

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή:

Κ. Γ. Μακρῆς, Π. Δ. Μέσχος, Μ. Δ. Γεωργαλάκης, Γ. Σταθουλόπουλος, Θ. Στεφανόπουλος, Δ. Καραθανάσης, Θ. Μαυριδόπουλος

ΕΠΙ ΜΙΑΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΩΣ ΑΣΥΜΜΕΤΡΟΥ ΔΙΑΣΠΑΣΕΩΣ ΡΑΚΕΜΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

ΑΣΥΜΜΕΤΡΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΙΣ

Ἐπὶ Γ. Δ. ΚΟΥΜΟΥΛΟΥ, χημικοῦ.
Διατριβὴ ἐπὶ διδακτορικῆ ὑποβληθεῖσα
εἰς τὴν Φυσικομαθηματικὴν Σχολὴν τοῦ Παν. Ἀθηνῶν

«Lorsque certains effets revèlent une certaine dissymétrie,
cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui
leur ont donné naissance».

P. Curie¹⁾

1. Γένεσις τοῦ ἀσύμμετρου μορίου²⁾

Τὸ πρόβλημα τῆς γενέσεως τοῦ πρώτου ἀ-
συμμέτρου μορίου, ἀφ' ὅτου ἐτέθη ὑπὸ τοῦ Pasteur
παρέμεινεν ἄλυτον. Ὁ Pasteur (1860) ἐθεώρησε
τὴν μοριακὴν ἀσυμμετρίαν ὡς τὸ κυριώτερον
γνώρισμα τῆς ζώσης ὕλης, ἀργότερον³⁾ δὲ κα-
θώρισεν ὅτι ἡ διαφορά μεταξὺ τῆς ἀνοργάνου
ὕλης καὶ τοῦ ἐνοργάνου κόσμου, ἔγκειται εἰς
τὸ ἀδύνατον τῆς παρασκευῆς εἰς τὰ χημικὰ ἐρ-
γαστήρια ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορίων, χωρὶς νὰ
ἐπηρεασθοῦν αἱ ἀντιδράσεις αὐταὶ ὑπὸ ἀσύμ-
μέτρων παραγόντων.

¹⁾ J. Physique 3, 393, 1894.

²⁾ Πρῶτος ὁ Biot (1815) ὠνόμασεν «ὀπτικῶς ἐνεργοῦς»
τοὺς κρυστάλλους καὶ τὰς ἐν διαλύσει χημικὰς ἐνώσεις
αἰτίνες στρέφουν τὸ ἐπίπεδον τοῦ εὐθυγράμμου πεπο-
λωμένου φωτός. Τὸ 1848 ὁ Pasteur ἀπέδειξεν, ὅτι ἡ
ὀπτικὴ ἐνέργεια τῶν κρυστάλλων ὀφείλεται εἰς τὴν
δομὴν τῶν ὅτι οἱ κρυστάλλοι οἷστοι στεροῦνται κέν-
τρον καὶ ἐπιπέδου συμμετρίας καὶ εἶναι ἐναντιόμορφοι.
Ἡ τάξις αὕτη τῆς συμμετρίας ὀνομάζεται ἀσυμμε-
τρία ἢ ἐναντιομορφία (dissymétrie). Ὁ Pasteur ὠνό-
μασεν ἀσύμμετρα καὶ τὰ μόρια (dissymétrie molé-
culaire) τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων τῶν ὁποίων τὰ δια-
λύματα ἔχουν ὀπτικὴν ἐνέργειαν. Ἡ ἀντιστοιχία
αὕτη ἐθεωρήθη πραγματικὴ μετὰ τὴν ὑπὸ τῶν Le Bel
καὶ Van't Hoff (1874) θέσιν περὶ ἀσύμμετρου ἀτόμου
ἄνθρακος μὲ τέσσαρας διαφόρους ὑποκαταστάτας, γε-
νομένης δυνατῆς τῆς παραστάσεως τῶν ἐναντιομόρφων
μορίων. Σήμερον ὀπτικῶς ἐνεργὰ μόρια θεωροῦνται
ὅλα τὰ δυνάμενα νὰ ἔχουν σύνταξιν ἐναντιόμορφον,
ἀνεξαρτήτως τῆς ὑπάρξεως ἀσύμμετρου ἀτόμου ἄν-
θρακος. Ἡ δὲ ὀπτικὴ ἐνέργεια κατὰ τοὺς Born καὶ
Kuhn (βλ. περίλ. σχετικῶν ἐργασιῶν: Γ. Κούμουλος.
Χημ. Χρον. Δ', 48 (1939) ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπαρξιν ἠλε-
κτρονιακῶν δονητῶν, οἱ ὅποιοι πολοῦνται διεγερόμε-
νοι ὑπὸ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ἀνύσματος τοῦ φωτός. Ἡμεῖς θὰ
διατηρήσωμεν τοὺς ὅρους ἀσυμμετρία διὰ τὴν ἄνευ
κέντρον καὶ ἐπιπέδου συμμετρίας συμμετρίαν, ἀσύμ-
μετρον μόριον ἢ μοριακὴ ἀσυμμετρία διὰ τὸ ὀπτικῶς
ἐνεργὸν μόριον καὶ ἀσύμμετρον σύνθεσις ἢ ἀνάλυσις
διὰ τὰς μεθόδους παρασκευῆς ἀσυμμέτρων μορίων.

³⁾ L. Pasteur. C. R. 78, 155, 1874.

Ἡ σημερινὴ ἐξέλιξις τῆς συνθετικῆς ὀργανι-
κῆς Χημείας ἐτροποποίησε καὶ περιώρισεν ἀκό-
μη περισσότερο τὴν σημασίαν, ἢ ὅποια κατ'
ἀρχὰς ἀπεδόθη εἰς τὸ ἀσύμμετρον μόριον, χα-
ρακτηρισθὲν ὡς γνώρισμα τῆς ζώσης ὕλης. Ἄν
ὅμως ἡ ἀσυμμετρία ἔπαυσε νὰ θεωρῆται τὸ χα-
ρακτηριστικώτερον γνώρισμα τῆς ζώσης ὕλης,
ἐξακολουθεῖ ἐν τούτοις νὰ θεωρῆται μίαν ἀπὸ
τὰς ἀπαραιτήτους ιδιότητες, ἃς ἔπρεπε νὰ
ἀποκτήσῃ ἡ ὕλη διὰ νὰ χαρακτηρισθῇ ζῶσα.
Αἱ πρωτεῖναι ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως εἶναι τὸ χα-
ρακτηριστικώτερον γνώρισμα τῆς ζώσης ὕλης.
Τόσον αἱ πρωτεῖναι ὅσον καὶ αἱ ἄλλαι ὀργανι-
καὶ ἐνώσεις, ἀπὸ τὰς ὁποίας ἀποτελεῖται τὸ ζῶν
κύτταρον παρουσιάζουν στροφικότητα καὶ μά-
λιστα ἐντελῶς ὀρισμένου σημείου. Ἰδιότης τοῦ
ζῶντος κυττάρου εἶναι ἐπίσης νὰ παράγῃ ἀπὸ
ἀνενεργοῦς μορφάς, ὀπτικῶς ἐνεργοῦς. Ἡ τε-
λευταία ιδιότης ὀφείλεται εἰς καταλυτικὴν ὀπι-
κὴν ἐνεργοποίησιν διὰ τῆς ὑπαρχούσης εἰς τὸ
κύτταρον ἀσυμμετρίας.

Καὶ σήμερον συνθετικῶς εἰς τὸ ἐργαστήριον
εἶναι δυνατόν μὲ ἐν ἀσύμμετρον μόριον διὰ κα-
ταλυτικῆς συνθέσεως καὶ ἀναλύσεως νὰ παρα-
σκευασθῇ σειρὰ ἀσυμμέτρων μορίων. Ἡ ἀσύμ-
μετρος αὕτη σύνθεσις ὀνομάζεται **μερικὴ**, ἐνῶ
ἀσύμμετρος σύνθεσις ἀπουσίᾳ ἀσυμμέτρων
μορίων ἀλλὰ τῇ ἐπιδράσει φυσικῶν παραγόν-
των καλεῖται **ὀλικὴ ἢ ἀπόλυτος**.

Ἄρκει λοιπὸν ἡ ἐμφάνισις ἐνὸς ἀσυμμέτρου
μορίου, ἢ ἀκριβέστερον, ἄρκει ἡ ὑπεροχὴ τοῦ
ἐνὸς ἀντίποδος διὰ νὰ ἐπακολουθήσῃ ἡ δη-
μιουργία ἀσυμμέτρου κόσμου. Ἀπὸ ἐνεργητικῆς
ἀπόψεως καὶ αἱ δύο μορφαὶ ἀσυμμετρίας εἶναι
ἐξ ἴσου πιθαναί. Ἐπομένως χρειάζεται μίαν
ἀσύμμετρον δύναμιν, ἀξονικῆς δηλαδὴ συμμε-
τρίας, ἢ ὅποια νὰ ἐπηρεάσῃ εὐνοϊκῶς τὴν μίαν
τῶν δύο μορφῶν, διὰ νὰ ἔχωμεν ὑπεροχὴν τῆς
ἀσυμμέτρου αὐτῆς μορφῆς.

‘Ο Jarr και άλλοι ¹⁾ ἀμφέβαλλον ἄν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν φυσικῶν ἀσυμμέτρων δυνάμεων ἐπι-τυγχάνεται ὀλικὴ ἀσύμμετρος σύνθεσις. Κατ’ αὐτοὺς ἡ ζῶσα ὕλη προέκυψε ἀπὸ μερικὴν ἀσύμμετρον σύνθεσιν. Ἡ ἐμφάνισις δὲ τῶν πρῶτων ἀσυμμέτρων μορίων ἐπὶ τῆς γῆς ἦτο ἐντελῶς τυχαία. Ἀπὸ τὴν ἐργαστηριακὴν πείραν ἐπὶ τῆς μερικῆς ἀσυμμέτρου συνθέσεως γνωρίζομεν ὅτι μικρὰ ὑπεροχὴ τοῦ ἐνὸς ἀντίποδος ἄρκει, ἵνα διὰ καταλύσεως ἐνεργοποιήσωμεν ὀπτικῶς τὰς ἀντιδράσεις. Ὅταν αἱ λοιπαὶ φυσικαὶ καὶ χημικαὶ συνθήκαι διὰ τὴν ἐμφάνισιν τῆς ζώσης ὕλης ὑπῆρξαν ἐπὶ τῆς γῆς, τότε ἡ τυχαία ἐμφάνισις ὑπεροχῆς τοῦ ἐνὸς ἀντίποδος ἐδημιούργησε τὸ πρῶτον ἀσύμμετρον μόριον. Δὲν φαίνεται πιθανὴ ἡ ἄποψις αὕτη διότι δὲν ἐξηγεῖ τὴν μονόπλευρον ἀσυμμετρίαν τὴν παρατηρουμένην εἰς τὴν ζῶσαν ὕλην.

2. Φυσικοὶ ἀσύμμετροι παράγοντες.

Ὅθεν ἀναγκαίως ἡ γένεσις τοῦ πρῶτου ἀσυμμέτρου μορίου προεκλήθη ἀπὸ φυσικοὺς παράγοντας μὲ χαρακτηριστὰ ἀξονικῆς συμμετρίας. Τοιοῦτοι φυσικοὶ παράγοντες, οἱ ὅποιοι θὰ ἦσαν ἱκανοὶ νὰ προκαλέσουν τὴν γένεσιν ἀσυμμέτρου μορίου εἶναι ἐπὶ παραδείγματι: 1) Ἡ ὑπέρθεσις μαγνητικοῦ πεδίου εἰς ὁμογενῆς ἠλεκτρικὸν πεδίου, ὥστε αἱ δυναμικαὶ γραμμαὶ τῶν πεδίων νὰ εἶναι παράλληλοι πρὸς ἀλλήλας ²⁾. 2) Τὸ εὐθυγράμμως πεπολωμένον φῶς, τὸ ὅποιον μετατρέπεται εἰς κυκλικῶς ἢ ἔλλειπτικῶς πεπολωμένον ἐντὸς ἰσχυροῦ μαγνητικοῦ πεδίου. 3) Τὸ κυκλικῶς ἢ ἔλλειπτικῶς πεπολωμένον φῶς. 4) Οἱ ἑλικοειδεῖς στρόβιλοι καὶ 5) Ἡ ἐναντιομορφος δομὴ τῶν κρυστάλλων συνιστάμενη εἰς τὴν ἑλικοειδῆ διάταξιν τῶν ἀτόμων ἐντὸς τοῦ πλέγματός των.

Ἐκ τῶν ἀναγραφομένων ὡς φυσικῶν ἀσυμμέτρων παραγόντων μόνον διὰ τὸ κυκλικῶς πεπολωμένον φῶς καὶ τοὺς ἐναντιομόρφους κρυστάλλους ἀπεδείχθη πειραματικῶς ὅτι προκαλοῦν ὀλικὴν ἀσύμμετρον παρασκευήν.

Ὁ Pasteur ἐθεώρησε ὡς πιθανὴν αἰτίαν τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ πρῶτου ἀσυμμέτρου μορίου τὸ μαγνητικὸν πεδίου καὶ ὁ Van't Hoff (1894) τὸ εἰς τὴν φύσιν ὑπάρχον εὐθυγράμμως πεπολωμένον φῶς. Ὁ Byk ³⁾ διὰ νὰ ἐξηγήσῃ τὴν σταθερὰν γένεσιν ἐνὸς μόνου εἴδους ἀσυμμέτρου μορίου ἐδέχθη ὡς φυσικὴν αἰτίαν τὴν ἡλιακὴν φωτοχημικὴν ἐνέργειαν. Ὁ Jamín ⁴⁾ εἶχεν ἀποδείξει ὅτι τὸ ἐξ ἀνακλάσεως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς θαλάσσης φῶς εἶναι πάντοτε ἔλλειπτικῶς πεπολωμένον συνεπεῖα τοῦ γῆινου μαγνητικοῦ πε-

δίου ⁵⁾. Ἡ φορὰ τῆς πολώσεως καθορίζεται ἀπὸ ἀστρονομικὰ αἷτια, ἅτινα ἀφοροῦν τὴν ὄλην ἐπιφανείαν τῆς γῆς. Ἡ ἀσύμμετρία τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ὡς πρὸς τὸ ἐπίπεδον ἀνακλάσεως εἶναι αἰτία τῆς ὑπάρξεως εἰς ἀνίσους ποσότητας δεξιοστροφῆς καὶ ἀριστεροστροφῆς ἔλλειπτικῶς πεπολωμένου φωτός. Εἶναι πολὺ πιθανόν ὅτι ἡ ὑπεροχὴ τοῦ ἐνὸς τῶν δύο ὀπτικῶν ἰσομερῶν προήλθε κατὰ τὴν φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν τῆ ἐπιδράσει ἔλλειπτικῶς πεπολωμένου φωτός.

Ὁ Ρῶσος γεωχημικὸς Vernadski ⁶⁾ θεωρεῖ ὡς φυσικὸν ἀσύμμετρον παράγοντα τὸ φαινόμενον, καθ’ ὃ ἀμέσως μετὰ τὴν ἀπόσπασιν τῆς Σελήνης, ἡ γῆ ἵνος ὕλη ἀπέκτησε κίνησιν ἑλικοειδοῦς στρόβιλου, πιθανῶς δεξιοστροφῆς. Κατὰ τὴν ἄποψιν αὐτὴν ἡ μοριακὴ ἀσύμμετρία ἐδημιουργήθη κατὰ τὴν μοναδικὴν αὐτὴν στιγμὴν, ἡ ὁποία οὐδέποτε ἐπανελήφθη. Ἡ μηχανικὴ αὕτη ἀντίληψις τῆς γενέσεως ἀσυμμετρίας νομίζομεν ὅτι δὲν ἔμπορεῖ νὰ ἰσχύσῃ διὰ φαινόμενα ἐνδομοριακά, ὅπως ἡ μοριακὴ ἀσύμμετρία.

Πειράματα ἀποσκοποῦντα τὴν ἀπόδειξιν τῆς ὑποθέσεως, ὅτι στρόβιλοι ἀεροδυναμικοὶ καὶ ὑδροδυναμικοὶ, οἱ ὅποιοι κατὰ διαφόρους τρόπους παρήχθησαν ἐπὶ τῆς γῆς, εἶναι ἡ αἰτία τοῦ διασκορπισμοῦ τῶν d- καὶ l- ἐναντιομόρφων κρυσταλλικῶν σχημάτων, ἐκτελοῦνται εἰς τὸ ἐργαστήριον Φυσικοχημείας ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Γ. Καραγκούνη ⁷⁾. Ἡ ὑπόθεσις αὕτη δὲν ἐμπεριέχει τὸ τυχαῖον, ὅπερ παρεδέχθη ὁ Jarr, διότι προϋποθέτει τὴν ὑπαρξιν τῆς ἀσυμμέτρου δράσεως τοῦ ἀεροδυναμικοῦ καὶ ὑδροδυναμικοῦ στρόβιλου ἐπὶ τῶν ἐναντιομόρφων κρυστάλλων.

Ὁ χαλαζίας μὲ τὴν ἀξονικὴν του συμμετρίαν καὶ τὴν ἐναντιομορφίαν τοῦ πλέγματός του πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς φυσικὸς ἀσύμμετρος παράγων. Εἶναι ἀπὸ τὰ πρῶτα στερεὰ σώματα, ἅτινα ἐσχηματίσθησαν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς γῆς. Ἡ δὲ ἀσύμμετρία του δὲν ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπαρξιν μοριακῆς ἀσυμμετρίας.

3. Μερικὴ ἀσύμμετρος παρασκευή.

Κατὰ τὰ τελευταῖα 50 ἔτη σύντονος πειραματικὴ ἔρευνα ἀπέδειξεν, ὅτι εἶναι δυνατὴ ἢ εἰς τὸ ἐργαστήριον παρασκευῆ, εἴτε διὰ συνθέσεως, εἴτε δι’ ἀναλύσεως, ἀσυμμέτρων ἐνώσεων τῆ ἐπιδράσει ἀσυμμέτρων μορίων. Αἱ ἐργασίαι τῶν Marckwald καὶ Mc Kenzie περὶ διαφόρου ταχύτητος ἐστεροποιήσεως τῶν δύο ἀντιπόδων μὲ ὀπτικῶς ἐνεργὸν ἀντιδραστήριον, ἢ μελέτη τῆς καταλυτικῆς ὀπτικῆς ἐνεργοποιήσεως τῶν ἀντιδράσεων ὑπὸ ἐνζύμων καὶ ἀσυμμέτρων ὀργανικῶν μορίων ὑπὸ τῶν Fischer, Willstätter, Kuhn, Baumann, Rosenthaler, Fajans, Bredig καὶ τῆς

¹⁾ Συζήτησις γενομένη εἰς τὸ περιοδικὸν «Nature» 58 καὶ 59, 1898-99.

²⁾ Γενικῶς περὶ φυσικῶν ἀσυμμέτρων παραγόντων: Mathieu. La synthèse assymétrique p. 9, Paris 1935.

³⁾ Z. f. phys. Ch. A 49, 641, 1905.

⁴⁾ C. R. 31, 696, 1850.

⁵⁾ H. Becquerel. C. R. 108 997, 1899.

⁶⁾ Bull. Acad. Sc. 5, 633, 1931 (Rus.).

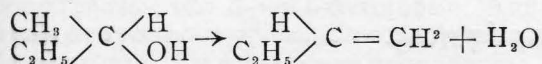
⁷⁾ Ἰδιωτικὴ ἀνακοίνωσις.

σχολής του μετά των υπό του Pasteur προταθεισών μεθόδων διασπάσεως των ρακεμικών ενώσεων εις τους όπτικούς αντίποδας, κατέστησαν την μερικὴν ἀσύμμετρον παρασκευὴν ἀπλὴν ἐργαστηριακὴν τεχνικὴν.

Οἱ Bredig καὶ Fajans ¹⁾ κατάρθωσαν νὰ ἀντικαταστήσουν τὰ ἔνζυμα εἰς τὴν καταλυτικὴν ὀπτικὴν ἐνεργοποίησιν χημικῶν ἀντιδράσεων δι' ἀσύμμετρων μορίων γνωστῆς χημικῆς συντάξεως. Κατὰ τὸν Fajans ²⁾ ἡ ἐνεργοποίησις ὀφείλεται εἰς τὴν διαφορὰν ταχύτητος καταλυτικῆς διασπάσεως τοῦ παρασκευασθέντος ρακεμικοῦ μίγματος. Ἡ δι' ἀσύμμετρων μορίων κατάλυσις εἶναι ὁμογενής.

