῶν.

Τὸ κόστος κατασκευῆς εἶναι φυσικὰ μεγαλύτερον. Αἱ τεχνικαὶ ἀπαιτήσεις, ὅσον ἀφορᾷ τοὺς ἀντιδραστήρας ἰσχύος, καὶ δὴ τὰ τμήματα ὑπὸ ὑψηλὴν πίεσιν εἶναι ἠδύνηται ἐναντι ἐκείνων τῆς χημικῆς Βιομηχανίας. Οἱ κυριώτεροι λόγοι εἶναι : αἱ ἐπικίνδυνοι διαφοραὶ ραδιενεργῶν οὐσιῶν, κυρίως εἰς τὰς ἀντλίας κυκλοφορίας τοῦ ψυκτικοῦ μέσου, καθὼς καὶ ἡ μεγάλη δυσκολία ποὺ παρουσιάζουν αἱ ἐπισκευαὶ καὶ ἡ συντήρησις πλησίον τοῦ πυρῆνος τοῦ ἀντιδραστήρος. Ἐξ ἄλλου αἱ ἀπαιτήσεις αὐταὶ συνετέλεσαν εἰς τὴν τεραστίαν πρόοδον τῆς τεχνικῆς τῶν συγκολλήσεων μετὰ τὸν τελευταῖον πόλεμον, καθὼς καὶ εἰς τὴν ἀνάπτυξιν πολλῶν νέων ὑλικῶν, ὅπως π.χ. τοῦ Zircalloy, διὰ τὴν ἐπένδυσιν τοῦ σχασίμου ὑλικῶν. Διὰ νὰ λάβῃ τις μίαν ἰδέαν τῶν διαφόρων μεγεθῶν, θὰ ἀναφερθῇ ἕνα παράδειγμα τυπικοῦ ἀντιδραστήρος πλοίων ἰσχύος 22.000 BHP ἀναπτυχθέντος ἐν Ὀλλανδίᾳ :

Τύπος	Πίεσεως
Πίεσις ύδατος ψύξεως πυρήνος	150 άτμ.
» άτμοϋ	40 »
Ποσόν »	112.000 Kg/h
Θερμοκρασία άτμοϋ	285° C
Θερμοκρασία ύδατος (είσοδος)	290° C
Ψύξεως πυρήνος (έξοδος)	301° C
Ρεϋμα ύδατος ψύξεως πυρήνος	940 Kg/sec
» » » συμπυκνωτοϋ	210 Kg/sec

Τά δοχεία ύψηλης πίεσεως, έντός των όποιων εύρίσκεται ό πυρήν τοϋ αντίδραστήρος και αί ράβδοι άσφαλείας, λαμβάνουν όλονέν και μεγαλύτερας διαστάσεις λόγω τής συνεχούς αύξήσεως των διαστάσεων των πυρήνων, ήτοι τής παραγομένης ένεργείας. Θα αναφέρωμεν έδω ως παράδειγμα ένα μικρόν πυρηνοληλεκτρικόν σταθμόν, ό όποιος μόλις ήρχισε λειτουργών εις Dodewaard τής Όλλανδίας :

Τύπος	Βρασμó
Ύγρον ψύξεως	Ύδωρ
Πίεσις	70 άτμ.
Θερμοκρασία άτμοϋ	285° C
» σχασίμου ύλικού	2800° C
Ροή άτμοϋ	71 Kg/sec
Ίσχυς	163.4 MW
Δοχείον αντίδραστήρος :	
διάμετρος έσωτερική	2,79 μέτρα
ύψος έσωτερικόν	12,09 »
πάχος τοιχωμάτων	8 έκατοστά
βάρος	87 τόννοι
Έπένδυσις (Cladding)	Άνοξειδωτος χάλυψ τύπου 304, πάχος 3 μμ

Τό δοχείον διά τόν Ίσπανικόν αντίδραστήρα, τό όποϊον κατασκευάσθη συμφώνως πρός τά σχέδια τής General Electric στοτ Rotterdam (ώς και τό προαναφερθέν) ήτο έτι μεγαλύτερων διαστάσεων και βάρους και άπετελείτο από ένα κυλινδρικόν μέσον τμήμα με ήμισφαιρικά κλείστρα.

Βάρος δοχείου	376 τόννοι
Διάμετρος έσωτερική	4,8 μέτρα
Πάχος τοιχωμάτων :	
κυλινδρικού τμήματος	11,7 έκατοστά
ήμισφαιρικής κεφαλής	6,7 »
» βάσεως	8,8 - 12,2 »
Ύψος έσωτερικόν	16,217 μέτρα
Πίεσις λειτουργίας	70 - 175 άτμ.
Θερμοκρασία	290 - 350° C

Τά δοχεία αυτά κατασκευάσθησαν συμφώνως πρός τόν πλέον γνωστόν κώδικα σχεδιάσεως, κατασκευής και έλέγχου δοχείων ύψηλης πίεσεως διά πυρηνικούς σκοπούς «The American Society of Mechanical Engineers Boiler and Pressure Vessel Code for Nuclear Vessels» Asme Section III. Διά τά ύλικά κατασκευής τό τμήμα II τοϋ ως άνω κώδικος είναι τό πλέον γνωστόν και εύρύτατα χρησιμοποιούμενον, ως έπίσης τό τμήμα IX διά συγκολλήσεις. Έδω άς σημειωθή, ότι ό έλεγχος των συγκολλήσεων εις μεγάλη πάχη, άνω των 10 έκατ., τή βοηθεία άκτίνων X δέν συνιστάται, διότι αί άκτίνες X δέν είναι άρκετά

ίσχυραί. Εις πάχη άνω των 10 έκατ. χρησιμοποιούνται φορητά πηγαί Κοβαλτίου - 60 ή φορητά βήτατρα. Από 20 έκατ. και άνω αί πηγαί αυτές είναι και πάλιν άσθενείς και ή βιομηχανία καταφεύγει εις γραμμικούς έπιταχυντάς (8 Mev) διά να έπιτύχη καλές ραδιογραφίας εις λογικόν χρονικόν διάστημα, όπως εις τήν περίπτωσιν τοϋ San Onofre Nuclear Plant, εις Καλιφόρνιαν, τό δοχείον τοϋ όποιου έχει πάχος 23 έκατοστών. Τά δοχεία αυτά φέρουν έσωτερικήν έπένδυσιν έξ άνοξειδóτου χάλυβος, ή όποία καλείται Cladding και ή όποία χρησιμοποιείται πάντοτε, όταν συναντώνται συνθήκαι διαβρώσεως όχι μόνον εις πυρηνικούς αντίδραστήρας, αλλά γενικώς εις τήν χημικήν βιομηχανία. Έδω χρησιμοποιείται τό Cladding διά να έλαττωθούν τά προϊόντα διαβρώσεως, τά όποία είναι ραδιενεργά, διά τήν προστασίαν των διαφόρων μηχανισμών έντός τοϋ δοχείου, διά τήν προστασίαν τής έπενδύσεως τοϋ σχασίμου ύλικού από επικάθησιν σκωρίας και τέλος διά τήν διατήρησιν τοϋ ύδατος ψύξεως εις καθαράν κατάστασιν διά να είναι δυνατός ό όπτικός έλεγχος τής συσκευής κατά τήν φόρτωσιν τοϋ αντίδραστήρος.

Η εταιρία ή όποία κατασκεύασε τά ως άνω δοχεία εις Rotterdam τής Όλλανδίας έχει τήν δυνατότητα κατασκευής δοχείων ύψηλης πίεσεως με έσωτερικήν διάμετρον μέχρις 7,5 μέτρων, πάχος τοιχωμάτων μέχρι 40 έκατοστών και συνολικόν βάρος 800 τόννων. Εις τό μέλλον προβλέπεται ή επέκτασις μέχρις 1000 τόννων και έσωτερικής διαμέτρου 10 μέτρων.

Τό δοχείον ύψηλης πίεσεως τοϋ αντίδραστήρος Siemens, ό όποιος πρόκειται να έγκατασταθή εις Άργεντινήν, συνολικόν βάρος 470 τόννων, κατασκευάζεται υπό τής ίδιας εταιρίας. Εις Άγγλίαν κατασκευάζεται αυτήν τήν στιγμήν δοχείον δι' ένα Σουηδικόν αντίδραστήρα ζέοντος ύδατος ύψους 23 μέτρων, έσωτερικής διαμέτρου 7 μέτρων, συνολικόν βάρος 550 τόννων και αξίας άνω των 10 εκατομμυρίων γερμανικών μάρκων, τό όποϊον είναι και τό μεγαλύτερον τοϋ είδους του υπό κατασκευήν εκτός των Η.Π.Α.

Παρ' όλην τήν έπιτευχθείσαν πρόοδον εις τήν στεγανοποίησιν, ύπάρχει μία συνεχώς αυξανόμενη άνησυχία εις τόν πληθυσμόν των βιομηχανικών κρατών λόγω τής μικρής αλλά συνεχούς μολύνσεως των ποταμών και λιμνών εκ των ραδιενεργών διαρροών ως και εκ τής αύξήσεως τής μέσης θερμοκρασίας των εκ τής έπαναφοράς τοϋ ύδατος ψύξεως εκ των συμπυκνωτών εις μεγάλας ποσότητας. Ύπολογίζεται ότι εις Η.Π.Α. μέχρι τοϋ έτους 2000 τό έν τρίτον όλου τοϋ ρέοντος γλυκέος ύδατος θα χρησιμοποιήται ως ψυκτικόν μέσον εις τούς ατομικούς αντίδραστήρας. Η τελειοποίησις τής στεγανότητος είναι πράγματι τεραστίας σημασίας όχι μόνον από οικονομικής άπόψεως, αλλά και από άπόψεως ύγιεινής. Τά άνωτέρω όμιλούν καθαρά έναντίον των αντίδραστήρων ζέοντος ύδατος και ύπερ των κεχωρισμένων κυκλωμάτων ψύξεως και άτμογενέσεως. Εις τήν περίπτωση των ταχέων αντίδραστήρων άναπαραγω-

γής, τὸ κύκλωμα ὑψηλῆς πιέσεως εἶναι μόνον τὸ τρίτον καὶ τελευταῖον, δηλαδή τὸ τῆς ἀτμογενέσεως. Τὰ δύο πρῶτα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν ψύξιν τοῦ πυρῆνος καὶ τὴν μεταφορὰν τῆς θερμότητος εἰς τὸ ὕδωρ ἀποτελούμενα ἐξ ὑγροῦ Νατρίου (σημεῖον τήξεως $\sim 100^{\circ}\text{C}$). Ἡ προσπάθεια νὰ χρησιμοποιηθῇ ὕδωρ ὡς ὑγρὸν ψύξεως διὰ τοὺς ὡς ἄνω ἀντιδραστήρας τείνει νὰ ἐγκαταλειφθῇ.

Τὰ ὡς ἄνω δὲν ἀποτελοῦν τίποτε ἄλλο ἀπὸ μίαν ἀπλὴν εἰσαγωγὴν εἰς τὸν ρόλον ποὺ παίζουν αἱ ὑψηλαὶ πιέσεις εἰς τὴν βιομηχανίαν. Εἰς τὴν χώραν μας ἔχουν κάμει τὴν ἐμφάνισίν των κυρίως ὑπὸ τὴν μορφήν συσκευῶν, αἱ ὁποῖαι ἔχουν κατασκευασθῆ εἰς τὸ ἐξωτερικόν. Τὸ στάδιον τοῦ ὑπολογισμοῦ, σχεδιάσεως καὶ κατασκευῆς ἔχει ἀρχίσει μόνον εἰς ὀρισμένους τομεῖς, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν λεβήτων.

Οἱ ἐνδιαφερόμενοι διὰ περισσοτέρας λεπτομερείας ἐπὶ τοῦ ἐν λόγω θέματος παραπέμπονται εἰς τὴν ἀκολουθοῦσαν βιβλιογραφίαν.

Εὐχαριστία

Εὐχαριστῶ τὸν Ὑφηγητὴν Δρ. Ν. Ρακιντζῆν διὰ τὰς ὑποδείξεις του.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

R. N. SHREFFLE : «The Chemical Process Industries» Mc Graw-Hill Book Co., Inc. New York 1967.

H. TONGUE : «The Design and Construction of High Pressure Chemical Plant. Chapman & Hall, London 1959.

F. MOLYNEUX : «Chemical Plant Design». Butterworths London 1963.

W. J. MEAD, Editor : «The Encyclopedia of Chemical Process Equipment». Reinhold Publishing Co., Inc. New York 1964.

E. E. LUDWIG : «Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants». Gulf Publishing Co. Houston, Texas 1966.

E. W. COMINGS : «High Pressure Technology». Mc Graw-Hill Book Co., Ltd. London 1956.

G. NATTA : «Hochdruckverfahren für den Fließbetrieb». Der Chemie-Ingenieur, Leipzig 1939.

B. A. KORNDORF : «Hochdrucktechnik in der Chemie». VEB Verlag Technik, Berlin 1956.

J. F. HARVEY : «Pressure Vessel Design» D. van Nostrand Co., Inc. New York 1963.

P. W. BRIDGMAN : «The Physics of High Pressure». G-Bell & Sons Ltd. London 1949.

D. M. NEWITT : «The Design of High Pressure Plant and the Properties of Fluids at High Pressure». Oxford University Press 1940.

J. H. PERRY, Editor : «Chemical Engineers' Handbook» McGraw-Hill Book Co., Inc. New York 1965.

D. S. TSIKLIS : «Handbook of Techniques in High-Pressure Research and Engineering». Plenum Press, New York 1968.

L. CLARKE and R. L. DAVIDSON : «Manual for Process Engineering Calculations». McGraw-Hill Book Co., Inc. New York 1962.

ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΙΑ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ (BIOCHEMICAL FUEL CELLS)

Υπό ΛΥΓΕΡΗΣ ΧΑΤΖΗΠΕΤΡΟΥ - ΚΟΥΡΟΥΝΑΚΗ* και Π. ΚΟΥΡΟΥΝΑΚΗ**

Ἡ εἰσαγωγή προσφάτου ἐκδόσεως διὰ τὰ «Fuel Cells» (1,2) ἀρχίζει ὡς ἐξῆς : «Ἴσως τὸ τελειότερον «Fuel Cell» μέχρι σήμερον εἶναι ὁ ἀνθρώπινος ὄργανισμός, ἕνας μηχανισμός, ὁ ὁποῖος καταλυτικῶς (διὰ τῶν ἐνζύμων) καίει (ὀξειδώνει) τροφᾶς (καύσιμα) ἐντὸς ἠλεκτρολύτου (αἷμα) διὰ νὰ παράγῃ ἐνέργειαν, μέρος τῆς ὁποίας εἶναι ἠλεκτρικὴ».

Πολλοὶ ἐρευνᾶν ἔχουν γίνεи κατὰ τελευταῖα ἔτη ἐπὶ τῶν ΗΣΒΚ*** κατὰ τὴν προσπάθειαν ν' ἀντιγραφῆ ἢ φύσει.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἐρεύνης ὑπὸ τοῦ ἀνθρώπου διὰ νᾶς πηγᾶς ἐνεργείας ἐπετεύχθη ἡ παραγωγή ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας διὰ τῆς χρήσεως μικροοργανισμῶν ἢ διαφόρων ἄλλων βιολογικῶν συστημάτων.

Εἰς τὴν παραγωγὴν ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας βιοχημικῶς ἐδόθη μεγάλη σημασία, διότι κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν πρῶται ὕλαι πολὺ μικρᾶς ἀξίας. Μέχρις οὗτο τὸ κόστος τῆς πυρηνικῆς ἐνεργείας πρὸς παραγωγὴν ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἐλαττωθῆ σημαντικῶς, χῶραι πτωχαὶ εἰς καύσιμα θὰ ἠδύναντο νὰ ἐκμεταλλευθοῦν τὸν «βιοχημικὸν ἠλεκτρισμόν». Τὰ ἀπαιτούμενα καύσιμα διὰ τὸν σκοπὸν αὐτὸν εἶναι φυσικὰ προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων καὶ τῶν λυμάτων ζωϊκῆς ἢ φυτικῆς προελεύσεως, τὰ ὁποῖα ἀφθονοῦν.

Αἱ ἐφαρμογαὶ τῆς βιοχημικῆς παραγομένης ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας εἶναι πολλαί. Τὸ πρόβλημα τῆς διαθέσεως τῶν ἀπορριμμάτων θὰ ἠδύνετο νὰ μετατραπῆ εἰς πλεονέκτημα διὰ τῆς παραγωγῆς ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας ἐξ αὐτῶν, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἐπεξεργασίας τῶν διὰ τὴν καταστροφὴν τῶν. Ὁ Βιοηλεκτρισμός (3) θὰ ἐχρησίμευε διὰ γεωργικοὺς σκοποὺς, διὰ τὴν ἀφαλάτωσιν τοῦ ὕδατος, διὰ θέρμανσιν ἢ φωτισμόν. Μικροῦ μεγέθους ΗΣΒΚ θὰ ἐτροφοδοτοῦν ραδιο - τρανζίστορς. Ἐπίσης θὰ ἠδύναντο νὰ τροφοδοτήσουν μακροχρονίως ἐργαζομένους σηματοδοτᾶς εἰς τὴν θάλασσαν (4). Δι' αὐτὸν τὸν σκοπὸν θὰ ἐχρησίμευον μικροοργανισμοὶ τρεφόμενοι ὑπὸ τοῦ θαλασσίου ὕδατος. Ἄλλη ἐνδιαφέρουσα ἐφαρμογὴ τῆς βιοχημικῆς παραγομένης ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας θὰ ἦτο εἰς τὸ διάστημα, ὅπου ὠφέλιμος ἐνέργεια θὰ προέκυπτεν ἐκ μικροοργανισμῶν καλλιεργουμένων εἰς τὰ ἀπορρίμματα τῶν

ἀστροναυτῶν. Οὕτω θὰ ἐλύετο καὶ τὸ πρόβλημα τῆς διαθέσεως τῶν λυμάτων εἰς τὰ διαστημόπλοια. Τὰ ἴδια καύσιμα (ἀπορρίμματα) θὰ ἐχρησίμευον καὶ εἰς τὸν στρατόν, ὅπου ἀπομεμονωμένοι στρατιῶται ἢ ὀμάδες δὲν θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἐφοδιασθοῦν δι' ἄλλου εἶδους καυσίμων. Εἰς τὰς ἀνωτέρω περιπτώσεις σπουδαῖον ρόλον παίζει τὸ βάρος τῶν βιο - ἠλεκτρικῶν στοιχείων, τὸ ὁποῖον εἶναι κατὰ πολὺ μικρότερον ἐξ ὄλων τῶν ἄλλων ἠλεκτρικῶν στοιχείων διὰ καυσίμων.

Τὰ ΗΣΒΚ θὰ ἠδύναντο νὰ εὑροῦν ἐφαρμογὰς καὶ εἰς τὴν Ἱατρικὴν· μικροσκοπικὸν τοιοῦτον εἰσαγόμενον καταλλήλως ἐντὸς τοῦ σώματος (ἐντερα, οὐροδόχον κύστιν κ.λ.π.) θὰ ἐλειτούργει διὰ τῶν βιολογικῶν ὑγρῶν τοῦ σώματος. Θὰ ἠδύνετο οὕτω νὰ παρέχῃ ἠλεκτρικὰς ὤσεις ἐπὶ τοῦ μυοκαρδίου καρδιοπαθῶν, λόγου χάριν.

Γενικὰ περὶ ἠλεκτρικῶν στοιχείων διὰ καυσίμων. (Fuel Cells)

Ἡ παραγωγή ἠλεκτρικοῦ ρεύματος σήμερον περιλαμβάνει σειρὰν ἐργασιῶν, ὡς τὴν καύσιν π.χ. πετρελαίου, φωταερίου, ἀνθρακός κ.ἀ., παραγωγὴν θερμότητος, τὴν μετατροπὴν ταύτης εἰς μηχανικὴν ἐνέργειαν καὶ ταύτης εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν. Κατὰ τὰς μετατροπὰς ὅμως ἔχομεν ἀπωλείας ἐνεργείας καὶ οὕτω ἡ ἀπόδοσις τῆς χημικῆς ἐνεργείας τοῦ καυσίμου μετατρεπομένης ἐμμέσως εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν εἶναι ἠλαττωμένη.

Ἦδη πρὸ 70ετίας (5) εἶχε προταθῆ, ὅπως ἐρευνηθῆ καὶ χρησιμοποιηθῆ ἕνα ἠλεκτροχημικὸν στοιχεῖον, εἰς τὸ ὁποῖον τὸ καύσιμον καὶ τὸ ὀξειδωτικὸν μέσον δὲν θὰ ἤρχοντο εἰς ἐπαφὴν μεταξύ τῶν, οὕτως ὥστε δὲν θὰ ἐλάμβανε χώραν ἀπ' εὐθείας χημικὴ ἀντίδρασις. Τῇ βοήθειᾳ δύο ἠλεκτροδίων καταλλήλως συνδεδεμένων αἰ ἐν λόγῳ χημικαὶ οὐσίαι θ' ἀντέδρων ἠλεκτροχημικῶς μεταξύ τῶν διὰ τῆς ἀνταλλαγῆς ἠλεκτρονίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν ἠλεκτροδίων. Οὕτως ἡ χημικὴ ἐνέργεια τῆς ἀντιδράσεως θὰ ἠδύνετο νὰ μετατραπῆ ἀμέσως εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν, ἀφοῦ τὰ ἠλεκτρόνια θὰ ἐκινούντο συνεχῶς μέσῳ τῶν ἠλεκτροδίων. Δι' αὐτοῦ τοῦ τρόπου δὲν ἔχομεν ἀπωλείας ἐνεργείας κατὰ τὴν μετατροπὴν τῆς χημικῆς εἰς ἠλεκτρικὴν τοιαύτην, διὰ τῆς ἐνδιαμέσου παραγωγῆς θερμότητος, ὡς εἰς τὸν κλασικὸν τρόπον παραγωγῆς ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Τοῦτο εἶναι τὸ μεγαλύτερον πλεονέκτημα τῶν ΗΣΚ*

* Lygeri Hadjipetrou - Kourounakis Ph. D. Παρουσα διεύθυνσις : Lady Davis Institute for Medical Research of the Jewish General Hospital, Montreal, P.Q., Canada.

