

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή: Κ. Γ. Μακρῆς, Π. Δ. Μόσχες, Μ. Δ. Γεωργαλάκης, Γ. Σταθουλόπουλος
Θ. Στεφανόπουλος, Δ. Καρκαθανάσης, Θ. Μαυριδέπουλος

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΕΩΣ ΤΩΝ ΦΥΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΧΕΣΕΩΣ ΑΥΤΩΝ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΑΝΟΣΙΑΝ*)

Ὑπὸ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ Α. ΧΡΗΣΤΟΜΑΝΟΥ, Χημικοῦ, Δρος Ἱατρικῆς, Ὑψηλοῦ Βιολογικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

Εἰσήχθη τῇ 16 Μαΐου 1939.

Ἡ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη συντελεσθεῖσα πρόοδος εἰς τὴν μελέτην τοῦ μηχανισμοῦ τῆς βιολογικῆς ὀξειδώσεως ἐπέτρεψε καὶ τὴν καλύτεραν ἐξακρίβωσιν τῆς χημικῆς συνθέσεως τῶν φυραμάτων. Ὄνόματα γνωστῶν ἐρευνητῶν εἶναι συνδεδεμένον σπρὸς τὰς ἐρέυνας ταύτας, ὡς τῶν Warburg, Kuhn, Christian κ.λ. 1).

Φαίνεται ὡς ἀποτέλεσμα τῶν ἐρευνῶν τούτων, ὅτι τὰ φυράματα, καὶ ἰδίως ἐκεῖνα ἅτινα ἔχουν στενὴν σχέσιν πρὸς τὰς ἐν τῷ ὀργανισμῷ ἐπιτελουμένας ὀξειδώσεις (ἐννοῶ καὶ ἀφυδρογονώσεις) εἶναι σώματα ἀποτελούμενα ἀπὸ δύο διάφορα συνθέτονα μέρη (Komponenten), ἅτινα εἶναι ἐξ ἴσου ἀναγκαῖα διὰ τὴν ἐπίτευξιν τῆς φυραματικῆς λειτουργίας.

Πρὸ μερικῶν ἀκόμη ἐτῶν ἐνομιζέτο ὅτι διὰ τῶν ἀλλεπαλλήλων, συμφώνως πρὸς τὰς ὑπὸ τοῦ Wilstätter εἰσαχθείσας μεθόδους, καθαρῶν τῶν φυραμάτων, θὰ ἠδυνάμεθα νὰ ἀπομονώσωμεν αὐτὰ ἀπὸ τὰς διαφόρους συμπαρομαρτούσας κολλοειδεῖς ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον οὐσίας. Εὐρέθη ὅμως ὅτι δι' ἐπανειλημμένων καθαρῶν, μέχρις ἐνὸς σημείου μόνον ἠῤῥξανεν ἡ ἔντασις τῆς εἰδικῆς τοῦ φυράματος λειτουργίας, ἐκεῖθεν δέ, ἐὰν ἐξηκολούθει ἡ ἀπομάκρυνσις λευκώματος, ἡλαττοῦτο συγχρόνως καὶ ἡ ἐνέργεια τοῦ φυράματος. Ἐτέρου κατωρθώθη ἡ παρασκευὴ κρυσταλλικῶν λευκωμάτων πρὸς τὰ ὅποια εἶναι συνδεδεμένη ἡ ἰδιότης τῆς οὐρέσεως, τριψίνης, καὶ πεψίνης, γεγονός ὅπερ μᾶς ἀναγκάζει νὰ παραδεχθῶμεν ὅτι τὰ κρυσταλλικὰ αὐτὰ σώματα εἶναι αὐτὰ ταῦτα τὰ φυράματα. Τέλος, ὡς θὰ ἴδωμεν, ἐπεβεβαιώθη ἡ παρουσία λευκώματος εἰς τὸ μόριον τῶν φυραμάτων διὰ τῆς ἀναλύσεως τῶν ὀξειδωτικῶν τοιούτων.