Ὁ Porter ³⁾ ἐπέτυχε διὰ χημικοπροσοφῆσεως ἐπὶ ἰνῶν τὴν μερικὴν ἀσύμμετρον ἀνάλυσιν dl-χρωστικῶν. Οἱ Bredig καὶ Gerstner ⁴⁾ ἐπέτυχον ἑτερογενῆ κατάλυσιν δι' ὀπτικῶς ἀσύμμετρων ἰνῶν κελλουλόζης, ἐπὶ τῶν ὁποίων εἶχε στερεωθῆ ἡ χημικῶς ἐνεργὸς ὁμάς τῆς διαιθυλαμίνης.

Ἀσύμμετρον ἑτερογενῆ κατάλυσιν ἐπέτυχον καὶ οἱ Schwab, Rudolf καὶ Rost ⁵⁾, οἱ ὁποιοὶ διέσπασαν ἐκλεκτικῶς τὴν δευτεροταγῆ βουτυλικὴν ἀλκοόλην ἐπὶ τοῦ διὰ μετάλλου ἐπενδεδυμένου ὀπτικῶς ἐνεργοῦ χαλαζίου. Ἡ ἀσύμμετρον κατάλυσις ὀφείλεται εἰς τὴν ἐναντιόμορφον δομὴν τοῦ κρυστάλλου. Ἡ δὲ ἐκλεκτικὴ διάσπασις καὶ ἀφυδάτωσις τοῦ ἐνὸς ἀντίποδος τῆς δευτεροταγοῦς βουτυλικῆς ἀλκοόλης εὐνοεῖται ὑπὸ τῆς διαφόρου ταχύτητος καταλυτικῆς διασπάσεως τῶν δύο ὀπτικῶν ἀντιπόδων ὑπὸ τοῦ ἀσύμμετρου ὑποβάθρου. Ἡ περιπτώσις αὕτη ἀνήκει εἰς τὴν ὀλικὴν ἀσύμμετρον ἀνάλυσιν.



4. Ὀλικὴ ἀσύμμετρον σύνθεσις καὶ ἀνάλυσις.

Ἡ πειραματικὴ ἔρευνα διὰ τὴν ἐπίτευξιν ὀλικῆς ἀσύμμετρου συνθέσεως, δηλ. τῆς ἐπιδράσεως φυσικῶν ἀσύμμετρων παραγόντων, δὲν ὑπῆρξε τόσοσόν καρποφόρος. Ὡς φυσικοὶ ἀσύμμετρον παράγοντες ἐδοκιμάσθησαν οἱ ἀντίστοιχοι μὲ τοὺς εἰς τὴν φύσιν ὑπάρχοντες, τοιοῦτοι δὲ εἶναι:

α') Ἐπίδρασις ἠλεκτρικοῦ καὶ μαγνητικοῦ πεδίου. Τὰ γενόμενα πειράματα δι' ἐπίδρασεως ἠλεκτρικοῦ καὶ μαγνητικοῦ πεδίου ἀπέβησαν ἀρνητικά. Ἡ ἔκβασις ὑπῆρξεν ἀρνητικὴ διότι δὲν ὑπελογίσθησαν ἐπαρκῶς οἱ πειραματικοὶ ὅροι, εἴτε διότι αἱ ἐπιτελεσθεῖσαι χημικαὶ

ἀντιδράσεις δὲν ἦτο δυνατόν νὰ ἐπηρεασθοῦν ὑπὸ τοιαύτης φύσεως ἀσύμμετρων δυνάμεων. Ἡ ἐργαστηριακὴ αὕτη πείρα ὀφείλετο εἰς τοὺς Guye καὶ Drouginié, οἱ ὁποιοὶ ἤθελον νὰ βρωμώσουν ἀσύμμετρως τὸ φουμαρικὸν μεθύλιον, καὶ εἰς τὸν Jaeger, ὅστις ἠθέλησεν ἠλεκτρολυτικῶς καὶ ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν μαγνητικοῦ πεδίου νὰ χωρίσῃ τοὺς ὀπτικοὺς ἀντίποδας τῶν σιδηριαλάτων τοῦ ὑποκατεστημένου μηλονικοῦ ὀξέος, ἐπίσης δὲ καὶ εἰς ἄλλους.

β') Ἐπίδρασις εὐθυγράμμως πεπολωμένου φωτὸς καὶ μαγνητικοῦ πεδίου. Ἡ ἐπίδρασις εὐθυγράμμως πεπολωμένου φωτὸς ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου δὲν ὑπῆρξεν ἐπίσης ἐπαρκῆς φυσικὸς ἀσύμμετρον παράγων. Οἱ Henle καὶ Haahk ⁶⁾, δὲν κατάρθωσαν νὰ διασπάσῃ ἐκλεκτικῶς τὸ μεθυλ-αἰθυλ-κυαν-ὀξικὸν ὀξὺ πρὸς μεθυλ-αιθυλακετονιτρίλιον.



γ') Ἐπίδρασις κυκλικῶς πεπολωμένου φωτὸς. Αὕτη ἐμελετήθη περισσότερον. Ἡ δὲ γενομένη ἔρευνα ἐβασίσθη εἰς τὸ ὑπὸ τοῦ Cotton ⁷⁾ περιγραφέν φαινόμενον τῆς ἀνίσου ἀπορροφῆσεως δεξιόστροφου καὶ ἀριστεροστροφου κυκλικῶς πεπολωμένου φωτὸς ὑπὸ ὀπτικῶς ἐνεργῶν ἐνώσεων. Ἀρχικῶς ἐμελετήθησαν τὰ ἰσχυρῶς ἀπορροφούντα ἔγχροα σύμπλοκα ἄλατα. Ἀνεμνέτο δὲ ὅτι ἡ εἰς ἄνισα ποσὰ ἀπορρόφησης τοῦ κυκλικῶς πεπολωμένου φωτὸς τοῦ μήκους κύματος, τῶν ὀπτικῶς ἐνεργῶν ταινιῶν ἀπορροφῆσεως, ὑπὸ τῶν δύο ἀντιπόδων, θὰ εὐαισθητοποιεῖ φωτοχημικῶς τὸν ἕνα, οὕτως ὥστε ἡ διάσπασις νὰ ἀποβῆ ἐκλεκτικῆ. Ἐν τούτοις οἱ Bredig, Jaeger, Vranek, Mathieu δὲν κατάρθωσαν νὰ ἐπιτύχουν τὴν διάσπασιν τῶν ἀσύμμετρων συμπλόκων ἀλάτων τοῦ Werner. Παρατηρήθη ὁμως ὅτι δὲν ἐγένετο φωτοχημικὴ διάσπασις μὲ μὴκην κύματος ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὰς πρῶτας ταινίας ἀπορροφῆσεως, διότι προφανῶς τὸ μῆκος κύματος, ὅπου γίνεται ἡ ἰσχυροτέρα ἀπορρόφησης εἰς τὸ ὄρατὸν φάσμα, ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν δόνησιν τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ μορίου καὶ ὄχι εἰς τὴν διάσπασίν του. Ὁ Vranek διεπίστωσεν ὅτι ἀκτινοβολία μὲ μὴκην κύματος ἀντιστοιχοῦντα εἰς ταινίαν ἀπορροφῆσεως πρὸς τὸ ἴδιον διέσπα φωτοχημικῶς τὸ [Co ox₃] K₃. Ὁ δὲ Mitchell παρετήρησεν, ὅτι ὁ κυκλικὸς διχροϊσμός εἶναι πολὺ μικρὸς εἰς τὸ ὄρατὸν φάσμα. Ἄλλη αἰτία τῆς ἀποτυχίας τῶν πειραμάτων τούτων εἶναι ὅτι πειραματικῶς δὲν ἐπέτυχον τελειῶς κυκλικῶς πεπολωμένον φῶς.

Πρῶτοι οἱ Kühn καὶ Braun ⁸⁾ ἐπέτυχον ἀσύμμετρον ἀνάλυσιν τῆς ἐπιδράσεως κυκλικῶς πεπο-

¹⁾ Ber. **41**, 752, 1908.

²⁾ Z. phys. Ch. A. **73**, 25, 1910.

³⁾ JACS **45**, 1990, 1922.

⁴⁾ Biochem. Z. **250**, 414, 1932.

⁵⁾ Naturw. **20**, 362, 1932.—Kolloid Z. **68**, 157, 1934.

⁶⁾ Ber. **41**, 4261, 1908.

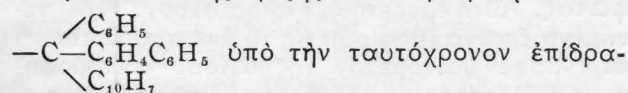
⁷⁾ C. R. **120**, 989 καὶ 1044, 1895.—J. Chim. phys. **7**, 81, 1909.

⁸⁾ Naturw. **17**, 227, 1929.

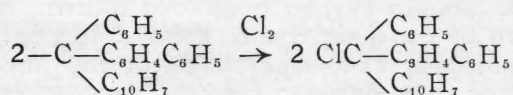
λωμένου φωτός. Ουτοι διέσπασαν έκλεκτικώς τόν α-βρωμοπροπιονικόν αίθυλεστέρα. Αί παρατηρηθείσαι στροφαί μετά την επίδρασιν δεξιόστροφου κυκλικώς πεπολωμένου φωτός ήσαν τής τάξεως 0,05°. Τò φαινόμενον ἔγινε σαφέστερον κατά την υπό τών Kuhn και Kiorf¹⁾, διάσπασιν τοῦ διμεθυλαμιδίου τοῦ α-αζιδο-προπιονικού ὀξέος, τοῦ ὁποίου ἡ στροφική ἰκανότης εἶναι μεγάλη. Αἱ παρατηρηθείσαι στροφαί ήσαν -1,04° και +0,78°. Ὁ Kuhn πρὶν προβῆ εἰς τὴν πειραματικὴν ἀπόδειξιν εἶχε θεωρητικῶς ἐπεξεργασθῆ και ὑπολογίσει ἀκριβῶς τὸ μήκος κύματος, ὅπου ἡ μεγαλύτερα διαφορά εἰς τὴν ἀπορρόφησιν τῆς μιᾶς τῶν δύο κυκλικῶν συνιστωσῶν τοῦ φωτός, τὸ ὁποῖον θὰ ἐπέδρα ἐπὶ τῆς διασπάσεως.

²⁾ Ἀναλόγως εἰργάσθη και ὁ Mitchell²⁾ διὰ τὴν διάσπασιν τῆς σεσκιτερπίνης C₁₅H₁₄N₂O₅ (humulene nitrosite) διὰ κυκλικῶς πεπολωμένου φωτός. Μετὰ τὴν ἀκτινοβολίαν τὸ βουτυρικόν αίθυλικόν διάλυμα ἦτο στροφικόν.

Οἱ Καραγκούνης και Δρίκος³⁾ πρῶτοι ἐπέτυχον ὀλικὴν ἀσύμμετρον σύνθεσιν κατά τὴν ἀλογονῶσιν τῆς ρίζης τοῦ τριαρυλμεθυλίου



σιν κυκλικῶς πεπολωμένου φωτός. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν ἐπέτυχον τὴν ἐκλεκτικὴν χλω-



ρίωσιν τῆς ρίζης. Τὸ ἀλογονωμένον παράγω-

γον ἀναλόγως τῆς ἀκτινοβολίας του με d- ἢ l- κυκλικῶς πεπολωμένον φῶς ἐδείκνυε στροφὴν τῆς τάξεως μεγέθους 0,07°.

δ') **Ἐπίδρασις ἐναντιομόρφων κρυστάλλων.** Διὰ πυρήνων κρυσταλλώσεως ἐναντιομόρφων κρυσταλλικῶν ἐνώσεων χωρὶς μοριακὴν ἀσυμμετρίαν εἶναι δυνατὸν νὰ ἐπιτευχθῆ ὁ χωρισμὸς ἀντιπόδων ἀπὸ ὑπέρκρον ρακεμικόν διάλυμα. Ὁ Ostromisslensky⁵⁾ διὰ κρυστάλλων γλυκοκόλλης, οἱ ὁποῖοι κρυσταλλοῦνται εἰς δύο ἐναντιόμορφα σχήματα, κατῶρθωσε νὰ χωρίσῃ ἀπὸ ὑπέρκρον διάλυμα ἀσπαραγίνης, ὀπτικῶς ἐνεργὸν d- και l- ἀσπαραγίνην. Τὸ αὐτὸ ἐπέτυχε και δι' ἄλλας ἐνώσεις.

Οἱ Tshuchida, Kobayashi και Nakamura⁶⁾ διατείνονται, ὅτι ἐπέτυχον χωρισμὸν ὀπτικῶς ἐνεργῶν ἀντιπόδων δι' ἀσύμμετρον προσροφήσεως ἐπὶ στροφικοῦ χαλαζίου. Ἐχομεν ὑπ' ὄψιν τὰ πειραματικὰ δεδομένα τὰ ἀναγραφόμενα εἰς τὴν ἀγγλιστὶ γραφεῖσαν ἐργασίαν. Τὸ πρῶτον ἡ ἔρευνα αὕτη ἀνεκοινώθη Ἰαπωνιστί, ἀλλὰ κατ' ἰδιωτικὴν ἀνακοίνωσιν τῶν συγγραφέων ἡ ἐφαρμοσθεῖσα τεχνικὴ ἀναγράφεται λεπτομερῶς και εἰς τὴν ἀγγλιστὶ γραφεῖσαν ἐργασίαν. Κατ' αὐτὴν θερμὸν ὑπέρκρον διάλυμα συμπλόκων ἀλάτων ἀνεταράσσετο με d- ἢ l- κωνιοποιημένον χαλαζίαν και μετὰ τὴν ψύξιν ἐπολωσιμετρεῖτο τὸ ὑπερκείμενον ψυχθὲν διάλυμα, τὸ ὁποῖον ἐδείκνυε στροφικότητα. Προφανῶς πρόκειται περὶ ἀσύμμετρον κρυσταλλώσεως ἀναλόγου με τὴν ἐπιτευχθεῖσαν ὑπὸ τοῦ Ostromisslensky και ὄχι περὶ ἀσύμμετρον προσροφήσεως.

Ἄσύμμετρος προσρόφησης.

Ἡμετέρα πειραματικὴ ἔρευνα.

Σκοπὸς τῆς παρούσης πειραματικῆς ἐρεύνης εἶναι νὰ ἐξετάσωμεν ἂν ἐναντιόμορφοι κρύσταλλοι ὀπτικῶς ἀνεργῶν ἐνώσεων προκαλοῦν δι' ἀσύμμετρον προσροφήσεως διάσπασιν ρακεμικῆς ἐνώσεως εἰς τοὺς ὀπτικοὺς ἀντίποδας αὐτῆς. Διὰ τῆς ἀσύμμετρον προσροφήσεως τῶν στροφικῶν κρυστάλλων εἶναι δυνατὰ: 1) Ἡ ἀπόδειξις τῆς γενέσεως τοῦ πρῶτου ἀσύμμετρον μορίου ἐπὶ τῆς γῆς ὡς ἀποτελέσματα ἀσύμμετρον προσροφήσεως ρακεμικῶν διαλυμάτων⁴⁾ ἐπὶ ἐναντιομόρφων ὀρυκτῶν και 2) Ὁ προσδιορισμὸς τῆς ὑπάρξεως ἀσύμμετρίας εἰς ἐνώσεις, εἰς ἅς ἡ ὀπτικὴ ἐνέργειά τῶν δὲν διεπιστώθη, διότι δὲν ἐπε-

τεύχθη ὁ χωρισμὸς τῶν ὀπτικῶν ἀντιπόδων τοῦ ρακεμικοῦ μίγματος π.χ. τῶν ἐνώσεων τοῦ τριοθενοῦς ἀζώτου, αἱ ὁποῖαι θεωροῦνται ὅτι ἔχουν σύνταξιν ἀσύμμετρον και αἵτινες δὲν κατῶρθωθῆ μέχρι σήμερον νὰ διασπασθοῦν. Ἡμεῖς προσεπαθήσαμε νὰ τὰς χωρίσωμεν εἰς τοὺς ὀπτικοὺς ἀντίποδας δι' ἀσύμμετρον προσροφήσεως. Ἡ ἐφαρμοσθεῖσα μέθοδος και τὰ πειραματικὰ ἀποτελέσματα ἀναγράφονται κατωτέρω.

Μὲ τὴν αὐτὴν μέθοδον ὀλίγον ἀργότερον και ἀνεξαρτήτως ἡμῶν οἱ Henderson και Rule⁷⁾ διέσπασαν εἰς τοὺς ὀπτικοὺς ἀντίποδας τὴν dl-π-φαινουλενο-δισ-ιμινο-καμφουράν, δι' ἀσύμμετρον προσροφήσεως ἐπὶ ἐναντιομόρφων κρυστάλλων ὀπτικῶς ἐνεργοῦ λακτόζης.

¹⁾ Z. phys. Ch. B, 7, 292, 1930.

²⁾ J. Chem. Soc. London σ. 1829, 1930.

³⁾ Z. phys. Ch. B 26, 428, 1934.

⁴⁾ Γ. Καραγκούνης και Γ. Κούμουλος. Πρακτικὰ 13, 414, 1938.—Nature 142, 162, 1938.—Atti del X° Congresso Internazionale di Chimica, Roma 1938. Vol. II p. 278.

⁵⁾ Ber. 41, 3035, 1908.

⁶⁾ J. Chem. Soc. Japan 56, 1339, 1935 (Jap.)—Bull. Chem. Soc. Japan 68, 11, 1936.

⁷⁾ Nature 141, 917, 1938.

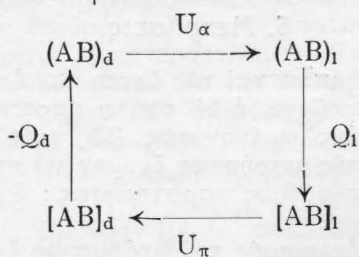
5. Μέθοδος.

Την ασύμμετρον ανάλυσιν ἐπετύχομεν δι' ασύμμετρον προσροφήσεως. Πρὸς τοῦτο ἐχρησιμοποίησαμεν προσροφητικὴν στήλην, τὴν καλουμένην χρωματογραφικὴν στήλην (Tswett¹⁾. Ὁ Ρῶσος βοτανικὸς Tswett πρὸ 4 περίπου δεκαετηρίδων διὰ προσροφητικῆς στήλης ἐξ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου ἐχώρισε τὰς χλωροφύλλας. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀπὸ τοῦ ἔτους 1931 χρησιμοποιεῖται λίαν ἐπιτυχῶς εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια. Ἐπειδὴ διὰ τῆς στήλης ἐπιτυγχάνεται ἡ διαδοχικὴ προσρόφησης τῶν ἐντονώτερον προσροφουμένων οὐσιῶν κατορθοῦται δι' αὐτῆς ὁ χωρισμὸς ἐνώσεων ἰσομερῶν ἢ μὲ παραπλησίαν σύνταξιν.

Ἡ σκέψις, ὅπως χρησιμοποιηθῆ ἡ στήλη Tswett διὰ τὸν χωρισμὸν ὀπτικῶν ἀντιπόδων διευτώθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Γ. Καραγκούνη καὶ Γ. Κούμουλου, ὀλίγον ἀργότερον δὲ καὶ ἀνεξαρτήτως τούτων ὑπὸ τῶν Rule καὶ Henderson. Ἡ ἀκριβὴς θεωρία τοῦ μηχανισμοῦ τῆς διαδοχικῆς προσροφήσεως εἰς διάφορα ὕψη τῆς στήλης Tswett δὲν ἔχει διατυπωθῆ. Πάντως φαίνεται ὅτι ἡ διαδοχικὴ διαβροχὴ τῶν σιβιδῶν τῆς στήλης πολλαπλασιάζει τὸ φαινόμενον προσροφήσεως.

Διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ ασύμμετρον προσροφητοῦ ἀναμένομεν ἐκλεκτικὴν προσρόφησιν τοῦ ἐνὸς ἀντίποδος.