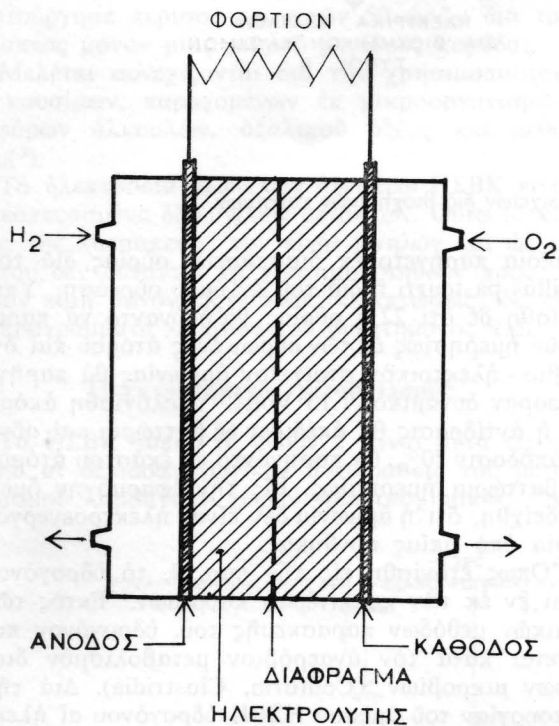
** Panagiotis Kourounakis Ph. D. Παρουσα διεύθυνσις : Faculty of Pharmacy, University of Montreal, Montreal, P.Q., Canada.

*** Ἠλεκτρικὰ στοιχεῖα διὰ βιοχημικῶν καυσίμων, χάριν συντομίας ἀναγράφονται ὡς ΗΣΒΚ.

* Ἠλεκτρικὰ στοιχεῖα διὰ καυσίμων, χάριν συντομίας ἀναγράφονται ὡς ΗΣΚ.

τά οποία παράγουν ηλεκτρισμόν ἀπ' εὐθείας και συνεχῶς ἐφ' ὅσον τροφοδοτοῦνται διὰ καταλλήλων καυσίμων.

Εἰς τὴν εἰκόνα 1 δίδεται τὸ σχεδιάγραμμα ΗΣΚ⁽²⁾, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖ ἀέριον ὑδρογόνον ὡς καύσιμον και ὀξυγόνον ὡς ὀξειδωτικόν. Τὸ Hydrogen - Oxygen Fuel Cell, ὅπως ἀποκαλεῖται, εἶναι τὸ



Εἰκ 1. Σχηματικὴ παράστασις ἠλεκτρικοῦ στοιχείου διὰ βιοχημικῶν καυσίμων.

γνωστότερον ΗΣΚ, τὸ ὁποῖον και περισσότερον ἐξ ὄλων ἔχει μελετηθῆ και ἀναπτυχθῆ, διότι τὸ ὑδρογόνον εἶναι τὸ πλέον ἠλεκτροενεργὸν καύσιμον τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποιήθη μέχρι σήμερον. Τὸ ἀνωτέρω ΗΣΚ ἀποτελεῖται ἐκ δύο ἠλεκτροδίων, τὴν ἀνοδον ὅπου γίνονται αἱ ὀξειδώσεις, και τὴν κάθοδον ὅπου γίνονται αἱ ἀναγωγαί. Τὰ ἠλεκτρόδια εἶναι ἐμβυθισμένα ἐντὸς ἠλεκτρολύτου και διαχωρίζονται μεταξὺ των διὰ μεμβράνης. Κατὰ τὴν λειτουργίαν τὸ καύσιμον (ὑδρογόνον) διοχετευόμενον περνᾷ ἐφαπτόμενον καθ' ὄλον τὸ μήκος τῆς ἐπιφανείας τῆς ἀνόδου και ὀξειδοῦται ἠλεκτροχημικῶς, διὰ τῆς ἀποσπάσεως ἠλεκτρονίων, εἰς ἰόντα ὑδρογόνου, τὰ ὁποῖα εἰσέρχονται εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην. Εἰς τὸ ἕτερον ἡμισυ τοῦ ΗΣΚ ἀέριον ὀξυγόνον διοχετευόμενον ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν μετὰ τὴν ἐπιφάνειαν τῆς καθόδου και ἀνάγεται προσλαμβάνον ἠλεκτρόνια, τὰ ὁποῖα διανύουν τὸ ἐξωτερικὸν κύκλωμα ἀπὸ τῆς ἀνόδου πρὸς τὴν κάθοδον. Τὰ ἰόντα τοῦ ὑδρογόνου και ὀξυγόνου ἐνοῦνται μέσῳ τοῦ ἠλεκτρολύτου πρὸς σχηματισμὸν ὕδατος. Αὐτὸ τὸ ἀπλοῦν ΗΣΚ

ὑδρογόνου - ὀξυγόνου δύναται νὰ παράγῃ διαφορὰ δυναμικοῦ 0.5 - 0.9 Volt, ἀνεφέρθη δὲ ὅτι χρησιμοποιεῖται εἰς τὸ πρόγραμμα «Ἀπόλλων» τῆς NASA⁽³⁾. Τὸ ὄλον ΗΣΚ ζυγίζει 500 g, βάρος τὸ ὁποῖον εἶναι μόνον τὸ 1/6 τοῦ βάρους ἑνὸς ἠλεκτρικοῦ στοιχείου ἀργύρου - ψευδαργύρου, τὸ ὁποῖον θὰ παρήγε τὴν ἴδιαν ἐνέργειαν.

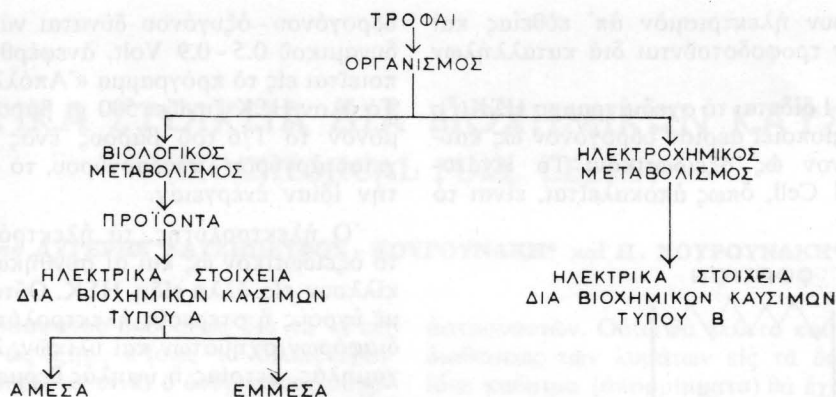
Ὁ ἠλεκτρολύτης, τὰ ἠλεκτρόδια, τὸ καύσιμον, τὸ ὀξειδωτικόν ὡς και αἱ συνθήκαι λειτουργίας ποικίλλουν εἰς ἄλλα εἶδη ΗΣΚ. Οὕτως ὑπάρχουν ΗΣΚ με ὑγροῦς ἢ στερεοῦς ἠλεκτρολύτας, με ἠλεκτρόδια διαφορῶν σχημάτων και ὑλικῶν, λειτουργοῦντα ὑπὸ χαμηλᾶς, μετρίας ἢ ὑψηλᾶς θερμοκρασίας ἢ πιέσεως κ.ἄ.

Ὡς καύσιμα, ἐκτὸς τοῦ ὑδρογόνου, ἔχουν χρησιμοποιηθῆ ἀμμωνία, φορμαλδεϋδη, μεθυλικὴ ἀλκοόλη, προπάνιον και μεθάνιον. Ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν οἱ ὑδρογονάνθρακες ὡς καύσιμα λόγω τοῦ χαμηλοῦ των κόστους, λαμβανόμενοι ὡς παραπροϊόντα ἐκ τῆς βιομηχανίας τοῦ πετρελαίου. Ἡ ταχύτης τῆς ὀξειδώσεως τοῦ μεθανίου ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας εἶναι πολὺ μικρά, διὰ τοῦτο χρησιμοποιεῖται μόνον ὑπὸ ὑψηλᾶς θερμοκρασίας (700° C) εἰς ΗΣΚ με τετηγμένα ἀνθρακικὰ ἄλατα ὡς ἠλεκτρολύτην. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις χρησιμοποιοῦνται διάφοροι καταλύται.

Ἡλεκτρικὰ στοιχεῖα διὰ βιοχημικῶν καυσίμων. (Biochemical Fuel Cells)

Ὡς ἡ ἐνέργεια διὰ τὰς διαφορὰς λειτουργίας τῆς ζωῆς παράγεται ἐκ τῆς καύσεως των τροφῶν οὕτω και ἡ ἐνέργεια, ἡ ὁποῖα ἐλευθεροῦται εἰς ἕνα ΗΣΚ παράγεται ἐκ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ καυσίμου του. Ἀξιοσημείωτον ὅμως εἶναι ὅτι ὁ ζῶν ὄργανισμός δύναται νὰ χρησιμοποιήσῃ συνθετώτερα καύσιμα ἀπὸ ὅ,τι τὰ ΗΣΚ και μάλιστα ὑπὸ ἠπίας συνθήκας θερμοκρασίας, πιέσεως και pH. Ἡ ἰδέα ἐνὸς ΗΣΒΚ δὲν εἶναι νέα. Ἡ μελέτη τοῦ βιο - ἠλεκτρισμοῦ ἤρχισε μετὰ τὰ πειράματα τοῦ Galvani τὸ 1780. Ὁ Καθηγητὴς Potter τὸ 1911⁽⁶⁾ παρατήρησεν, ὅτι ἀνεπτύσσετο διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξὺ ἐνὸς ἀπεστερωμένου διαλύματος θρεπτικοῦ ζώμου και ἐνὸς ἰδίου διαλύματος περιέχοντος ὅμως ζῶντας μικροοργανισμούς. Διὰ τῆς συνδέσεως ἐξ τοιούτων ἀπλῶν στοιχείων κατεσκεύασεν ὅ,τι θὰ ἠδυνάμεθα ν' ἀποκαλέσωμεν σήμερον τὸ πρῶτον σύστημα συνδεδεμένων ΗΣΒΚ.

Παρ' ὄλην τὴν ἐργασίαν ἐπὶ των ὀξειδοαναγωγικῶν δυναμικῶν των βιολογικῶν συστημάτων κατὰ τὰ ἐπόμενα ἔτη ἐνεφανίσθη μία μόνον δημοσίευσις ἐπὶ τῆς πιθανῆς χρησιμοποιήσεως αὐτῶν των συστημάτων εἰς ΗΣΒΚ⁽⁷⁾. Προσφάτως ἤρχισε νὰ ἀναπτύσσεται μεγάλο ἐνδιαφέρον διὰ τὰς πιθανότητας κατασκευῆς των ΗΣΒΚ⁽⁸⁾. Εἰς τὴν εἰκόνα 2 δίδεται σχηματικῶς ἡ γενικὴ κατάταξις των ἠλεκτρικῶν στοιχείων διὰ βιοχημικῶν καυσίμων⁽⁹⁾.



Είκ. 2. Γενική κατάταξις των ηλεκτρικών στοιχείων δια βιοχημικών καυσίμων.

Ήλεκτρικά στοιχεία δια βιοχημικών καυσίμων τύπου Α.

Κατά τόν μεταβολισμό των οργανισμών, διάφοροι ουσίαι (τροφαί) πλούσιαι εις υδρογόνον μετατρέπονται εις άλλας ουσίας πτωχότερας εις υδρογόνον (Υποπροϊόντα, κατάλοιπα του μεταβολισμού). Ύψηλης ενέργειας ουσίαι, όπως οί υδατάνθρακες, τὰ λίπη και αί πρωτεΐναι, δέν είναι ηλεκτροενεργοί δηλ. δέν δύνανται νά οξειδωθούν ηλεκτροχημικώς, αλλά μερικά από τὰ ενδιάμεσα προϊόντα, τὰ όποια σχηματίζονται κατά τήν βιολογικήν οξειδωσίαν των, είναι ηλεκτροενεργά. Επίσης πολλά εκ των τελικών προϊόντων του μεταβολισμού δύνανται νά χρησιμοποιηθούν ως καύσιμον εις ένα βιο - ηλεκτρικόν στοιχείον. Ούτω ουσίαι, αί όποιαί δέν είναι ηλεκτροενεργοί, βιοχημικώς μετατρέπονται εις ταύτας. Προς τόν σκοπόν αυτόν δύνανται νά χρησιμοποιηθούν ζώντες οργανισμοί, εκχυλίσματα κυττάρων ή καθαρά ένζυμα.

Μερικά τελικά προϊόντα του μεταβολισμού είναι τελείως ώξειδωμένα (CO_2) και ούτω δέν παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Τά μερικώς ώξειδωμένα τοιαύτα δύνανται νά οξειδωθούν περαιτέρω ηλεκτροχημικώς. Τοιαύτα χρήσιμα τελικά προϊόντα είναι τó υδρογόνον, ή άμμωνία, τó μεθάνιον, τó υδρόθειον, τó μυρμηκικόν όξύ και διάφοροι άλκοόλαι.

Άμεσα ΗΣΒΚ είναι εκείνα εις τὰ όποια έν εκ των ηλεκτροδίων εύρίσκεται άπ' εύθείας εις έπαφήν με τó βιοχημικόν σύστημα. Εις τὰ έμμεσα τοιαύτα μόνον τὰ επιθυμητά τελικά προϊόντα διοχετεύονται εις τήν άνοδον του ΗΣΒΚ. Τά άμεσα ΗΣΒΚ, ως είναι έμφανές, πλεονεκτούν των έμμέσων τοιούτων, καθ' ότι δέν καταναλίσκεται πρόσθετος έργασία δια τόν διαχωρισμόν των ώφελίμων καυσίμων. Μειονεκτούν όμως εις τó ότι αί πλέον εύνοϊκαί συνθήκαι δια τήν μεγίστην άπόδοσιν του βιολογικού συστήματος δέν είναι έξ ίσου εύνοϊκαί και δια τās ηλεκτροχημικάς αντίδράσεις.

Αί μεγάλαι ηλεκτρικαί εταιρείαι τής Άμερικής (Magna — Corp, Mel — Par Inc κ.ά.) κατεσκεύασαν κατά καιρούς διάφορα «Biochemical Fuel Cells». Ως καύσιμον έχρησιμοποιήθη ή άμμωνία (¹⁰⁻¹²),

ή όποια παρήγετο εκ διασπάσεως ούρίας δια του Bacillus pasteurii ή δια του ένζυμου ουρέαση. Ύπελογίσθη δέ ότι 22 g ούρίας θά ήδύναντο νά παραχθούν ήμερησίως εκ των ούρων ένός άτομου και ότι τó βιο - ηλεκτρικόν στοιχείον άμμωνίας θά παρήγε διαφοράν δυναμικου 1.13 Volts. Ύπελογίσθη άκόμη ότι ή αντίδρασις θά άπέδιδεν 66 βαττώρια και ούτω με άπόδοσιν 70%, θά παρήγοντο έξ εκάστου άτομου 47 βαττώρια ήμερησίως. Εις τήν έφαρμογήν όμως άπεδείχθη, ότι ή άμμωνία δέν είναι ηλεκτροενεργός ουσία υπό ήπίας συνθήκας.

Όπως έτονίσθη εις τήν παρ. 2, τó υδρογόνον είναι έν εκ των καλλιτέρων καυσίμων. Έκτός των χημικών μεθόδων παρασκευής του, υδρογόνον παράγεται κατά τόν άναερόβιον μεταβολισμόν διαφόρων μικροβίων (Coliform, Clostridia). Δια τήν λειτουργίαν του άμέσου ΗΣΒΚ υδρογόνου αί ηλεκτροχημικαί μελέται έδειξαν, ότι τó υδρογόνον δέν ήδύνατο ν' αντίδραση μετά των ηλεκτροδίων λόγω τής μικράς διαλυτότητός του εις τόν ηλεκτρολύτην (²). Εις τó ΗΣΚ υδρογόνου - όξυγόνου, περιγραφέν εις τήν παρ. 2, αί συνθήκαι όξειδώσεως του υδρογόνου είναι πολύ δραστικά: χρησιμοποιείται ύψηλή θερμοκρασία και πίεσις ως και μεγάλη συγκέντρωσις του καυσίμου (H_2). Η δυσκολία αύτη δύνανται νά υπερνικηθί δια του διαχωρισμού των βιοχημικών αντίδράσεων από τās ηλεκτροχημικάς τοιαύτας, ήτοι τής χρήσεως έμμέσων ΗΣΒΚ. Προσπάθειαι έγιναν νά παραχθούν μεγάλαι ποσότητες υδρογόνου εκ τής ζυμώσεως φυτικών ύπολειμμάτων ή οικιακών άπορριμμάτων. Η Escherichia coli και τó Clostridium welchii εύρέθησαν ότι παράγουν τās μεγαλυτέρας ποσότητας υδρογόνου κατά τόν άναερόβιον μεταβολισμόν των. Εις τήν περίπτωσιν τής ζυμώσεως οικιακών άπορριμμάτων (¹³) ύπελογίσθη, ότι δια τής παραγωγής υδρογόνου εκ των ήμερησίων άπορριμμάτων εκάστου άτομου θά ήδύνατο νά λειτουργήση ένα ΗΣΒΚ ισχύος 1 Watt περίπου. Αυτό τó σύστημα όμως δέν είναι οικονομικόν λόγω των έξόδων λειτουργίας των όλων έγκαταστάσεων έπεξεργασίας των άπορριμάτων.

Εις τήν Άμερικήν κατεσκευάσθη σύστημα εκ τριών άμέσων ΗΣΒΚ, δια του όποιου έλειτούργησεν

ένα ραδιο - τρανζίστορς (4). Έχρησιμοποιήθη το βακτήριον *Aeromonas formicans*, το όποϊον ανεπτύσσετο εις γάλα καρύδας και παρήγε κατά τον μεταβολισμόν του μυρμηκικόν δξύ, το όποϊον είναι και το ηλεκτρογενεργόν καύσιμον. Μερικάς ώρας από του έμβολιασμού του θρεπτικού γάλακτος της καρύδας διά του βακτηρίου, το σύστημα των καταλλήλως συνδεδεμένων ΗΣΒΚ ανέπτυσσε εις το άνοικτόν κύκλωμα δυναμικόν 2.8 Volts. Το σύστημα αυτό έλειτούργησε περισσότερον των 50 ώρων διά του γάλακτος μόνον μιās μικρού μεγέθους καρύδας.

Μελέται συνεχίζονται διά την χρησιμοποίησιν ώς καυσίμων, παραγομένων εκ μικροοργανισμών, διαφόρων άλκοολών, δξαλικού δξέος και μεθανίου(2).

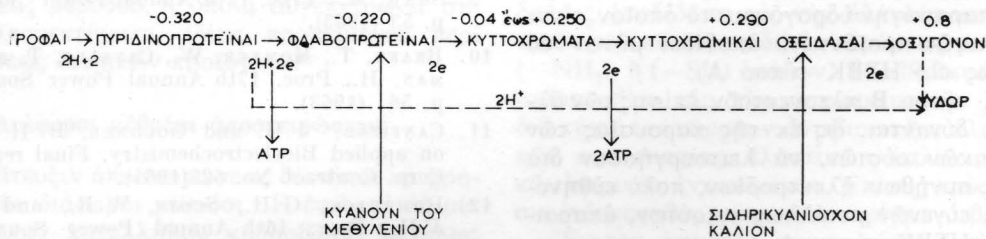
Τα ηλεκτρόδια όλων των άνωτέρω ΗΣΒΚ είναι κατεσκευασμένα έξ ευγενών μετάλλων. Ούτω το κόστος της κατασκευής των είναι ύψηλόν και ώς εκ τούτου δέν δύναται να χρησιμοποιηθοϋν πρός το παρόν είμη μόνον εις ειδικάς περιπτώσεις, ώς εις τα προγράμματα έρευνών του διαστήματος κ.ά.

Ήλεκτροχημικός μεταβολισμός

Τα ΗΣΒΚ τύπου Β, εικών 2, είναι αυτά εις τα όποια αί δξειδοαναγωγικά άντιδράσεις του μεταβολισμού λαμβάνουν χώραν ήλεκτροχημικός. Άν

να δξειδωθῆ ήλεκτροχημικός, ήτοι άπ' ευθείας εκ των ήλεκτροδίων του ΗΣΒΚ, το τελικόν άποτέλεσμα θα ήτο ή δξειδωσις της μεταβολιζόμενης ούσιās εκ του ήλεκτροδίου και ούτω θα παρήγετο ήλεκτρικόν ρεύμα, άφου ήλεκτρόνια θα έκινούντο συνεχώς εκ της ούσιās μέσω των ενζύμων εις τα ήλεκτρόδια.