Δι' αὐτὸν τὸν λόγον σήμερον τοῦλάχιστον

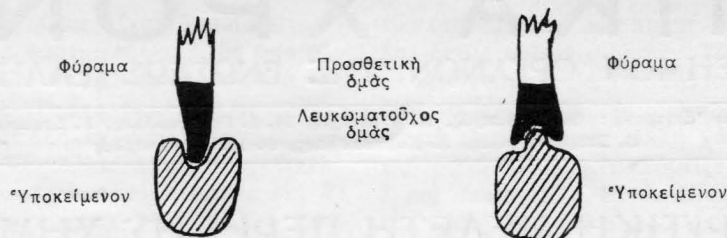
εἴμεθα ὑποχρεωμένοι νὰ διατυπώσωμεν ἀξιωματικῶς ὅτι διὰ τὴν φυραματικὴν λειτουργίαν ἀπαιτοῦνται δύο παράγοντες, ἐκ τῶν ὁποίων ὁ εἰς πρέπει νὰ εἶναι ἐν εἰδικὸν λεύκωμα. Ὁ ἕτερος παράγων ἀντιπροσωπεύεται ὑπὸ μιᾶς κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἡττον πολυπλόκου ὀργανικῆς ἐνώσεως, καλουμένης π ρ ο σ θ ε τ ι κ ῆ ς ὁ μ ᾶ δ ο ς, μὲ εἰδικὴν ὡσαύτως ἐνέργειαν. Περιγραφικῶς τὰ φυράματα θὰ ἔπρεπε νὰ συγκαταλεγοῦν εἰς τὴν κλάσιν τῶν πρωτεϊδῶν π. χ. χρωμοπρωτεΐδα κ.λ. Χωριστὰ αἱ δύο αὗται ὁμάδες δὲν δύνανται νὰ ἀναπτύξουν τὴν εἰδικὴν αὐτῶν φυραματικὴν ἰκανότητα, ἀλλὰ μόνον ἐν συνδέσει, ἥτις σύνδεσις δύναται νὰ εἶναι στενωτάτη, οὐχ ἡττον ὅμως μερικὰ τῶν φυραμάτων τούτων εὐρίσκονται κατὰ τὰς ἀντιδράσεις αὐτῶν ἐν διαστάσει.

Ἡ λευκωματοῦχος ὁμάς εἶναι κατὰ πᾶσαν πιθανότητα εἰς ἄκρον ἐξειδικευμένη, διότι χωρὶς δυστυχῶς νὰ γνωρίζωμεν τὴν χημικὴν αὐτῆς σύνθεσιν, βλέπομεν ὅτι ἐκ τῆς παρουσίας ταύτης ἐξαρτᾶται ἐπὶ ποίου ὑποκειμένου (substrat) θὰ ἐπενεργήσῃ τὸ φύραμα π.χ. ἐὰν ἡ τριφωσφοπυριδινοπρωτεΐδη θὰ ἐπενεργήσῃ καταλυτικῶς ἐπὶ ἀλκοόλης ἢ ὕδατάνθρακος. Εἰς ποῖον ἐκ τῶν δύο ὑποκειμένων θὰ στραφῇ ἡ ἐνέργεια τοῦ φυράματος ἐξαρτᾶται ἀπολύτως ἐκ τῆς λευκωματούχου ὁμάδος τοῦ ὄλου φυράματος. Τοῦναντίον ἡ προσθετικὴ ὁμάς εἶναι ἐκεῖνη ἥτις καθορίζει τὸ εἶδος τῆς φυραματικῆς λειτουργίας.

Αἱ προσθετικαὶ ὁμάδες εἶναι σίδηρος, χαλκός, βανάδιον, πυριδίνη, ἀλλοξαζίνη. Δυνάμεθα οὕτω νὰ φαντασθῶμεν ὅτι τὸ φύραμα ἀποτελεῖται (σχηματικῶς, συμφώνως πρὸς τὸν Ehrlich) ἀπὸ σώματα λευκωματοῦχα τῶν ὁποίων ὠρισμένοι ὁμάδες εὐρηναὶ διαφοροτρόπως διαμορφωμένοι, ὥστε νὰ προσαρμολοῦν εἰς τὰ ἐκἄστοτε ὑποκείμενα, ἐνῶ ἡ προσθετικὴ ὁμάς μένει ἐλευθέρως ὅπως ἐνεργήσῃ τὴν εἰδικὴν αὐτῆς λειτουργίαν.

*) Διάλεξις γενομένη τὴν 10 Μαΐου 1939.

1) Πρβλ. Α. Χρηστομάνου, Χημικὰ Χρονικά, τεύχ. 4, σελ. 75, 1938, ὡς καὶ Προβλήματα Βιοχημείας τοῦ αὐτοῦ, τεύχ. 3, 1938.