Θερμοδυναμικὴ ἀναγωγή. Τὴν ασύμμετρον προσρόφησιν ἀπεδώσαμεν²⁾ εἰς τὴν διάφορον θερμότητα προσροφήσεως τῶν d- καὶ l- ἀντιπόδων $Q_d > Q_l$, ὅπου Q_d καὶ Q_l αἱ θερμότητες προσροφήσεως τῶν d- καὶ l- ἀντιπόδων. Ἀπὸ τὴν κάτωθι ἀναγραφομένην θερμοδυναμικὴν μετατροπὴν προκύπτει, ὅτι ἡ ἐκλεκτικὴ προσρόφησης τῶν d- καὶ l- ἀντιπόδων ἐξαρτᾶται, ἀπὸ τὴν διάφορον θερμότητα σχηματισμοῦ d- καὶ l- ασύμμετρον μορίου ἐκ προσροφημένων ἀτόμων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ασύμμετρον κρυστάλλου. Οὕτως ὁ σχηματισμὸς τοῦ d- ἀντίποδος ἠννοήθη ἐπὶ ασύμμετρον l- κρυστάλλου τοῦ d- ἀντίποδος.



Αἱ κυκλικαὶ παρενθέσεις παριστῶσι τὰ ἐν διαλύσει ἀντίποδα μόρια, αἱ δὲ ἀγκύλαι τὰ ἐν

¹⁾ Γ. Βάρβογλης. Ἡ χρωματογραφικὴ ἀνάλυσις. Χημ. Χρον. Β' 120, 1937.—L. Zechmeister, L. v. Cholnoky. Die Chromatographische Adsorptionsmethode. Wien 1937.

²⁾ Πρακτικά 13, 417, 1938.

καταστάσει προσροφήσεως ἐπὶ τῆς ἀσύμμετρον ἐπιφανείας. Τέλος τὰ σύμβολα U_α καὶ U_π παριστῶσι τὰς ἐνεργητικὰς διαφορὰς τῶν ὀπτικῶν ἀντιπόδων εἰς τὴν ἐν διαλύσει καὶ ἐν προσροφῆσει κατάστασιν.

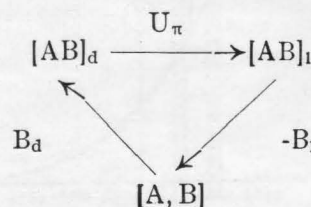
Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ α' θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος ἔχομεν :

$$U_\alpha + U_\pi + Q_l - Q_d = 0,$$

ἀλλὰ $U_\alpha = 0$, διότι οἱ δύο ἀντίποδες εἰς τὴν ἐλευθέραν κατάστασιν δὲν διαφέρουν ἐνεργητικῶς, ἄρα :

$$U_\pi = Q_d - Q_l$$

Ὅστε ἡ θερμότης μετατροπῆς τοῦ ἐνὸς ἀντίποδος εἰς τὸν ἕτερον εἰς τὴν κατάστασιν προσροφήσεως ἰσοῦται μὲ τὴν διαφορὰν τῶν θερμότητων προσροφήσεως τῶν ἀντιπόδων. Μέσω μιᾶς δευτέρας θερμοδυναμικῆς μετατροπῆς ἀποδεικνύεται, ὅτι τότε τὸ U_π εἶναι διάφορον τοῦ μηδενός, ὅταν ἡ θερμότης σχηματισμοῦ τοῦ l- ἀντίποδος εἰς τὴν κατάστασιν προσροφήσεως B_l ἀπὸ προσροφημένα ἄτομα εἶναι διάφορος τῆς θερμότητος σχηματισμοῦ τοῦ d- ἀντίποδος :



ἐξ αὐτοῦ προκύπτει $U_\pi = B_l - B_d$.

Ὅστε $U_\pi \neq 0$ μόνον ὅταν $B_l \neq B_d$

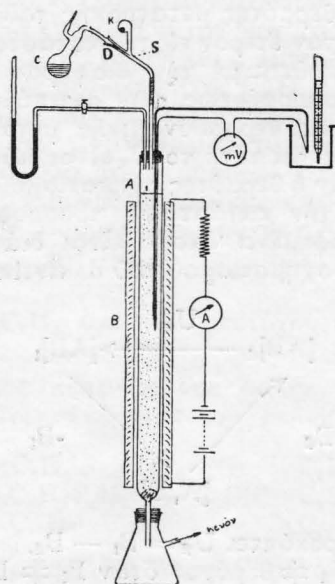
Συσκευή. Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα συσκευή, ὡς ἀπεικονίζεται ἐν σχ. 1 εἶναι ἀπλή. Ἰδιαίτερα φροντίς ἐλήφθη ὥστε τὸ πρὸς διάσπασιν ρακεμικὸν διάλυμα νὰ διαβρέχη ὑπὸ κενὸν τὴν στήλην, χωρὶς νὰ διέρχεται διὰ στρώματος λίπους. Διὰ τῆς σφαίρας K θραύεται ἡ ἀκίς S καὶ δι' ἀναστροφῆς τῆς φιάλης C χύνεται τὸ διάλυμα εἰς τὴν στήλην. Ἡ στήλη θερμαίνεται διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ κλιβάνου B καὶ ἡ θερμοκρασία μετρεῖται διὰ θερμοηλεκτρικοῦ στοιχείου.

Προσροφητικὸν μέσον. Τὸ προσροφητικὸν ὕλικόν ὄφειλε τὴν ἀσύμμετρίαν του εἰς τὴν κρυσταλλικὴν του δομὴν. Τοῦτο εἶναι ἀναγκαῖον διότι, δὲν νοθεύει τὰς παρατηρήσεις στροφικότητος τῶν διηθημάτων διὰ τυχόν διαλύσεως τῶν ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορίων τοῦ προσροφητικοῦ μέσου κατὰ τὴν κάθodon τοῦ ρακεμικοῦ διαλύματος διὰ τῆς στήλης. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν μετεχειρίσθημεν d- καὶ l- χαλαζίαν, d- καὶ l- $NaClO_3$ καὶ l- $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Ὁ χαλαζίας παρουσιάζει καὶ τὸ πλεονέκτημα ὅτι ἀποτελεῖ ἓνα ἀπὸ τοὺς ασύμμετρον παράγοντας, οἵτινες προϋπῆρχον ἐπὶ τῆς γῆς, πρὶν ἢ ἐμφανισθῆ ζῶῃ. Ὁ τρόπος παρασκευῆς κρυστάλλ-

λων ώρισμμένης στροφικότητας των άλάτων NaClO_3 και $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αναφέρεται κατωτέρω.

Οί Rule και Henderson μετεχειρίσθησαν ως προσροφητικών μέσων έναντιομόρφους κρυστάλλους όπτικώς ένεργού λακτόζης και πρό της πολωσιμετρήσεως κατειργάζοντο τó διήθημα διά νά άπομακρύνουν την διαλυθεϊσαν λακτόζην.

Η κονιοποίησης του χαλαζίου κατά πρώτων έγινετο εις σιδηρούν Ιγδίον, άκολουθως ούτος έκαθαρίζετο δι' ύδροχλωρικού όξέος και άφου έπλύνετο πολλάκις δι' ύδατος, έξηραίνετο και



Σχ. 1.

Διάταξις χρησιμοποιηθείσης συσκευής.

τέλος έλειοτριβεϊτο εις άχάτινον Ιγδίον. Τά άλατα NaClO_3 και $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, έλειοτριβούντο άπ' εύθειας εις άχάτινον Ιγδίον. Τό χρησιμοποιηθέν κόσκινον ήτο Νο 180 (70 βροχιδες κατά cm, 0,08 mm έκάστη βροχίς), ώστε ή μεγίστη διάμετρος των κόκκων ήτο 80 μ.

Τό ύψος της στήλης έχει σημασίαν διά την καλύτεραν εμφάνισιν του φαινομένου. Μετεχειρίσθημεν δέ στήλας 12, 40, 80 cm περίπου ύψους. Τά εύνοϊκότερα άποτελέσματα έδωσαν αί ύψηλότερα στήλαι.

Ένεργοποίησης. Πριν διέλθη τó ρακεμικόν διάλυμα διά της στήλης, αύτη υπεβάλετο εις «ένεργοποίησιν», κατά την όποιαν ή κρυσταλλική έπιφάνεια άπηλευθεροϋτο άπό τά προσροφημένα άέρια διά θερμάνσεως εις κενόν (3-4 mm ύδραργύρου). Υπό κενόν έπίσης διεβρέχετο ή στήλη υπό του ρακεμικού διαλύματος. Ο χαλαζίας έθερμαίνετο μέχρι 220-250°, τó NaClO_3 μέχρις 120-150°, τó δέ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διετηρείτο εις συνήθη θερμοκρασίαν, διότι εις ύψηλότεραν θερ-

μοκρασίαν άπέβαλλε τó κρυσταλλικόν του ύδωρ.

Ρακεμικαί ένώσεις και διαλυτικά μέσα. Ως διαλυτικά μέσα έχρησιμοποιοϋντο τά μη διαλύοντα τόν προσροφητήν, ως ύγρón δέ έκλούσεως έχρησιμοποιεϊτο ή αύτός ó διαλύτης ή άλλα μέσα μικροτέρας διαλυτικής ικανότητος ως προς την ένωσιν, την όποιαν έπεδιώκομεν νά διασπάσωμεν. Η ύπαρξις πολικων ομάδων εις τó διαλυτικόν μέσον, έλαττώνει την στροφικότητα όπτικώς ένεργων ένώσεων. Εις την έκλογήν του διαλύτου έλήφθη υπ' όψιν τó πολώσιμον αύτου, ώστε ή επίδρασις του διαλυτικού μέσου εις τó μέγεθος της στροφής νά είναι εύνοϊκή. Έξ άλλου αί πολικαί ομάδες του διαλύτου θά άντηγωνίζοντο την προσρόφησιν των όπτικων άντιπόδων.

Ως ρακεμικάς ένώσεις μετεχειρίσθημεν :

- 1) Τό άμυγδαλικόν όξύ $\text{dl-C}_6\text{H}_5\text{CH(OH).COOH}$.
- 2) Διαφόρους χρωστικάς : ταρτραζίνην, Diamilgelb 3G και 3GN και Diaminoscharlach 6BL.
- 3) Τόν α-βρωμοπροπιονικόν αιθυλεστέρα $\text{dl-CH}_3\text{CHBr.COOC}_2\text{H}_5$.
- 4) Την κυανυδρίνην της βενζαλδεϋδης $\text{dl-C}_6\text{H}_5\text{CH(OH).CN}$.
- 5) Τό σύμπλοκον άλας του χρωμίου $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (en = αιθυλενοδιαμίνη).
- 6) Την μεθυλ-αιθυλ-ανιλίνην $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$.
- 7) Την μονακετίνην $\text{CH}_2\text{OH.CHOH.CH}_2\text{OOCCH}_3$.
- 8) Τό σύμπλοκον άλας του κοβαλτίου $[\text{Co ox}_3]\text{K}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (ox = όξαλικόν όξύ).

Κατά την έκλογήν των ρακεμικων ένώσεων προετιμώντο εκείναι, αίτινες είχον είτε χημικώς ένεργους ομάδας, είτε ήσαν ίόντα ή ένώσεις με μεγάλην πολώσιμον. Η κάθε περίπτωση εύνοει ώρισμένον είδος προσροφήσεως¹⁾. Ως γνωστόν δέ ή προσρόφησις όφείλεται: 1) Εις δυνάμεις Van der Waals. 2) Εις ήλεκτροστατικάς δυνάμεις 3) Εις ήλεκτροστατικήν πόλωσιν κ.λ.

6. Μετρήσεις.

Τά διηθήματα και τά ύγρά των έκλούσεων έπολωσιμετροϋντο, ή δέ στήλη παρατηρείτο με κυκλικώς πεπολωμένον φώς. Ως προς τά άποτελέσματα της μετρήσεως έχομεν νά σημειώσωμεν τās άκολουθους παρατηρήσεις :

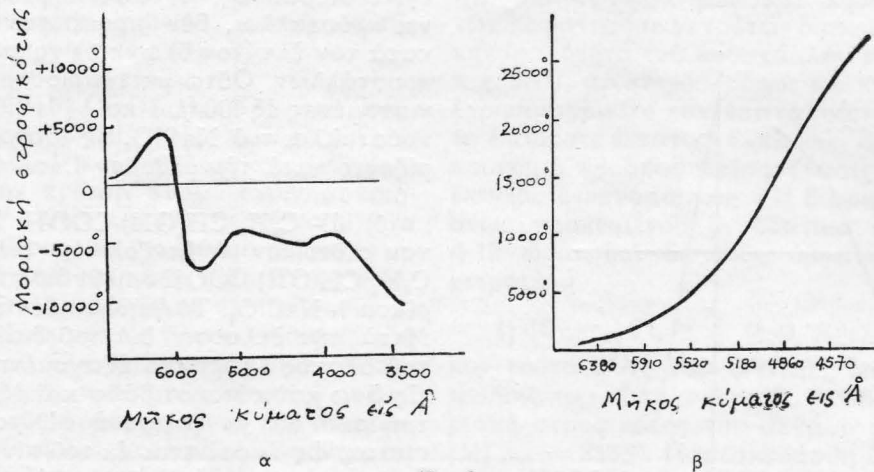
- 1) Ο χρόνος ροής του διηθήματος έχει σημασίαν, διότι πρέπει τó ρακεμικόν διάλυμα νά μείνη επί τινα χρόνον έν έπαφή με τόν προσροφητήν. Δέν έγένετο μέτρησις ταχυτήτων προσροφήσεως, άλλ' έπεδιώκετο ή άποκατάστα-

¹⁾ Γ. Κούμουλος. Περί προσροφήσεως. Χημ. Χρον. Γ' 8, 1938.

σις Ισορροπίας προσροφήσεως. Μόνον όταν ή προσρόφησης όφειλεται εις δυνάμεις Van der Waals, γίνεται αυτή άμέσως. Άλλ' άφ' έτέρου ό χρόνος ροής δέν πρέπει νά ειναί μεγαλύτερος από τόν χρόνον ρακεμοποιήσεως τής ένώσεως. Εις τήν συσκευήν μας ήτο δυνατή, έν τινι μέτρω, ή ρύθμισις του χρόνου ροής διά κανονισμού τής διαφοράς πιέσεως. Πάντως ύπήρχεν όριον ώς πρός τόν έλάχιστον χρόνον ροής. Άν δέ συνέβαιεν ό χρόνος ρακεμοποιήσεως νά ειναί μικρότερος αύτου, τότε δέν παρατηρείτο στροφή.

2) Έπειδή ή παρατηρουμένη στροφή ειναί συνάρτησις του μήκους κύματος του χρησιμοποιουμένου φωτός αί μετρήσεις έγινοντο εις διάφορα μήκη κύματος. Έκάστη ένωσις έχει ίδιαν

λάθος άναγνώσεως δέν υπερέβη εις ούδεμίαν περίπτωσην τó ± 0,01°, δια δέ τά άχρσα διαλύματα ήτο ± 0,005°. Αί παρατηρούμεναι τιμαί άνεγράφοιτο χωρίς άναγωγήν. Τό δοχείον τής πολωσιμετρήσεως έφερε διπλά τοιχώματα και έψύχεται καθ' όλην τήν διεξαγωγήν του πειράματος, ούτως ώστε έτηρείτο ή θερμοκρασία σταθερά. Τό πολωσίμετρον και τό δοχείον κατά τήν διάρκειαν κάθε πειράματος παρέμενον άκίνητα. Η διαδοχική πλήρωσις δια τών πρός μέτρησιν διαλυμάτων έγινετο δια σιφωνίου. Ούτως αί μετρήσεις ειχον καθαρώς συγκριτικόν χαρακτήρα. Ως σημείον του μηδενός έλαμβάνετο ή άνάγνωσις του πολωσιμέτρον με τό δοχείον πλήρες δια του ρακεμικού διαλύματος πρό τής διηθήσεως του δια τής στήλης. Κατ' αύτόν τόν τρόπον ήτο δυνατόν νά συμπεράνη τις τήν έννοιαν τής στροφής από



Σχ. 2.

Αί τιμαί τής παρατηρουμένης στροφής α) δ. [Co ox₃] K₃ και β) d. [Cr en₃] Cl₃. Ως φαίνεται έκ τών καμπύλων ή παρατηρουμένη στροφή έξαρτάται πολύ από τό μήκος κύματος. Η καμπύλη του [Co ox₃] K₃ δεικνύει μεταβολήν σημείου μεταξύ του έρυθρου και κίτρινου φωτός.

καμπύλην μεταβολής τής παρατηρουμένης στροφής εις τά διάφορα μήκη κύματος. Αί παρατιθέμεναι καμπύλαι στροφής άνήκουν εις τά σύμπλοκα άλατα [Cr en₃] Cl₃ και [Co ox₃] K₃ (σχ.2).

Άξιον παρατηρήσεως ειναί ότι τό [Co ox₃] K₃ εις τό έρυθρόν ειναί δεξιοστρόφον και εις τό κίτρινον άριστεροστρόφον. Τό χρώμα του χρησιμοποιουμένου δια τήν πολωσιμέτρησιν φωτός έρυθμιζετο δι' έγχρόων ύαλίνων ήθμων του Schott Gen. Jena.

Ός ήθμοί έχρησιμοποιήθησαν οι ακόλουθοι :

Έρυθρόν RG2	6440 - 20.000°
Κίτρινον GG2	5090 - 7.000°
Πράσινον VG2	4800 - 5.780°

3) Αί μετρηθεΐσαι τιμαί έκυμαίνοντο γενικώς μεταξύ ± 0,01° — ± 0,12° και κατά μέσον όρον ήσαν περίπου ± 0,04°. Η άκρίβεια μετρήσεως του χρησιμοποιηθέντος όργάνου ήτο 0,01°, τό δέ

τήν μεταβολήν τής φωτεινότητας τών έπιμήκων τμημάτων του όπτικού πεδίου.

Ίσχυριζόμεθα ότι αί παρατηρηθεΐσαι στροφαι ειναί πραγματικά, διότι : α') Παρατηρήθη αύξησις στροφής, όταν έγινετο συμπύκνωσις διαλυμάτων μικράς στροφής. β') Τό σημείον στροφής τών διαδοχικών διηθημάτων μετεβάλλετο κατά τρόπον συνεχή με άναστροφήν του σημείου (σχ.3 και 4) και γ') Όταν ώς προσροφητής έχρησιμοποιεΐτο ό αντίπους του προηγουμένου, τότε τό φαινόμενον τής μεταβολής τών στροφών τών διαδοχικών διηθημάτων άνεστρέφετο (σχ. 3 και 4).

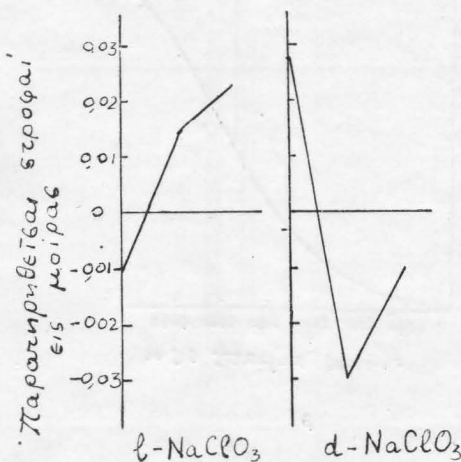
4) Η στήλη έξητάζετο με κυκλικώς πεπολωμένον φώς. Έπειδή οι όπτικοί αντίποδες άπορροφούν άνίσως τό δεξιοστρόφον ή άριστεροστρόφον κυκλικώς πεπολωμένον φώς, άν ούτοι ειχον προσροφηθί εις ικανήν ποσότητα και εις διάφορον ύψος, τότε θα παρατηρούντο φω-

ΠΙΝΑΞ Ι

Διάσπασις dl- C₆H₅.CH(OH).COOH επί l- NaClO₃

Αριθμός πειράματος	Ύψος στήλης εις cm	Διαλύτης	Όγκος διηθηθέντος διαλύματος εις ccm	Παρατηρηθείσαι στροφαί εις μοίρας διά κίτρινον φῶς			Παρατηρήσεις
				Διηθήματος	Ἐκχυλίσμα στιβάδων		
					Ἄνω	Κάτω	
1	11	Βενζόλιον	75	± 0,00	—	—	Συμπύκνωσις τῶν ἐκχυλισμάτων ἔδωκε στροφήν + 0,035
4	8	Αἰθήρ	50	± 0,00	+ 0,03	+ 0,01	
5	15,5	>	50	± 0,00	+ 0,01	+ 0,022	
8	11	>	100	± 0,00	+ 0,03	+ 0,015	

τεινότεραι καὶ σκοτεινότεραι ταινίαι, ὅταν θὰ ἐφωτίζετο ἡ στήλη μὲ κυκλικῶς πεπολωμένον φῶς. Τὰ ἀποτελέσματα ὁμοῦ τῶν παρατηρήσεων ἀπέβησαν ἀρνητικά. Πιθανῶς λόγῳ τῆς μικρᾶς



Σχ 3.