Λαμβάνομεν ώς παράδειγμα την τελευταίαν δξειδωσιν ενός υδατάνθρακος (γλυκόζης) εις διοξειδιον του άνθρακος και ύδωρ εκ των Έντεροβακτηρίων τη παρουσία άερος. Ή γλυκόζη δξειδούται μέχρι του πυροσταφυλικού δξέος κατά το γλυκολυτικόν σχήμα μεταβολισμού και έν συνεχεία κατά τον μεταβολικόν κύκλον του κιτρικού δξέος (κύκλος του Κρεβ.). Ούτω καθ' όλην την διάρκειαν της κατά στάδια άφυδρογονώσεως της γλυκόζης υδρογόνον μεταφέρεται συνεχώς διά των άφυδρογονασών μέσω των άναπνευστικών ενζύμων εις το δξυγόνον, σχηματιζόμενον ούτω ύδατος. Ο δέκτης των υδρογονοίωντων και ήλεκτρονίων εις την προκειμένην περίπτωση ειναί το δξυγόνον, το όποϊον θεωρητικώς τουλάχιστον θα ήτο δυνατόν ν' άντικατασταθῆ εκ του ήλεκτροδίου ενός ΗΣΒΚ. Πλείστα συστήματα ενζύμων έχουν μελετηθῆ, αλλά ελάχιστα ένδειξεις ύπάρχουν ότι ένζυμα δύναται ν' άντιδράσουν άπ' ευθείας με τα ήλεκτρόδια. Προσπάθειαι έγιναν και συνεχίζονται να χρησιμοποιηθοϋν διάφορα δξειδοαναγωγικά συστήματα, ώς ενδιάμεσοι μεταξύ ενζύ-



Είκ. 3. Ήξειδο - αναγωγικόν δυναμικόν των συνενζύμων των άναπνευστικών ενζύμων κατά την μεταφοράν υδρογόνου και ήλεκτρονίων εκ διαφόρων ούσιών εις το δξυγόνον. Δεικνύονται επίσης αί θέσεις όπου αί τεχνητοί δέκται υδρογόνου ή ήλεκτρονίων, αναλόγως του δξειδο - αναγωγικού δυναμικού των δύναται να δεχθοϋν άτομα υδρογόνου ή ήλεκτρόνια εκ των συνενζύμων, ώς και αί θέσεις εις τās όποιας δημιουργούνται ύψηλής ενεργείας δεσμοί. (ATP=Τριφωσφορική άδενοσίνη)

και ό μεταβολισμός μιās ούσιās περιλαμβάνει πολυπλόκους χημικάς άντιδράσεις, ό κύριος σκοπός, ώς ανεφέρθη και εις την παρ. 4, είναι ή μετατροπή ούσιών πλουσιών εις υδρογόνον, διά συνεχών άφυδρογονώσεων, εις άλλας πτωχότερας εις υδρογόνα. Ή βασική ούτω διαδικασία είναι ή μεταφορά του υδρογόνου εκ των καυσίμων εις κατάλληλον δέκτην υδρογόνου τη βοήθεια των ενζύμων, τα όποια άναγονται και δξειδούνται άμφιδρόμως. Κατά την μεταφοράν του υδρογόνου ελευθερούται ένέργεια, ή όποια άποταμιεύεται εις χημικάς ένώσεις υπό μορφήν ύψηλής ενεργείας δεσμών, ώς πυροφωσφορικών κ.ά. (εικών 3). Ο δέκτης ούτος του υδρογόνου δύναται να είναι δξυγόνον, νιτρικά ή θειικά άλατα, οργανικά ένώσεις και γενικώς δξειδοαναγωγικά συστήματα, τα όποια δύναται να χρησιμοποιηθοϋν ώς τεχνητοί δέκται υδρογόνου εκ μερικών άναεροβίων ή άεροβίων μικροοργανισμών τη άπουσία δξυγόνου. Έάν ή άνηγμένη μορφή ενός ενζύμου ήτο δυνατόν

μων και ήλεκτροδίων. Το κυανούν του μεθυλενίου (14) και το σιδηρικυανιούχον κάλιον (15, 16) έχουν μελετηθῆ. Εις την δευτέραν περίπτωση ένδειχθη ότι ζώντα βακτήρια (*E. chericchia coli*) μεταβολίζον (δξειδώνουν) διάφορους ούσιās (υδατάνθρακος, δικαρβονικά δξέα κ.ά.), τη άπουσία άερος (δξυγόνου) χρησιμοποιούντα το σιδηρικυανιούχον κάλιον ώς δέκτην υδρογόνου και ήλεκτρονίων. Το δξειδοαναγωγικόν δυναμικόν του μίγματος Σιδηρι - σιδηροκυανιούχου καλίου (εις άναλ. 1 : 1) είναι +0.4 Volts εις pH=7 και ούτω δύναται θεωρητικώς τουλάχιστον να δξειδώσῃ την δξειδάσῃ των κυτοχρωμάτων όπως και το δξυγόνον (εικών 3).

Το βιολογικόν σύστημα ήτοι βακτήρια, μεταβολιζόμενη ούσία και σιδηρι - σιδηροκυανιούχον κάλιον αποτελοϋν το ήμισυ του ΗΣΒΚ και δη το άνοδικόν τμήμα αυτού. Το δυναμικόν του ήλεκτροδίου (άνόδου) του έμβυθισμένου εις το βιολογικόν σύστημα έξαρτάται εκ της άναλογίας της δξειδωμένης

πρὸς τὴν ἀνηγγεμένην μορφήν τῆς ἠλεκτροχημικῶς ἐνεργοῦ οὐσίας, ἤτοι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἐκ τῆς ἀναλογίας σιδηρι/σιδηροκυανιοῦχου καλίου. Ἐὰν ἡ ἀνοδος συνδεθῇ μετὰ τοῦ ἠλεκτροδίου τῆς καθόδου, τὸ ὁποῖον εἶναι ἐμβυθισμένον εἰς τὸ ὀξειδοαναγωγικὸν σύστημα τοῦ ἑτέρου ἡμίσεος τοῦ ΗΣΒΚ, μὲ διαφορετικὸν δυναμικόν, ἤτοι διαφορετικὴν ἀναλογία σιδηρι/σιδηροκυανιοῦχου καλίου, τὰ δυναμικὰ θὰ τείνουν νὰ ἐξισωθοῦν καὶ ρεῦμα οὕτω θὰ διατρέξῃ τὸ ἐξωτερικὸν κύκλωμα. Διὰ τῆς συνεχοῦς ἀναγωγῆς τοῦ σιδηρι-εἰς σιδηρο-ὑπὸ τῶν βακτηρίων καὶ τῆς συνεχοῦς ἠλεκτροχημικῆς ἐπανοξειδώσεως αὐτοῦ ἡ ἀναλογία σιδηρι-σιδηροκυανιοῦχου ἰόντων δυνατὸν νὰ παραμένῃ σταθερὰ καὶ οὕτω παραμένει σταθερὸν τὸ δυναμικὸν τῶν ἠλεκτροδίων. Ὅσον μεγαλύτερα ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ τῶν ὀξειδο-αναγωγικῶν συστημάτων ἀνόδου-καθόδου τόσον μεγαλύτερα ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἠλεκτροχημικὰ συστήματα ἀποτελούμενα ἐκ 2 ἢ περισσοτέρων ὀξειδοαναγωγικῶν οὐσιῶν.

Τὰ ΗΣΒΚ τοῦ τύπου Β πλεονεκτοῦν τῶν περιγραφέντων Α τύπου, διότι θεωρητικῶς τοῦλάχιστον δύναται νὰ γίνῃ τελεία ὀξειδώσις τοῦ καυσίμου καὶ οὕτω τελεία ἐκμετάλλευσις τῆς χημικῆς ἐνεργείας αὐτοῦ, π.χ., ἡ γλυκόζη ὀξειδοῦται τελείως εἰς $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ διὰ τῶν βακτηρίων, ἀποδίδουσα 680 Kcal/mole, ἐνῶ διὰ τῆς μερικῆς ὀξειδώσεως αὐτῆς κατὰ τὴν ζύμωσιν, πρὸς παραγωγὴν ὑδρογόνου, τὸ ὁποῖον εἶναι ἓν ἐκ τῶν τελικῶν προϊόντων, ἀποδίδει μόνον 60 Kcal/mole (ὡς εἰς ΗΣΒΚ τύπου Α).

Τὰ ΗΣΒΚ τύπου Β πλεονεκτοῦν ἐπίσης τῶν ἄλλων καθ' ὅτι δύνανται, ὡς ἐκ τῆς παρουσίας τῶν ὀξειδοαναγωγικῶν οὐσιῶν, νὰ λειτουργήσουν διὰ τῆς χρήσεως συνήθων ἠλεκτροδίων, πολὺ εὐθηνότερων τῶν ἐξ εὐγενῶν μετάλλων τοιούτων, ἀπαραιτήτων εἰς τὰ ΗΣΒΚ τύπου Α.

SUMMARY

Biochemical Fuel Cells

by **Lygeri Chadjipetrou-Kourounaki and P. Kourounakis**

Some theoretical aspects of fuel cells generally

are discussed with particular emphasis on Biochemical fuel cells. The possibilities and limitations of various types of Biochemical fuel cells have been considered in terms of the metabolic activities of microorganisms and the coupling of these to electrochemical systems.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. MITCHELL, W. (1963): Introduction, P. 1 In W. Mitchel, (ed.), Fuel cells. Academic Press, Inc., New York.
2. LEWIS, K.: Symposium on Bioelectrochemistry of Micro-organisms. IV. Biochemical Fuel Cells. Bacteriol. Rev. **30**, 101 (1966).
3. COHN, E.M.: Prospectives on Biochemical electricity. 16th Annual Power Sources Conference (1962).
4. BRAKE, T., TOWNSEND, R., and SILVERMAN, H.: Chem. Engin. progress **61** No. 12 (1965).
5. OSTWALD, W.: Z. Elektrochem. **1**, 122 (1894).
6. POTTER, M.C.: Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B, **84**, 260 (1911).
7. COHEN, B.: J. Bacteriol. **21**, 18 (1931).
8. 16th-19th Annual Power Sources Conferences (1962-1965).
9. SHAW, M.: Proc. 17th Annual Power Sources conf., p. 53 (1963).
10. BRAKE, T., MOMYER, W., CAVALLO, T. and SILVERMAN, H., Proc. 17th Annual Power Sources Conf., p. 56 (1963).
11. CANFIELD, J.H. and GOLDNER, B.H.: Research on applied Bioelectrochemistry. Final report, Magna Corp. Contract No. 623(1964).
12. ROHRBACK, G.H., SCOTT, W.R., and CANFIELD J.H.: Proc. 16th Annual Power Sourcesconf., p. 18 (1962).
13. GRAY YOUNG, T., HADJIPETROU, L., and LILLY, M.D.: Biotech. Bioengin. Vol. VIII, 581 (1966).
14. DAVIS, J.B.: Advances in applied Microb. **5**, 51 (1963).
15. HADJIPETROU, L., GRAY YOUNG, T., LILLY, M.D.: Effect of Ferricyanide on Energy production by E. Coli. J. Gen. Microb. **45**, 479 (1966).
16. HADJIPETROU, L., M.D. LILLY and P. KOUROUNAKIS: Antonie van Leeuwenhoek **36**, 531 (1970).

ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΙΣ ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΔΙ' ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Υπό Μ.Π. ΤΣΟΥΚΑΤΟΥ*, ΔΙΟΝ. ΙΘΑΚΗΣΙΟΥ** και ΔΗΜ. ΤΣΟΥΚΑΤΟΥ***

1. Εισαγωγή

Διὰ τοῦ ὄρου ἀποστειρώσεως ἐννοοῦμεν τὴν ἐφαρμογὴν ἐπὶ ἐνὸς ὑλικοῦ τοιούτων συνθηκῶν, ὥστε τοῦτο νὰ ἀπαλλαγῇ τῶν ζώντων μικροοργανισμῶν (παθογόνων καὶ μὴ, βλαστητικῶν μορφῶν μικροβίων ὡς καὶ σπόρων) καὶ νὰ παραμείνῃ οὕτω ἀνεξαρτήτως συνθηκῶν ἢ διαρκείας ἀποθηκεύσεως.

Εἰς τὴν πρᾶξιν ἡ ἀδυναμία ἐνὸς πληθυσμοῦ βακτηρίων νὰ διατηρήσῃ ἢ νὰ ἀυξήσῃ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰσοδυναμειῶν πρὸς τὴν ἐπίτευξιν ἀπολύτου ἀποστειρώσεως.

Σκοπὸς τοῦ παρόντος ἄρθρου εἶναι ἡ παρουσίασις τῆς ἀποστειρώσεως δι' ἀκτινοβολίας, ἥτοι μιᾶς σχετικῶς νέας μεθόδου, ἡ ὁποία συγκεντρώνει σημαντικὰ πλεονεκτήματα, ἰδίως προκειμένου περὶ ἀποστειρώσεως ἰατρικῶν προϊόντων.

2. Διάφοροι μέθοδοι ἀποστειρώσεως

Πρὸς ἐπίτευξιν ἀποστειρώσεως δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διάφοροι μέθοδοι. Ἡ ἐπιλογή ἐξ αὐτῶν τῆς πλέον καταλλήλου καθορίζεται μεγάλως ἀπὸ τὴν φύσιν καὶ τὴν σταθερότητα τοῦ πρὸς ἀποστειρώσιν ὑλικοῦ. Αἱ διάφοροι μέθοδοι ἀποστειρώσεως δύνανται νὰ ταξινομηθοῦν κατὰ κατηγορίας ὡς ἑξῆς:

α. Ἀποστειρώσεις εἰς αὐτόκαυστον διὰ θερμάνσεως ὑπὸ πίεσιν: Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἐπιτυγχάνεται ἀποστειρώσις διὰ θερμάνσεως ἐπὶ 30' εἰς τοὺς 115-116° C ἢ ἐπὶ 20' εἰς τοὺς 121° C. Συνήθως ἡ μέθοδος χρησιμοποιεῖται πρὸς ἀποστειρώσιν ὑδατικῶν διαλυμάτων ὡς καὶ ἐνδυμάτων καὶ ὄργάνων, πλὴν ὅμως εἰς τὴν δευτέραν ταύτην περίπτωσιν εἶναι καλλίτερον νὰ ἐφαρμόζεται θέρμανσις ἐπὶ 10' εἰς 126° C ἢ ἐπὶ 3' εἰς 134° C.

β. Ἀποστειρώσεις εἰς ξηρὸν κλίβανον: Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἐπιτυγχάνεται ἀποστειρώσις δι' ἐφαρμογῆς θερμοῦ ἀέρος θερμο-

κρασίας 160-180° C, ἐπὶ 2-4 ὥρας. Κυρίως ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται πρὸς ἀποστειρώσιν χειρουργικῶν ἐργαλείων καὶ κενῶν ὑαλίνων φορέων καὶ φιαλιδίων.

γ. Ψυχρὰ ἀποστειρώσεις: Κατ' αὐτὴν ἐπιτυγχάνεται ἀποστειρώσις διὰ χρησιμοποίησεως διαφόρων ἀερίων, τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν ὑψηλὴν ἀντιβακτηριακὴν δραστηριότητα. Τοιαῦτα ἀέρια εἶναι τὸ διοξειδίου τοῦ θείου, ἡ φορμαλδεϋδη, ἡ β-προπιολακτόνη καὶ τὸ σπυδαϊότερον ὄλων τὸ αἰθυλενοξειδίου (CH_2-CH_2).



Τούτου ἡ θανατηφόρος ἐπὶ τῶν μικροοργανισμῶν δράσις ἀποδίδεται εἰς τὴν ἀλκυλίωσιν τῶν συστατικῶν τοῦ κυττάρου δι' ἀντιδράσεως μετὰ ($-\text{OH}$) ἢ ($-\text{NH}_2$), ἢ ($-\text{SH}$) ὁμάδων. Τὸ αἰθυλενοξειδίου χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν φαρμακευτικὴν βιομηχανίαν διὰ τὴν ἀποστειρώσιν ἀντιβιοτικῶν, πλαστικῶν ὑλικῶν συσκευασίας, ἐλαστικῶν, ὑαλίνων ἢ μεταλλικῶν ἰατρικῶν ἀντικειμένων. Ἐπίσης πρὸς ἀποστειρώσιν ἐνδυμασίων, ραμμάτων, συρίγγων, βελονῶν κλπ.

Ἐτερον χημικὸν παρασκεύασμα εἶναι ἡ Bayconin (διαίθυλεστήρ τοῦ πυροκαρβονικοῦ ὀξέος, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{O}$). Τὸ κύριον χαρακτηριστικὸν ταύτης εἶναι ἡ εἰς ὑδατικὰ διαλύματα ἀποσύνθεσις τῆς, ἐντὸς 24 ὥρων, πρὸς διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ αἰθυλικὴν ἀλκοόλην. Χρησιμοποιεῖται κυρίως εἰς τὴν βιομηχανίαν τοῦ οἴνου καὶ τοῦ ζύθου, ἐναντίον τῆς μούχλας καὶ τῆς μικροβιακῆς ἀλλοιώσεως.

δ. Ἀποστειρώσεις διὰ διηθησεως μέσφ φίλτρων: Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἡ ἀποστειρώσις ἐπιτυγχάνεται διὰ χρησιμοποίησεως εἰδικῶν φίλτρων (Millipore). Ταῦτα κατασκευάζονται μετὰ μέγεθος πόρων δυνάμενον νὰ κυμανθῇ μεταξὺ 0,01-5 μ., ἀντέχουν εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 120° C, δὲν ἐπηρεάζονται ἀπὸ pH κυμαινόμενον μεταξὺ 2-10 καὶ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν τόσοσιν μετὰ ἀρνητικὴν ὅσον καὶ μετὰ θετικὴν πίεσιν. Χρησιμοποιοῦνται πρὸς ἀποστειρώσιν ἐνεσίμων ἀντιβιοτικῶν, φαρμάκων ἀποσυντιθεμένων εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας καὶ ἐνεσίμων ραδιοφαρμάκων περιεχόντων ἐξαιρετικὰ βραχύβια ραδιονουκλεΐδια.

ε. Ἀποστειρώσεις δι' ἀκτινοβολίας: Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἡ ἀποστειρώσις ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς θανατηφόρου δράσεως τῶν ἀκτινοβολιῶν ἐπὶ τῶν μικροοργανισμῶν.

* Πυρηνικὸς χημικὸς Τομεάρχης Τεχνολογικῶν Ἐφαρμογῶν Κ.Π.Ε. «Δημόκριτος», Μ.Σ. Παν. Iowa, Ph. D. Παν. Michigan.

** Δρ. Ραδιοφαρμακοποιός, Παν. Ἀθηνῶν, ἐπιστήμων Κ.Π.Ε. «Δημόκριτος».

*** Χειρουργός, Διδ. Παν. Ἀθηνῶν, Ἐπιμελητὴς Γενικοῦ Κρατικοῦ Νοσοκομείου Ἀθηνῶν.

3. Πλεονεκτήματα της αποστείρωσεως δι' ακτινοβολίας

Ἡ αποστείρωσις δι' ακτινοβολίας συγκεντρώνει ὀρισμένα ἐξαιρετικὰ σημαντικὰ πλεονεκτήματα ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς ἄλλας μεθόδους, ἰδίως προκειμένου περὶ ἀποστείρωσεως ἱατρικῶν προϊόντων. Τὰ σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι τὰ ἑξῆς :

α. Ἀμελητέα αὐξήσεις τῆς θερμοκρασίας τῶν ἀποστειρουμένων ἀντικειμένων. Ὡς ἐκ τούτου ἡ μέθοδος δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐπὶ ἀντικειμένων εὐαίσθητων εἰς τὴν θερμότητα. Οὕτω καθίσταται δυνατὴ ἡ χρησιμοποίησις νέων εὐθηνῶν ὑλικῶν, συνήθως πλαστικῶν, διὰ τὴν κατασκευὴν πολλῶν, χρησιμοποιουμένων εἰς τὴν ἱατρικὴν, ἀντικειμένων, ὡς π.χ. συρίγγων, βελονῶν, καθετήρων κλπ. Ἡ δυνατότης αὕτη ἔχει ὀδηγήσει εἰς πολλὰς ἀναθεωρήσεις ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸ σχέδιον τῶν ἱατρικῶν ἐργαλείων καὶ ἡ ἀντίληψις τῆς μιᾶς χρήσεως ἔχει τώρα σταθερῶς ἐδραιωθῆ.

Ἀντιθέτως ἡ ἀποστείρωσις εἰς αὐτόκαυστον, λόγω τῆς ἀναπτυσσομένης ὑψηλῆς θερμοκρασίας, καθιστᾷ ἀναγκαίαν τὴν χρησιμοποίησιν ὑλικῶν ὑψηλοῦ κόστους καὶ δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ πρὸς ἀποστείρωσιν βιολογικῶν ἰσθῶν (π.χ. τὰ ὅστᾳ εἰς αὐτόκαυστον ὑφίστανται σοβαρὰν βλάβην εἰς τὰς μηχανικὰς καὶ βιολογικὰς τῶν ἰδιοτήτας) ἢ εὐαίσθητων εἰς τὴν θερμότητα φαρμακευτικῶν προϊόντων.

β. Ἀπουσία οἰασδῆποτε τοξικότητος καὶ χημικῆς δραστηριότητος: Συνήθως αἱ κατὰ τὴν ἀκτινοβολίην προκαλούμεναι μεταβολαὶ (φυσικαὶ ἢ χημικαὶ) δύναται νὰ χαρακτηρισθοῦν ὡς ἀμελητέα. Ἀντιθέτως τὸ αἰθυλενοξειδίου εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο παρουσιάζει σημαντικὰ μειονεκτήματα. Κατ' ἀρχὴν, αὐτὸ καθ' ἑαυτὸ, εἶναι τοξικὸν καὶ ἐρεθιστικὸν τοῦ δέρματος. Ὡς ἐκ τούτου οἰαδῆποτε ὑπολείμματα ἐπὶ ἀντικειμένων ἀποστειρωθέντων δι' αὐτοῦ πρέπει νὰ ἀπομακρύνωνται πρὸ τῆς τελικῆς διαθέσεως. Ἐπιπλέον τοῦτο εἶναι χημικῶς ἄκρως δραστικόν. Οὕτω ἀντιδρᾷ μὲ πολλὰ ὑλικά, δημιουργουμένων τοξικῶν προϊόντων, ὡς π.χ. σχηματισμὸς τῆς τοξικῆς οὐσίας αἰθυλενοχλωρυδρίνης, ὄχι μόνον ἀπὸ ἰσοτονικὸν διάλυμα χλωριούχου νατρίου, ἀλλὰ καὶ ἀπ' εὐθείας ἀπὸ τὸ πλαστικὸν PVC.

Λόγω τῶν ἀνωτέρω, μετὰ τὴν χρησιμοποίησιν πρὸς ἀποστείρωσιν τοῦ αἰθυλενοξειδίου, καθίσταται ἀπαραίτητος ἡ διεξαγωγή ἐξαιρετικῶς λεπτομεροῦς μικροβιολογικοῦ ἐλέγχου.

γ. Δυνατότης ἀποστείρωσεως συσκευασμένων, ἐσφραγισμένων, ἐτοιμῶν πρὸς διάθεσιν ἀντικειμένων: Τοῦτο ἀποτελεῖ ἐν ἀπὸ τὰ σημαντικώτερα πλεονεκτήματα τῆς ἀποστείρωσεως δι' ἀκτινοβολίας, διότι, διὰ τοῦ τρόπου τούτου, καθίσταται ἀδύνατος ἡ ἐκ νέου μόλυνσις τοῦ ἀντικειμένου πρὸ τῆς χρήσεώς του. Ἡ ἰκανότης αὕτη ἔχει ὀδηγήσει εἰς πολλὰς

ἀναθεωρήσεις καὶ ἀπλοποιήσεις ὡς πρὸς τὸ σχέδιον τῶν ἱατρικῶν ἐργαλείων.