Ἡ εἰδικὴ λειτουργία τῆς προσθετικῆς ὁμάδος ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι δι' ἀλλαγῆς τῆς ὀξειδωτικῆς αὐτῆς βαθμίδος μεταβιάζει ἠλεκτρόνια ἢ ὑδρογόνον π. χ.

Σιδηρο \rightleftharpoons σιδηρι Ὑπόχαλκος \rightleftharpoons χαλκός
Πυριδίνη \rightleftharpoons διϋδροπυριδίνη
Ἀλλοξαζίνη \rightleftharpoons διϋδροαλλοξαζίνη.

Πέραν τούτου ἡ ὁμάς αὕτη οὐδὲν ἕτερον δύναται νὰ πραγματοποιήσῃ. Αἱ λευκωματούχοι ὁμάδες δὲν συνδέονται μόνον πρὸς τὰς προσθετικὰς τοιαύτας, ἀλλὰ καὶ πρὸς τὸ ὑποκείμενον μεθ' οὗ ἀντιδρᾷ ἡ προσθετικὴ ὁμάς. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον διακρίνομεν δύο εἰδῶν διαστάσεις εἰς τὰ διαλύματα τῶν πρωτεϊνῶν αὐτῶν: τὴν διάστασιν τῆς συνδέσεως πρωτεΐδος-ὑποκειμένου, καὶ τὴν διάστασιν αὐτῆς ταύτης τῆς πρωτεΐδος εἰς λευκωματούχον καὶ προσθετικὴν ὁμάδα. Ἦτοι, ἐὰν ὀνομάσωμεν με d καὶ D τὰς σταθερὰς τῆς διαστάσεως, θὰ ἔχωμεν:

$$d = \frac{\text{(ὑποκείμενον) (πρωτεΐδη)}}{\text{(ἔνωσις ὑποκειμένου-πρωτεΐδος)}}$$

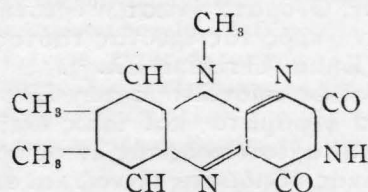
$$\text{καὶ } D = \frac{\text{(προσθετικὴ ὁμάς) (λευκῶμα)}}{\text{(πρωτεΐδη)}}$$

Τέλος ἐπειδὴ ἡ προσθετικὴ ὁμάς εὐρηται, ὡς ἀμέσως ἀνωτέρω ἐλέχθη, ὑπὸ μορφήν ὀξειδωθεϊσαν ἢ ἀναχθεϊσαν, διακρίνομεν εἰς τὴν σταθερὰν τῆς διαστάσεως τῶν πρωτεϊδῶν δύο τιμὰς D_{ox} καὶ D_{red} .

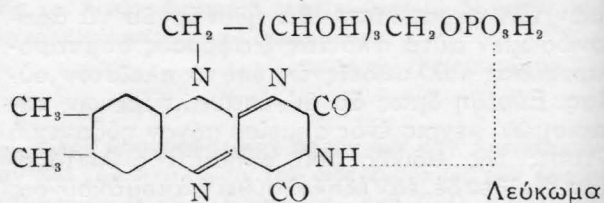
Καὶ νῦν ἄς ἔλθωμεν εἰς τὴν ἐξέτασιν τῆς χημικῆς συνθέσεως ἑνὸς ἐκάστου τῶν ὀξειδωτικῶν φυραμάτων. Πρῶτον ὅμως θὰ ἠθέλωμεν νὰ ἐπεξηγήσωμεν τὴν ὀνοματολογίαν. Καλοῦμεν φυραματικὴν πρωτεΐδην ἢ ἀπλῶς ἐνταῦθα πρωτεΐδην τὴν ἔνωσιν τῆς προσθετικῆς ὁμάδος μετὰ τοῦ εἰδικοῦ λευκώματος. Ἡ προσθετικὴ ὁμάς ἐπειδὴ ἀπαρτίζεται ἐξ ἄλλων ἐνώσεων καλεῖται ἢ μετὰ τὸ ὄνομα τῶν ἐνώσεων τούτων π. χ. τριφωσφοπυριδινουκλεοτίδη ἢ καὶ ἀπλῶς συμφύραμα (Koferment), ὅταν ἡ προσθετικὴ ὁμάς ἐνέχη πυριδίνην.