Σχηματικὴ παράστασις τῆς μεταβολῆς τοῦ μεγέθους καὶ τοῦ σημείου στροφῆς τῶν διηθημάτων καὶ διαδοχικῶν ἐκλύσεων κατὰ τὴν διάσπασιν τῆς dl- C₆H₅.CH(OH).CN διὰ ἀσυμμέτρου προσροφῆσεως ἐπὶ d- καὶ l- NaClO₃. Εἶναι φανερά ἡ ἀντίθετος φορά τῆς μεταβολῆς κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῶν d- καὶ l- κρυστάλλων.

συγκεντρώσεως τῶν προσροφηθέντων ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορίων, δὲν παρατηρήθη τὸ περιγραφέν φαινόμενον.

7. Πρωτόκολλον πειραμάτων.

Θὰ διακρίνωμεν τὰ πειράματα εἰς κατηγορίας ἀντιστοιχῶς μὲ τὸ χρησιμοποιηθὲν προσροφητικὸν μέσον.

Α'. Χλωρικὸν νάτριον.

Τοὺς ἐναντιομόρφους κρυστάλλους τοῦ NaClO₃ παρεσκευάσαμεν δι' ἐμβολιασμοῦ κεκορεσμένου διαλύματος τοῦ ἄλατος, διὰ κρυστάλλων, οἱ ὅποιοι εἶχον προσδιορισθῆ ὡς δεξιόστροφοὶ καὶ ἀριστεροστροφοί. Ὁ προσδιορι-

σμός τῶν εἶναι σχετικῶς εὐχερῆς δι' ἄπλου πολωτικοῦ μικροσκοπίου. Ἄνήκουν εἰς τὸ κυβικὸν σύστημα καὶ εἶναι ἰσότροποι. Ἡ κρυστάλλωσις ἐγένετο βραδέως, ὥστε νὰ ληφθοῦν διακεκριμένοι κρύσταλλοι, δὲν προέκυψαν δὲ δυσκολία κατὰ τὸν ἔλεγχον ὄλων τῶν χρησιμοποιηθέντων κρυστάλλων. Οὕτω μετεχειρίσθημεν στήλας συνισταμένας ἐξ 100% d- καὶ l-NaClO₃. Οἱ εἰς κόνιν κρύσταλλοι τοῦ NaClO₃ ὡς ἰσότροποι προσδιωρίζοντο κατὰ τὴν μέθοδον Landolt¹⁾.

1) dl- C₆H₅.CH(OH).COOH. Τὸ κεκορεσμένον αἰθερικὸν ἢ βενζολικὸν διάλυμα τοῦ dl- C₆H₅.CH(OH).COOH διηλθε διὰ στήλης 12cm περίπου l- NaClO₃. Τὸ διήθημα δὲν ἦτο στροφικόν. Μετὰ τὴν ἔκλουσιν διὰ τοῦ διαλύτου ἢ στήλης τοῦ ἄλατος ἐχωρίζετο ἐξαγομένη τοῦ σωλῆνος εἰς ἄνω καὶ κάτω στιβάδα καὶ ἐξεχυλίζοντο τὰ τμήματα διὰ βενζολίου ἢ αἰθέρος. Τὰ ἐκχυλίσματα, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος (πίναξ I), ἦσαν στροφικά. Πρὸ τῆς διηθήσεως ἐφηρμόζετο κενόν. Αἱ παρατηρήσεις δὲν ἐπανελήφθησαν διὰ d- NaClO₃. Ἡ διάρκεια τῆς διηθήσεως ἐκυμαίνεται μεταξύ 80-120'.

2) dl- C₆H₅.CH(OH).CN. Τὸ διάλυμα τῆς dl- C₆H₅.CH(OH).CN διηθήθη διὰ στήλης ὕψους περίπου 40 cm, ἡ ὁποία εἶχεν ἐνεργοποιηθῆ διὰ θερμάνσεως εἰς τὸ κενόν. Μετὰ τὴν διήθησιν ἐπηκολούθησεν ἔκλουσις. Τόσον τὸ πρῶτον διήθημα, ὡς καὶ τὰ διηθήματα τῶν διαδοχικῶν ἐκλύσεων ἐπολωσιμετροῦντο. Αἱ παρατηρήσεις ἐγένοντο ἐπὶ d- καὶ l- NaClO₃. Τὸ διαλυτικὸν μέσον εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ἦτο βενζόλιον, ἐνῶ εἰς τὴν δευτέραν μίγμα βενζολίου καὶ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Αἱ πολωσιμετρήσεις ἐγένοντο εἰς διάφορα μήκη κύματος, τῇ βοήθειᾳ τῶν ἐγχρόνων ἡθμῶν (πίναξ II).

Αἱ παρατηρούμεναι στροφαί εἶναι ἐλάχισται, πρέπει ὁμοῦ νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν, διότι: 1) Πρόκειται περὶ συγκριτικῶν μετρήσεων. 2) Δεικνύουν προκειμένου περὶ προσροφῆσεως ἐπὶ d-

¹⁾ Ber. 29, 2404, 1896.

ΠΙΝΑΞ II

Διάσπασις τοῦ dl - C₆H₅.CH(OH).CN

Ἀριθμὸς πειράματος	Προσοφητής	Χρῶμα φωτὸς πολωσιμετρήσεως	Παρατηρηθεῖσαι στροφαὶ εἰς μοίρας		
			Διηθήματος	A' ἐκλούσεως	B' ἐκλούσεως
22	l - NaClO ₃	Ἐρυθρὸν	- 0,01	+ 0,013	+ 0,022
		Κίτρινον	- 0,005	+ 0,014	+ 0,023
		Πράσινον	-	+ 0,018	+ 0,023
21	d - NaClO ₃	Ἐρυθρὸν	+ 0,017	- 0,002	- 0,010
		Κίτρινον	+ 0,017	- 0,003	- 0,011
		Πράσινον	+ 0,025	- 0,002	- 0,009

ἢ 1- κρυστάλλων ἀντίθετον σημεῖον καὶ 3) Αἱ τιμαὶ τῶν διαδοχικῶς λαμβανομένων διηθημάτων ἐδείκνυον ἀναστροφὴν σημείου, τεκμήριον τῆς ἀσύμμετρου προσροφῆσεως (σχ. 3).

3) dl- CH₃.CHBr.COOC₂H₅. Ὡς καὶ ἀνωτέρω τὸ διάλυμα τοῦ dl- CH₃.CHBr.COOC₂H₅ διήλθε διὰ στήλης d- καὶ l- χλωρικοῦ νατρίου. Ὡς διαλύτης τὴν πρώτην φοράν ἐχρησιμοποίηθη πετρελαϊκὸς αἰθήρ καὶ τὴν δευτέραν μίγμα πετρελαϊκοῦ αἰθέρος καὶ βενζολίου. Αἱ παρατηρηθεῖσαι μικραὶ στροφαὶ εἶναι πιθανὸν νὰ ὀφείλωνται: 1) Εἰς τὸ ὅτι δὲν ἔγινε προσρόφησις. 2) Ὅτι ἔγινε μὲν ἀσύμμετρος προσρόφησις, ἀλλ' ἢ συγκέντρωσις τοῦ ἐλευθερωθέντος ὀπτικοῦ ἀντίποδος εἶναι μικρά· πρὸς τούτοις καὶ ἡ μοριακὴ στροφικότης τῆς ἐνώσεως εἶναι καὶ αὕτη μικρά καὶ 3) Ὅτι ἡ ἐνωσις, προσερροφήθη μὲν, ἀλλὰ ρακεμοποιεῖται ταχέως. Ἀπὸ τὰς ἀναγνωσθεῖσας μικρὰς στροφὰς σημασίαν ἔχει μόνον ἡ συνεχῆς μεταβολὴ τῶν τιμῶν τῶν στροφῶν τῶν διαδοχικῶν διηθημάτων (πίναξ III).

B'. Χαλαζίας

Οἱ ἐναντιόμορφοι κρύσταλλοι τοῦ χαλαζίου προήρχοντο κυρίως ἀπὸ τὰ ὄρυχαια τῆς Ἰου. Πάντοτε ἐδίδοτο προσοχὴ ὥστε οἱ κρύσταλλοι νὰ εἶναι διαφανεῖς, καθαροὶ καὶ μὲ σαφῆ τὰ κρυσταλλικὰ των στοιχεῖα. Ὅπωςδήποτε ὁ προσδιορισμὸς τοῦ σημείου τῆς ὀπτικῆς ἐνεργείας ἐγένετο ὅταν ἐκονιοποιεῖτο ὁ κρύσταλλος, κατὰ τὴν προταθεῖσαν ὑπὸ τοῦ κ. Κοκκόρου μέθοδον ¹⁾ καὶ τῇ βοηθείᾳ τῆς τραπέζης Fedorov, διὰ τῆς ὁποίας προσανατολιζόμεν τοὺς μονάξονας κρυστάλλους τοῦ χαλαζίου ὥστε νὰ εἶναι εὐχερῆς ἡ παρατήρησις. Ἐπιβάλλεται ὁ προσδιορισμὸς κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον, διότι παρὰ τὴν ἐμφανῆ ὁμοιογένειαν τῶν κρυστάλλων ἔχει ἀποδειχθῆ ὅτι ὑπάρχουν χώροι ἐντὸς τοῦ

κρυστάλλου, οἱ ὁποῖοι ἔχουν ἀντίθετον σημεῖον ἢ εἶναι ἐντελῶς ἀνενεργεῖς. Ἡμεῖς ἐπὶ τῇ βάσει τῶν παρατηρήσεων τούτων διακρίνομεν τὴν ὀπτικὴν ἰκανότητα τοῦ κρυστάλλου ἐπὶ τοῖς ἑκατόν, π.χ. 98% ἀριστεροστροφὸς κ.ο.κ. Ἡ αὐτὴ στήλη ἐχρησιμοποιοῦτο κατ' ἐπανάληψιν ἀφοῦ προηγεῖτο ἐκάστοτε ἐντατικὴ ἐκπλυσίς, ὥστε νὰ ἀπομακρυνθῆ ἡ προσροφηθεῖσα ἐνωσις, ξήρανσις καὶ ἐκ νέου ἐνεργοποίησις. Ἡ διάρκεια τῆς διηθήσεως προκειμένου δι' ὕδατικά διαλύματα ἦτο 4-12 ὥραι, διὰ δὲ τοὺς ὀργανικοὺς διαλύτες μικροτέρως.

1) [Cr en₃] Cl₃ · 3 1/2 H₂O. Ἐξελέγη τὸ σύμπλοκον τοῦτο ἄλλας τοῦ Werner, διότι ἡ ρακεμοποίησις του εἶναι σχετικῶς βραδεία καὶ ἡ μοριακὴ στροφικότης του μεγάλη [M]₅₉₁₀ = 3422°, [M]₆₃₅₀ = 2133°. Παρεσκευάσθη ὑφ' ἡμῶν κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Pfeiffer ²⁾ ἐξ ἀνύδρου CrCl₃ ἀφοῦ τῇ ἐπιδράσει πυριδίνης (=Py) ἐσχηματίσθη ἡ ἐνωσις [Cr_{Py}Cl₃]. Ἡ προκύπτουσα ἐνωσις εἶναι ἠλεκτρολύτης. Παρεσκευάσθη δὲ τὸ χλωρίδιον αὐτῆς. Τὸ ἀσύμμετρον ἰὸν εἶναι τρισηνές καὶ ἀντιδρᾷ εὐκόλως μὲ τὸν χαλαζιαν, ὅστις εἶναι βασικός. Οἱ παράγοντες οὗτοι, ὡς γνωστόν, εὐνοοῦν τὴν προσρόφησιν. Τὸ ἄλλας εἶναι φωτοπαθές καὶ ἡ διεξαγωγὴ τῶν πειραμάτων ἐγένετο εἰς σκοτεινὸν θάλαμον. Τὸ ἄλλας διελύετο εἰς ὕδωρ, ἢ συγκέντρωσις τοῦ ὁποίου ἦτο 10%. Αἱ ἐκλούσεις τῆς στήλης ἐγένοντο διὰ 80% ἀλκοόλης, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ διαλυτότης τοῦ ἄλλας εἶναι μικροτέρα (πίναξ IV).

Παρατηροῦμεν σαφῶς τὸ φαινόμενον τῆς ἀναστροφῆς (σχ. 4). Ἐπίσης ἄξιον παρατηρήσεως εἶναι, ὅτι ἐφ' ὅσον αὐξάνει τὸ ὕψος τῆς στήλης, ἐπὶ τοσοῦτον τὸ φαινόμενον γίνεται σαφέστερον. Αἱ παρατηρήσεις ἐγένοντο μὲ ἐρυθρὸν ἠθμόν, διότι τὸ κίτρινον καὶ πράσινον φῶς ἀπερροφοῦντο ἀπὸ τὸ διάλυμα.

¹⁾ Πρακτικὰ 10, 53, 1935. Ἐπιθυμοῦμεν νὰ εὐχαριστήσωμεν τὸν κ. Π. Κόκκορον διὰ τοὺς ὑπ' αὐτοῦ γενομένους προσδιορισμούς.

2) dl- C₆H₅.CH(OH).CN. Τὸ βενζολικὸν διά-

²⁾ Z. f. an. Ch. 24, 286, 1900.

ΠΙΝΑΞ III

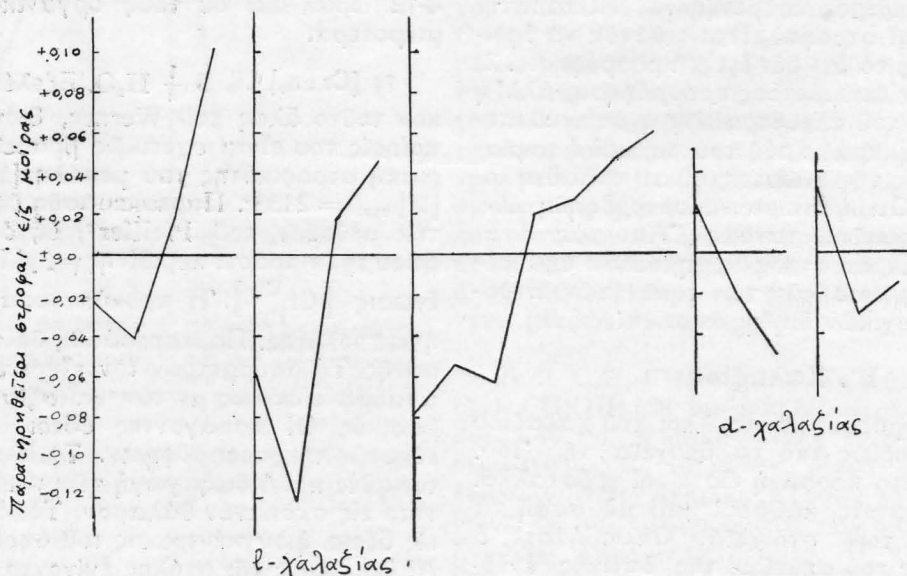
Διάσπασις του dl- $\text{CH}_3\text{CHBr}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$

Αριθμός πειράματος	Προσοφητής	Χρώμα φωτός	Παρατηρηθείσαι στροφαι εις μοίρας		Παρατηρήσεις
			Διηθήματος	Α' έκλούσεως	
18	l- NaClO_3	Έρυθρόν Κίτρινον Πράσινον	-0,02 — -0,056	-0,008 — -0,008	
19	l- NaClO_3	Έρυθρόν Κίτρινον Πράσινον	-0,017 -0,017 -0,015	-0,005 -0,005 -0,003	Η πολωσιμέτρησις έγινε μετά θωρον
20	d- NaClO_3	Έρυθρόν Κίτρινον Πράσινον	+0,03 — +0,019	— — —	Τά διηθήματα τών έκλούσεων δέν διηθήθησαν έγκαίρως.

λυμα διήλθε διά στήλης l- χαλαζίου 89 % 75 cm ύψους. Τά διηθήματα δέν ήσαν στροφικά.

3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. Διά της ένωσης ταύτης έδοκιμάσθη ή μέθοδος της άσυμμετρου προσ-

παραδεκτόν ότι τό άζωτον δονείται συμμετρικώς ώς πρός την βάσιν της πυραμίδος. Ημείς προσεπαθήσαμεν νά δεσμεύσωμεν την μίαν μορφήν δι' άσυμμετρου προσροφήσεως και παρετηρήσαμεν : 1) "Αν γίνεται άπ' εύθείας επί του χαλαζίου έκλεκτική προσρόφησης. 2) "Αν πρά-



Σχ. 4.

Σχηματική παράστασις της μεταβολής του μεγέθους και του σημείου στροφής των διηθημάτων και των διαδοχικών έκλούσεων της l- και d- στήλης χαλαζίου κατά την διάσπασιν του dl- $[\text{Cr en}_2] \text{Cl}_3$. Η φορά μεταβολής κατά την χρησιμοποίησιν της στήλης του l- χαλαζίου είναι αντίθετος της παρατηρουμένης μεταβολής κατά την χρησιμοποίησιν της στήλης d- χαλαζίου.

ροφήσεως προκειμένου νά διαπιστωθῆ ή άσυμμετρία του άζωτου. Η ένωση $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ έχει μορφήν πυραμίδος, την κορυφήν της οποίας κατέχει τό άζωτον. Η ένωση αύτη παρά την άσυμμετρίαν της δέν κατωρθώθη νά διασπασθῆ εις τούς αντίποδάς της. Είναι

γιατι έγινετο άσύμμετρος προσρόφησης, τότε, δι' έκλούσεως με πικρικόν όξύ θα ήτο δυνατόν με τον σχηματισμόν του πικρικού συμπλόκου νά δεσμεύσωμεν τάς όπτικώς ενεργούς μορφάς και 3) Πρό της διηθήσεως του διαλύματος της ένωσης ή στήλη ενεποτίσθη διά πικρικού όξέος, ώστε άν υπήρχον οι όροι άσυμμετρου προσρο-

ΠΙΝΑΞ IV
Διάσπασις dl- [Cr en₃] Cl₃

Αριθμός δοκιμίου	Προσοφρητής	Ύψος στήλης cm	Ενεργοποίησις	Διάλυμα	Χρώμα φωτός πλωσιμετρή- σεως	Παρατηρηθείσαι στροφαί εις μοίρας						
						Διηθήμα- τος	Α' έκλού- σεως	Β' έκλού- σεως	Γ' έκλού- σεως	Δ' έκλού- σεως	Ε' έκλού- σεως	ΣΤ' έκλού- σεως
13	l- χαλαζίας 89 %	37	Είς 220° υπό κενόν	50ccm υδατικ. 10 %	Ερυθρόν	- 0,023	- 0,041	+ 0,02	+ 0,108	+ 0,022	+ 0,036	+ 0,06
14	>	37	>	>	>	- 0,058	- 0,121	- 0,018	+ 0,046			
17	>	37	>	κεκορ. αλκοολικόν	>	+ 0,00	+ 0,00	+ 0,00				
25	l- χαλαζίας 98 %	75	Είς 230° υπό κενόν	75ccm υδατικ. 10 %	Ερυθρόν Κίτρινον	- 0,058	- 0,038	- 0,056	+ 0,007	+ 0,022	+ 0,036	+ 0,06
15	d- χαλαζίας 96 %	35	Είς 230° υπό κενόν	50ccm υδατικ. 10 %	Ερυθρόν	+ 0,023	- 0,020	- 0,050	+ 0,02	+ 0,027	+ 0,047	+ 0,06
16	>	35	>	>	>	+ 0,029	- 0,030*	- 0,015*				

* Αι τιμαί αὐταί ἦσαν τῶν ἐκλούσεων τῆς κάτω στιβάδος τῆς στήλης. Τὸ ἐκχύλισμα τῆς ἀνω στιβάδος ἦτο + 0,035.