δ. Ὑψηλὸς παράγων ἀσφαλείας: Ὁ παράγων ἀσφαλείας, κατὰ τὴν ἀποστείρωσιν διὰ θερμάνσεως ἐντὸς αὐτοκαύστου, εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 10^6 . Ὁ παράγων οὗτος ἔχει ἀποδειχθῆ ἰκανοποιητικὸς ἐπὶ πολλὰ ἔτη. Βεβαίως, τοῦτο ἀναφέρεται εἰς τὴν ἀποστείρωσιν, ἥτις τελεῖται κατ' ὄρθον τρόπον.

Κατὰ τὴν ἀποστείρωσιν δι' ἀκτινοβολίας ἐφαρμόζεται συνήθως ἔτι μεγαλύτερος παράγων ἀσφαλείας, τῆς τάξεως τοῦ 10^8 . Τοῦτο ἰσοδυναμεῖ μὲ πιθανότητα μικροτέραν τοῦ 10^{-6} ζώντων μικροοργανισμῶν ἀνὰ συνεσκευασμένον, μὴ ἀπεστειρωμένον ἀντικείμενον, ἐὰν ὁ μέσος ἀρχικὸς ἀριθμὸς εἶναι μικρότερος τοῦ 100. Βεβαίως λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν καὶ τῆς τελικῆς χρήσεως τοῦ ἀπεστειρωμένου ἀντικειμένου, πιθανὸν νὰ θεωρηθῇ ὡς ἰκανοποιητικὸς καὶ ἕνας μικρότερος παράγων ἀσφαλείας, ἐνῶ ὁ παράγων 10^8 θεωρεῖται ὡς ἀναγκαῖος διὰ προϊόντα, εἰς τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατὸς ὁ πολλαπλασιασμὸς τῶν μικροοργανισμῶν, π.χ. συσκευὴ τραπέζης αἵματος.

ε. Εὐκόλος ρύθμισις τῆς δόσεως τῆς ἀκτινοβολίας: Ἡ δόσις τῆς ἀκτινοβολίας, ἰδίως προκειμένου περὶ πηγῆς Co-60, δύναται νὰ ρυθμισθῇ εὐκόλως καὶ μετὰ μεγάλης ἀκριβείας. Οὕτω ἐξασφαλίζεται ὑψηλὸς βαθμὸς σταθερότητος ὡς πρὸς τὴν ἀποτελεσματικὴν ἀποστείρωσιν τῶν ἀντικειμένων. Τοῦτο καθιστᾷ τὴν μέθοδον ὄλος ἰδιαίτερος κατάλληλον διὰ τοὺς μικροὺς παραγωγούς, οἱ ὅποιοι εἶναι ἐξαιρετικὰ δύσκολον νὰ ἐγκαταστήσουν μίαν ὑψηλῆς ποιότητος μονάδα ἀποστείρωσεως δι' αἰθυλενοξειδίου.

στ. Χαμηλὸν κόστος ἀποστείρωσεως: Μία συγκριτικὴ μελέτη μεταξὺ τοῦ κόστους ἀποστείρωσεως δι' αἰθυλενοξειδίου καὶ δι' ἀκτινοβολίας δεικνύει, ὅτι ἡ πρώτη μέθοδος εἶναι περισσότερο οἰκονομικὴ. Πλὴν ὁμως πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν, ὅτι τὸ κόστος ἀποστείρωσεως ἀντιπροσωπεύει μόνον τὸ 3 - 5% τοῦ συνολικοῦ κόστους παραγωγῆς τοῦ ἀντικειμένου. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἐπιλογή μεταξὺ τῶν δύο μεθόδων δὲν πρέπει νὰ βασισθῇ κυρίως ἐπὶ τῆς οἰκονομίας τῆς ἀποστείρωσεως, ἀλλὰ πρέπει νὰ ἀποσκοπῇ εἰς μίαν ἀποτελεσματικὴν ὀλοκλήρωσιν τοιούτων παραγόντων ὡς τὸ μέγεθος, πυκνότης, σχῆμα καὶ ὑλικὸν συσκευασίας. Ἀλλὰ εἰς ὄλους τοὺς ἀνωτέρω παράγοντας πλεονεκτητεῖ ἡ μέθοδος τῆς ἀποστείρωσεως δι' ἀκτινοβολίας.

ζ. Ὑπαρξίς διεθνοῦς κώδικος: Ἡ ἀποστείρωσις δι' ἀκτινοβολίας εἶναι ἡ μόνη μέθοδος ἀποστείρωσεως, διὰ τὴν ὁποῖαν ἔχει συνταχθῆ διεθνῆς κώδιξ καὶ μάλιστα ὑπὸ μιᾶς ἐπιτροπῆς τοῦ κύρους τοῦ ΔΟΑΕ. Δὲν ὑπάρχει τίποτε τὸ ἀντίστοιχον διὰ τὴν ἀποστείρωσιν δι' αἰθυλενοξειδίου ἢ διὰ θερμάνσεως ἐντὸς αὐτοκαύστου.

Τὸ γενικὸν συμπέρασμα εἶναι ὅτι ἡ ἀποστείρωσις τῶν ἱατρικῶν προϊόντων δι' ἀκτινοβολίας παρουσιάζει σοβαρώτατα πλεονεκτήματα ἐναντι τῶν ἄλλων μεθόδων καὶ εἶναι ἡ μέθο-

δος, ήτις μελλοντικώς θα αντικαταστήσει οίανδήποτε άλλην.

Τούτο αποδεικνύεται και εκ του γεγονότος, ότι εις την Δανίαν ήρχισαν την αποστείρωσιν ιατρικών προϊόντων τὸ ἔτος 1961 διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ἐνὸς 5 KV, 10 MEV γραμμικοῦ ἐπιταχυντοῦ ἠλεκτρονίων. Τὸ ἔτος 1961-62 ἀπεστειρώθησαν ἀντικείμενα βάρους 50.000 lbs/ἔτος, τὸ 1964 ἠυξήθη ὁ ἀριθμὸς εἰς 200.000 lbs/ἔτος, τὸ 1965 εἰς 500.000 lbs/ἔτος, διὰ νὰ ἀνέλθῃ τελικῶς τὸ 1966 εἰς 600.000 lbs/ἔτος, τούτου ὀφειλομένου εἰς κορεσμόν τοῦ ἐπιταχυντοῦ παρὰ τῆς ἀγορᾶς.

4. Τρόπος δράσεως τῶν ἰοντιζουσῶν ἀκτινοβολιῶν ἐπὶ τῶν μικροοργανισμῶν

Διὰ τοῦ ὄρου ἰοντίζουσαι ἀκτινοβολία ἐννοοῦμεν τὰς ἀκτίννας α, β, γ καὶ Χ. Ἐχει διαπιστωθῆ, ὅτι δι' αὐτῶν δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ ἀποστείρωσις, ὀφειλομένη εἰς τὴν θανατηφόρον δρᾶσιν τούτων ἐπὶ τῶν μικροοργανισμῶν.

Ἐὰν ὑπολογισθῇ ἡ ἰσοδύναμος πρὸς τὴν θανατηφόρον δόσιν ἐνέργεια τῶν ἀκτινοβολιῶν, εὐρίσκειται ὅτι αὕτη εἶναι περίπου ἴση μετὰ τὴν εἰς θερμίδας ἄξίαν ἐνὸς φλτζανιοῦ τεῖου. Ἐπομένως γεννᾶται τὸ εὐλογον ἐρώτημα, πῶς μία τόσον μικρὰ δόσις ἐνεργείας εἶναι ἱκανὴ νὰ προκαλέσῃ θανατηφόρον ἀποτέλεσμα ;

Εἰς τὸ ἐρώτημα τοῦτο ἐδόθη ἀπάντησις ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἡ ἀπορροφούμενη ἐνέργεια δὲν κατανέμεται ὁμοιομόρφως εἰς ὅλον τὸ ἀκτινοβολουμένον σῶμα, ἀλλὰ ἀπορροφεῖται ἀπὸ μικροσκοπικὰς περιοχὰς τοῦ συστήματος, προκαλουμένης οὕτω σοβαρωτάτης καταστροφῆς εἰς τὰ σημεῖα ταῦτα.

Ἀρχικῶς ἐπιστεύετο, ὅτι ὁ τρόπος δράσεως τῶν ἀκτινοβολιῶν ἦτο μόνον ἄμεσος¹, δηλαδὴ ὠφέλιμο ἀποκλειστικῶς εἰς τὴν ἀπορρόφησιν τῆς ἀκτινοβολίας ὑπὸ τῶν μορίων τῶν κυττάρων. Σήμερον ὅμως ἔχει ἀποδειχθῆ, ὅτι ἡ ἀκτινοβολία δρᾶ καὶ ἐμμέσως, ἤτοι διὰ τῶν ἐλευθέρων ριζῶν καὶ ἐνεργοποιημένων μορίων, τὰ ὁποῖα σχηματίζονται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τῶν ἀκτινοβολιῶν μετὰ τῆς ὕλης.

Ὡς γνωστόν, τὰ κύτταρα ἀποτελοῦνται κατὰ 70% ἀπὸ ὕδωρ. Ἡ ἔμμεσος λοιπὸν δρᾶσις ὀφείλεται κυρίως εἰς τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀκτινοβολίας ἐπὶ τοῦ ὕδατικοῦ περιεχομένου τοῦ κυττάρου. Συγκεκριμένως διὰ τῆς ἀκτινοβολίας τὸ H_2O μετατρέπεται εἰς H , OH , e^{-aq} , H_2 , HO_2 , H_2O_2 . Τὰ H , HO καὶ e^{-aq} ἀντιδρῶν μετὰ τῶν μακρομορίων τῶν κυττάρων καὶ προκαλοῦν τὴν βιολογικὴν ζημίαν.

Κατὰ τὰς συγχρόνους ἀντιλήψεις ἡ θανατηφόρος δρᾶσις τῶν ἀκτινοβολιῶν ἀποδίδεται^{2,3} εἰς τὴν ὑπὸ αὐτῶν ἀποικοδόμησιν τοῦ DNA (δεσοξυριβονουκλεϊνικοῦ ὀξεόσ). Ἡ ἀποικοδόμησις τοῦ DNA συνοδεύεται ὑπὸ θραύσεως τοῦ RNA (ριβονουκλεϊνικοῦ ὀξεόσ). Ἀλλὰ ὡς γνωστόν, τὰ μόρια τοῦ DNA περιέχουν τὰς γενετικὰς πληροφορίας, αἱ ὁποῖαι «μεταγράφονται» εἰς ἰσάριθμα μόρια τοῦ RNA, ἵνα τελικῶς μεταφερθοῦν εἰς τὸ κυτταρικὸν κυτόπλασμα. Ἡ πρόκλησις λοιπὸν ζημιῶν εἰς τόσον ζωτικὰ μό-

ρια ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν θανάτωσιν τοῦ κυττάρου.

Τὰ ἀνωτέρω ἀποτελοῦν μόνον ἀπαρχὴν τῆς προσπάθειας διὰ τὴν κατανόησιν τοῦ τρόπου δράσεως τῶν ἰοντιζουσῶν ἀκτινοβολιῶν ἐπὶ τῶν μικροοργανισμῶν. Περαιτέρω μελέτη, ἰδίως ἐπὶ τοῦ τρόπου δράσεως τῶν ἀκτινοβολιῶν ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τῶν κυττάρων, καθὼς ἐπίσης καὶ ἐπὶ τοῦ γενετικοῦ ὕλικου, δυνατόν νὰ ὀδηγήσῃ εἰς ἐλάττωσιν τῆς ἀπαιτουμένης, πρὸς ἐπίτευξιν ἀποστείρωσεως, δόσεως.

5. Παράγοντες ἀπὸ τοὺς ὁποίους ἐξαρτᾶται ἡ ἀπαιτούμενη πρὸς ἀποστείρωσιν δόσις

Πρὸς ἀποστείρωσιν ἐνὸς μέσου δι' ἀκτινοβολίας πρέπει τοῦτο νὰ ἀπορροφήσῃ ἐπαρκῆ δόσιν. Λέγοντες δόσιν ἐννοοῦμεν τὴν ἐνέργειαν, ἡ ὁποία ἀπορροφεῖται ἀνὰ γραμμάριον ὕλης κατὰ τὴν διόδον τῆς ἀκτινοβολίας διὰ τοῦ μέσου. Ἡ ἀπαιτούμενη, πρὸς ἐπίτευξιν ἀποστείρωσεως, δόσις δὲν εἶναι σταθερά, ἀλλὰ μεταβάλλεται, ἐξαρτωμένη ἀπὸ ὀλόκληρον σειρὰν παραγόντων, ὡς τοιούτων σχετιζομένων μετὰ τὸν μικροοργανισμόν, τὴν ἀκτινοβολίαν, τὸ περιβάλλον, τὸν ἐπιδιωκόμενον βαθμὸν ἀποστείρωσεως κλπ.

α. Παράγοντες σχετιζόμενοι μετὰ τὸν μικροοργανισμόν :

1) Εἶδος μικροοργανισμοῦ

Ἡ ραδιοευαισθησία, δηλαδὴ ἡ εὐαισθησία τῶν διαφόρων βακτηρίων εἰς τὴν ἀκτινοβολίαν, ποικίλλει μεγάλως. Οὕτω, π.χ., ἡ ἀπαιτούμενη πρὸς 90% ἀπενεργοποίησιν δόσις διὰ μὲν τὰς *Pseudomonas* spp εἶναι μικροτέρα τῶν 2 krad, ἐνῶ ἀντιθέτως διὰ τὸν *Micrococcus radiodurans* ἀνέρχεται εἰς 750 krad. Πρὸς καθορισμὸν τῆς ραδιοευαισθησίας τῶν διαφόρων μικροοργανισμῶν ἔχει διεξαχθῆ σημαντικὴ ἔρευνα^(4,5) καὶ ὁ Thornley (6) εἰς πίνακα παρέχει τὴν σχετικὴν ραδιοευαισθησίαν τῶν διαφόρων βακτηριακῶν εἰδῶν. Γενικῶς, μετὰ τὴν ἐξαιρέσιν ὀρισμένων κόκκων, δυνατόμεθα νὰ εἴπωμεν, ὅτι οἱ σπόροι εἶναι περισσότερο ἀνθεκτικοὶ εἰς τὴν ἀκτινοβολίαν ἀπὸ τοὺς ἐκπλασθητικούς ὀργανισμούς.

Ὡς ἤδη ἀνεφέρθη, ἡ θανατηφόρος δρᾶσις τῆς ἀκτινοβολίας ἐπὶ τῶν μικροοργανισμῶν ὀφείλεται κυρίως εἰς τὰς προκαλουμένας ἐπὶ τοῦ DNA ζημίας. Αἱ ζημίαι αὗται κατὰ μὲν τὴν ἀκτινοβολήσιν δι' ὑπεριωδῶν ἀκτίνων συνίστανται εἰς τὸν σχηματισμὸν τῆς πυριμιδίνης (διμεροῦς προϊόντος), κατὰ δὲ τὴν ἀκτινοβολήσιν διὰ ἰοντιζούσης ἀκτινοβολίας εἰς τὴν πρόκλησιν ἀπλῶν ἢ διπλῶν θραυσμάτων τῆς ἀλύσεως.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἔχει σταθερῶς ἐδραιωθῆ ἡ ἄποψις τῆς ὑπάρξεως μηχανισμῶν ἀποκαταστάσεως τῶν ἐπὶ τοῦ DNA προκαλουμένων ζημιῶν. Ὡς παράδειγμα τοιούτου μηχανισμοῦ δύναται νὰ ἀναφερθῆ τὸ φαινόμενον τῆς φωτοενεργοποίησης. Τοῦτο ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς παρουσίας

ένος ενζύμου, το όποιο συνενούται, ακόμη και εις το σκότος, με το σχηματισθέν, κατά την ακτινοβόλησιν δι' υπεριωδών ακτίνων, διμερές του DNA. Το σύμπλεγμα διμερές-ενζύμον, παρουσία φωτός μήκους κύματος 370 μμ, διασπάζεται υπό ταυτόχρονον σχηματισμόν του μονομερούς του DNA. Όμοίως είναι δυνατή ή αποκατάστασις των άπλων θρασμάτων όχι όμως και των διπλών του DNA. Έχει προβλεφθή, ότι ή αποκατάστασις τούτων δύναται να επιτευχθή διά τής εν σειρά δράσεως εξωνουκλεάσης, DNA-πολυμεράσης και polynucleotide ligase (πολυνουκλεοτιδική λιγάση).

Συμπερασματικώς ή ραδιοευαισθησία ή μη ένος μικροοργανισμού αποδίδεται κυρίως εις την μικράν ή μεγάλην ικανότητα τούτου να αποκαταστήση τας υπό τής ακτινοβολίας προκληθείσας ζημίας.

2) Άριθμός μικροοργανισμών πρό τής ακτινοβολήσεως

Είναι προφανές, ότι ό αριθμός των μικροοργανισμών πρό τής ακτινοβολήσεως θα άσκη κάποιαν επίδρασιν επί τής απαιτούμενης πρός άποστείρωσιν δόσεως. Ούτω οί Kempre et al. (7) εύρον ότι, πρός άποστείρωσιν κρέατος περιέχοντος 0,4 σπόρους/g και 40,000 σπόρους/g, άπητήθησαν δόσεις 2,5 Mrps και 4,0 Mrps αντίστοιχως.

3) Διάφοροι άλλοι παράγοντες, ως π.χ. στάδιον αναπτύξεως και ήλικία του μικροοργανισμού, μέσον αναπτύξεως μικροοργανισμού πρό τής ακτινοβολήσεως, άποθήκευσις μετά την ακτινοβόλησιν, δύνανται να μεταβάλουν την ραδιοευαισθησίαν συγκεκριμένου μικροοργανισμού.

β. Παράγοντες σχετιζόμενοι με το περιβάλλον

Ός ήδη άνεφέρθη, ό μηχανισμός δράσεως των ακτινοβολιών είναι άμεσος και έμμεσος. Άκριβώς λόγω τής έμμέσου δράσεως είναι προφανές, ότι το περιβάλλον πρέπει να άσκη επίδρασιν τινα επί τής ραδιοευαισθησίας του μικροοργανισμού. Έπομένως, ή άέριος φάσις, ή θερμοκρασία, ό βαθμός ένυδατώσεως, ή παρουσία προστατευτικών ή ευαισθητοποιητικών ουσιών, είναι παράγοντες, οί όποιοι πρέπει να εξετασθούν.

1) Επίδρασις άέριου φάσεως

Η άέριος φάσις έχει από μακροϋ αναγνωρισθή ως παράγων δυνάμενος να μεταβάλη την ραδιοευαισθησίαν των βακτηρίων. Ούτω, υπό των Hollander et al. (8) έχει δειχθή, ότι αί Escherichia coli παρουσιάζουν μεγαλυτέραν ραδιοευαισθησίαν εις άτμοσφαιραν O₂ παρά εις τοιαύτην άζώτου. Έπίσης ό Powers (9) έδειξεν, ότι ή παρουσία δξυγόνου κατά την ακτινοβόλησιν οδηγεί εις αύξησιν τής ραδιοευαισθησίας, τούτου αποδιδόμενου εις την λόγω τής παρουσίας δξυγόνου, αύξησιν του άριθμού των ριζών OH, HO₂ ως και των υπεροξειδίων και την εξ αύτής ένίσχυσιν τής έμμέσου δράσεως των ακτινοβολιών.

Τέλος, έχει δειχθή ότι εις ξηρά συστήματα το δξυγόνον προκαλεί πολυ μεγαλυτέραν αύξησιν τής ραδιοευαισθησίας από ό,τι εις υγρά συστήματα, γεγονός το όποιο σημαίνει, ότι το ύδωρ παρεμβαίνει επί των υπό του δξυγόνου προκαλουμένων μεταβολών.

2) Επίδρασις βαθμού ένυδατώσεως

Γενικώς τα βακτήρια εις υγρόν περιβάλλον παρουσιάζουν ηύξημένην ραδιοευαισθησίαν έναντι τής παρουσιαζόμενης εις ξηρόν τοιούτον. Τούτο αποδίδεται εις την εις ξηρόν περιβάλλον άπουσίαν τής έμμέσου δράσεως των ακτινοβολιών.

Παρά ταύτα ό Powers (9) ύπογραμμίζει, ότι προκειμένου περι σπόρων, το ύδωρ δυνατόν να δράση διττώς, ως προστατευτικόν και ως ευαισθητοποιητικόν. Η διττή δράσις του ύδατος δύναται να εξηγηθή διά τής παραδοχής, ότι τούτο δρᾷ άλλοτε κατά φυσικόν και άλλοτε κατά χημικόν τρόπον.

3) Επίδρασις θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία είναι εις έκ των πλέον σημαντικών παραγόντων και πρέπει όπωσδήποτε να λαμβάνεται υπ' όψιν κατά την ακτινοβόλησιν πρός άποστείρωσιν.

Γενικώς δυνάμεθα να ειπώμεν, ότι οί έκβλαστικοί μικροοργανισμοί είναι έξαιρετικά ευάισθητοι εις την θερμοκρασίαν, τής ραδιοευαισθησίας τούτων έλαττωμένης δι' έλαττώσεως τής θερμοκρασίας (10).