Ἦδη πρὸ ἐνὸς ἔτους εἰς τὸ πλαίσιον τῶν διαλέξεων φυσικῆς, χημείας καὶ φυσικοχημείας, εἶχομεν ἀναφέρει τὸ κίτρινον ὀξειδωτικὸν φύραμα. Πρέπει ὅμως δι' ὀλίγων, πρὸς καλυτέραν κατανόησιν, νὰ ἐπαναλάβωμεν ὠρισμένα τινὰ, τὸσφ μᾶλλον ὅσον ἐμελετήθησαν ἐπακριβέστερον τὰ σχετικὰ πρὸς τὰ φυράματα ζητήματα.

Τὸ κίτρινον ὀξειδωτικὸν φύραμα ἀνήκει εἰς τὴν τάξιν τῶν ἀλλοξαζινοπρωτεϊδῶν καὶ ἀπεμονώθη ὡς γνωστὸν πρῶτον τὸ 1934 ὑπὸ τοῦ Theorell¹⁾, ὅστις οὐχὶ μόνον διέσπασε τοῦτο εἰς λεύκωμα καὶ τὴν προσθετικὴν ὁμάδα, ἀλλὰ καὶ συνέθεσε μετέπειτα τοῦτο ἐξ αὐτῶν. Τὸ μοριακὸν βάρος εὐρέθη 75.000 μέχρις 80.000, τὸ δὲ ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον αὐτοῦ εὐρηται εἰς τὸ pH 5,2. Ἡ προσθετικὴ ὁμάς αὐτοῦ ἀποτελεῖται κατόπιν τῶν ἐργασιῶν τοῦ Kuhn²⁾ καὶ τελικῶς τοῦ Theorell³⁾ ἐκ ριβοζοφωσφοροφλαβινικοῦ ὀξεός. Ἐχει τὸ αὐτὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως πρὸς τὴν λουμιφλαβίνην (τριμεθυλιοαλλοξαζίνη)



ὡς καὶ τὰ αὐτὰ προϊόντα ὑδρογονώσεως. Οὐχ ἦτιον ὅμως ἐνῶ ἡ λουμιφλαβίνη δὲν δύναται νὰ ἐνωθῇ πρὸς τὸ εἰδικὸν λεύκωμα τοῦ κίτρινου φυράματος, τὸ φωσφοροριβοζοφλαβινικὸν ὀξὺ ἐνοῦται, ἀποτελοῦν οὕτω τὸ κίτρινον φύραμα τοῦ Warburg, ἀνακαλυφθὲν τῷ 1932,



καὶ ὅπερ ἀποτελεῖ ἔνωσιν μὴ διῆσταμένην. Ὁ R. Kuhn προσεπάθησε τελευταίως νὰ ἀντικαταστήσῃ τὸ εἰς τὸ κίτρινον φύραμα εὐρισκόμενον μόριον τῆς ἀλλοξαζίνης δι' ἑτέρων συνθετικῶν ὁμολόγων αὐτῆς μὴ φυσιολογικῶν, ἔχων ὡς μέτρον τὴν ταχύτητα ἀναγωγῆς τοῦ σώματος τούτου ὑπὸ τοῦ μεταβιαστικοῦ φυράματος ὑδρογόνου (Wasserstoffübertragendes Ferment), τὸ ὁποῖον, ὡς εἶχομεν ἀναφέρει καὶ πρὸ ἔτους, εἶναι παράγωγον τῆς πυριδίνης καὶ περὶ τοῦ ὁποίου θέλωμεν διεξέλθει ἀμέσως κατωτέρω. Παρατήρησε λοι-

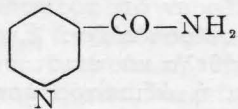
¹⁾ B. Zeit. 272, 1934, 155. 275, 1934, 37. 275, 1935, 344. 278, 1935, 263

²⁾ Kuhn, Rudy, Weygand. Ber. D. Chem. Ges. 69, 1936, 1543. 69, 1936, 1974.

³⁾ Erg. der Enzymf. 6, 1937, 111.