φήσεως, νὰ δεσμευθῶν ἀμέσως αἱ ὀπτικῶς ἐνεργοὶ μορφαὶ ὑπὸ τὸν τύπον τῶν πικρικῶν συμπλόκων. Οὐδόλως ὁμως παρατηρήθη στροφή εἰς τὰ διηθήματα. Ἡ παρατήρησις ἐγένετο εἰς στήλην 75 cm l-χαλαζίου 89 %.

4) [Co ox₃] K₃ 3 $\frac{1}{2}$ H₂O. Μὲ τὸ ἄλας τοῦτο δὲν παρατηρήθη φαινόμενον στροφῆς, διότι ὁ χρόνος τῆς διηθήσεως ἦτο μεγάλος καὶ τὸ ἄλας ρακεμοποιεῖται ταχέως ¹⁾.

5) dl-C₆H₅.CH(OH).COOH. Δὲν παρατηρήθη φαινόμενον στροφῆς.

6) Χρωστικά. Ἐδοκιμάσαμεν τὰς κάτωθι χρωστικὰς μὲ ἀσύμμετρον σύνταξιν. Αἱ χρωστικαὶ ἦσαν τοῦ ἐμπορίου, ἢ δὲ σύνταξις των ἀνεγράφετο ὑπὸ τοῦ Schultz ²⁾. Ὅμοιως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν φαινόμενον στροφῆς δὲν παρατηρήθη. Ὅπωςδὴποτε ὁμως δὲν ἐπρόκειτο περὶ καθαρῶν ἐνώσεων, οὔτε ἔδιδον μοριακὰ διαλύματα. Αἱ δοκιμασθεῖσαι χρωστικαὶ ἦσαν ταρτραζίνη, Dianilgelb 3G καὶ 3GN καὶ Diaminoazoscharlach 6BL).

Γ'. Τετραγωνικὸν θειικὸν νικέλιον.

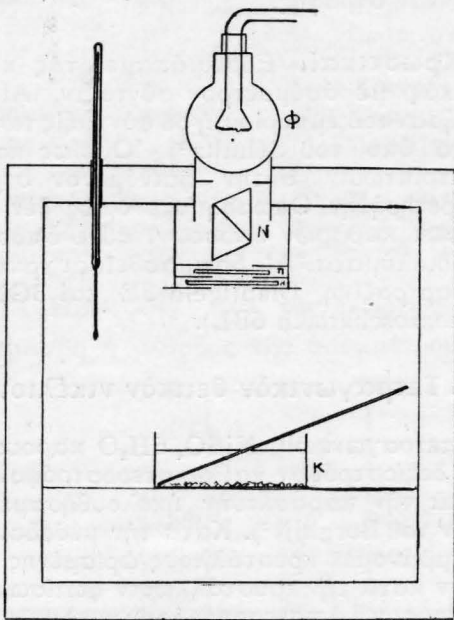
Τὸ τετραγωνικὸν NiSO₄.6H₂O παρουσιάζεται εἰς δεξιοστρόφον καὶ ἀριστεροστρόφον μορφήν. Διὰ τὴν παρασκευὴν ἠκολουθήσαμεν τὴν μέθοδον τοῦ Borghijs ³⁾. Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην λαμβάνομεν κρυστάλλους ὠρισμένης στροφῆς, ἐὰν κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν φωτίσωμεν μὲ δεξιοστρόφον ἢ ἀριστεροστρόφον κυκλικῶς πεπολωμένον φῶς Wood (σχ. 5). Τὸ ὑδατικὸν διάλυμα τοῦ θειικοῦ νικελίου διετηρεῖτο ἐντὸς θερμοστάτου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 38°. Ἡ παρασκευὴ τῶν κρυστάλλων τούτων ἐπετεύχθη μόνον ὅταν δι' αὐτομάτου ἠλεκτρικοῦ κλιβάνου κατάρθωθι νὰ διατηρήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν σταθεράν εἰς 37° ± 2. Ἡ μορφή ὑπὸ τὴν ὁποίαν κρυσταλλοῦται τὸ θειικὸν νικέλιον ἐπηρεάζεται πολὺ ὑπὸ τῆς θερμοκρασίας. Μόνον εἰς τὰ ἀναγραφόμενα ὄρια κατάρθωθι νὰ ληφθῆ ἡ τετραγωνικὴ μορφή τοῦ NiSO₄.6H₂O, ἢ ὁποία εἶναι στροφικὴ. Ὁ ἔλεγχος τῆς στροφικότητος ἐγένετο καθ' ὑπόδειξιν τοῦ κ. Π. Κόκκορου, ὅπως καὶ διὰ τὸν χαλαζίαν. Ἐλάβομεν εἰς τὸ κρυσταλλωτήριον 60 % ἀριστεροστρόφους κρυστάλλους, οἱ ὑπολειπόμενοι δὲ ἦσαν ἀνεργοί. Διὰ στήλης ὕψους 80 cm διηθήθησαν τὰ διαλύματα τῶν α) dl-C₆H₅.CH(OH).CN β) dl-CH₃.CHBr.COO C₂H₅ γ) CH₂(OH).CH(OH).CH₂OOCCH₃, χωρὶς νὰ παρατηρηθῆ ἐμφάνισις στροφῆς εἰς τὰ διηθήματα.

¹⁾ Pascal. Chimie Minérale X, p. 971.
²⁾ Farbstoff Tabellen.
³⁾ Natuurwetenschappelijk Tijdschrift 19,115,1937.

8. Συμπεράσματα.

Έκ τών ανωτέρω αναφερθέντων και εκ τών εκτεθέντων αποτελεσμάτων συνάγεται ότι :

1) Διά στήλης Tswett με προσροφητήν οπτικώς ενεργούς κρυστάλλους επιτυγχάνεται ασύμμετρος προσρόφησης. Είναι η μόνη περίπτωση εις την βιβλιογραφίαν, καθ' ην διαπιστούται η ασύμμετρος προσρόφησης, διότι αι παρατηρούμεναι στρόφαι τών διαδοχικών διηθημάτων μεταβάλλονται συνεχώς και αναστρέφονται κατὰ



Σχ. 5.

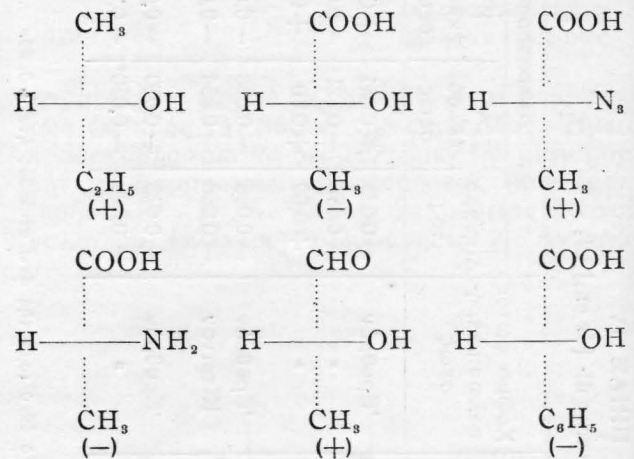
Διάταξις συσκευής διά την παρασκευήν στροφικού $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Το κεκορεσμένον εις 37° διάλυμα του θεικού νικελίου διατηρείται εις την σταθεράν θερμοκρασίαν 37°+20' εντός αυτόματος λειτουργούντος ηλεκτρικού κλιβάνου και φωτίζεται διά δεξιοστρόφου κυκλικώς πεπολωμένου φωτός Wood. Το φώς της κοινής ηλεκτρικής λυχνίας διέρχεται διά του πολωτού Nicol N, διά του $\lambda/4$ πλακιδίου Π και τέλος διά του υαλίνου ήθμου UG₂. Το έξερχόμενον φώς είναι κυκλικώς πεπολωμένον. Η θερμοκρασία παρακολουθείται διά θερμομέτρων.

σημείον (πίνακες II και IV, και σχ. 3 και 4) και διότι προσροφητής είναι στροφικός κρύσταλλος άνενεργού ένωσης.

2) Διά της ασυμμέτρου προσροφήσεως επιτυγχάνεται διάσπασις εις τούς οπτικούς αντίποδας ένός ρακεμικού σώματος. Έφ' όσον δέ ό προσροφητής όφείλει την ασυμμετρίαν του εις τό πλέγμα, μέσω της ασυμμέτρου προσροφήσεως έπετεύχθη όλική ασύμμετρος άνάλυσις. Η έμφάνισις του πρώτου ασυμμέτρου μορίου γίνεται πιθανή διά διαδοχικών προσροφήσεων και έκλούσεων ρακεμικών διαλυμάτων επί οπτικώς ενεργών όρυκτών. Αί δύο μορφαί τών οπτικών αντίπόδων του χαλαζίου ύπάρχουν χωρισμένα και διεσκορπισμένα επί της

γής και στατιστικώς αναλογούν περίπου 50% έξ έκάστης ¹⁾ ώστε να φαίνεται πιθανόν ότι η χωριστή άνεύρεσις των όφείλεται εις ασύμμετρον μηχανικόν διασκορπισμόν. Αν γίνη δυνατόν να αποδειχθή η ανωτέρω διατυπωθεΐσα ύπόθεσις (Γ. Καραγκούνης) περί ειδικής δράσεως τών άεροδυναμικών κ λ. στροβίλων επί d- και l- στροφικών κρυστάλλων, τότε τό όλον πρόβλημα της γενέσεως της ασυμμετρίας πρέπει να θεωρηται λελυμένον.

3) Κατά τον Kuhn ²⁾, τό σημείον της παρατηρουμένης στροφής δέν έχει άμεσον σχέσιν με την άπόλυτον εις τον χώρον διάταξιν τών ατόμων εις τό μόριον. Π.χ. οπτικώς ενεργά μόρια με την αυτήν δομήν έχουν αντίθετον σημείον, ως :



Σημασίαν έχει η άνισότροπος «χρωμοφόρος» όμάς, η όποία αναλόγως πολώνει τό όλον μόριον. Ός πρός τα έγχροα οπτικώς ενεργά μόρια, δηλ. τα άπορροφούντα εις τό όρατόν τμήμα του φάσματος, σημασίαν έχει τό σημείον του φαινομένου Cotton εις την πρώτην οπτικώς ενεργών ταινίαν άπορροφήσεως. Από την παρατηρηθεΐσαν κανονικότητα σχέσεων μεταξύ του σημείου του στροφικού κρυστάλλου και του σημείου στροφής τών διαδοχικών διηθημάτων εις τάς μετρήσεις τών πειραμάτων μας (πίνακες II και IV), είναι δυνατόν να θεωρηθή η ασύμμετρος προσρόφησης ως μέθοδος προσδιορισμού της έν τω χώρο διατάξεως τών ατόμων εις τά εναντιόμορφα μόρια και κατ' ακολουθίαν μέθοδος άποδείξεως ασυμμετρίας ³⁾. Προκειμένου δέ περί προσδιορισμού της σχετικής έν τω χώρο διατάξεως τών ατόμων εις τά ασύμμετρα μόρια, με την έπιφύλαξιν, ητις διευτώθη διά την έννοιαν του ση-

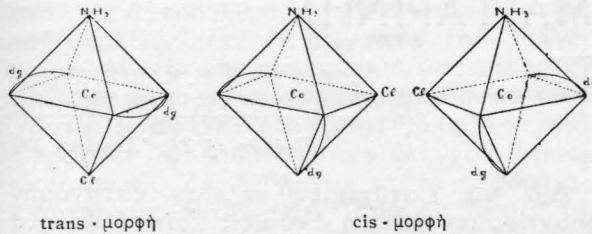
¹⁾ T. Wolf. Neues Jahrbuch f. Mineralogie Beil. Bd 72 A 464-495.

²⁾ Διά πλήρη βιβλιογραφίαν Kuhn: Naturw. 26, 289, 1938.

³⁾ Γ. Κούμouλος. Άπόλυτος διάταξις τών ατόμων εις τά εναντιόμορφα μόρια κ.λ. Χημ. Χρον. Δ' 48, 1939.

μείου στροφής, θά ἦτο δυνατόν νά διαμορφωθῶσιν ὠρισμένοι κανόνες ἐπὶ τῇ βάσει τῶν παρατηρήσεων αὐτῶν. Ὁ προσδιορισμὸς ὅμως τῆς ἀπολύτου εἰς τὸν χῶρον διατάξεως παρουσιάζει ὠρισμένης δυσκολίας καὶ ἐπὶ τοῦ σημείου αὐτοῦ θά ἐπανέλθωμεν κατωτέρω.

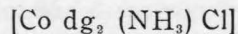
Ἡ ὕπαρξις ἀσυμμετρίας γίνεται καταφανῆς ἐφ' ὅσον συντρέχουν οἱ ὄροι ἀσυμμέτρου προσροφήσεως. Ὄταν ἡ παρασκευασθεῖσα ἔνωσις σχηματίζεται εἰς δύο μορφάς, ἐξ ὧν ἡ μία μὲ



Σχ. 6.

Τὸ ἄλας $[Co dg_2(NH_3)Cl]$ παρασκευάζεται συγχρόνως εἰς τὴν trans- καὶ cis-μορφήν. Ἡ trans- μορφή $[Co dg_2(NH_3)Cl]^{(1)}$ εἶναι ἐνεργὸς μορφή. Ἡ cis- μορφή $[Co dg_2(NH_3)Cl]^{(2)}$ εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργὸς μορφή, διότι ἡ σύνταξις δύναται νά γίνῃ εἰς δύο ἐναντιόμορφα σχήματα.

ὀπτικὴν ἀσυμμετρίαν καὶ ἡ ἄλλη ἀνενεργὸς ἢ ὅταν τὸ ρακεμικὸν μίγμα τῶν ἐναντιόμορφων μορίων δὲν κατωρθῶθῃ νά διασπασθῇ, τότε εἶναι δυνατὴ ἡ διαπίστωσις τῆς ὑπάρξεως τῆς ὀπτικῆς ἐνεργείας διὰ τῆς ἀσυμμέτρου προσροφήσεως. Π.χ. ἡ ἔνωσις χλωρο - δις - διγλυοξιμοαμινο - κοβάλτιον :



(dg = διμεθυλογλυοξίμη), ἥτις σχηματίζει τὴν cis- καὶ trans- μορφήν, ἐξ ὧν μόνον ἡ cis- εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργὸς (σχ. 6). Οἱ Ἰάπωνες ἐρευνηταὶ Tsuchida, Kobayashi καὶ Nakamura¹⁾, ἠθέλησαν νά ἐξακριβώσουν ἐὰν παρσκευάσαν τὴν ὀπτικῶς ἐνεργὸν cis- μορφήν τῆς ἐνώσεως αὐτῆς. Συμφώνως πρὸς τὴν ἀνωτέρω γενομένην κριτικὴν τοῦ πειράματός των δὲν πρόκειται περὶ ἀσυμμέτρου προσροφήσεως, ἀλλὰ περὶ ἐμβολιασμοῦ δι' ἐναντιόμορφων κρυστάλλων, διὰ τοῦ ὁποῦ ἐπίσης ἀποδεικνύεται ἡ ὕπαρξις ἀσυμμετρίας. Τὸ πρόβλημα ὅμως τοῦ προσδιορισμοῦ διὰ τῆς ἀσυμμέτρου προσροφήσεως τῆς ἀπολύτου ἐν τῷ χῶρῳ διατάξεως τῶν ἀτόμων τῶν ἐναντιόμορφων μορίων εἶναι καὶ παραμένει πολὺπλοκόν. Τοῦτο ἐξαρτᾶται : α) Ἀπὸ τὸ εἶδος τῶν δυνάμεων, αἱ ὁποῖαι ἀσκοῦν προσρόφησιν, διότι ἀνάλογος θά εἶναι καὶ ὁ προσανατολισμὸς τοῦ μορίου. β) Ἀπὸ τὸ προσροφούμενον μόριον, δηλαδὴ ἀπὸ τὴν ὕπαρξιν ἐνεργῶν καὶ πολικῶν ὁμάδων εἰς τὸ μόριον. γ) Ἀπὸ τὰς διαστάσεις τῶν μορίων καὶ τὰς σταθερὰς

τοῦ πλέγματος τοῦ κρυστάλλου καὶ δ) Ἀπὸ τὴν δομὴν τοῦ ἀσυμμέτρου κρυστάλλου, διότι ἐξ αὐτῆς θά συμπεράνωμεν καὶ περὶ τῆς ἀπολύτου διατάξεως τῶν ἀτόμων τῶν προσροφούμενων ἐναντιόμορφων μορίων. Ἴσως νά ὑπάρχουν καὶ ἄλλοι δευτερεύοντες παράγοντες. Τὰ σύμπλοκα ἄλατα τοῦ Werner λόγῳ τῆς ὀκταεδρικῆς των συμμετρίας παρουσιάζουν δυσκολίας ὑπαγωγῆς εἰς τὰς ἀνωτέρω περιγραφείσας συνθήκας.

Τελευταίως μόλις οἱ Gorin, Walter καὶ Eyring²⁾ ὑπελόγησαν τὴν ὀπτικὴν ἐνεργεῖαν ἀσυμμέτρων μορίων ἐπὶ τῇ βάσει ἐνὸς μόνου δονητοῦ. Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν λαμβάνουν πάντοτε ὑπ' ὄψιν τὸν προσανατολισμὸν τῶν ἐνεργῶν καὶ πολικῶν ὁμάδων. Κατ' ἰδιωτικὴν ἀνακοίνωσιν, καταγίνονται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀπολύτου ἐν τῷ χῶρῳ διατάξεως διὰ τῆς μελέτης τοῦ προσανατολισμοῦ τῶν ἀσυμμέτρως προσροφούμενων μορίων. Ἡ ἄποψις αὕτη τοῦ προσδιορισμοῦ ἀποτελεῖ μερικὴν ἄποψιν τοῦ ὅλου προκείμενου προβλήματος τῆς ἀπολύτου ἐν τῷ χῶρῳ διατάξεως τῶν ἀτόμων εἰς τὰ ἐναντιόμορφα μόρια δι' ἀσυμμέτρου προσροφήσεως. Τὸ πρόβλημα τοῦτο ἀναμένει λύσιν.

Ἡ ἐργασία αὕτη ἐγένετο εἰς τὸ Ἐργαστήριον Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. Ἐκθύμως εὐχαριστῶ θερμῶς τὸν διδάσκαλόν μου καθηγητὴν κ. Γ. Καραγκούνην διὰ τὴν ἀνάθεσιν τοῦ θέματος τῆς ἀσυμμέτρου προσροφήσεως καὶ τὴν παρασχεθεῖσαν μοι κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τῶν πειραμάτων καθοδηγίαν καὶ βοήθειαν.

ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) J. H. de Boer: Electron emission and adsorption phenomena. London 1935.
- 2) F. M. J a e g e r: Spatial arrangements of atomic systems and optical activity. London 1930.
- 3) F. M. J a e g e r: Het Problem der dissymmetrische Synthese. Chemisch Week Blad **33**, No 37, 1936.
- 4) F. M. J a e g e r: Sur les configurations stereiques et relatives etc. Bull. Soc. Chim. p. 1201, 1937.
- 5) W. K u h n: In «Ergebnisse der Enzymforschung» V. Leipzig 1936.
- 6) W. K u h n: Das Problem der absoluten Konfiguration optisch aktiven Stoffe. Naturw. **26**, 289 καὶ 305, 1938.
- 7) T. M. L o w r y: Optical rotary power. London 1935.
- 8) L. P. M a t h i e u: La synthese assymetrique. Paris 1935.

¹⁾ Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 38, 1936.

²⁾ J. Ch. Physics **6**, 824, 1938.

9) A. J. Oparin: The origin of Life. New York 1938.

10) M. W. Pirie: In «Perspectives in Biochemistry». London 1938.

11) F. Rost: Die Entstehung der optischen

Assymetrie. Ang. Ch. 48, 73, 1935.

12) M. Schoen: Problèmes d'assymétrie dans les processus biochimiques. Paris 1936.

13) G. M. Schwab: Catalysis. London 1938.

ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΣ ΑΒΡΑΣΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΕΝΤΟΣ ΓΑΛΑΚΤΟΥΧΟΥ ΜΑΡΓΑΡΙΝΗΣ

Υπό Δρος Ν. ΚΛΕΙΣΙΟΥΝΗ
Υφηγητού της Φαρμακολογίας

Εισήχθη τῆ 24ῃ Ἀπριλίου 1939

Ἡ ἀνίχνευσις ἀβράστου γάλακτος ἐντὸς λιπῶν ἔχει μεγάλην σημασίαν. Τοῦτο δὲ διότι διὰ τοῦ ἀβράστου γάλακτος εἶναι δυνατόν νὰ μεταφέρωνται διάφορα παθογόνα μικρόβια ἐντὸς τῶν λιπῶν τούτων. Ἡ ὑπ' ἀριθ. 60/61 ἀπὸ 28/2/39 ἀπόφασις τοῦ Ἀνωτάτου Χημικοῦ Συμβουλίου ὀρίζει ὅτι: «Υπὸ τὸ ὄνομα Μαργαρίνη νοοῦνται πάντα τὰ μίγματα τῶν ἐδωδίων λιπῶν ἐν γένει φυσικῶν ἢ ὑδρογονωμένων μετὰ βρωσίμων ἐλαίων ἐξευγενισμένων, ὑποστάντα ἢ οὐ περαιτέρω κατεργασίαν μετὰ πλήρους γάλακτος βρασμένου κ.λ.».

Πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ ἀβράστου γάλακτος ἐντὸς τοῦ νωποῦ βουτύρου χρησιμοποιοῦνται, οὐχὶ ὅμως μὲ ἀσφάλειαν αἱ ἀντιδράσεις Storch, Rothenfusser (1). Οἱ Kay-Graham προτείνουν ἐπίσης τὴν ἀντίδρασιν φωσφατάσης (2). Διὰ τὴν μαργαρίνην δὲν ἀνεύρομεν ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ εἰδικὰς μεθόδους πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ ἀβράστου γάλακτος ἐν αὐτῇ. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον ἐχρησιμοποίησαμεν τὴν ἀντίδρασιν τῆς φωσφατάσης. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη (3) ὀφείλεται εἰς τὴν παρουσίαν ἐντὸς τοῦ ἀβράστου γάλακτος τοῦ φυράματος φωσφατάσης, ὅπερ καταστρέφεται διὰ βρασμοῦ ἢ παστεριώσεως τοῦ γάλακτος. Διὰ τήξεως ὑδρογονωμένου ἐλαιολάδου καὶ ἀναμίξεως αὐτοῦ μετ' ἀβράστου γάλακτος εἰς διαφόρους ἀναλογίας ἐντὸς ἰγδίου ἐπιτυγχάνομεν μίγματα, ἐξ ὧν εἶτα διὰ φυγοκεντρήσεως ἀποχωρίζεται τὸ γάλα κατὰ τὸν πυθμένα. Ἡ ἀντίδρασις τῆς φωσφατάσης ἐκτελουμένη μὲ τὸ ἴζημα τοῦτο τοῦ γάλακτος εἶναι θετικὴ ἀκόμη καὶ ἐπὶ προσμίξεως 0,25 % γάλακτος ἀβράστου, ἐνῶ ἐπὶ βρασμένου γάλακτος εἶναι αὕτη ἀρνητικὴ. Ἐὰν τὰ ἄνω μίγματα παραμεινοῦν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου, ἐπέρχεται ὀξίνισις τοῦ προστεθέντος γάλακτος, ἀλλ' ἡ ἀντίδρασις φωσφατάσης ἐκτελουμένη μὲ τὸ ἴζημα τῆς καζεΐνης, μετὰ 6 ἡμέρας ἀπὸ τῆς παρασκευῆς τῶν μιγμάτων εἶναι θετικὴ, ἐπὶ προσθήκης ἀβράστου γάλακτος 5 %, ἐνῶ ἡ ἀντίδρασις Storch εἶναι ἀρνητικὴ.

Διὰ νὰ ἐπιτύχωμεν τελείαν κατανομήν, ἐφροντίσαμεν ὥστε ἡ ἀνάμιξις αὕτη τοῦ γάλακτος μετὰ τῆς μαργαρίνης νὰ γίνῃ μηχανικῶς, ἀπὸ διαφόρους βιομηχάνους μαργαρίνης. Παρὰ τούτων ἐλάβομεν δείγματα μαργαρίνης εἰς ἃ εἶχον προστεθῆ ἀβραστον, βρασμένον ἢ παστεριωμένον γάλα, κατὰ τὴν φάσιν τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ γαλακτώματος τῆς μαργαρίνης, ἰδίως ὅμως κατὰ τὴν κυλίνδρωσιν τῆς μαργαρίνης. Ἡ ἐξέτασις τῶν δειγμάτων τούτων γίνεται ὡς ἑξῆς: Ἐκ τοῦ δείγματος λαμβάνονται 10 gr εἰς κωνικὸν σωληνάριον φυγοκεντρήσεως. Θερμαίνονται εἰς τοὺς 45° καὶ φυγοκεντροῦνται ἀμέσως εἰς ἠλεκτρικὴν κεντρόφυγα. Μετὰ τὴν ἀπόχυσιν τοῦ λίπους τὸ ἴζημα τῆς καζεΐνης παραλαμβάνεται ἐντὸς ὀλίγων ccm ὕδατος, ἀναταράσσεται καὶ διηθεῖται δι' ἠθμοῦ καλῆς ποιότητος. Τὸ διήθημα συμπληροῦται εἰς 10 ccm. Ἐκ τοῦ διηθήματος λαμβάνονται ποσότητες π.χ. ἀνὰ 3 ccm, αἱ ὁποῖαι προστίθενται εἰς 2 σωληνάρια περιέχοντα ἕκαστον 10 ccm διαλύματος 1,15 % νατρίουχου βερονάλης καὶ 0,109 % δινατριούχου φαινολικοῦ φωσφορικοῦ ἐστέρος. Τὸ ἐν τῶν σωληναρίων τούτων, μετὰ προσθήκην 2 σταγόνων χλωροφορμίου, φέρεται εἰς ἐπώαστικὸν κλίβανον καὶ παραμένει εἰς 37° ἐπὶ 24 ὥρας. Εἰς τὸ ἕτερον σωληνάριον προστίθενται 4,5 ccm ἀντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu προσφάτως ἀραιωθέντος 1:3. Μετὰ 24 ὥρας προστίθενται καὶ εἰς τὸ πρῶτον σωληνάριον 4,5 ccm ἀραιωθέντος ἀντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu καὶ ἀμφότερα διηθοῦνται δι' ἠθμῶν Schleicher καὶ Schüll No 589°. Ἐκ τοῦ διηθήματος λαμβάνονται 10 ccm, προστίθενται 2 ccm 14 % διαλύματος Na₂CO₃ καὶ φέρονται ἐπὶ 5' εἰς βράζον ὕδατόλουτρον.

Ὅμοια ἀσθενῆς κυανῆ χρῶσις καὶ τῶν 2 σωληναρίων σημαίνει, ὅτι ἡ δὲν ὑπάρχει γάλα ἢ τὸ προστεθὲν γάλα ἦτο βρασμένον. Χρῶσις σαφῶς κυανῆ τοῦ ἐπώασθέντος σωληναρίου καὶ ἀντιθέτως ἀσθενέστατα κυανῆ τοῦ ἄλλου σωληναρίου σημαίνει, ὅτι τὸ προστεθὲν γάλα δὲν

έβράσθη ή δέν έβράσθη καλώς. Γενικώς επί καλώς βρασθέντος γάλακτος δέν πρέπει νά παρουσιάζεται έντονωτέρα χρώσις εις τό έπωασθέν σωληνάριον. Πρός περισσοτέραν βεβαιότητα λαμβάνομεν έτερον δείγμα τής αύτης μαργαρίνης καί κατεργαζόμεθα αυτό ώς άνω. Βράζομεν τό ληφθέν διήθημα. Έάν ή αντίδρασις φωσφατάσης ήτο πρίν θετική καί γίνεται μετά τόν βρασμόν του ίζήματος άρνητική, είμεθα βέβαιοι ότι τό γάλα δέν έβράσθη.

Μερικοί παρασκευασταί έδωσαν ήμιν δείγματα εις ά προσέθεσαν γάλα όπερ δέν είχε βρασθη καλώς, διότι τά δείγματα ταύτα ένεφάνιζον θετικήν τήν αντίδρασιν φωσφατάσης.

Οί ίδιοι παρασκευασταί παρεσκεύασαν είτα δείγματα εις ά είχον προσθέσει γάλα προσφάτως βρασθέν ύφ' ήμϊν υπό τόν έλεγχον θερμομέτρου επί 4'. Τά δείγματα ταύτα παρουσίαζον άρνητικήν αντίδρασιν. Έάν άφήσωμεν τά άνω δείγματα τών μαργαρινών εις τό ψυγεϊον ή τό δωμάτιον καί έξετάσωμεν μετά 1-2 μήνας, εύρίσκομεν τά αύτά άποτελέσματα. Η αντίδρα-

σις φωσφατάσης είναι θετική άκόμη καί άν χρησιμοποιήσωμεν μίγματα ύδρογονωμένου έλαιόλαδου μετ' άβράστου όξεινοθέντος γάλακτος ή όρου γάλακτος ή άποβουτυρωθέντος γάλακτος.

Η αντίδρασις φωσφατάσης δέν δύναται νά χρησιμοποιηθη επί του όρου του λαμβανομένου διά συμπίεσεως του λευκού τυροϋ (φέτα).

Επί προσφάτου προσθήκης γάλακτος άβράστου εις τόν τυρόν φέτα εις άναλογίαν 10 % ή αντίδρασις Storch είναι θετική με τόν όρόν του τυροϋ.

Η άνωτέρω έργασία έγένητο τή ύποδείξει του καθηγητου κ. Γ. Ίωακείμογλου.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

- (1) Die Methoden zur Untersuchung von Milch C. Barthel. Berlin 1928. S. 153.—(2) The Phosphatase Test for pasteurised Milk. Journ. of Dairy Research. Vol. VI, 2, 1935.—(3) Χημικά καί μικροβιολογικά έρευναι επί παστεριωθέντος γάλακτος. Ν. Κλεισιούνη. Πρακτικά Άκαδημίας 13, 388, 1938.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

ΓΕΝΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Θερμική μελέτη τών ύδροχημικών αντίδράσεων. Υπό P. Mondain-Monval καί R. Paris. Bull. de la Soc. Chimique de France. Δεκέμβριος, 1641-1655 (1938).

Οί συγγραφείς προσδιώρισαν τήν έκλυομένην θερμότητα δι' άπλοποιημένης θερμομετρικής μεθόδου κατά τήν συνεχή προσθήκην αντιδραστήριου εις ώρισμένον διάλυμα. Κατ' άρχήν έκάστη τών πιθανών διαδοχικών αντιδράσεων χαρακτηρίζεται υπό ίδιαιτέρου θερμικού φαινομένου, ούτως ώστε έκάστη μεταβολή τής καμπύλης τής παριστώσης τό φαινόμενον αυτό δύναται νά δείξη ένα νέον σταθμόν τής αντιδράσεως. Πράγματι τοϋτο διεπιστώθη εις μέγαν αριθμόν διαδοχικών αντιδράσεων έξετασθεισών υπό τών συγγραφέων καί άνηκουσών εις λίαν ποικίλα θέματα τής άνοργάνου καί όργανικής χημείας, ώς εις τήν έξουδετέρωσιν τών πολυοξέων υπό άλκάλων, εις τήν άντικατάστασιν άσθενών οξέων υπό ίδιου τοιούτων εις τά άλάτα των, κατά τήν καθίζησιν τών άνοργάνων άλάτων υπό άλκάλων καί τόν σχηματισμόν άμφοτεριζόντων ύδροξειδίων, κατά τās διαφόρους καθιζήσεις έν τή αναλυτική χημεία, τόν σχηματισμόν συμπλόκων έν διαλύματι, κατά τās οξειδώσεις, άναγωγάς, σουλφονώσεις, νιτρώσεις κ. λ. Τών ληφθέντων άποτελεσμάτων έγένητο παραλληλισμός έν σχέσει προς τά διά τών συνήθων φυσικοχημικών μεθόδων λαμβανόμενα άποτελέσματα καί κυρίως προς τήν μέτρησιν τής άγωγιμότητος προς ήν ή προτεινομένη θερμική μέθοδος σχεδόν πάντοτε ταυτίζεται, συνήθως δε τήν υπερβαίνει, καί εις ό-

λας τās περιπτώσεις ύπερτερεί από άπόψεως έρμηνείας τής ένεργητικής τών αντιδράσεων.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Οί δείκται προσροφήσεως. Υπό M. A. Jouniaux. Ann. de Chim. analyt. 15 Ίανουαρίου 1938.

Τό λεπτότερον σημείον κατά τούς προσδιορισμούς διά τών μεθόδων καθιζήσεως έγκείται εις τήν άκριβή έκτίμησιν του τέρματος τής αντιδράσεως. Αί μέθοδοι τής μετρήσεως τής άγωγιμότητος καί του δυναμικού έπιτρέπουν τήν άκριβή έκτίμησιν του σημείου αυτού, πλην όμως δέν είναι προσιτα εις όλα τά εργαστήρια. Κατά τά τελευταία έτη έδοκιμάσθησαν έπιτυχώς προς τόν σκοπόν αυτόν καί έπροτάθησαν διάφοροι χρωστικά, ατίνες προσροφούνται υπό τών ζελατινωδών ίζημάτων ή υπό του διαχύτου κολλοειδους, τό τέρμα δε τής αντιδράσεως έκδηλοϋται διά μεταβολής του χρώματος του ίζήματος ή του υπερκειμένου υγρου. Ούτως ύδατικών διάλυμα Βρούχων ή Clούχων προσλαμβάνον ρόδινον χρώμα με κίτρινην άπόχρωσιν τή προσθήκη ύδατικού διαλύματος του μετά νατρίου άλατος τής φλουορεσκεϊνης, κατά τό τέρμα του προσδιορισμού γίνεται έρυθροϊώδες

Δι' ήωσίνης δύναται νά προσδιορισθούν τά Cl-οϋχα έν οξίνω διαλύματι, ένω διά τής ροδαμίνης 6G δύναται νά γίνη ο αντίστροφος προσδιορισμός του Ag έν οξίνω διαλύματι.

Οί Lang καί Messinger προσδιώρισαν διά του AgNO₃ τά χλωριούχα εις διάλυμα οξίνου διά H₂SO₄ παρουσία κυανου τής διφαινυλαμίνης.

Ἡ διφαινυλοκαρβαζίδη εἶναι κατάλληλος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν CN ούχων διὰ AgNO_3 . Τὰ CN ικά ὀγκομετροῦνται ἀκριβῶς παρουσίᾳ CN ούχων, χρησιμοποιουμένου ὡς δείκτου τῆς φλουορεσκεινῆς.

Κατὰ τοὺς προσδιορισμοὺς τοῦ Pb διὰ τοῦ μολυβδαινικοῦ νατρίου εἶναι προτιμώτερον νὰ ἀντικαθίσταται ἢ ὡς ἐξωτερικὸς δείκτης χρησιμοποιουμένη ταννίνη δι' ἔσωτερικοῦ τοιοῦτου, ὡς τὸ ἀλιζαρινό-σουλφονικὸν νάτριον, τὸ ἐρυθρὸν τῆς ἀλιζαρινῆς ἢ ἡωσίνης.

Ὁ Pb (νιτρικὸς ἢ ὀξεικὸς) δύναται νὰ ὀγκομετρηθῇ διὰ προσθήκης τοῦ διαλύματος αὐτοῦ εἰς γνωστὸν ὀξεικὸν διάλυμα $(\text{COONa})_2$. Τὸ ὄριον τῆς ἀδιαλυτοποιήσεως ἐμφανίζεται ὑπὸ μονίμου ροδίνης ἀποχρώσεως, τὴν ὁποίαν προσλαμβάνει τὸ ἴζημα συνεπείᾳ προσροφήσεως τῆς διχλωρο-ἢ διβρωμοφλουορεσκεινῆς. Ἡ αὐτὴ ἀντίδρασις δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τοὺς προσδιορισμοὺς τῶν ὀξέων HNO_3 καὶ CH_3COOH . Ἐπίσης χρησιμοποιοῦνται αἱ ἰδιότητες τοῦ PbSO_4 διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ H_2SO_4 καὶ τῶν διαλυτῶν θεικῶν ἀλάτων. Παρουσία ἡωσίνης τὸ ἴζημα προσλαμβάνει κιτρίνη ἕως πορτοκαλέρυθρον ἀπόχρωσιν κατὰ τὸ τέρμα τῆς ἀντιδράσεως. Τὰ διαλύματα τοῦ Zn εἰς ὄξιον θεικὸν περιβάλλον δύναται νὰ ὀγκομετρηθοῦν διὰ διαλύματος K_4FeCN_6 παρουσίᾳ διφαινυλαμίνης ἢ διφαινυλοβενζιδίνης. Ἡ τετραῦδροξικινόνη γίνεται κιτρίνη, εἶτα καστανὴ καὶ τέλος ἐρυθρὰ κατὰ τὸ τέρμα τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ SO^{2-}_4 διὰ BaCl_2 . Τὸ Ba δύναται νὰ ὀγκομετρηθῇ διὰ διαλύματος K_2CrO_4 παρουσίᾳ ροζολικοῦ ὀξέος. Ἡ παραλλαγὴ τῆς ἀποχρώσεως τῶν δεικτῶν ὀφείλεται εἰς μεταβολὴν τῆς μοριακῆς δομῆς. Ὁ τόνος τῶν δεικτῶν τούτων φαίνεται ὑποκείμενος εἰς τὸν αὐτὸν μηχανισμόν, ὅστις διέπει τοὺς δείκτας τοὺς χρησιμοποιουμένους εἰς τὴν ἀλκαλιμετρίαν καὶ ὀξυμετρίαν.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Ἀναζήτησις καὶ προσδιορισμὸς ἰχνῶν ἀλκοόλης εἰς τὰ οὖρα. Ὑπὸ *M. Hambersin*. *Journal de Pharmacie de Belgique*. 25 Σεπτεμβρίου 1938.

Ὁ συγγραφεὺς προτείνει τὴν μέθοδον Rosenthaler, τῆς ὁποίας βᾶσις εἶναι ἡ ἀκόλουθος: Διὰ κατεργασίας τῆς $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ διὰ διαλύματος σουλφανιλικοῦ ὀξέος εἰς ἀραιὸν HCl , εἰς δ' προσετέθη καὶ NaNO_2 , ἢ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ὀξειδοῦται, ὑπὸ τῆς διαζωϊκῆς ἐνώσεως πρὸς ἀλδεϋδην, ἥτις ἀντιδρῶσα μετὰ τῆς διαζωτοενώσεως δίδει αἱματέρυθρον χρῶσιν.

Τὰ ἀπαιτούμενα διὰ τὸν προσδιορισμὸν ἀντιδραστήρια εἶναι τὰ ἑξῆς: α) 1 gr σουλφανιλικοῦ ὀξέος διαλύεται εἰς 150 cc H_2O καὶ προστίθενται 50 cc $\text{N}/_5 \text{HCl}$. β) Ὑδατικὸν διάλυμα NaNO_2 0,7%. γ) Διάλυμα $\text{N}/_2 \text{NaOH}$. Ὡς συγκριτικὸν διάλ. παρασκευάζεται διὰ σειρᾶς ἀραιώσεων τοιοῦτον περιέχον ἀπὸ 0,8 gr ἕως 0,0003 gr. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ἀνά cc. Διὰ τὴν παρασκευὴν τούτου χρησιμοποιεῖται $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 94°, ἥτις περιέχει ἀνά cc 0,8 gr, ἐξ αὐτοῦ δὲ παρασκευάζονται αἱ διάφοροι ἀραιώσεις δι' ἀραιώσεως ἐκάστου cc εἰς τὸ $1/_{10}$. Πρὸς ἐκτέλεσιν τοῦ προσδι-

ορισμοῦ φέρονται εἰς δοκ. σωλῆνα 4 cc τοῦ ἀντιδραστηρίου α καὶ 1 cc τοῦ β καὶ προστίθεται 1 cc τοῦ διαλύματος γ. Εἰς τὸ μίγμα προστίθεται 1 cc τοῦ διαλύματος τῆς πρώτης ἀραιώσεως τῆς ἀλκοόλης, ὅτε ἐμφανίζεται ἀμέσως ἔντονος ἐρυθρὸς χρωματισμός. Ἐπαναλαμβανομένου τούτου καὶ εἰς τὰ διαλύματα τῶν σωλῆνων τῶν ὑπολοίπων ἀραιώσεων διαπιστοῦται ὅτι ἡ χροιά παραμένει μέχρι τῆς τετάρτης ἀραιώσεως, ἥτοι εἰς ποσὸν 0,0003 gr $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Διὰ τὴν ἀναζήτησιν τῆς $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ εἰς τὰ οὖρα λαμβάνονται 100 cc καὶ ὑποβάλλονται εἰς ἀπόσταξιν εἰς μικρὸν κλασματήρα. Ἐκ τοῦ ἀποστάγματος λαμβάνονται 10 cc, ἐξ ὧν 1 cc φέρεται εἰς δοκ. σωλῆνα καὶ ἀκολούθως προστίθενται 4 cc τοῦ διαλύματος α, 1 cc τοῦ διαλύματος β καὶ 1 cc τοῦ γ καὶ θερμαίνεται τὸ ὑγρὸν, ὅτε παρουσίᾳ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ἐμφανίζεται ἀμέσως ἔντονος ἐρυθρὸς χρωματισμός. Διὰ παραλληλισμοῦ τοῦ λαμβανομένου χρώματος πρὸς τὰ χρώματα τῆς συγκριτικῆς κλίμακος ἐπιτυγχάνεται ὁ χρωματομετρικὸς προσδιορισμός. Ἐπειδὴ ὅμως ὁ χρωματισμὸς δὲν εἶναι σταθερὸς, εἶναι ἀναγκαῖον ἢ συγκριτικὴ κλίμαξ νὰ γίνεαι ταυτοχρόνως μετὰ τὴν ἐκτέλεσιν τοῦ προσδιορισμοῦ εἰς τὰ οὖρα.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Ἡ ἀνίχνευσις τοῦ βορίου διὰ δοκιμασίας εἰς τὴν φλόγα. Ὑπὸ *H. C. Weber* καὶ *R. D. Jacobson*. *Ind. Eng. Chem. (Analyt. Ed.)* 10, No 5, 273.—*Chimie et Industrie* 41, No 2, Φεβρουάριος 1939.