4) Επίδρασις ραδιοευαισθητοποιητικών ουσιών

Η δυνατότης χρησιμοποίησεως, κατά την δι' ακτινοβολίας άποστείρωσιν, χημικών ραδιοευαισθητοποιητικών ουσιών έχει εύρέως διερευνηθή και έχει εύρεθή ένας σημαντικός αριθμός τοιούτων ουσιών, αί όποιαι δύνανται να ταξινομηθούν ως εξής: α) Όξυγόνον, β) Άντιδραστήρια άλκυλιώσεως, γ) Άντιδραστήρια περιέχοντα την -SH ομάδα, δ) παράγωγα κινόνης, δ) διάφοροι ένώσεις ως αντιβιοτικά, υπεροξειδίου του ύδρογόνου κλπ. Γενικώς δέν έχει εισέτι καθορισθή ό μηχανισμός δράσεως των ραδιοευαισθητοποιητικών ουσιών. Πάντως αναφερόμενοι εις την δράσιν του ιωδοξεικου δξέος φαίνεται ότι το I είναι εκείνο το όποιο προκαλεί την ευαισθητοποίησιν. Ούτω έχει εύρεθή, ότι το I άντιδρᾷ με τας πρωτεϊνας τής μεμβράνης των E. coli και προκαλεί ευαισθητοποίησιν αποδιδομένην άφ' ένος μόν εις την δηλητηρίασιν των μικροοργανισμών, άφ' έτέρου δέ εις την δέσμευσιν των ενζύμων, τα όποια εύρίσκονται επί τής βακτηριακής μεμβράνης και τα όποια διαδραματίζουν σημαντικόν ρόλον εις τον μηχανισμόν αποκαταστάσεως των έκ τής ακτινοβολίας προκληθεισών ζημιών.

γ. Διάφοροι άλλοι παράγοντες

Έτεροι παράγοντες έκ των όποιων έξαρτάται ή απαιτούμενη πρός άποστείρωσιν δόσις, είναι οί εξής:

1) Συνδυασμένη δράσις θερμικής και ιοντιζούσης ακτινοβολίας

Έπ' αὐτοῦ, ὡς γενικὰ συμπεράσματα δυνάμεθα νὰ ἀναφέρωμεν, ὅτι ἐπιτυγχάνεται μεγαλύτερα ραδιοευσαισθητοποιήσις δι' ἐφαρμογῆς ταυτοχρόνως θερμικῆς καὶ ιοντιζούσης ἀκτινοβολίας. Οὕτω ἐλαττοῦται ἡ ἀπαιτούμενη πρὸς ἀποστείρωσιν δόσις καὶ διὰ τῆς θερμότητος ἀπενεργοποιούνται αἱ τοξίναι καὶ οἱ ἰοί, οἱ ὅποιοι πιθανὸν νὰ ὑπάρχουν εἰς τὴν ἀποστειρουμένην οὐσίαν.

2) Συνήθικαι ἀκτινοβολήσεως

Διὰ τοῦ ὄρου τούτου ἐννοοῦμεν τύπον, ἐνέργειαν, ρυθμὸν καὶ κλασματώσιν τῆς δόσεως.

3) Παρουσία τοξινῶν

Ἔχει ἀποδειχθῆ, ὅτι ἀκόμη καὶ ἐὰν χρησιμοποιηθοῦν, κατὰ τὴν ἀποστείρωσιν, δόσεις ὕψους 5 Mrads δὲν δυνάμεθα νὰ εἴμεθα βέβαιοι περὶ τῆς καταστροφῆς τῶν τοξινῶν (11). Διὰ τοῦτο πρέπει νὰ ἀποφύγωμεν τὴν παρουσίαν τοξινῶν εἰς τὸ πρὸς ἀποστείρωσιν δείγμα. Ὡς γνωστόν, αἱ τοξίναι εἶναι χημικαὶ οὐσίαι, παραγόμεναι ἀπὸ τοὺς μικροοργανισμούς. Ἄρα, πρὸς ἀποφυγὴν ἀναπτύξεως τοξινῶν, πρέπει νὰ καταβληθῆ ὅπως ἰδιαιτέρα προσπάθεια, ὅπως κρατηθῆ χαμηλὸς ὁ πρὸ τῆς ἀκτινοβολήσεως ἀριθμὸς τῶν μικροοργανισμῶν ἀνά δείγμα.

4) Παρουσία ραδιοανθεκτικῶν μικροοργανισμῶν

Διάφοροι ἐρευνηταὶ ἔχουν παρατηρήσει ἐν φαινόμενον καλούμενον διεθνῶς «Tailing off», ἥτοι τὴν παρουσίαν ζώντων μικροοργανισμῶν μετὰ τὴν ἀκτινοβόλησιν εἰς ὑψηλὰς δόσεις (12). Τοῦ φαινομένου τούτου δὲν ἔχει εἰσέτι καθορισθῆ πλήρως ἡ σημασία καὶ ἡ προκαλοῦσα αἰτία.

Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω, ἔχει ἀποδειχθῆ ἡ δυνατότης δημιουργίας ραδιοανθεκτικῶν μεταλλαγῶν (mutants).

Ἡ ραδιοανθεκτικότης αὐξάνεται μετὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀκτινοβολήσεων. Γενικῶς, ἡ πιθανότης δημιουργίας ραδιοανθεκτικῶν μεταλλαγῶν παρουσιάζεται ἐξαιρετικῶς μικρά, διότι αὐταὶ ἐμφανίζονται μετὰ 12 περίπου κύκλους ἀκτινοβολήσεως.

5) Ἐπιδιωκόμενον ὄριον ἀσφαλείας

Τέλος ἡ ἀπαιτούμενη πρὸς ἀποστείρωσιν δόσις ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ ἐπιδιωκόμενον ὄριον ἀσφαλείας. Οὕτω, π.χ., διὰ μερικὰ προϊόντα θεωρεῖται ὡς ἐπαρκῆς παράγων ἀσφαλείας τῆς τάξεως τοῦ 10^5 , ἐνῶ δι' ἕτερα ἀπαιτεῖται παρόμοιος παράγων τῆς τάξεως τοῦ 10^8 .

6. Σύγκρισις ἐγκαταστάσεων ἀποστειρώσεως δι' ἀκτινοβολίας

Βασικῶς, ἐπὶ τοῦ παρόντος, πρὸς ἀποστείρωσιν εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα ἱατρικῶν προϊόντων χρη-

σιμοποιοῦνται ἐπιταχυνταὶ ἠλεκτρονίων καὶ πηγαὶ Co - 60. Ἐπομένως, σκόπιμος εἶναι μία σύγκρισις μεταξὺ τῶν δύο μεθόδων, ἵνα διαπιστωθῆ ποία ἐξ αὐτῶν συγκεντρώνει τὰ περισσότερα πλεονεκτήματα.

Ἡ δυνατότης χρησιμοποίησεως τῆς ιοντιζούσης ἀκτινοβολίας πρὸς ἀποστείρωσιν διεπιστώθη πρὸ 20 περίπου ἐτῶν. Πρώτη ἡ ἐταιρεία Ethicon Inc. (13) τὸ ἔτος 1950, ἐχρησιμοποίησεν ἐπιταχυντὰς ἠλεκτρονίων δι' ἀποστείρωσιν εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα. Ἡ προτίμησις πρὸς τοὺς ἐπιταχυντὰς ἠλεκτρονίων ὠφείλετο εἰς τὸ ὑψηλὸν κόστος τοῦ Co - 60 καὶ εἰς τὴν ἀνυπαρξίαν πείρας ὡς πρὸς τὴν σχεδιάσιν καὶ τεχνολογίαν ἐπὶ τῆς χρήσεως Co - 60. Σήμερον ὅμως ἡ κατάστασις ἔχει μεταβληθῆ καὶ μία σύγκρισις τῶν δύο μεθόδων, βάσει τῶν συγχρόνων δεδομένων, ὀδηγεῖ εἰς τὰ ἀκόλουθα συμπεράσματα.

α. Σύγκρισις πηγῶν ἀκτινοβολίας

Ἡ ὑπὸ τῆς πηγῆς Co - 60 ἐκπεμπομένη γ -ἀκτινοβολία παρουσιάζει μεγάλην διεισδυτικὴν ἰκανότητα, ἥτις παρέχει μεγάλην ἐλευθερίαν ὅσον ἀφορᾷ τὴν σχεδιάσιν καὶ τοὺς χειρισμοὺς ἐπὶ τῆς συσκευασίας. Ἀντιθέτως ἡ ὑπὸ τῶν ἐπιταχυντῶν ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία εἰσδύει εἰς μικρὸν βάθος καὶ ὡς ἐκ τούτου εἶναι ἀποτελεσματικὴ κατὰ τὴν ἀκτινοβόλησιν ὑλικῶν τῶν ὁποίων ἡ ἀποστείρωσις ἀπαιτεῖ μικρὰν διεισδυτικὴν ἰκανότητα.

Ὁ ρυθμὸς δόσεως τῆς πηγῆς Co - 60 εἶναι μικρὸς ἀπαιτούμενης λειτουργίας μερικῶν ὥρων ἕως ἡμερῶν πρὸς ἀπόδοσιν πολλῶν Mrads. Ἀντιθέτως, ὑπὸ τοῦ ἐπιταχυντοῦ ἀποδίδονται πολλὰ Mrads εἰς διάστημα ἑνὸς δευτερολέπτου. Ἡ τεραστία αὕτη διαφορὰ μεταξὺ τῶν δύο ρυθμῶν δόσεως σχεδὸν ἀντισταθμίζεται ἀπὸ τὸ γεγονός, ὅτι διὰ τῆς πηγῆς Co - 60 ἀκτινοβολεῖται μεγάλη ποσότης προϊόντος, ἐνῶ διὰ τοῦ ἐπιταχυντοῦ μικρὰ ποσότης ταχέως κινουμένου προϊόντος.

Ὅσον ἀφορᾷ τὸ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ποσοστὸν τοῦ χρόνου κατὰ τὸ ὅποιον αἱ ἐγκαταστάσεις εἶναι διαθέσιμοι πρὸς χρῆσιν, τοῦτο διὰ μὲν τὴν πηγὴν Co - 60 ἀνέρχεται εἰς 95 %, λόγῳ τῆς ἐκ κατασκευῆς ἀπλότητος τῆς ὅλης ἐγκαταστάσεως, διὰ δὲ τὸν ἐπιταχυντὴν εἰς 70 - 80 %, τοῦ ὑπολοίπου χρόνου δαπανωμένου εἰς συντήρησιν καὶ ἐπισκευάς.

Τέλος τὸ ποσοστὸν τῆς ἐπωφελῶς χρησιμοποιουμένης ἀκτινοβολίας ἀνέρχεται δι' ἀμφότερα τὰ συστήματα εἰς 20 - 30 %.

β. Σύγκρισις λοιπῶν ἐξαρτημάτων ἐγκαταστάσεων ἀκτινοβολίας

Ὡς γνωστόν, τὰ ὑπὸ τοῦ ἐπιταχυντοῦ παραγόμενα ἠλεκτρόνια παρουσιάζουν μικρὰν διεισδυτικὴν ἰκανότητα, πλὴν ὅμως, λόγῳ τοῦ φαινομένου Bremsstrahlung παράγονται συγχρόνως καὶ ἀκτίνες X ὑψηλῆς ἐνεργείας καὶ ἐπομένως μεγάλης διεισδυτικῆς ἰκανότητος. Διὰ τοῦτο γενικῶς καὶ εἰς τὰ δύο συστήματα, πρὸς προστασίαν τοῦ προσωπικοῦ

απαιτείται θωράκιση εκ τσιμέντου πάχους 1,5-2 μέτρων. Επομένως το κόστος θωρακίσεως είναι περίπου το ίδιο.

Οι επιταχυντές πλεονεκτούν από πλευράς κόστους εις το σύστημα μεταφοράς και ασφαλείας. Η εγκατάσταση Co-60 απαιτεί σύστημα μεταφοράς πηγής και σύστημα τροφοδοσίας, του κόστους καθισταμένου περίπου διπλασίου εκείνου του επιταχυντού. Επίσης το σύστημα ασφαλείας της πηγής Co-60 είναι περισσότερο δαπανηρόν, πλην όμως τούτο αντιπροσωπεύει μικρόν ποσοστόν επί του συνολικού κόστους.

Η πηγή Co-60 πλεονεκτεί σημαντικώς εις συστήματα έλεγχου, διότι τα ηλεκτρονικά μέρη είναι απλά και ή ενέργεια, ή δόσις, ή γεωμετρική κατανομή και ο ρυθμός δόσεως δύνανται ευκόλως να υπολογισθούν. Αντιθέτως, εις τόν επιταχυντήν τα ηλεκτρονικά στοιχεία είναι πολύπλοκα και απαραίτητος είναι ο έλεγχος της ενεργείας του ρεύματος και του εύρους της δέσμης, ως επίσης και της ταχύτητος του μεταφορέως. Συμπερασματικώς, οι επιταχυντές απαιτούν την διαρκή παρακολούθησιν των συστημάτων έλεγχου υπό ένός χειριστού.

γ. Σύγκρισις κόστους λειτουργίας, συντηρήσεως, αύξησεως χωρητικότητας

Το κόστος λειτουργίας του Co-60 αποτελεί το 20-25 % εκείνου του επιταχυντού. Ουσιαστικώς τέσσαρες τεχνίται δύνανται να θέσουν εις λειτουργίαν την εγκατάστασιν με ρυθμόν τρεις βάρδιας ήμερησίως επί πέντε ήμέρας την εβδομάδα. Αντιθέτως διά την λειτουργίαν ένός επιταχυντού με ρυθμόν δύο βάρδιας ήμερησίως επί πέντε ήμέρας την εβδομάδα απαιτούνται δύο προϊστάμενοι με γνώσεις ηλεκτρονικής και πέντε τεχνίται. Επιπλέον απαιτείται προσωπικόν πρὸς διεξαγωγήν του έλέγχου, δειγματοληψίαν, τήρησιν αρχείου και δοσιμετρίαν πρὸς καθορισμόν του εύρου, όμοιογενείας, διεισδυτικότητας και δόσεως της ακτινοβολίας.

Η πηγή Co-60 πλεονεκτεί επίσης εις έξοδα συντηρήσεως, τὰ όποια άνέρχονται εις 10 % τών απαιτουμένων διά την συντήρησιν του επιταχυντού.

Τέλος ή πηγή Co-60 πλεονεκτεί σοβαρῶς και εις την δυνατότητα επεκτάσεως πρὸς αύξησιν της χωρητικότητας. Ένῳ ή χωρητικότης της πηγής Co-60 (υπό την προϋπόθεσιν ότι κατά την σχεδίασιν του συγκροτήματος έχουν γίνει αί σχετικαί προβλέψεις) δύναται σημαντικῶς να αύξηθῆ δι' άπλης προσθήκης νέας ποσότητος Co-60, ή αύξησις της χωρητικότητος του επιταχυντού απαιτεί ουσιαστικῶς μίαν νέαν εγκατάστασιν.

δ. Σύγκρισις αποσβέσεως αξίας εγκαταστάσεων

Υπό την προϋπόθεσιν ότι γίνεται σύγκρισις μεταξύ ένός επιταχυντού και μιάς πηγής Co-60 ή υποτίμησις είναι περίπου ή ίδια. Έν τούτοις συνήθως χρειάζονται δύο επιταχυνταί λόγω του χαμηλού ποσοστού (70 % - 80 %) χρόνου, κατά τόν όποϊόν ο επιταχυντής είναι διαθέσιμος.

Έκ τών εκτεθέντων προκύπτει ως γενικόν συμπέρασμα, ότι ή αποστείρωσις διά πηγής Co-60 σαφῶς πλεονεκτεί έναντι της αποστειρώσεως δι' επιταχυντού ήλεκτρονίων.

7. Διαδικασία αποστειρώσεως δι' ακτινοβολίας

Κατά την εφαρμογήν της μεθόδου της αποστειρώσεως δι' ακτινοβολίας όλως ιδιαίτερα προσοχή πρέπει να δοθῆ επί τών εξής σημείων:

α. Χῶροι

Οί χῶροι συναρμολογήσεως, συσκευασίας, αποστειρώσεως και αποθηκεύσεως πρέπει (1) να είναι απομονωμένοι εκ γειτονικῶν τοιούτων, δυναμένων να προκαλέσουν εις αυτούς μόλυνσιν (2) να αερίζονται καλῶς διά καθαροῦ άέρος (3) να διαθέτουν έπαρκείς εγκαταστάσεις καθαρισμοῦ τών ατόμων και (4) δυνατότητα άνέτου καθαρισμοῦ του χῶρου, κατά τακτά διαστήματα. Επιπλέον ο χῶρος αποθηκεύσεως πρέπει να είναι καθαρός, ξηρός και άπηλλυγμένος ζωύφιων.

β. Προσωπικόν

Το προσωπικόν πρέπει (1) να γνωρίζη καλῶς τούς τρόπους προκλήσεως μόλυνσεως, (2) να αποδίδη μεγίστην σημασίαν εις την διατήρησιν ύψηλῶν standards ατομικής καθαριότητος και καθαριότητος κατά τούς χειρισμούς και (3) να τελῆ υπό ιατρικὴν επίβλεψιν, ιδίως εις περιπτώσεις τοπικῶν ή επιδημικῶν ασθeneϊῶν.

γ. Προϊόντα

Τὰ πρὸς αποστείρωσιν προϊόντα πρέπει (1) να είναι καθαρά, (2) να συσκευάζονται κατά τρόπον αποκλείοντα την μόλυνσιν κατά την διάρκειαν της αποθηκεύσεως (διπλή πλαστική επένδυσις, αεροστεγῆς σφράγισις) και επιτρέποντα την εξαγωγήν τούτων υπό άσήπτους συνθήκας (3) να φέρουν επί της συσκευασίας ετικέτταν αναγράφουσαν περιεχόμενον, υπεύθυνον προμηθευτήν ή κατασκευαστήν, χρόνον και μέθοδον αποστειρώσεως και κωδικόν αριθμόν (4) να αποθηκεύονται κατά τρόπον αποκλείοντα την εκ λάθους άνάμειξιν άπεστειρωμένων και μή.

δ. Μικροβιολογικός έλεγχος

Πρὸς εξακρίβωσιν της αποτελεσματικῆς αποστειρώσεως πρέπει να διεξάγεται μικροβιολογικός έλεγχος κατά την αρχικὴν λειτουργίαν και όποτε δήποτε μεταβάλλεται ή μέθοδος. Κατά τόν μικροβιολογικόν έλεγχον χρησιμοποιούνται «μικροβιολογικά πρότυπα» περιέχοντα βακτήρια εκβλαστητικοῦ τύπου και ένδοσπόρια βακτηρίων. Η προμήθεια τών standards γίνεται διά μέσου του ΔΟΑΕ (Διεθνῆς Όργανισμός Ατομικής Ένεργείας) από έργαστήριον έγκεκριμένον ύπ' αὐτοῦ.

Π Ι Ν Α Ξ Ι

Έφαρμογαί εις τήν Ίατρικήν τής άποστειρώσεως δι' άκτινοβολίας

Ίατρικόν Προϊόν Ύποτελέσματα άκτινοβολήσεως

1. ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

- α) Προγεστερόνη Ύπετεύχθη άποστείρωσις διὰ 2,5 Mrads, πλην όμως δέν έχει εισέτι διαπιστωθή ή τοξικολογική και φαρμακολογική συμπεριφορά τών ως άνω ύλικών μετά τήν άκτινοβόλησιν.
- β) Πυριδοξίνη (Βιταμίνη Β6) Δυνατή ή άποστείρωσις άμφοτέρων έν στερεά καταστάσει διὰ 2 Mrads.
- γ. Ίσοτονικόν διάλυμα χλωριούχου νατρίου, Φλουορεσκεΐνη, Φραμυσετίνη Δυνατή ή άποστείρωσις δι' άκτινοβολήσεως εις 2,5 Mrads. Χρησιμοποιούνται ήδη κανονικώς πρός διάγνωσιν και θεραπείαν.
- δ) Ύδροκορτιζόνη (άλιοφή όφθαλμών) Δυνατή και παραδεκτή από φυσικής και χημικής πλευράς ή άποστείρωσις.
- ε) Ύντιβιοτικά τής τετρακυκλίνης Ύ άποστείρωσις τών άντιβιοτικών τής τετρακυκλίνης δι' άκτινοβολίας δυνατόν νά άποδειχθί ή φαρμόσιμος.
- στ) Thyroid (Θυρεοειδής) Δόσις 2 Mrads δέν προεκάλεσεν οίανδήποτε φυσικοχημικήν μεταβολήν εις τό προϊόν, ένθ ταυτοχρόνως επετεύχθη άποστείρωσις.

2. ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΙ ΙΣΤΟΙ

- α) Ύνθρώπινα όστᾶ, χόνδροι (άνθρώπινοι και μόσχου), περιτονία και άπονευρώσεις άγελάδος.
- β) Ίστοί Ύψύξις, λυοφίλις και άποστείρωσις δι' άκτινοβολίας δυνατόν νά καταργήση τήν άντιγονικότητα του σπογγώδους ίστου του όστου.
- γ) Χειρουργικά ράμματα Λυοφίλις και άποστείρωσις δι' άκτινοβολίας καθιστά δυνατήν τήν τελείαν διατήρησιν τής μορφολογικής δομής του ύλικου.
- δ) Μεταμοσχευμένα Ύ άποστείρωσις τών χειρουργικών ραμμάτων δι' άκτινοβολίας με δόσιν 2,5 Mrads εύρέθη άκρως άποτελεσματική άκόμη και διὰ ράμματα έσκεμμένως μολυσμένα δι' άνθεκτικών εις άκτινοβολίαν μικροοργανισμών.
- ε) Ύντερα Ύ άποστείρωσις επετεύχθη διὰ 2,5 Mrads. Δέν παρατηρήθη μεταβολή τής ύλης ή τών φυσικών χαρακτηριστικών. Βαλβίδες χρησιμοποιηθείσαι επί άσθενών λειτουργούν κανονικώς.
- ε) Ύντερα Ύ επετεύχθη άποστείρωσις δι' άκτινοβολίας εις 3,5 Mrads. Τά ούτω ληφθέντα προϊόντα εύρέθησαν άνώτερα άλλων άποστειρωθέντων δι' έτέρων μεθόδων.

3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΜΒΟΛΙΩΝ

- α) Ύμβόλια έναντίον προνυμφών Εις πολύαριθμα συστήματα φιλοξενούνται παράσιτα, ή άκτινοβολία έχει έλαττώσει ή μερικώς άδρανοποιήσει τά παράσιτα και ή μόλυνσις τών φιλοξενούντων τά παράσιτα ζώων δι' άκτινοβοληθέντων προνυμφών έχει προκαλέσει άνοσίαν. Ύδη χρησιμοποιούνται εις τήν κτηνιατρικήν και εις έμπορικην κλίμακα δύο είδη έμβολίων άποστειρωμένα διὰ άκτινοβολίας. Ύ άποστείρωσις δι' άκτινοβολίας δέν μεταβάλλει τήν τοξικότητα και τας άντιγονικάς και άνοσοποιητικάς ιδιότητες τών έμβολίων.

- β) Ύμβόλια και άντιγόνα κατά του τυφοειδούς πυρετου και τής δυσεντερίας
- γ) Παθογόνα βακτήρια και ίοι

Ύ άποστείρωσις τών 2,5 Mrads εύρέθη άλλοτε μέν έξαιρετικώς ύψηλή άλλοτε δε άνεπαρκής. Ύπίσης διεπιστώθη ότι ένίοτε είναι δυνατή έκλεκτική άποστείρωσις.

4. ΙΑΤΡΙΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΑΙ ΚΑΙ ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΑ

- α) Σωλήνες έκ Tygon χρησιμοποιούμενοι εις συσκευάς καρδιάς και πνευμόνων.
- β) Starr - Edwards προσθήκαι καρδιακής βαλβίδος

Ύ άποστείρωσις σωλήνων Tygon διὰ δόσεων 2,5 — 3 Mrads εις 20° C δέν προεκάλεσεν έλάττωσιν τής άντοχής εις τον έφελκυσμόν. Τά άποτελέσματα γενικώς έκρίθησαν περισσότερο ίκανοποιητικά τών έπιτευχθέντων δι' αϊθυλενοξειδίου.

- γ γ) Ύποδόριοι βελόναι και πλαστικά σύριγγες, συνθετικά σακκούλαι, σμίλαι, καθητήρες, φορείς, ένδοτραχειακοί σωλήνες, μονάδες διαλύσεως, συστήματα έγχύσεως, χειρουργικά λεπίδες, νυστέρια, ένδύματα, τριβλία Petri κλπ.

Ύ άποστείρωσις διὰ 2,5 Mrads δέν προεκάλεσε στρέβλωσιν εις τήν βαλβίδα ή μόλυνσιν έντός του αίματος. Τό αϊθυλενοξείδιον προκαλεί άποστείρωσιν μόνον τής βαλβίδος, ένθ αυτόκαυστον προκαλεί στρέβλωσιν του έκ πολυτετραφλουοροαιθυλενίου δακτυλίου.

Ύ επετεύχθη άποστείρωσις διὰ δόσεων κυμαινομένων μεταξύ 2,5 — 4 Mrads. Ύ ακρως ίκανοποιητικά άποτελέσματα εις όλας τας περιπτώσεις.

ε. Ύκλογή δόσεως

Ύ δόσις έξαρτάται από (1) τό πρός άποστείρωσιν προϊόν, (2) τήν πρό τής άποστειρώσεως μικροβιολογικήν μόλυνσιν του προϊόντος και (3) τό όριον άσφαλείας.

Τό όριον άσφαλείας είναι συνάρτησις τής μικροβιολογικής μόλυνσεως, ήτοι του είδους και του αριθμού τών μικροοργανισμών άνά άντικείμενον, πρό τής άποστειρώσεως. Ύπομένως, πρός καθορισμόν του όριου άσφαλείας και έξ αυτού τής δόσεως πρέπει νά γίνη μικροβιολογικός έλεγχος πρό τής άποστειρώσεως.

Ύ ό έλεγχος ούτος διενεργείται διὰ ποσοτικής και ποιοτικής εξέτάσεως μη άποστειρωμένων άντικειμένων έπιλεγέντων κατά στατιστικόν τρόπον ως έπίσης και επί έσκεμμένως μολυσμένων διὰ μεγάλου αριθμού μικροβίων άντικειμένων.

Τό όριον άσφαλείας πρέπει νά είναι τοιούτον,

ώστε να παρουσιάζονται άπεσπειρωμένα άκόμη και τά έσκεμμένως μολυσμένα άντικείμενα.

στ. Δοσιμετρία

Άπαραίτητος είναι ή χρησιμοποίησις άνεγνωρισμένων μεθόδων δοσιμετρίας και ή καταγραφή τών εκ τής δοσιμετρήσεως προκυπτόντων άποτελεσμάτων.

ζ. Μέτρα άσφαλείας

Κατά τήν άποστείρωσιν δι' άκτινοβολίας είναι άπαραίτητος ή ύπό άρμοδίας άρχής έξακρίβωσις τής καταλληλότητος τών έγκαταστάσεων. Είς τήν περίπτωσιν του έπιταχυντου ήλεκτρονίων πρέπει επίσης να έξετασθ ή ένεργειακόν έπίπεδον, ούτως ώστε να άποκλείεται ή ραδιενεργοποίησις τών άκτινοβολουμένων υλικών.

Η άσφάλεια κατά τήν λειτουργίαν πρέπει να έξασφαλίζεται δια καταλλήλων συστημάτων, ούτως ώστε πιθανή μηχανική βλάβη να μη δημιουργή λανθασμένη λήψιν δόσεως.

Τέλος ή όλη ύπευθυνότης πρέπει να άνατεθ ή είς μικροβιολόγον ή φυσικόν διαθέτοντα κατάλληλον μετεκπαίδευσιν και πείραν.

8. Έφαρμογαι τής άποστειρώσεως δι' άκτινοβολίας είς τήν ιατρικήν

Η άποστείρωσις δια ίοντιζουσών άκτινοβολιών εύρίσκει ποικίλας εφαρμογάς είς τήν ιατρικήν. Ούτω βασικώς χρησιμοποιείται είς τήν άποστείρωσιν φαρμακευτικών και βιοπροϊόντων, βιολογικών ιστών, ιατρικών συσκευών και έξαρτημάτων, είς παραγωγήν έμβολίων κλπ. Είς τόν πίνακα 1 άναφέρονται, κατά κατηγορίαν, ώρισμένα εκ τών πλέον χαρακτηριστικών εφαρμογών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. LEA, D.E.: Actions of radiation on living cells. Cambridge Univ. Press, England (1946).
2. STUY, I.H.: Studies on the mechanisms of radiation in activation of microorganisms. VI. X-ray induced breakdown of deoxyribonucleic acid in Haemophilus influenzae. J. Bacteriol. **79**, 707 (1960).
3. STUY, I.H.: Studies on the radiation in activation of microorganisms. VII. Nature of the X-ray induced breakdown of deoxyribonucleic acid in Haemophilus influenzae. Radiat. Res. **14**, 56 (1961).
4. DUNN, C.G., CAMBELL, W.L., FRANE, H., HUTCHINS, A.: Biological and photochemical effects of high energy, electrostatically produced roentgen rays and cathode rays. J. appl. Pnhs. **19** (1948).
5. ERDMAND, I.E., THATCHER, F.S., MACQUEEN, K.F.: Studies on the irradiation of microorganisms in re-

lation to food preservation. I The comparative sensitivities of specific bacteria of public health significance. Can. J. Microbiol. **7**, 199 (1961).

6. THORNLEY, M.J.: Microbiological aspects of the use of radiation for the elimination of Salmonellae from foods and feeding stuffs. Radiation Control of Salmonellae in Food and Feed Products, Technical reports series No 22, IAEA, Vienna 81 (1963).
7. KEMPE, L.L., GRAIKOSKI, J.T., GILLIES, R.A.: Gamma ray sterilization of canned meat previously inoculated with anaerobic bacterial spores, Applied Microbiol. **2**, 6, 330 (1954).
8. HOLLANDER, A., STAPLETON, G.E., MARTIN, F.L.: X-ray sensitivity of *E. coli* as modified by oxygen tension, Nature, London **167**, 103(1951).
9. POWERS, E.L.: Some recent advances in the radiation biology of bacteria, The Radiol. Clinics of North America **3**, 2, 197 (1965).
10. THORNLEY, M.J.: Observations on the microflora of minced chicken meat irradiated with 4 MeV cathode rays, J. appl. Bacteriol. **20**, 2, 286 (1957).
11. LICCIARDELLO, J.J., RIBICH, C.A., NICKERSON, J.T.R., GOLDBLITH, S.A.: Thermal inactivation of Type E botulinum toxin, Appl. Microbiol. **15**, 2, 249, (1967).
12. ANELLIS, A., GRECZ, N., BERKOWITZ, D.: Survival of Clostridium Botulinum Spores, Appl. Microbiol. **13**, 3, 397 (1965).
13. ARTANDI VAN WINKLE, W.: Comparison of electron-beam and gamma-irradiation plants.

ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΟΜΟΣΠΟΝΔΙΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΜΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΕΩΣ

Άνακοινούται ότι ή Εύρωπαϊκή Όμοσπονδία Χημικών Μηχανικών προέβη είς τήν όργάνωσιν Όμάδος Έργασίας επί τής Κρυσταλλώσεως με Πρόεδρον τόν Δρα Jarostav Nyhlt και έδραν τό Ίνστιτουτον Έρευνών Άνοργάνου Χημείας είς τό Usti Nad Labem τής Τσεχοσλοβακίας. Τής ομάδος έργασίας μετέχει και ή Έλλάς με προσωρινόν εκπρόσωπον τόν Καθηγητήν Ε.Μ.Π. κ. Ι. Μαραγκόζην. Σκοπός τής Όμάδος Έργασίας είναι ή παροχή ύπηρεσιών και όργανώσεως δια τήν προαγωγήν τής μελέτης τών προβλημάτων τής κρυσταλλώσεως έν βιομηχανική κλίμακι. Ταύτα περιλαμβάνουν θέματα κρυσταλλώσεως εκ διαλυμάτων, αιώρημάτων, τηγμάτων και άτμών. Πρός τόν σκοπόν αυτόν. ή όμάς έργασίας θά συνέρχεται άπαξ ή δις του έτους δια να συζητή και άνάπτύσση δραστηριότητα επί θεμάτων ως: ένοποιήσις και καθορισμός συμβόλων και όρων, διερεύνησις και προτυποποίησις τών μεθόδων μετρήσεως είς τήν κρυστάλλωσιν, διοργάνωσιν τής τεκμηρίωσης, όργάνωσιν συμποσίων και διεθνών συνεδρίων βιομηχανικής κρυσταλλώσεως κλπ.

Τό προσεχές Διεθνές Συμπόσιον Βιομηχανικής Κρυστάλλώσεως προγραμματίζεται να λάβη χώραν τόν Σεπτέμβριον 1972 είς Marienbad, Τσεχοσλοβακίας.

Περίληψεις Έργων

Σύνθεσις και φαρμακολογική ενέργεια νέων βασικών καρβαμιδικών ενώσεων.

Synthesis and Pharmacological Activity of New Basic Carbamates.

Υπό G. Tsatsas, A. Papadaki - Valiraki, W.M. Benson, S.H. Ferguson.

Journal of Medicinal Chemistry **13**, 648 (1970).

Οί συγγραφείς παρασκευάζουν νέας σειράς βασικών δικαρβαμιδικών εστέρων του γενικού τύπου $X[(CH_2)_n - OCONHR]_2$ όπου $X = C_6H_5(CH_2)_2N-$, $2,3(OR')(OCH_3)C_6H_3(CH_2)_2N-$ (όπου $R' = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$) $(C_2H_5)_2N-CH, C_5H_{10}NCH-, CH_3N-$
 $R = H, C_6H_5, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ και $n = 1,2$

Αί ενώσεις αυτές ελήφθησαν εκ των αντιστοιχών αμινοαλκοολών, οί μὲν δικαρβαμιδικοί εστέρες με υποκαταστάτην ἐπὶ τοῦ καρβαμιδικοῦ ἀζώτου, ἐπιδράσει ἐπὶ τούτων ἰσοκυανικῶν εστέρων, οί δὲ μὴ υποκατεστημένοι ἐπὶ τοῦ καρβαμιδικοῦ ἀζώτου ($R = H$) ἐπιδράσει καρβαμουλοχλωριδίου. Τὰ προϊόντα ταῦτα, ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἀλάτων αὐτῶν, ὑπεβλήθησαν εἰς φαρμακολογικὴν μελέτην. Τινὰ τούτων ἔδειξαν κατασταλτικὴν δράσιν ἐπὶ τοῦ Κ.Ν.Σ. ἄλλα δὲ ἀξιόλογον ἀντικαταθλιπτικὴν τοιαύτην.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φαρμακευτικῆς Χημείας Παν/μίου Ἀθηνῶν)

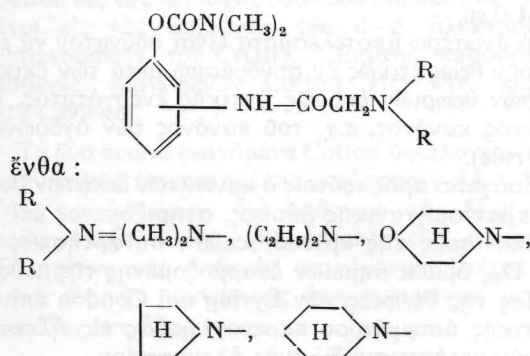
Χημικὴ καὶ φαρμακολογικὴ μελέτη διμεθυλοκαρβαμιδικῶν εστέρων βασικῶν ἀκεταμιδοφαινολῶν.

Étude Chimique et Pharmacologique de diméthylcarbamates de quelques acétamidophénols basiques

Υπό G. Tsatsas, P. Tsakotellis, B. Claret, C. Barthelemy et J. Jacob.

Annales Pharmaceutiques françaises, **28**, 135 (1970).

Παρασκευάσθη σειρά Ν, Ν-διμεθυλοκαρβαμιδικῶν εστέρων τῶν ο- μ- καὶ π- Ν', Ν'-διαλκυλαμινοακεταμιδοφαινολῶν τοῦ γενικοῦ τύπου :



ὡς καὶ τὰ ἀλάτα αὐτῶν τοῦ τεταρτοταγοῦς ἀμμωνίου ἢ ἀλάτα μετ' ὀξέων, ἀνοργάνων ἢ ὀργανικῶν.

Ἡ παρασκευὴ τῶν καρβαμιδικῶν τούτων προϊ-

όντων λαμβάνει χώραν δι' ἐπιδράσεως χλωρακετυλοχλωριδίου ἐπὶ τῶν ο-, μ- καὶ π- φαινολῶν. Ἐπὶ τῶν ληφθέντων χλωρακεταμιδίων, δι' ἐπιδράσεως ἀλειφατικῶν ἢ ἑτεροκυκλικῶν ἀμινῶν, λαμβάνονται αἱ ἀντίστοιχοι διαλκυλαμινοακεταμιδοφαινόλοι αἱ ὁποῖαι, ἐπιδράσει διμεθυλοκαρβαμουλοχλωριδίου, ὀδηγοῦν εἰς τοὺς ἀντιστοιχοὺς καρβαμιδικοὺς εστέρας.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ο- παραγῶγων σχηματίζεται ὡς παραπροϊὸν ἢ 3-ὀξυ-βενζοξαζίνη-1,4. Οἱ συγγραφεῖς, ἵνα παρακάμψουν τὴν δυσκολίαν ταύτην, καταφεύγουν εἰς ἄλλην μέθοδον διὰ τὰ παράγωγα ταῦτα. Ἡ φαρμακολογικὴ μελέτη τῶν 79 νέων προϊόντων ἔδειξεν, ὅτι τινὰ τούτων ἐμφανίζουν νεοστιγμινικὰς ιδιότητες.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φαρμακευτικῆς Χημείας Παν/μίου Ἀθηνῶν)

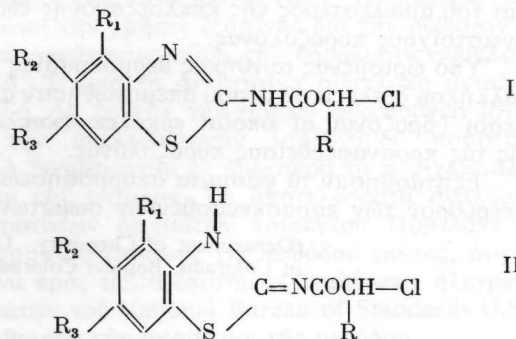
Ταυτομέρεια χλωρο-ακυλο-2-αμινοβενζοθειαζολίων εἰς στερεὰν κατάστασιν.

Tautoméerie des composés chloroacylés d' amino-benzothiazoles à l' état solide.

Υπό E. Costakis, P. Canonne et G. Tsatsas.

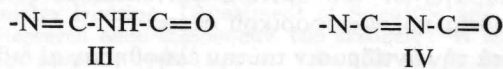
Canadian Journal of Chemistry, **47**, 4483 (1969).

Παρασκευάσθη σειρά χλωρο-ακυλο-παραγῶγων τῶν 2-αμινοβενζοθειαζολίων τοῦ τύπου I καὶ ἐμελετήθη φασματοφωτομετρικῶς (U.V. καὶ I.R.) ἡ ταυτομέρεια τοῦ συστήματος I καὶ II.



Διὰ πρώτην φοράν αἱ ταυτομερεῖς ἐνώσεις I καὶ II ἀπεμονώθησαν καὶ ἐμελετήθησαν εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν. Ἀναφέρεται ὅτι ὁ διαχωρισμὸς ἐπετεύχθη μετ' τὴν κατάλληλον ἐκλογὴν διαλυτῶν ἀνακρυσταλλώσεως, ὅτε λαμβάνεται ἀναλόγως ἢ μία ἢ ἡ ἄλλη μορφή.

Ἡ ἀπόδειξις τῆς ἀμιδο- ἢ ἱμιδο- μορφῆς ἐγένετο βάσει τῶν διαφορῶν εἰς U.V. καὶ I.R. τῶν συστημάτων III καὶ IV.



Τέλος ἀναφέρεται ἡ ἐπίδρασις τῶν ὑποκαταστατῶν R_1, R_2, R_3 εἰς τὴν ταυτομέρειαν τοῦ συστήματος I καὶ II.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φαρμακευτικῆς Χημείας Παν/μίου Ἀθηνῶν)

Υδροβορίωσις δξικῶν ἐνολεστέρων
«Hydroboration of enol acetates»

Υπό A. Hassner, R. Barnett, P. Catsoulacos
 J. Am. Chem. Soc. **91**, 2632 (1969).

Ἐξητάσθη εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἡ ὑδροβορίωσις ἀκετοξυ-ὄλεφινικῶν παραγῶγων. Τόσον τὸ ἀκετυλο-κυκλοεξένιον ὅσον καὶ τὸ 2-χολεστεν-3-ολη ἀκετυλιωμένη, ἔδωσαν τὰς ἀναμενομένας διόλας μὲ ἱκανοποιητικὰς ἀποδόσεις μονολῶν.

Ἐπίδρασις διβορανίου ἐπὶ Δ¹⁶-17-ἀκετοξυ-ἀνδροστενίου ἐλήφθη ἢ Trans διόλη.

Ἡ ἀπόδοσις τῶν μονολῶν ἠὲξήθη εἰς κυκλοεξένιον ὅταν ἠὲξήθη ἢ θερμοκρασία καὶ ἢ ποσότης τοῦ ἀναγωγικοῦ μέσου. Δευτέριον ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν ἐξέτασιν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἀντιδράσεως.

(Department of Chemistry, University of Colorado, Boulder Colorado 80,302)

Σύνθεσις τινῶν ὑποκατεστημένων πυραζολονῶν.
Synthesis of some substituted pyrazolones.

Υπό P. Catsoulacos, A. Hassner.
 Bull. Chim. Therapeutique, **6**, 479 (1969).

Ἡ ἐπίδρασις φαινυλδραζίνης καὶ ὑδραζίνης τοῦ βενζοθειαζολίου ἐπὶ τοῦ ἀκετοξικοῦ αἰθυλεστέρος καὶ τοῦ αἰθυλεστέρος τῆς κυκλοεξανόνης ἔδωσε τὰς ἀντιστοιχοῦς πυραζολόνας.

Υπό ὀρισμένας συνθήκας θερμοκρασίας καὶ καταλλήλου διαλυτικοῦ μέσου ἀπεμονώθησαν αἱ ἐνδιάμεσοι ὑδραζόνοι, αἱ ὁποῖαι εὐκόλως ἐκυκλώθησαν εἰς τὰς προαναφερθείσας πυραζολόνας.

Ἐξητάσθησαν τὰ φάσματα ἀπορροφήσεως εἰς τὸ ὑπερύθρον τῶν παρασκευασθέντων σωμάτων.

(Department of Chemistry, University of Colorado, Boulder Colorado 80302)

Σύνθεσις ὑποκατεστημένων διυδροδιβενζοθειαζεπινῶν καὶ παρεμφερεῖς ἐνώσεις.
Synthesis of substituted dihydrodibenzothiazepines and related compounds.

Υπό P. Catsoulacos.
 J. Heterocyclic Chem., **7** 409 (1970).

Περιγράφεται ἡ κύκλωσις πολυμεθοξυλικῶν φορμυλο-παραγῶγων τοῦ ἀμινο-2 φαινυλθειοβενζολίου τῇ βοήθειᾳ πολυφωσφορικοῦ ὀξεος.

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην ἐλήφθησαν αἱ διβενζοθειαζεπίναι. Ἀναγωγή τῆς ὁμάδος C=N μετὰ μίγματος AlLiH₄ - AlCl₃ ἐλήφθησαν αἱ ἀντιστοιχοὶ διυδροδιβενζοθειαζεπίναι.

Διὰ θερμικῆς κυκλώσεως τοῦ ο-ἀμινοφαινυλθειοβενζοϊκοῦ μεθυλεστέρος ἐλήφθησαν λακτάμαι, αἱ

ὁποῖα ἔδωσαν δι' ἀναγωγῆς τὰς διυδροδιβενζοθειαζεπίναις.

Χαρακτηριστικαὶ ἀπορροφῆσεις τῶν ἐνδιαμέσων καὶ τελικῶν προϊόντων ἐνεφανίσθησαν κατὰ τὴν ἐξέτασιν τοῦ ὑπερύθρου φάσματος.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φαρμακευτικῆς Χημείας Παν/μίου Θεσσαλονίκης)

Περιτροφικὸς διχρωϊσμός εἰς τὸ ὄρατὸν τῶν συμπλόκων τοῦ Cu(II) μετ' ἀμινοξέων καὶ πεπτιδίων.

Visible circular dichroism of copper (II) complexes of amino acids and peptides

Υπό John M. Tsangaris and R. Bruce Martin.
 J. Am. Chem. Soc. **92**, 4255 (1970).