Δεῖγμα τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν ὑγροῦ περιέχον 0,02 μέχρι 0,1 mgr βορίου ἐξατμίζεται σχεδὸν μέχρι ξηροῦ εἰς δοκιμαστικὸν σωλῆνα καὶ εἶτα προστίθενται 6 cc μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ 1 cc θεικοῦ ὀξέος. Σχηματίζεται βορικός μεθυλεστὴρ πτητικὸς. Διαβιβάζομεν διὰ τοῦ ὑγροῦ ρεῦμα ἀέρος ξηρανθέντος προηγουμένως διὰ χλωριούχου ἀσβεστίου. Εἰς τὸ ἀνώτερον μέρος τοῦ σωλῆνος ἐκλύεται διὰ σωλῆνος στενοῦ μίγμα ἀέρος, ἀτμῶν ἀλκοόλης καὶ βορικοῦ μεθυλεστερός. Τὸ μίγμα αὐτὸ φθάνει εἰς τὴν φλόγα λύχνου Bunsen, ἥτις χρωματίζεται χαρακτηριστικῶς πρασίνῃ. Ἡ διάρκειά τῆς χρώσεως τῆς φλογὸς εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τῆς ποσότητος τοῦ βορίου, τοῦλάχιστον ἐφ' ὅσον δὲν ὑπερβαίνει τὸ 0,1 mgr.

Ω.

Νέα ἀντίδρασις τοῦ θείου. Ὑπὸ *L. Van Italie*. *J. Pharm. Chim.* 27, No 1, 465-467 (1938). — *Chimie et Industrie* 41, No 2, Φεβρουάριος 1939.

Ἰχνος θείου φερόμενον εἰς ἐπαφὴν μετὰ πυριδίνης προσδίδει εἰς ταύτην ὠραίαν κυανὴν χροιάν καθισταμένην κατόπιν πρασίνην καί, ἂν ἡ ποσότης τοῦ θείου ἦτο ἀρκετὴ, φαίαν.

Μετὰ τὴν ἀκετόνην τὸ θεῖον δίδει ἀνάλογον ἀντίδρασιν, ἀλλ' ἢ παραγομένη χρῶσις εἶναι ὀλιγώτερον ὠραία καὶ πλησιάζει μᾶλλον πρὸς τὸ πράσινον.

Ἐλαφρὰ θέρμανσις εὐνοεῖ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς χρώσεως.

Ω.

Αναζήτησις και προσδιορισμός του χαλκού διά χρωστικών αντιδράσεων. Υπό *P. Thomas*. *Biochem. Z.* 293, 396 (1937).—*Collegium* 825, 57 (1939).

Αλκαλικά διαλύματα της φαινολοφθαλίνης (προϊόντος άναγωγής της φαινολοφθαλείνης) δίδουν, ως έχει ήδη παρατηρηθή, έρυθράν χροιάν μετά διαλυμάτων αλάτων Cu. Τα όρια της ευαισθησίας της αντιδράσεως αυτής φθάνουν έως 10⁻⁸. Ο συγγραφεύς ήλεγξε την αντίδρασιν ταύτην ως προς την έφαρμογήν της διά την αναζήτησιν και τον προσδιορισμόν του Cu έν παραλληλισμῶ προς άλλας γνωστές αντιδράσεις αναζητήσεως του Cu και ίδίως έν συσχέτισει προς την αντίδρασιν της ούροχολίνης, εδρε δέ ότι ή αντίδρασις του Cu μετά φαινολοφθαλίνης είναι ούσιωδῶς πλέον ευαίσθητος.

K. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Η χρωματογραφική ανάλυσις. Αρχαί και έφαρμογαι αὐτῆς. Υπό *J. Sivadjan*. *Revue de Chimie et Industrie*, Αύγουστος 1938.—*Journal de Pharmacie et Belgique* 23 Ὀκτωβρίου 1938.

Η χρωματογραφική ανάλυσις (βλέπε Γ. Βάρβουλη: Η χρωματογραφική ανάλυσις. Χημ. Χρον. Β', 5, 120-127) έχρησιμοποίηθη υπό του ρώσου βοτανικοῦ Tswett εις τον διαχωρισμόν φυτικών χρωστικῶν, άτινες διελύοντο εις διθειάνθρακα και τό διάλυμα διήρχετο βραδέως διά σωλήνος πεπληρωμένου διά CaCO₃ ληφθέντος διά καθιζήσεως. Τό καρτένιον διέρχεται τον σωλήνα μη ύφιστάμενον άξιοσημείωτον προσρόφησιν, ένῶ αί λοιπαί χρωστικά συγκρατοῦνται έντός της στήλης καθηλούμεναι εις διάφορα έπίπεδα. Ούτως ή στήλη έμφανίζει διαδοχήν χρώσεων, ήν ό Tswett εκάλесе χρωματόγραμμα. Η μέθοδος αὐτή λησμονηθεΐσα έφηρμόσθη εκ νέου τό 1931 υπό των Kühn και Lederer εις την μελέτην των βιταμινῶν και των πολυενικῶν χρωστικῶν και εις την διάσπασιν του καρτενίου εις α και b καρτένιον. Ηδη έφαρμόζεται εις πολυαριθμους διαχωρισμούς, άποβαίνει δέ ένιοτε έξυπηρετική εκεί όπου αί κλασσικαί μέθοδοι διαχωρισμοῦ ύστεροῦν. Η προσρόφησις έξαρτάται εκ του χρησιμοποιουμένου διαλυτικοῦ (αίθρη, χλωροφόρμιον, πετρελαϊκός αίθρη, διθειάνθραξ κ.λ.), όπερ δέον να είναι τελείως άνυδρον και άπηλλαγμένον άλκοόλης, και εκ της θερμοκρασίας. Ως προσροφητικόν μέσον δύναται να χρησιμοποιηθῆ CaCO₃ ληφθέν διά καθιζήσεως, σάκχαρις εις κόνιν, Al₂O₃ ή Al(OH)₃, MgO ή Mg(OH)₂, CaSO₄, ενεργός άνθραξ κ.λ. Αί διαστάσεις του χρησιμοποιουμένου σωλήνος ποικίλλουν άναλόγως των περιπτώσεων. Ούτω δι' άπλᾶς δοκιμάς δύνανται να χρησιμοποιηθοῦν σωλήνες 1-2 cm διαμ. και ύψους 10-35 cm. Κατά την λήψιν παρασκευασμάτων ή διάμετρος δύναται να φθάσῃ 20-30 cm και τό ύψος 1 m. Ο σωλήν δέον να είναι τόσον μακρύτερος όσον ή ούσια είναι όλιγώτερον πρόσφορος διά την προσρόφησιν. Αρχικῶς πληροῦται ό σωλήν διά του προσροφητικοῦ ύλικου, φέρεται δέ εις φιάλην διηθήσεως κενου συνδεομένην προς άντλίαν. Η στήλη του προσροφητικοῦ διαβρέχεται διά του διαλυτικοῦ και άκολούθως διηθεΐται διά της

στήλης βραδέως τό προς άνάλυσιν διάλυμα και τέλος προστίθεται πάλιν όλίγον ποσόν καθαροῦ διαλυτικοῦ διά τον άφορισμόν των ζωνῶν προσροφήσεως. Η στήλη διαιρεΐται εις τμήματα άναλόγως των έμφανιζομένων άποχρώσεων και εκαστον τμήμα εκχυλίζεται διά του καταλλήλου εκχυλιστικοῦ ύγρου (άλκοόλη, αίθρη, άκετόνη κ.λ.). Έάν είναι άχροοι αί μελετώμεναι ούσιαί, δύνάμεθα να έντοπίσωμεν τās ζώνας της προσροφήσεως δι' έπιψάσεως διά καταλλήλου αντιδραστηρίου (π.χ. διά του αντιδραστηρίου Carr και Price διά την βιταμίνην Α) ή να γίνη έξέτασις της στήλης υπό τό φῶς του Wood (διάφοροι φθορισμοί).

Επιτυχῶς έχρησιμοποιήθη ή χρωματογραφική ανάλυσις εις την μελέτην των φυτικῶν χρωστικῶν, τον διαχωρισμόν των βιταμινῶν, της φολλικουλίνης, διαφόρων συνθετικῶν χρωστικῶν, την κλασμάτωσιν διαφόρων ισχυρῶς πολυμερισμένων προϊόντων. Εις την αὐτήν ομάδα, αὐξάνει ό αριθμός των αιθυλενικῶν δεσμῶν και ή γλοιότης (viscosité) έλαττώνει την προσρόφησιν.

Οί Schwab και Jockers έπεξέτειναν την έφαρμογήν της χρωματογραφικῆς μεθόδου έπί των άνοργάνων ούσιῶν. Έν ύδατικῶ διαλύματι τās κατιόντα προσροφοῦνται υπό στήλης Al₂O₃ κατά την άκόλουθον τάξιν εκ των κάτω προς τās άνω:

As, Sb, Bi, Cr, VO ₃ , Pb, Ca, Ag, Zn, Co, Tl, Mn	
Fe	Ni
Hg	Cd
	Fe

(Τά ίόντα των καθέτων στηλῶν μένουν κατά τό μάλλον ή ήττον άναμειγμένα).

Διά κατεργασίας της στήλης διά καταλλήλου «έμφανιστοῦ» παρουσιάζεται ή κατεχομένη θέσις ύφ' εκάστου ίόντος. Π.χ. μίγμα των στοιχείων Pb, As, Zn, Cd και Mn μετά την προσρόφησιν διά κατεργασίας με (NH₄)₂S έμφανίζει πέντε ζώνας σαφῶς διακρινομένας άπ' άλλήλων, ήτοι PbS μέλανα, A₂S₃ τεφρόν, ZnS λευκόν, CdS κίτρινον και MnS ρόδινον. Οξινος στήλη προσροφήσεως λαμβανομένη διά κατεργασίας συνήθους Al₂O₃ δι' άραιου HNO₃, δύναται να χρησιμοποιηθῆ με την άκόλουθον τάξιν προσροφήσεως εις τās έπόμενα άνιόντα: OH—PO₄—F—CrO₄—SO₄—Fe(CN'')₆—Fe(CN''')₆—Cl—NO₃—MnO₄—ClO₄—S. Δυστυχῶς δέν είναι έφικτόν να γίνουν όλα όρατά δι' έμφανίσεως.

Οί Merz και Frank (*Arch. Pharmaz.* τ. 275, σ. 245, 1937) έφήρμοσαν την χρωματογραφικήν μέθοδον εις την ανάλυσιν φαρμακοτεχνικῶν σκευασμάτων (έκχυλίσματα, βάμματα) εις τās όποία έν προκειμένῳ άπαιτεΐται πολύ όλιγώτερον ποσόν ούσιας ή εις τās κλασσικās μεθόδους.

K. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Μικρομετρικός προσδιορισμός θείου κατά Carins. Υπό *Annemarie Verner*. *Ztschr. Angewandte Chemie* 52, 139 (1939).

Ο μικρομετρικός προσδιορισμός S κατά Carins, διά καύσεως της ούσιας έν συντετηγμένῳ σωλήνι με π. HNO₃ και καταβύθισεως του παραγομένου H₂SO₄

ώς $BaSO_4$ ή θειικής βενζιδίνης ή καταλυτικής διασπάσεως του $BaSO_4$, είναι λίαν επίπονος.

Κατά την προτεινομένην νέαν μέθοδον εκδιώκεται κατ' αρχάς ή περίσσεια του HNO_3 , προστίθεται εις τὸ προϊόν τῆς καύσεως διάλυμα $BaCl_2$ ώρισμένης συγκεντρώσεως, ή περίσσεια τῶν ἰόντων Ba^{++} κατακρημνίζεται τῇ προσθήκῃ CH_3COONa καὶ $K_2Cr_2O_7$ ὡς $BaCrO_4$, ή ποσότης δὲ τοῦ CrO_4^{--} προσδιορίζεται τελικῶς ἰωδιομετρικῶς.

Πρὸς τοῦτο 3-5 gr οὐσίας κατακαίονται τῇ προσθήκῃ ὀλίγων κρυσταλλῶν $NaCl$ ή $NaNO_3$ μετὰ πυκνοῦ HNO_3 ἐν τῇ μικροβίδι κατὰ Carins. Τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ, ἐκδιώκεται δὲ πλήρως τὸ HNO_3 διὰ διοχετεύσεως καθαρῶν ἀέρος. Τὸ ὑπόλειμμα διαλύεται εἰς 5 ccm ὕδατος, προστίθενται διὰ μικροπροχοῖδος 2 ccm $N_{/50}$ διαλύματος $BaCl_2$ (ή καὶ περισσότερον, ἀναλόγως τῆς περιεκτικότητος τῆς οὐσίας εἰς S), ὀλίγα κρυστάλλια στερεοῦ CH_3COONa καὶ 1 ccm διαλύματος $K_2Cr_2O_7$. Τὸ δοχεῖον τῆς ἀντιδράσεως βυθίζεται εἰς ζέον ὕδωρ ἐπὶ 5 λεπτά, μετὰ δὲ τὴν ψύξιν διηθεῖται τὸ ἴζημα δι' ἠθμοῦ ἐξ ἀμιάντου, ἐκπλύνεται τρίς διὰ 0.5-1 ccm διαλύματος CH_3COONa καὶ διαλύεται τὸ ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ $BaCrO_4$ διὰ 2 ccm πυκνοῦ HCl . Μετὰ τὴν ἐπιμελῆ ἐκπλυσιν τοῦ ἰζήματος προστίθενται εἰς τὸ διήθημα 2 ccm διαλύματος KJ καὶ ὀγκομετρεῖται τὸ ἀποβληθὲν J διὰ $N_{/1000}$ διαλύματος $Na_2S_2O_3$.

1 ccm $N_{/100}$ $Na_2S_2O_3$ = 0.694 mg $BaCl_2$,

1 ccm $N_{/50}$ $BaCl_2$ = 6.412 mg S.

B. ΓΚΑΡΑ

ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ - ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ - ΜΙΚΡΟ-ΒΙΟΛΟΓΙΑ

Ὁ φθορισμὸς τῶν φλαβινῶν. Ὑπὸ *M. Deriberé*. Bull. de l'Assoc. des Chimistes. Ἰανουάριος 39-55 (1939).

Αἱ φλαβίναι αἱ περιέχουσαι τὸ ὀξειδο-αναγωγικὸν ἔνζυμον τοῦ κιτρίνου τοῦ Walburg ἀφ' ἑνὸς καὶ ἀφ' ἑτέρου ἢ λακτοφλαβίνη ή ταυτισθεῖσα πρὸς τὴν βιταμίνη B_2 , καθὼς καὶ τὰ παράγωγά των, ἐμφανίζουν ὡς ἰδιαίτερον χαρακτηριστικὸν γνώρισμα πρᾶσινον φθορισμὸν καθωρισμένον ὑπὸ ταινίας περιοριζομένης ὑπὸ τοῦ φάσματος τοῦ φθορισμοῦ. Διὰ τοῦ φθορισμοῦ τούτου εἶναι εὐκόλον τῇ βοηθείᾳ ἀπλῶν μεθόδων ἐκχυλίσεως καὶ συγκεντρώσεως νὰ διαπιστωθοῦν καὶ προσδιορισθοῦν ἐντὸς τῶν ζωϊκῶν ὀργάνων, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς πλείστας ἄλλας οὐσίας περιεχούσας αὐτάς. Αἱ φλαβίναι εἶναι λίαν διαδεδομέναι καὶ ή ἀναζήτησίς των δύναται νὰ γίνῃ εἰς πλείστας οὐσίας ἀνερευνητοῦς εἰσέτι, ὡς εἰς τὴν σακχαροποιάν καὶ εἰς τὴν μελέτην τῶν ἐνζύμων. Συντελοῦν εἰς τὸν φθορισμὸν τοῦ γάλακτος καὶ τῶν λευκῶν οἴνων καὶ ἀνευρίσκονται εἰς τὴν ζύμην (ζυμοφλαβίνη) καὶ τὰ μικρόβια. Ὁ πρᾶσινος φθορισμὸς εἶναι χαρακτηριστικὸς εἰς τὰς φλαβίνας, ἀλλὰ τὸ φωτόχρωμα τὸ προερχόμενον ἐκ τῆς ἀκτινοβολίας τῆς λακτοφλαβίνης ἐν οὐδετέρῳ διαλύματι φθορίζει κυανῶς. Ὑφίσταται ἐπίσης βακτηρίδιόν τι ἱκανὸν νὰ μετατρέψῃ τὸν φθορισμὸν τῆς λακτοφλαβίνης, ὥστε νὰ

τῆς ἀποδώσῃ τόνον κυανοῦν. Ὅθεν φθορισμοὶ τινες κυανοὶ θὰ ἠδύναντο νὰ ἐμποδίσουν τὰς μετρήσεις τοῦ φθορισμοῦ.

Αἱ μέθοδοι ἐκχυλίσεως δέον νὰ ἐκλέγωνται ἀκριβῶς καὶ ἀναλόγως τῆς περιπτώσεως εἰς ἣν πρόκειται νὰ γίνῃ ή ἐφαρμογή.

K. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Ἐπὶ τινος χαρακτηριστικῆς χρωστικῆς ἀντιδράσεως τοῦ χασίς. Ὑπὸ *P. Duquenois* καὶ *H. N. Mustapha*. Bull. Soc. Pharmacol. 45, No 5, 203-205 (1938).—Chimie et Industrie 41, No 2, Φεβρουάριος 1939.

Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ ὑπολείμματος τῆς ἐκχυλίσεως τῆς δρόγης διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρου 2-3 ccm ἀλκοολικοῦ διαλύματος ἀκεταλδεϋδης 5% καὶ κρυστάλλων τινῶν βανιλίνης, κατόπιν δὲ 1-2 ccm ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἐμφανίζεται φευγαλέα πρασίνη χρώσις. μεταπίπτουσα εἰς τὸ φαῖον, λουλακί καὶ τέλος ἰώδες. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι ἐιδική διὰ τὸ χασίς καὶ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν χρωματομετρικὸν προσδιορισμὸν τῆς κανναβινόλης.

Ω.