Τὰ περισσότερα τῶν συμπλόκων τῶν L - ἀμινοξέων μετὰ Cu(II) εἰς ὕδατικά διαλύματα παρουσιάζουν ἀρνητικὸν φαινόμενον Cotton εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὄρατοῦ φάσματος ἀπὸ 620 ἕως 490 nm. Τὰ σύμπλοκα L - προλίνης καὶ L - ὑδροξυπρολίνης παρουσιάζουν θετικὸν περιστροφικὸν διχρωϊσμὸν εἰς τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω περιοχὴν.

Τὸ μέγεθος τοῦ περιστροφικοῦ διχρωϊσμοῦ εἰς τὰ σύμπλοκα Cu(II) μετὰ διπεπτιδίων Cu(X - X), ὅπου X = ἀμινοξύ, δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐπακριβῶς διὰ προσθέσεως τῶν μεγεθῶν τῶν ἀντιστοιχούντων εἰς τὰ ἐξῆς πεπτιδία: Cu (γλυκυλ - X) καὶ Cu(X - γλυκίνη).

Τὸ ἀνωτέρω γεγονός δεικνύει ὅτι ὁ περιστροφικὸς διχρωϊσμός εἶναι συνάρτησις ἐπιδεκτικῆς προσθέσεως, συγκειμένη ἐξ ἀνεξαρτήτων συνεισφορῶν προερχομένων τόσον ἀπὸ τὸ εἰς N ὅσον καὶ ἀπὸ τὸ εἰς O περατούμενον ἀμινοξύ.

Διὰ προσθέσεως τῶν ἀρνητικῶν περιστροφικῶν διχρωϊσμῶν ἀντιστοιχούντων εἰς τὰ σύμπλοκα τοῦ Cu(II) μετὰ τριπεπτιδίων ἀποτελουμένων ἀπὸ μόριον L - λευκίνης καὶ δύο γλυκίνης ἦτοι:

L-λευ-γλυ-γλυ, γλυ-L-λευ-γλυ, γλυ-γλυ-L-λευ

λαμβάνεται τιμὴ ἴση πρὸς τὴν λαμβανομένην πειραματικῶς διὰ τὸ σύμπλοκον Cu(II) μετὰ L-λευ-L-λευ.

Τὰ ἀνωτέρω ἀποτελέσματα εἶναι ἀδύνατον νὰ ἐξηγηθοῦν θεωρητικῶς ἐν συνδυασμῷ μετὰ τῶν ἐπικρατουσῶν θεωριῶν ἐπὶ τῆς ὀπτικῆς ἐνεργότητος, ὑπὸ οὐδενὸς κανόνος, π.χ. τοῦ κανόνος τῶν ὀγδῶν (octant rule).

Εἰσάγεται πρὸς τούτοις ὁ κανὼν τῶν δεκάτων ἕκτων ἐπὶ κβαντομηχανικῆς βάσεως, στηριζόμενος ἐπὶ τῆς ἀπεικονίσεως τῆς «pseudoscalar» συναρτήσεως διὰ τὴν D_{4h} ὁμάδα σημείων ἐφαρμοζομένης τῆς μεθοδολογίας τῆς θεωρίας τῶν Eyring καὶ Condon ἐπὶ τῆς στατικῆς ἀσυμμέτρου παρενοχλήσεως εἰς ἠλεκτρονιακὴν μετάπτωσιν δι' ἐνὸς ἠλεκτρονίου.

Διὰ νὰ σχηματίσωμεν δέκατα ἕκτα, τὸ ἐπίπεδον συντάξεως πέριξ τοῦ χαλκοῦ (II) διαιρεῖται διὰ τεσσάρων ἐπιπέδων καθέτων πρὸς τὸ ἐπίπεδον συντά-

ξεως εις ὀκτώ τμήματα, ἔχοντα ἐναλλασσόμενον σημεῖον εις τὸν ἄνωθεν τοῦ ἐπιπέδου χώρον, καὶ ὀκτώ ἄλλα τοιαῦτα ἀντιθέτου σημείου, κείμενα εις τὸν κάτωθεν τοῦ ἐπιπέδου χώρον.

Εἰς τὴν περίπτωσιν π.χ. τῶν συμπλόκων τοῦ χαλκοῦ (II) μετὰ τριπεπτιδίων, αἱ πλευρικοὶ ἀλύσεις τῶν ἀμινοξέων εὐρίσκονται πάντοτε εις τμήματα ἔχοντα τὸ αὐτὸ πρόσημον· οὕτω τόσον ἢ ταυτότης σημείου ὅσον καὶ ἡ προσθετικότης μεγέθους τοῦ περιστροφικοῦ διχρωϊσμοῦ πληροῦται τελείως.

Ὁ κανὼν τῶν δεκάτων ἕκτων (hexadecant rule) ἐφαρμόζεται εις ταινίας ἀπορροφήσεως τοῦ πεδίου τῶν ὑποκαταστατῶν (ligand - field bands) τῶν τετραγωνικῶν συμπλόκων τῶν ἰόντων τῶν στοιχείων μεταπτώσεως ὅπου τὸ γειτονικὸν φαινόμενον (vicinal effect) εις τοὺς ὑποκαταστάτας γεννᾷ τὴν ὀπτικήν ἐνεργότητα.

Τὰ ἄνωτέρω ἐφηρμόσθησαν εις τὴν περίπτωσιν τοῦ Cu(II), ἐπὶ τῆς μαγνητικῆς ἐπιτροπομένης $E_g \leftarrow B_{1g}$ μεταπτώσεως ὑπὸ τὴν D_{4h} μικροσυμμετρίαν.

(Department of Chemistry, University of Virginia, Charlottesville, Va 22901, U.S.A.)

Ὀπτική στροφική διασπορά τῶν ὀξίνων ὕδατικῶν διαλυμάτων τῶν συμπλόκων C_2 (III) μετ' ἀμινοξέων.

Optical rotatory dispersion of acid aqueous solutions of amino acid - Cr (III) complexes

Ὑπὸ John M. Tsangaris.

J. Am. Leath. Chem. Ass. **65**, 78 (1970).

Διηρευνήθη ἡ ὀπτική στροφική διασπορά ἀπὸ 700 nm ἕως 250 nm τῶν συμπλόκων τοῦ Cr(III) μετ' ἀμινοξέων εις περιοχὴν pH 2 - 3. Τὰ ἐξετασθέντα ἀμινοξέα ἦσαν L - ἄλανίνη, L - θρεονίνη, L - ἄσπαργίνη, L - ἄσπαργινικὸν ὄξύ, L - γλουταμίνη, L - γλουταμινικὸν ὄξύ καὶ L - ὕδροξυπρολίνη.

Τὰ σύμπλοκα τοῦ Cr(III) μετ' ἀμινοξέων εις ὀξίνα ὕδατικά διαλύματα παρουσιάζουν ἰσχυρὰ φαινόμενα Cotton εις τὰς περιοχὰς 536 - 508 nm καὶ 598 - 584 nm, ἧτοι εις τὰς περιοχὰς τῶν d - d ἠλεκτρονιακῶν μεταπτώσεων τοῦ Cr(III). Ἐπίσης παρουσιάζεται ἀσθενὲς φαινόμενον Cotton εις τὴν περιοχὴν 412 - 399 nm.

Τὰ δύο πρῶτα φαινόμενα Cotton ὀφείλονται εις τὴν μαγνητικῶς ἐπιτροπομένην μετάπτωσιν ${}^4A + {}^4E_a \leftarrow {}^4A_{2g}$ προελθοῦσαν διὰ σχάσεως τῆς ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ λόγῳ ὑποβιβασμοῦ τῆς ὀκταεδρικής συμμετρίας. Τὸ τρίτον καὶ ἀσθενὲς φαινόμενον Cotton ὀφείλεται εις τὴν μαγνητικῶς ἀπηγορευμένην μετάπτωσιν ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$.

Τὸ ὅτι λαμβάνονται ἰσχυρὰ φαινόμενα Cotton φαίνεται ὅτι ὀφείλεται εις τὸ γεγονός, ὅτι τὰ σύμπλοκα τοῦ Cr(III) μετ' ἀμινοξέων εις ὀξίνα ὕδατικά διαλύματα σχηματίζουν χηλικοὺς ὀλεϊκοὺς δακτυλίους.

Ἐξητάσθη ἐπίσης ὁ περιστροφικὸς διχρωϊσμός (CD) καὶ ἡ ὀπτική στροφική διασπορά τοῦ διυρηνικοῦ συμπλόκου.

$(L\text{-αλα})_2 Cr(OH) - Cr(OH)(L\text{-αλα})_2$,

ἧτοι τοῦ δι-μ-ὑδροξοδὶς (δὶς-L-αλανινάτο) Cr(III).

(Department of Chemistry, University of Virginia, Charlottesville, Va 32901, U.S.A.)

Ταχεῖα μέθοδος ἀναλύσεως τιμέντου Πόρτλαντ *

Ὑπὸ A. Nestorides

The Analyst, **95**, 51 (1970).

Περιγράφεται μία ἀπλή, ταχεῖα, πλήρης καὶ ἀκριβῆς μέθοδος ἀναλύσεως τιμέντου Πόρτλαντ διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ἑνὸς μόνοῦ διαλύματος τοῦ δείγματος.

Τὸ πυριτικὸν προσδιορίζεται διὰ μιᾶς συνδυασμένης σταθμικῆς - χρωματομετρικῆς μεθόδου, ἐνῶ τὰ ὑπόλοιπα στοιχεῖα προσδιορίζονται φασματοφωτομετρικῶς (ὀξειδία σιδήρου, τιτανίου, φωσφόρου καὶ μαγγανίου), συμπλοκομετρικῶς (τριοξειδίου τοῦ θείου, ὀξειδία ἄλουμίνου, ἄσβεστιοῦ καὶ μαγνησίου), φλογοφωτομετρικῶς (ὀξειδία νατρίου καὶ καλίου).

Χαρακτηριστικὸν τῆς μεθόδου εἶναι ὁ τρόπος προσδιορισμοῦ τοῦ ἄλουμίνου. Ἡ μέθοδος περιλαμβάνει τὴν χρῆσιν ἐξαμίνης διὰ τὴν ρύθμισιν τοῦ pH, ἀποφεύγοντες οὕτω τὴν ὑδρόλυσιν συμπλόκου EDTA - Ti ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα σύμπλοκα μετάλλων - EDTA, ὡς ἐπίσης τὴν χρῆσιν φθοριούχων ἰόντων διὰ τὴν ἀπελευθέρωσιν ἰσοδυνάμου ποσότητος EDTA δεσμευμένου με ἀμφότερα τὰ στοιχεῖα ἄλουμίνου καὶ τιτανίου. Τὰ ἀποτελέσματα ἀναλύσεων ἔξ προτύπων δειγμάτων τιμέντου Πόρτλαντ διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τῆς μεθόδου ταύτης, συγκρινόμενα πρὸς ταῦτα ἐπισήμων ἀναλύσεων ἠλεγμένων δειγμάτων τοῦ National Bureau of Standards U.S.A., ἐπιβεβαιοῦν τὴν ἀκρίβειαν τῆς μεθόδου.

Μὲ ἐλαχίστας τροποποιήσεις ἡ μέθοδος δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ εις τὴν ἀνάλυσιν πρώτων ὑλῶν τιμέντων ὡς ἄσβεστολίθων, ἀργίλων καὶ πυριτικῶν πετρωμάτων.

(Chemistry Div., Dept. of Sci. and Ind. Research

* Ἡ μέθοδος ἐπεξεργάσθη εις Νέαυ Ζηλανδία, Chemistry Division, Department of Scientific and Industrial Research ὅπου ἐξεδόθησαν δύο ἐκδόσεις: Ἡ πρώτη κατὰ τὸν Μάρτιον 1968, Report CD 2100 καὶ ἡ δευτέρα τὸν Ἰούνιον 1969, Report CD 2110. Ἀκολούθως ἡ ἐργασία παρουσιάσθη εις τὸ διεθνὲς συνέδριον: 21st Pacific Coast Regional Meeting τῆς American Ceramic Society Pasadena California, U.S.A., Ὀκτ. 1968.

Τέλος ἡ ὡς ἄνω ἐργασία ἐδημοσιεύθη εις τὸ περιοδικὸν «The Analyst», 1970, **95**, σελ. 51 - 64.

Ταχεία συμπλοκομετρική μέθοδος προσδιορισμού αλουμινίου και τιτανίου εις συνήθη ορυκτά και πυριτικά πετρώματα.

Υπό Α. Nestorides

Analytica Chimica Acta, 49, 335 (1970)

Περιγράφεται μία ταχεία συμπλοκομετρική μέθοδος διά τόν προσδιορισμόν του αλουμινίου και τιτανίου εις ορυκτά και πυριτικά πετρώματα, ως ο βωξίτης, ή άργιλλος, ο έλμενίτης, τσιμέντα και κεραμικά προϊόντα.

Μία μικρά περίσσεια EDTA προστίθεται εις έν μέρος του όξινου διαλύματος του δείγματος, ρυθμίζεται το pH με εξαμίνη και ή περίσσεια του EDTA τιτλοδοτείται με άνάμικτον διάλυμα χαλκού και ψευδαργύρου παρουσία ως δείκτου πορτοκαλλιόχρου ζυλενόλης και PAN. Διά την ταυτόχρονον τιτλοδοτήσιν προστίθεται φθοριοϋχον διάλυμα προς άπελευθέρωσιν του δεσμευμένου EDTA με άμφοτερα τα στοιχεία Al + Ti. Διά την κλασματικήν τιτλοδοτήσιν προστίθεται φωσφορικόν διάλυμα προς άπελευθέρωσιν του δεσμευμένου EDTA με το τιτανιον και κατόπιν φθοριοϋχον διάλυμα προς άπελευθέρωσιν του δεσμευμένου EDTA με το αλουμίνιον.

Διά τής μεθόδου παρακάμπτεται το πρόβλημα τής ύδρολύσεως του τιτανίου, το όποιον είχαν ν' αντιμετώπισουν προηγούμενοι έρευνηταί.

(Chemistry Div., Dept. of
Sci. and Ind. Research)

Η βιομηχανία του πυρηνελαίου εις την Ελλάδα.

L' Industrie de l' huile de grignons en Grèce.

Υπό Α. S. Konstas

Oléagineux, 25 No 3, 169 (1970)

Ο έλαιόκαρπος άποδίδει κατά μέσον όρον κατά την εκθλιψιν περί τα 20 - 22 % έλαιον και 35 - 40 % υπόλειμμα (έλαιοπυρήν, πυρήνα) περιέχον περί τα 7 - 9 % έλαιον. Προσπάθειαι έλαττώσεως του άπομείναντος εις τόν πυρήνα έλαιου διά πολυδαπάνων μηχανημάτων είναι άντιοικονομικαί και δέν έχουν κανένα λόγον έφ' όσον το πυρηνέλαιον δίδει, άφου ραφιναρισθή, έν εξαίρετον βρώσιμον έλαιον μη διαφέρον κατά τίποτε άπό το έλαιόλαδον.

Η συνολική έτησία παραγωγή πυρηνελαίου άντιστοιχεί, κατά τα στατιστικά δεδομένα, περίπου εις 12,5 % του παραγομένου έλαιολάδου. Εις τόν παρατιθέμενον πίνακα άναφέρονται αι παραγωγαι τής τελευταίας δεκαετίας. Η σημερινή μέση παραγωγή πυρήνας υπολογίζεται εις 300 χιλ. τόννους.

Η πυρήνα με μίαν μέσην περιεκτικότητα εις ύγρασίαν 28 % υπόκειται εις βιολογικά και χημικά άλλοιώσεις, αι όποια προκαλούν αύξησιν τής έλευθέρως δξύτητος μέχρις 65% περίπου εις διάστημα 100 ήμερών αύξησιν των δξύοξέων και

βραδείαν καταστροφήν αυτού τούτου του έλαιου. Προσπάθειαι προλήψεως των άλλοιώσεων αυτών δέν κατέληξαν εις πρακτικώς εφαρμόσιμα άποτελέσματα. Η λύσις εύρέθη διά τής ταχείας κατεργασίας τής πυρήνας. Ούτω ένφ' πρό δεκαετίας μόνον τα 25 % των παραγομένων πυρηνελαίων είχαν δξύτητα κάτω των 20 %, σήμεραν το ποσοστόν αυτό άνήλθεν εις 75 % και έν σημαντικόν ποσοστόν έχει δξύτητα κατωτέρα των 10 %.

Παλαιότερον έχρησιμοποιείτο ως διαλύτης ο διθειάνθραξ, αλλά σήμεραν άντικατεστάθη άπό την έλαφράν βενζίνη εκχυλίσεως. Τα πρώτα πυρηνελαιουργεία ιδρύθησαν εις Κρήτην και Μυτιλήνην μεταξύ 1890 και 1900.

Διά τής εφαρμογής των άρχων τής Χημικής Τεχνικής αι έγκαταστάσεις των πυρηνελαιουργείων ήλλαξαν και αι άποδόσεις έβελτιώθησαν σημαντικώς, ένφ' παραλλήλως ήλαττώθησαν αι άπώλειαι διαλύτου και τα έξοδα κατεργασίας. Ο δεύτερος πίναξ άναφέρει τόν αριθμόν των έλληνικών πυρηνελαιουργείων άπό το 1890 μέχρι σήμεραν, την σημειωθείσαν έξέλιξιν εις την ποιότητα του πυρηνελαίου (προς σαπωνοποίησιν ή προς ραφινάρισμα) και την σημερινήν δυναμικότητα των λειτουργούντων πυρηνελαιουργείων του 1959/70, άπό τόν όποιον καταφαίνεται ότι έναντι 48 έργοστασίων του 1960 σήμεραν λειτουργούν 40 μόνον αλλά ή δυναμικότης πολλών νέων πυρηνελαιουργείων υπερβαίνει ήδη τούς 150 και τούς 200 τόννους πυρήνας ήμερησίως, ένφ' τα έξοδα κατεργασίας άνα τόννον διά τα έργοστάσια αυτά είναι περίπου τα ακόλουθα :

Καύσιμον (πυρηνόξυλον) διά το ξηραν- τήριον	80 χγρ.
διά τόν άτμο- λέβητα	120 »
Ηλεκτρική ένέργεια	5 ΚΒΩ
Υδωρ υύξεως	0,5 κ.μ.
Βενζίνη (έξάνιον)	2 χγρ.
Έργατικά (ώραι έργασίας)	0,8 - 1,2

Το ήμισυ περίπου των πυρηνελαιουργείων διαθέτει ραφινερίας ή και σαπωνοποιεία. Γενικώς εφαρμόζεται ή κλασσική μέθοδος έξουδετερώσεως με καυστικήν σόδα, άποχρωματισμός με άποχρωστικώς γαίας και ένεργόν άνθρακα και άπόσμησις υπό κενόν. Άπό τριετίας λειτουργεί εις την Κύπρον μία έγκατάστασις έξουδετερώσεως πυρηνελαίων δι' άποστάξεως υπό ύψηλόν κενόν έλληνικής κατασκευής, ήδη δε κατασκευάζεται μία δι' έλληνικόν έργοστάσιον. Το ραφιναρισμένον πυρηνέλαιον υποβάλλεται επίσης εις άπομαργαρίωσιν.

Το ραφιναρισμένον πυρηνέλαιον είναι έν εξαίρετον έλαιον μη διαφέρον κατά τίποτε άπό το έλαιόλαδον και ή έναντίον τούτου πολεμική δέν έχει κανένα λόγον έφ' όσον άλλωστε ή καλλιτέρα αξιοποίησις τούτου θα ώφελήση τελικώς τούς παραγωγούς.

Έλληνική παραγωγή ελαίου και πυρηνελαίου κατά τὰ τελευταία 10 ἔτη
(εἰς χιλιάδας τόννους)

Έτος	59/60	60/61	61/62	62/63	63/64	64/65	65/66	66/67	67/68	68/69
Έλαιόλαδον	160,1	79,8	247,6	55,8	208,5	129,—	179,5	180,—	194,3	146,8
Πυρηνέλαιον	20	10,0	30,8	6,9	26,—	16,1	22,5	22,5	24,3	18,3

Ἡ διάδοσις τῶν ἀπορρυπαντικῶν περιώρισε σημαντικώτατα τὴν κατανάλωσιν τῶν σαπῶνων οἰκιακῆς χρήσεως, οἱ ὅποιοι παράγονται ἀπὸ πυρηνέλαια μεγάλης ὀξύτητος καὶ ἀπὸ πάστας ἐξουδετερώσεως πυρηνελαίου, ἐλαιολάδου καὶ σπορελαίων. Διὰ τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἐκχυλίσεως, τὸ πυρηνόξυλον, δὲν ὑπάρχει καὶ παρὰ τὰς γενομένας προσπάθειας καὶ μελέτας δὲν εὑρέθη κανεὶς ἄλλος τρόπος ἀξιοποιήσεως. Περί τοὺς 100 χιλ. τόννους ἑτησίως καταναλίσκονται εἰς τὰ ἴδια τὰ ἐργοστάσια (πυρηνελαιουργεῖα, ραφινερίας καὶ σαπωνοποιεῖα) ὡς καύσιμον, ἐνῶ τὸ ὑπόλοιπον, περί τοὺς 120.000 τόννους, καταναλίσκεται εἰς ἀσβεστοκαμίλους, πλινθοκαμίλους καὶ ἄλλας βιομηχανίας.

Ἐκ τῆς «ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΚΩΝΣΤΑΣ ΕΠΕ»

Ἡ κρυσταλλική δομὴ τῆς τετραενυδατουμένης συμπλόκου ἐνώσεως τοῦ κοβαλτίου (II) μετὰ τοῦ νικοτινικοῦ ὀξέος.

Ἰπὸ Αὐγ. Ἀναγνωστοπούλου, M.G.B. Drew and R.A. Wolton).

Chemical Communication. 1969, 1241.

Εἰς τὴν ἐργασίαν αὐτὴν ἐγένετο ἀνάλυσις δι' ἀκτίνων X τοῦ τετρα-ενυδατωμένου νικοτινικοῦ κοβαλτίου (II) (νικοτινικὸν ὀξὺ=πυριδινὸν - 3 - καρβοξυλικὸν ὀξὺ) καὶ εὑρέθη ὅτι τὸ μόριον αὐτὸ ἔχει μίαν μᾶλλον ἀσυνήθη δομὴν, εἰς τὴν ὁποίαν αἱ καρβοξυλικαὶ ὁμάδες δὲν εἶναι συμπλόκως ἠνωμένοι.

Ἡ ἔνωσις αὐτὴ ἀποτελεῖται ἐκ ροδοχρόνου κρυστάλλων τοῦ μονοκλινικοῦ συστήματος C2/m μετὰ ἀξόνων $a=14.133$, $b=6.882$, $c=8.486$ Å καὶ $\beta=118.36^\circ$. Ἡ κατασκευὴ τῆς ἐνώσεως αὐτῆς συνίσταται ἐκ διακεκριμένων μορίων τοῦ τύπου $(C_5H_4NO_2)_2Co \cdot 4H_2O$. Ἡ δομὴ αὐτὴ περιγράφεται καλλίτερον ὡς ἐν μὴ κλασσικὸν «Τσβαϊτήριον» ὅπου τὰ ἠλεκτρικὰ φορτία παραμένουν εἰς ἄτομον τοῦ κοβαλτίου καὶ εἰς τὰ ἄτομα τοῦ ὀξυγόνου ἑνὸς ἐκάστου μορίου τοῦ νικοτινικοῦ ὀξέος. Ἐνδιαφέρον σημεῖον εἶναι ἐπίσης ἡ μεγάλη ἀπόστασις αὐτῶν τῶν φορτίων. Τὸ ἄτομον τοῦ κοβαλτίου εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εἶναι εἰς μίαν ἐλαφρῶς διαστρεβλωμένην ὀκταεδρικήν δομὴν, ἀποτελουμένην ἐκ τῶν τεσσάρων ἀτόμων ὀξυγόνου τῶν μορίων τοῦ ὕδατος (κειμένων ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου) καὶ τῶν δύο ἀτόμων ἄζωτου τῶν μορίων τοῦ νικοτινικοῦ ὀξέος (κάθετα ἐπὶ τοῦ προαναφερθέντος ἐπιπέδου).

Αἱ γωνίαι περί τὸ ἄτομον τοῦ κοβαλτίου κυμαίνονται μετὰξὺ $89.0-91.0^\circ$. Δεσμὸς ὕδρογόνου λαμ-

βάνει χώραν μετὰξὺ γειτονικῶν μορίων ἑνὸς ἀτόμου ὀξυγόνου τῆς καρβοξυλικῆς ὁμάδος μετὰ τῶν δύο ἀτόμων ὕδρογόνου δύο μορίων ὕδατος.

Φασματοσκοπικὴ μελέτη τῶν συστημάτων $Pr^{3+}-NO_3^-$, $Sm^{3+}-NO_3^-$ καὶ $Er^{3+}-NO_3^-$.

Ἰπὸ Αὐγούστου Ἀναγνωστοπούλου καὶ Π.Ο. Σακελλαρίδη

Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1970, 32, 1740.

Εἰς τὴν ἐργασίαν αὐτὴν μελετᾶται ἡ ἐπίδρασις τοῦ νιτρικοῦ ἰόντος ἐπὶ τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως ἰόντων τῶν σπανίων γαιῶν εἰς τὴν ὀξειδωτικὴν τῶν βαθμίδα (III). Ἡ μελέτη αὐτὴ ἐγένετο εἰς ἐλαφρῶς ὀξίνα ὕδατικά διαλύματα φασματομετρικῶς. Τὰ φάσματα τῶν ἀνωτέρω συστημάτων ἐλήφθησαν εἰς τὴν 325 - 900 nm περιοχὴν, καὶ οὐχὶ εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ὑπεριώδους ἀπορροφῆσεως, καθ' ὅσον τὸ νιτρικὸν ἰὸν ἀπορροφεῖ ἰσχυρῶς εἰς τὴν περιοχὴν ταύτην.

Οὕτως εὑρέθη, ὅτι εἰς τὰ διαλύματα αὐτὰ, ἐκτὸς τῶν ἰόντων Pr^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , σχηματίζονται καὶ τὰ σύμπλοκα κατιόντα $PrNO_3^{2+}$, $SmNO_3^{2+}$, καὶ $ErNO_3^{2+}$, τὰ ὁποῖα ἀπορροφοῦν εἰς 444.2 nm, 403,8 nm, 378.0 nm ἀντιστοίχως.

Αἱ σταθεραὶ συνενώσεως (association constants) τῶν συστημάτων αὐτῶν μετρηθεῖσαι εὑρέθησαν, ὅτι εἶναι 0.66 διὰ τὸ πρασεοδύμιον, 0.95 διὰ τὸ σάμριον καὶ 0.54 διὰ τὸ ἔρβιον εἰς διαλύματα ἰοντικῆς ἰσχύος 4.1 ἕως 4.2.

Ἐπίσης κατέστη δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως τῶν συμπλόκων κατιόντων, τῇ βοήθειᾳ τῆς διαφορικῆς μετρήσεως.

Σύνθεσις 4,5 - δισυποκατεστημένων πυριμιδινῶν.

Synthesis of 4,5 - Disubstituted Pyrimidines.

Ἰπὸ G.C. Tsatsaronis and A.H. Kehayoglou.

Journal of Organic Chemistry, 35, 438 (1970).

Μελετᾶται ἡ δυνατότης συνθέσεως πυριμιδινικῶν παραγῶγων ἐκ τοῦ τρισφορμυλαμινομεθανίου καὶ διαφόρων ὑποκατεστημένων ἀκετονιτριλίων, ἀκεταμιδίων καὶ ἐστέρων.

Ἡ δραστηκότης τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ἠλεκτρονικοῦ χαρακτήρος τῶν ἀντιδρώντων. Οὕτω ἡ ἀπόδοσις, κατὰ τὴν χρῆσιν νιτριλίων, ἀμιδίων καὶ ἐστέρων, μειοῦται κατὰ σειράν.

νιτρίλιον) ἀμίδιον) ἐστῆρ.

Τούτο εξηγείται διά της μεγαλύτερας ηλεκτρονιοφίλου δράσεως της ομάδος $-CN$ εν σχέσει προς τας $-CONH_2$ και $-COOEt$ με αποτέλεσμα ή μεθυλενική ομάδα της αντιδρώσης ενώσεως RCH_2X να καθίσταται περισσότερο ενεργός.

Ἐπίσης ή στερεοχημική παρεμπόδιση τῶν ὑποκαταστατῶν ἐπηρεάζει τὴν ἀπόδοσιν. Οὕτω συμβαίνει μεταξύ δύο ὑποκαταστατῶν ὁ ἔχων ἰσχυρότερον ἠλεκτρονιοφίλον χαρακτήρα νὰ ὀδηγῆ εἰς μικροτέραν ἀπόδοσιν, λόγῳ στερεοχημικῆς παρεμπόδισεως.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Ὄργανικῆς Χημικῆς Τεχνολογίας καὶ Χημείας Τροφίμων τοῦ Ἀριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσ/νίκης)

Ρόφησις ἀτμῶν χλωριούχου ἀμμωνίου εἰς ζεολίθους. Μέρος I. Ὑδροχλωρίον καὶ ἀμμωνία.

The sorption of ammonium chloride vapour in zeolites. Part. I. Hydrogen chloride and ammonia.

Ἰπὸ R.M. Barrer and A.G. Kanellopoulos.

J. Chem. Soc. (London) A, 1970, 765 - 775.

Ἡ ρόφησις ἀνύδρου ὑδροχλωρίου καὶ ἀμμωνίας ἐμελετήθη εἰς θερμοκρασίας μεταξύ 190 καὶ 320°C, εἰς molecular sieve ζεολίθους ὡς μέρος τῆς μελέτης ροφήσεως ἀτμῶν χλωριούχου ἀμμωνίου εἰς παρομοίαν περιοχὴν θερμοκρασιῶν.

Τὸ ὑδροχλωρίον «ροφούμενον» εἰς πορώδεις κρυστάλλους ἀντιδρᾶ ἐν μέρει μετ' αὐτῶν. Εἰς ζεολίθους εἰς τοὺς ὁποίους τὰ κατιόντα ἔχουν ἀντικατασταθῆ ὑπὸ πρωτονίων, μικρὸν ποσοστὸν ἀλουμινίου ἐλευθεροῦται ἀπὸ τὸν ἀλουμινοποριτικὸν σκελετόν. Εἰς ζεολίθους φέροντας κατιόντα σημαντικὴ ἀνταλλαγῆ κατιόντων ὑπὸ ὑδρογόνου λαμβάνει χώραν. Ἐπιπροσθέτως εἰς πορώδη ἀλουμινοपुरιτικά (ὄρυκτά) εἰς τὰ ὁποῖα ἡ ἀναλογία $SiO_2 : Al_2O_3$ εἶναι μικροτέρα τοῦ 5, μερικὴ καταστροφὴ τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος λαμβάνει χώραν, ἡ ὁποία ἀποδίδεται εἰς προσβολὴν τῶν δεσμῶν $Si-O-Si$. Ἐξ αἰτίας αὐτῶν τῶν ἀντιδράσεων αἱ ἰσόθερμοι τοῦ ὑδροχλωρίου ἦσαν μὴ ἀντιστρεπταί.

Αἱ ἰσόθερμοι τῆς ἀμμωνίας ἦσαν ἀντιστρεπταί ἐκτὸς τῶν ἰσοθέμων εἰς H-Y. Χημιρρόφησις ἐπέρχεται εἰς H-Y καὶ H-Zeolon ὅποτε σχηματίζονται οἱ ἀμμωνιοζεόλιθοι. Ἰσοστερεῖς θερμότητες ροφήσεως καὶ διαφορικαὶ ἐντροπία ροφηθείσης ἀμμωνίας ἔδειξαν ὅτι Na-Y, H-Zeolon καὶ K-L ἦσαν ἐνεργητικῶς ἑτερογενεῖς ὡς πρὸς τὴν ἀμμωνίαν. Ἰσόθερμοι εἰς NaY καὶ KL περιγράφονται πολὺ καλῶς ὑπὸ ἐξισώσεων ἰσοθέμων βασισμένων εἰς μίαν virial καταστατικὴν ἐξίσωσιν διὰ τὴν ρο-

φηθεῖσαν ἀμμωνίαν. Οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος τῆς ἀμμωνίας εἰς ζεολίθους ἐξητάσθησαν ὡς δοκιμὴ προτύπων ἰσοθέμων,

(Physical Chemistry Laboratories, Chemistry Department, Imperial College, London S.W. 7, England)

Ρόφησις ἀτμῶν χλωριούχου ἀμμωνίου εἰς ζεολίθους. Μέρος II. Μίγμα ὑδροχλωρίου καὶ ἀμμωνίας.

The Sorption of ammonium chloride vapour in zeolites. Part. II. Mixture of hydrogen chloride and ammonia.

Ἰπὸ R.M. Barrer and A.G. Kanellopoulos

J. Chem. Soc. (London) A, 1970, 775 - 782.

Ἡ ρόφησις ἀτμῶν χλωριούχου ἀμμωνίου εἰς ὑψηλὰ θερμοκρασίας ἐμελετήθη εἰς τέσσαρας ζεολίθους: H-Mordenite (H-Zeolon), H-Y, Na-Y καὶ K-L. Τὸ ἐξατμισθὲν χλωριούχον ἀμμωνιον ἠμπορεῖ νὰ θεωρηθῆ ὡς 1:1 μίγμα ἀμμωνίας καὶ ὑδροχλωρίου. Ἡ θεωρία, ἐκφράζουσα τὸν τρόπον κατὰ τὸν ὁποῖον ὁ ζεολιτικὸς ἀπορροφητὴς διατάσσει τὴν ἰσοροπίαν στερεὸν \rightleftharpoons ἀτμοὶ ἐξητάσθη καὶ μία μέθοδος ἀναλύσεως τῆς ὀλικῆς ἰσοθέμων ροφήσεως πρὸς ἀπόκτησιν τῶν μερικῶν ἰσοθέμων ἀμμωνίας καὶ ὑδροχλωρίου, διευτυπῶθη καὶ ἐφηρμόσθη.

Ὅλαι αἱ ὀλικαὶ ἰσόθερμοι ἦσαν τύπου IV τῆς ταξινομήσεως κατὰ Brunauer, ἀντιστοιχοῦσαι εἰς ρόφησιν εἰς περιωρισμένον ὄγκον πόρων δύο συστατικῶν (NH_3 καὶ HCl) τὰ ὁποῖα ἀντιδρῶν ἰσχυρῶς. Καθὼς αἱ ἰσόθερμοι πλησιάζουν κορεσμόν τοῦ ζεολίθου τὰ ποσὰ ἐκάστου συστατικοῦ πλησιάζουν τὸν λόγον 1:1 ὡς εἰς τὸ χλωριούχον ἀμμωνιον. Αὐτὸ ἀπεδόθη εἰς σχηματισμὸν ἐνδοκρυσταλλικοῦ χλωριούχου ἀμμωνίου. Εἰς μικρὰ ποσὰ ροφήσεως παρετηρήθη δισαναλογία τῆς ἀερίου φάσεως μετ' H-Mordenite καὶ H-Y· ἀμφότεροι χημιρροφῶν ἀμμωνίαν καὶ οὕτω ἐμπλουτίζεται ἡ ἀέριος φάσις εἰς ὑδροχλωρίον.

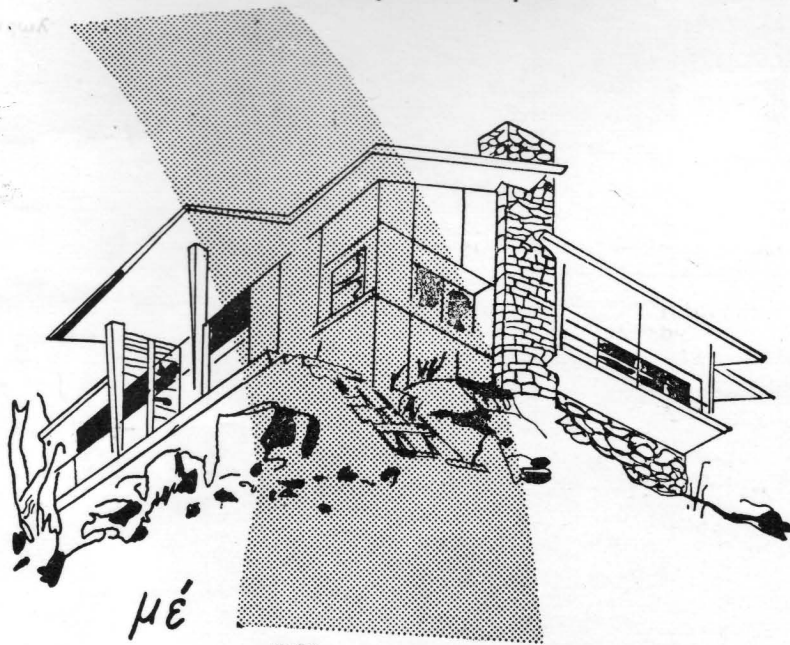
Εἰς κατιόντα φέροντας ζεολίθους Na-Y καὶ K-L ἀρχικὴ χημιρροφικὴ ἰονανταλλαγὴ μετ' HCl εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν H-τόπων (H-sites) οἱ ὁποῖοι ἀκολούθως ἀντιδρῶν μετ' ἀμμωνίαν. Ὡς ἀποτέλεσμα τούτου παρετηρήθη μερικὴ ἀρχικὴ δισαναλογία μετ' K-L ἀλλὰ πολὺ μικρὰ Na-Y.

Ἡ ἰσόθερμος βασισμένη σὲ μίαν virial καταστατικὴν ἐξίσωσιν ἐπεξετάθη σὲ μίγματα καὶ ἐδοκιμάσθη χρησιμοποιῶντας τὴν ἀντιστρεπτὴ ἰσόθερμος τοῦ χλωριούχου ἀμμωνίου εἰς H-Mordenite εἰς 230°C.

(Physical Chemistry Laboratories, Chemistry Department, Imperial College, London S.W. 7, England)

Ἀρχίζοντας τὸ πρῶτ'...

Τὸ βράδυ ἕτοιμο!!



μὲ

Πλαστικά Χρώματα

Artex



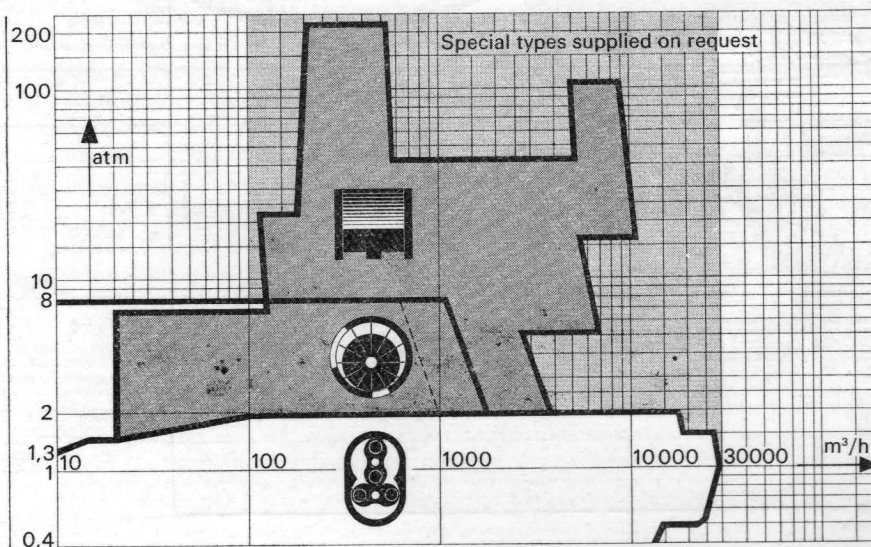
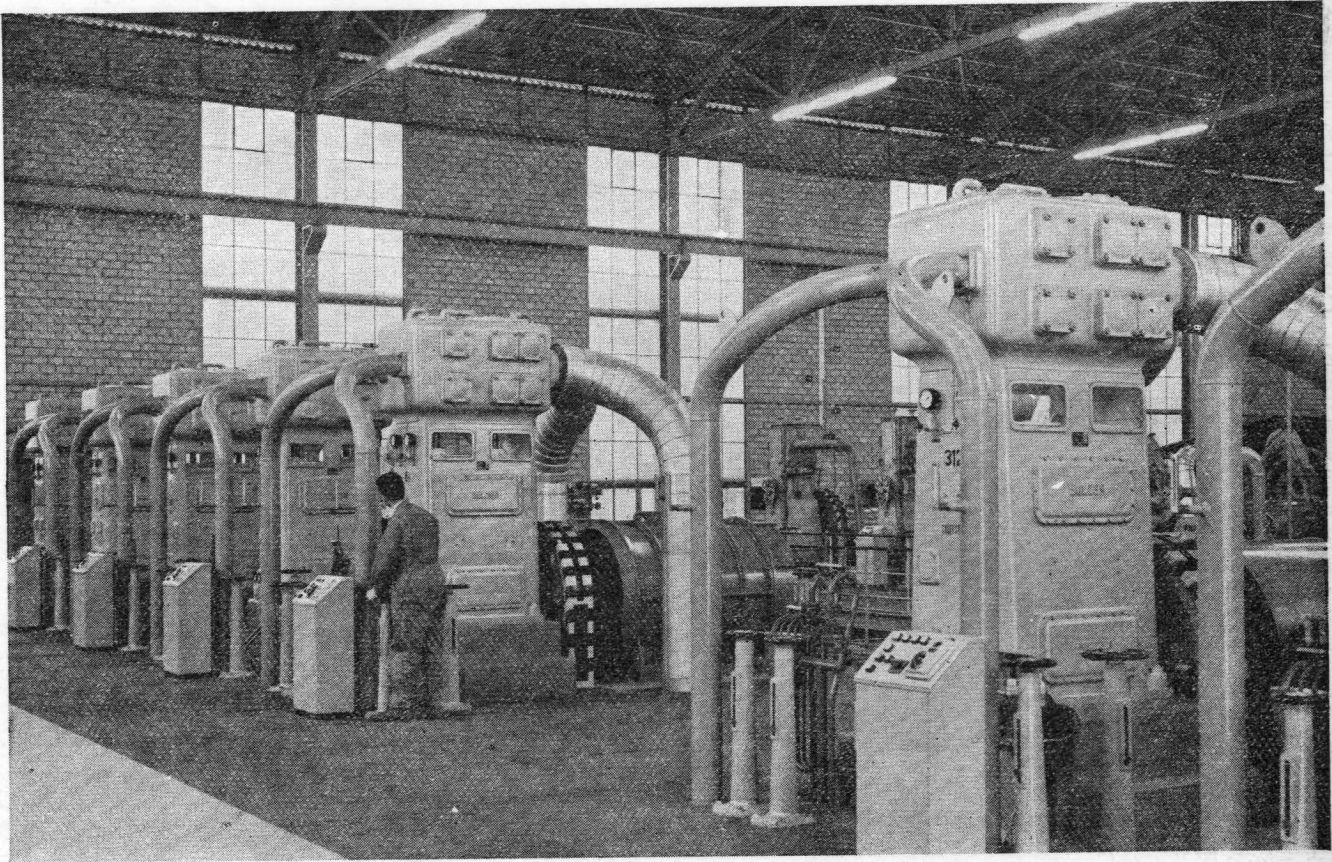
Χρωτέχ

Air and gases *Oilfree compression*

SULZER Labyrinth-piston compressors

- reliable
- suitable for all gases
- not affected by dust
- no contamination of the medium under compression

- minimum wear
- fully enclosed design can be supplied for use with poisonous and explosive gases



▲ Installation for the compression of oxygen, using Sulzer labyrinth piston compressors

◀ Performance curve of the normal type range

The most economical type for every application is available from our extensive production range: labyrinth-piston compressors, water injection multicell rotary compressors, Roots blowers.

Delivery ex stock

Detailed prospectuses available on request

6.46 e

Sulzer Brothers Limited
CH-8401 Winterthur, Switzerland
Telephone 052/811122
Telegrams Gebsulzer Winterthur
Telex 76165

Nautec O. E.
Th. G. Pappas-A. A. Halkiopoulos
18, Valaoritou Street, Athens 134
Phones 636.402-639.359
Telex 21-5716 PAPA GR



SULZER®