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ - ΖΥΜΩΧΗΜΕΙΑ

Ἡ ἀνάλυσις τοῦ ὄξους. Ὑπὸ *F. W. Edwards* καὶ *H. R. Nanji*. The Analyst, 63, No 747, 410-411 (1938). Chimie et Industrie 41, No 2, Φεβρουάριος 1939.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ στερεοῦ ὑπολείμματος τῆς τέφρας, τῶν φωσφορικῶν ἀλάτων καὶ τοῦ ἀζώτου δὲν ἐπιτρέπει τὴν διάκρισιν τοῦ ὄξους ἐξ ἀλκοόλης ἢ ἐκ βύνης ἀπὸ τὸ τεχνητὸν ὄξος. Ἀντιθέτως οἱ ἀριθμοὶ ὀξειδώσεως ἰωδίου καὶ ἐστέρων εἶναι πολὺ χρήσιμοι ἀπὸ τῆς ἀπόψεως ταύτης. Πράγματι ὁ ἀριθμὸς ὀξειδώσεως τοῦ ἐξ ἀλκοόλης ὄξους εἶναι πολὺ ἀνώτερος ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν ὀξειδώσεως τοῦ τεχνητοῦ ὄξους ὅθεν διὰ τὰ ἐκ βύνης διάφορα εἶδη ὄξους τοῦτο ἔχουν ἀριθμοὺς ὀξειδώσεως πολὺ ἀνωτέρους τοῦ ἐξ ἀλκοόλης ὄξους. Εὐρίσκονται π.χ. ἀριθμοὶ ὀξειδώσεως ποικίλλοντες μεταξὺ 552 καὶ 1320 διὰ τὸ βύνοξος, μεταξὺ 88-224 διὰ τὸ ἐξ οἴνοπνεύματος ὄξος καὶ 2-6 διὰ τὸ ξύλοξος ἢ τὰ λοιπὰ εἶδη τεχνητοῦ ὄξους.

Οἱ ἀριθμοὶ ἰωδίου καὶ ἐστέρων τοῦ ἐκ βύνης ὄξους ποικίλλουν ἀντιστοίχως μεταξὺ 688 καὶ 1300 καὶ 31-57, ἐνῶ διὰ τὸ ὄξος ἐξ οἴνοπνεύματος περιλαμβάνονται μεταξὺ 8-27 καὶ 6-14. Τὰ διάφορα εἶδη τεχνητοῦ ὄξους ἔχουν ὄλα ἀριθμοὺς ἰωδίου πολὺ ἀσθενεῖς: 0,4 ἕως 2, ἀλλ' ὅσον ἀφορᾷ τὸν ἀριθμὸν ἰωδίου διαιροῦνται εἰς δύο κατηγορίας: ξύλοξος, τοῦ ὁποῦ οἱ ἀριθμοὶ ἰωδίου ποικίλλει ἀπὸ 26-252 καὶ λοιπὰ εἶδη τεχνητοῦ ὄξους με ἀσθενῆ ἀριθμὸν ἰωδίου 2,4-9.

Ω.

Μικροχημικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς ταννίνης τῶν οἴνων. Ὑπὸ *M. Gh. Ghimicescu* καὶ *M. Gheorghin Vierin* (Roumanie). Bulletin International du vin. No 130, Μάρτιος 1939.

Ἡ μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν ἀναγωγήν τοῦ φελλοῦ τοῦ ὑγροῦ με σχηματισμὸν ὑποξειδίου τοῦ χαλκοῦ, πρὸ καὶ μετὰ τὴν κατεργασίαν τοῦ ὑπὸ ἐξέτα-

σιν οίνου υπό βασικού οξειδίου μολύβδου, την διάλυση του σχηματισθέντος υποξειδίου του χαλκού εις διάλυμα θειικού σιδήρου (50 gr θειικός σίδηρος, 200 gr θεικόν οξύ εις τὸ λίτρον) καὶ ὀγκομέτρῃσιν αὐτοῦ διὰ διαλύματος υπερμαγγανικοῦ καλίου N/100.

Ἡ τεχνικὴ τῆς μεθόδου περιγράφεται λεπτομερῶς ὑπὸ τῶν συγγραφέων.

Ὁ τύπος $N = N' \times \Phi \times 0,469$ παρέχει τὰ γραμμάρια ταννίνης εἰς τὸ λίτρον τοῦ οἴνου, ἔνθα:

$N =$ τὰ ccm τοῦ υπερμαγγανικοῦ καλίου τὰ χρησιμοποιηθέντα διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ υποξειδίου τοῦ χαλκοῦ τοῦ κρημισθέντος πρὸ τῆς ἀπαλλαγῆς τοῦ οἴνου ἐκ τῆς ταννίνης.

$N' =$ τὰ ccm τοῦ υπερμαγγανικοῦ καλίου τὰ χρησιμοποιηθέντα μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς ταννίνης.

$\Phi =$ ὁ συντελεστὴς διορθώσεως τοῦ N/100 KMnO₄.

Ἡ μέθοδος κατὰ τοὺς συγγραφεῖς παρέχει ἀποτελέσματα ἀκριβῆ με μέγιστον λάθος 2% ἐπὶ τοῦ ἀποτελέσματος.

N. ΔΑΡΑΤΣΙΑΝΟΣ

Νέα τεχνικὴ παρασκευῆς οἴνων. Ἐπιφανειακὴ ἀποστείρωσις τῶν σταφυλῶν. Ἐγκαταστάσεις Cianpino ἐν Ἰταλίᾳ. Bulletin International du vin. No 130, Μάρτιος 1939.

Οἱ οἶνοι τῆς περιοχῆς τοῦ Châteaux Romains ἐν Ἰταλίᾳ εἶναι μὲν γνωστοὶ διὰ τὴν καλὴν τὴν ποιότητα, πλὴν ὅμως λόγῳ ἐλλείψεως σταθερότητος δὲν δύνανται νὰ διατηρήσωσι τὰς χαρακτηριστικὰς ὀργανοληπτικὰς ιδιότητάς των καὶ ἰδίως κατὰ τὴν μεταφορὰν αὐτῶν. Ἡ ἔλλειψις σταθερότητος τῶν οἴνων τῆς περιοχῆς ταύτης ὀφείλεται εἰς βιοχημικὰς ὀξειδωτικὰς δράσεις παραγομένας ἀπὸ ἔνζυμα εἰδικῶν εὐρώτων ἐπὶ τοῦ φλοιοῦ τῶν ραγῶν τῶν σταφυλῶν, φυσιολογικῶς πολὺ ὠρίμων.

Ἐσκέφθησαν ὅτι διὰ τῆς καταστροφῆς τῶν ἐξωτερικῶν τούτων μηκυλίων διὰ θερμῶν ρευμάτων θὰ ἠδύναντο ν' ἀπαλλαγῶν τῆς κακῆς παρουσίας καὶ ἐπιδράσεως τούτων χωρὶς νὰ ὑποστῇ καμμίαν ἀλλοίωσιν τὸ γλεύκος. Ὄντως ἡ ἔρευνα τοῦ ἐργαστηρίου ἔδωκεν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα καὶ ἡ νέα αὕτη τεχνικὴ ἐπραγματοποιήθη εἰς τὰς εἰδικὰς πρὸς τοῦτο ἐγκαταστάσεις τοῦ Cianpino.

Αἱ σταφυλαὶ πρὸ τῆς ἐκθλίψεως των φέρονται διὰ διαδοχικῶν θερμῶν θαλάμων ἔνθα προσδευτικῶς αὐξάνεται ἡ θερμοκρασία μέχρις 70-90° Κελσίου. Εἰς τὸν τελευταῖον τοῦτον θάλαμον παραμένουν ἐπὶ 20' καὶ εἶτα πάλιν ψύχονται βαθμιαίως μέχρι 15° Κελσ., μεθ' ἧς αἱ σταφυλαὶ ἐκθλίβονται καὶ ὑποβάλλονται εἰς τὴν περαιτέρω κατεργασίαν.

Τοιοῦτοτρόπως τὰ μυκήλια, οἱ εὐρώτες, τὰ βακτήρια καταστρέφονται χωρὶς ποσῶς τὸ γλεύκος νὰ χάσῃ τὰς χαρακτηριστικὰς βιομηχανικὰς ιδιότητάς του, τὴν νωπότητα, τὴν περιεκτικότητα εἰς βιταμίνας. Ὅμοίως καταστρέφονται καὶ οἱ ζυμομύκητες. Διὰ τὴν ζύμωσιν δὲ τῶν γλευκῶν τούτων χρησιμοποιοῦνται καλλιέργειαι ζυμῶν παρασκευαζόμεναι εἰς ἰδιαίτερον ζυμοτεχνικὸν ἐργαστήριον τῆς ἐγκαταστάσεως. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐπιτρέπει τὴν ἀποφυγὴν τῆς

χρήσεως τοῦ θειώδους ὀξέος. Τοιοῦτοτρόπως ἐπετεύχθη ἡ παρασκευὴ οἴνων σταθερῶν καὶ διατηρησίμων εἰς τὰς μεταφορὰς.

N. ΔΑΡΑΤΣΙΑΝΟΣ

Διαθλασιμετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου. Ὑπὸ N. S. Roubinski. Mailob. Jir. Délo 14, No 2, 24 (1938).—Chimie et Industrie 41, No 2, Φεβρ. 1939.

Ἐφαρμογὴ τῆς διαθλασιμετρικῆς μεθόδου εἰς τὸ λινέλαιον. Κατ' ἀρχὰς προσδιορίζεται ἐπὶ σειρᾶς δειγμάτων λινελαίου παρουσιαζόντων διαφόρους ἀριθμοὺς ἰωδίου ὁ δείκτης διαθλάσεως μετὰ τὸ διαθλασίμετρον τοῦ Abbe, εἰς 20° C. Κατασκευάζεται κατόπιν καμπύλη δίδουσα τοὺς ἀριθμοὺς ἰωδίου ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν δεικτῶν διαθλάσεως καὶ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς τοιαύτης καμπύλης εὐρίσκεται ὁ ἀριθμὸς ἰωδίου ἐνός λινελαίου ἐκ τοῦ μετρομένου δεικτοῦ διαθλάσεως.

Ω.

Τὸ ὀξειδίου τοῦ αἰθυλενίου ἐν τῇ οἴνοποιᾳ.

Ὑπὸ M. Bernard Angle. Bulletin International du vin. No 129, Φεβρουάριος 1939.

Ὁ συγγραφεὺς προτείνει τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ αἰθυλενοξειδίου εἰς ἀντικατάστασιν τοῦ θειώδους ὀξέος εἰς τὴν οἴνοποιαν καὶ γενικῶς εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις διατηρήσεως καὶ ζυμώσεως τοῦ χυμοῦ ὀπωρῶν. Εἰς δόσιν 200 mg κατὰ λίτρον γλεύκουσ διδῆναι κανονικὰς καὶ τελείας ζυμώσεις εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, ἐπιτυγχάνονται δὲ οἶνοι κανονικοὶ ἄνευ οὐδεμιᾶς ἰδιαζούσης κακῆς γεύσεως, ὅπως πολλὰκις συμβαίνει εἰς τὰς ἐκ τῶν ἐνώσεων τοῦ θείου προκαλούμενας κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ θειώδους.

Εἰς δόσιν 600 mg ἐπιτυγχάνεται τελεία ἀνακοπή τῆς ζυμώσεως τῶν γλευκῶν. Ἡ ἀντισηπτικὴ δράσις αὐτοῦ εἶναι περιορισμένης διαρκείας, καθότι μετὰ τοῦ ὕδατος καὶ τῶν ὀξέων τοῦ γλεύκουσ ἢ ἄλλων χυμῶν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν διδῆναι γλυκόλας καὶ ἐστέρας γλυκολῶν στερουμένους ἀντισηπτικῆς δράσεως, οὕτως ὥστε νὰ εἶναι εὐκόλος ἢ ἐν καιρῷ ζύμωσις τῶν τοιούτων γλευκῶν. Ἡ δὲ τοξικότης τοῦ ὀξειδίου τοῦ αἰθυλενίου καὶ τῶν προϊόντων μετατροπῆς αὐτοῦ διὰ τὸν ἀνθρώπινον ὀργανισμὸν εἶναι μηδαμινῆ, σχεδὸν ἀνύπαρκτος.

N. ΔΑΡΑΤΣΙΑΝΟΣ

ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Α) ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ἡ ἐπίδρασις τῆς κρυσταλλικῆς ὑφῆς τῶν βωξιτῶν ἐπὶ τῆς ἱκανότητος πρὸς διαλυτοποίησιν κατὰ τὴν μέθοδον Bayer. Ὑπὸ Alb. Roth. Metall und Erz. 35, 447 (1918).

Ὑπὸ τοῦ κ. Α. Δεληγιάννη ἐξετελέσθησαν τελευταίως δοκιμαὶ διαλυτοποιήσεως διαφόρων ἑλληνικῶν βωξιτῶν κατὰ τὴν μέθοδον Bayer καὶ ἐξηκριβώθη ὅτι ὁ βωξιτῆς περιέχει τὸ Al₂O₃·H₂O ὑπὸ δύο κρυσταλλικὰς μορφάς, τὸν βαιμίτην καὶ τὸν διάσπο-

ρον και ότι ο τελευταίος ούτος είναι δυσδιάλυτος¹⁾ Η όρθότης της απόψεως ταύτης έξηκριβώθη υπό των κ. κ. Α. Δεληγιάνη και Α. Άλεξοπούλου διά της άκτινογραφικής μεθόδου (Debye - Scherrer²⁾).

Υπό του συγγραφέως έξηλέγχθησαν εις τό Έργαστήριον Έρευνών των Vereinigte Aluminium - Werke A. G (Lautawerk) τά άνωτέρω άποτελέσματα επί 23 δειγμάτων βωξίτου προελεύσεως έξ Έλλάδος, Ούγγαρίας, Ρουμανίας, Γιουγκοσλαβίας, Ιταλίας, Γαλλίας, Νοτίου Άμερικής και Ινδιών, και έπεβεβαιώθησαν πλήρως τά συμπεράσματα. Επί πλέον έξητάσθη ή εύπάθεια της άκτινογραφικής μεθόδου έλέγχου της Ικανότητος πρός διαλυτοποίησιν βωξιτών και εύρέθη ότι δι' αύτης είναι δυνατόν να κριθή άν εις βωξίτης παρέχη ή όχι άπόδοσιν κατά την μέθοδον Bayer μεγαλυτέραν του 70 %. Ούτω δι' ένός προκαταρκτικού άκτινογραφικού έλέγχου δύνανται να άποκλεισθούν έντός βραχυτάτου χρονικού διαστήματος όλοι εκείνοι οί βωξίται, οί όποιοι δέν υπόσχονται Ικανοποιητικήν άπόδοσιν λόγω της μεγάλης περιεκτικότητος εις διάσπορον, και ώς εκ τούτου δύνανται να περιορισθούν τά απαιτούντα μακρότερον χρόνον και σχετικώς δαπανηρά πειράματα διαλυτοποίησης, μόνον εις βωξίτας δυναμένους πρακτικώς να τύχουν έφαρμογής εις την βιομηχανίαν του άλουμινίου.

ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑΣ

Β) ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Η κυάνωσις των οίνων. Υπό P. Teissière. *Agrica* Ιούλιος 1938.—Bulletin Oenologique d'Algérie Ιούλιος 1938.

Υπό τόν τίτλον τούτον, ο συγγραφεύς εκθέτει τά πειράματά του, πρός έξακρίβωσιν της προελεύσεως του πλεονάζοντος σιδήρου εις οίνους της περιφερείας Κωνσταντινης.

Το κανονικόν ποσόν του σιδήρου εις την σταφυλήν και Ιδιαιτέρως εις τας έγχρώμους ποικιλίας ταύτης θεωρείται 3-4 mg κατά λίτρον και άποδίδεται εις τά συνθετικά στοιχεία του οίνου, τά μη καθιστώντα τούτον υποκείμενον εις την κυάνωσιν.

Ο συγγραφεύς ήθέλησε να έρευνήση άν υπάρχη σχέσις μεταξύ της περιεκτικότητος εις σίδηρον εν τῷ έδάφει και εις τόν οίνον. Τά γενόμενα πειράματα δέν απέδωκαν συμπέρασμα, διότι ένῶ θα ήτο άπλοῦν να προσδιορισθῇ ο σίδηρος εις σταφυλάς προερχομένας έξ άμπέλων επί διαφόρων έδαφών, ο συγγραφεύς υπέβαλλεν εις ζύμωσιν γλεύκη, παρουσία διαφόρων ποσών χύματος. Ως θα ήτο έπόμενον, ή έπαφή τούτου με τό γλεύκος, προεκάλεσε μεγάλον έμπλουτισμόν εις Fe. Το πείραμα τούτο δέν στερείται εν τούτοις ένδιαφέροντος, διότι άποδεικνύει ότι ή κόνις των άμπέλων δύναται να αύξήση την περιεκτικότητά του οίνου εις Fe.

Ο συγγραφεύς έξετάζει κατόπιν την επίδρασιν

των οίνοδοχείων. Δέν πρέπει να μεταφέρονται σταφυλαί έντός κάδων σιδηρών. Το έξ αυτών γλεύκος έμπλουτίζεται εις Fe. Το αυτό Ισχύει και διά τά διάφορα όργανα και σκεύη της οίναποθήκης, τά όποια πρέπει να μη είναι σιδηρά, αλλά χαλκίνα. Εκ της έπαφής ταύτης τό γλεύκος έμπλουτίζεται κατά μέσον όρον με 3 mg περίπου Fe. Είναι άληθές βεβαίως, ότι παρατήν πρόσληψιν του ποσού τούτου του Fe δέν έπιβαρύνεται ή κατάστασις του οίνου κατά πολύ, δεδομένου ότι μέρος του Fe άπομακρύνεται κατά την ζύμωσιν υπό των μυκήτων.

Άσυχολούμενος ειτα ο συγγραφεύς με την επίδρασιν των δεξαμενών, προετίμησε να υποβάλη εις ζύμωσιν γλεύκος παρουσία όλίγης κόνεως τσιμέντου και άλλο παρουσία μικρού όγκου παγέντος κονιάματος και παρατήρησεν εις βραχείαν σχετικώς έπαφήν, μικράν αύξησιν του Fe, μολονότι θα ήδύνατο να προσδιορίση κατά διαστήματα τόν Fe ζυμουμένου γλεύκους ή άποθηκευμένου οίνου.

Εκ της έξετάσεως των μεθόδων οίνοποίησης συμπεραίνει, ότι πρέπει ν' άποφεύγηται ή παραμονή των στεμφύλων μετά του γλεύκους. Παρατηρήθη σχετικώς ότι δέν ηύξήθη σημαντικώς ο Fe κατά την ζύμωσιν έντός υαλίνου δοχείου, ένῶ ηύξήθη μέχρις 22 mg όταν έγένετο έντός δεξαμενης εκ σιδηροπαγούς κονιάματος. Τούτο έξηγείται εκ της παρουσίας του SO₂ και των λοιπών όξέων του γλεύκους, παρατηρουμένου περισσοτέρου Fe εις τά γλεύκη μείζονος όξύτητος.

Ο συγγραφεύς άσχολεϊται δι' όλίγων με την περίπτωση του συμπυκνωμένου γλεύκους, υποστηρίζων ότι τό ποσόν του Fe αύξάνει αναλόγως της συμπυκνώσεως και τέλος εις την άποθήκυσιν θεωμένου γλεύκους ή περιεκτικότης του Fe αύξάνει παρουσία του τσιμέντου των δεξαμενών.

Εν συμπεράσματι συνιστάται όπως γίνεται χρῆσις χαλκίνων, έμαγιε ή βερνικωθέντων δοχείων και έργαλείων κατά την οίνοποίησιν.

ΘΕΟΔ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

Νέον άπορροφητικόν μέσον διά την άπομάκρυνσιν και την άνάκτησιν του διθειάνθρακος των ύγρών και αερίων εν τῇ βιομηχανία. Υπό C. D. Mitchell και D. W. Parkes. *Soc. Chem. Ind.* 57, No 4, 113-119 (1938).—*Chimie et Industrie* 41, No 2, Φεβρουάριος 1939.

Αν αναδεύσωμεν, εις την συνήθη θερμοκρασίαν, έντός ύδατος πιπεριδίνην, μαγνησίαν και διθειάνθρακα, σχηματίζεται κρυσταλλική ένωσις πενταμεθυλενοδιθειοκαρβαμιδικού μαγνησίου. Η ένωσις αύτη γενομένη εν ύδατι, άποσυντίθεται άνασχηματίζουσα τά άρχικά συστατικά. Επί της άντιστρόφου ταύτης άντιδράσεως βασίζεται ή χρῆσις της πιπεριδίνης διά την άνάκτησιν του διθειάνθρακος των εν βιομηχανία ύγρών και αερίων. Πρακτικώς παρουσιάζονται μερικά δυσκολία. Όπως π.χ. ο σχηματισμός γαλακτώματος.

Ω.

1) Χημικά Χρονικά 2, 207.

2) Χημικά Χρονικά 2, 225.