πόν ο Κuhn ότι τὰ ὑπ' αὐτοῦ συντεθέντα κίτρινα φυράματα προσελάμβανον ὑδρογόνον, πολὺ ἀσθενέστερον ἢ καὶ οὐδόλως, ἐν σχέσει πρὸς τὸ καθαυτὸ κίτρινον φύραμα. Ἐκ τούτου συμπεραίνεται ὅτι τὸ μόριον τῆς ἀλλοξαζίνης ἔχει ἐντελῶς εἰδικὴν θέσιν εἰς τὸν μηχανισμόν τῆς ἀναγωγῆς ὑπὸ τοῦ μεταβιβαστικοῦ τοῦ ὑδρογόνου φυράματος, εἶναι δὲ τοῦτο ἔτι μᾶλλον ἀξιοσημεῖον διότι ἡ αἰμίνη τοῦ αἵματος ἐξακολουθεῖ τὴν φυσιολογικὴν αὐτῆς ἐνέργειαν ἔστω καὶ μετὰ τὴν ἀντικατάστασιν τῆς ὁμάδος τῆς αἰμίνης ὑπὸ παραπλησίων σιδηρούων ὁμάδων ἀλλὰ μὴ εὐρισκομένων ὑπὸ βιολογικὰς περιστάσεις.

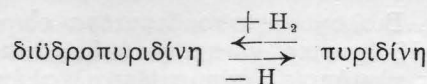
Ἡ ἐνέργεια τοῦ κιτρίνου ὀξειδωτικοῦ φυράματος συνίσταται, ὡς πολλὰκις ἐλέχθη, εἰς τὴν παραλαβὴν δύο ὑδρογόνων ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ διϋδροενώσεως, τῇ ἐπιδράσει καὶ βοηθείᾳ τοῦ μεταβιβαστικοῦ φυράματος τοῦ ὑδρογόνου. Τὸ μεταβιβαστικὸν φύραμα τοῦ ὑδρογόνου, ἢ μᾶλλον τὰ μεταβιβαστικὰ φυράματα τοῦ ὑδρογόνου εἶναι πολλὰ τὸν ἀριθμὸν, διακρινόμενα καὶ ὡς πρὸς τὴν σύνθεσιν τῆς προσθετικῆς αὐτῶν ὁμάδος, ἀλλὰ καὶ ὡς πρὸς τὸ λεύκωμα ὅπερ φέρει τὴν ὁμάδα ταύτην. Δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι κάθε εἶδος κυττάρου ἔχει ἴδιον μεταβιβαστικὸν φύραμα. Ἦτοι πρόκειται καὶ ἐνταῦθα περὶ σωμάτων ἀνηκόντων εἰς τὴν κλάσιν τῶν πρωτεϊδῶν. Ἡ προσθετικὴ ὁμάς τοῦ φυράματος τῆς ὑδρογονώσεως καλεῖται, ὡς ἤδη ἐλέχθη, συμφύραμα, ἀποτελεῖται δὲ ἐκ τῆς ἀμίδης τοῦ νικοτινικοῦ ὀξέος ¹⁾



ὑδατανθράκων, πουρινῶν καὶ φωσφορικοῦ ὀξέος.

Διακρίνομεν μέχρι σήμερον καλῶς δύο προσθετικὰς ὁμάδας μεταβιβαστικῶν τοῦ ὑδρογόνου φυραμάτων. Καὶ αἱ δύο ἐνέχουν ἐν μόριον ἀμίδης τοῦ νικοτινικοῦ ὀξέος, δύο μόρια πεντόξης, ἐν μόριον ἀδενίνης καὶ δύο ἢ τρία μόρια φωσφορικοῦ ὀξέος. Ἀναλόγως τῆς ποσότητος τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος, ἦτοι 2 ἢ 3 μόρια, διακρίνομεν τὰς δύο προσθετικὰς ὁμάδας, ἡ μία εἶναι διφωσφοροπυριδινουκλεοτίδη μὲ μοριακὸν βάρος 663, ἡ ἄλλη εἶναι τριφωσφοπυριδινουκλεοτίδη μὲ μοριακὸν βάρος 743. Τὸν συντακτικὸν αὐτῶν τύπον ἀπεδώκαμεν εἰς τὴν τελευταίαν ἡμῶν ἀνακοίνωσιν, ὥστε περιττεῦει ἢ ἐπανάληψις, καθόσον μάλιστα δὲν εἴμεθα ἔτι βέβαιον σήμερον περὶ τῆς ὀρθότητος τούτου.

Ἡ ἐργασία τῶν ὁμάδων τούτων συνίσταται εἰς τὴν ἀμφίρροπον ὑδρογόνωσιν τοῦ δακτυλίου τῆς πυριδίνης διὰ τῆς προσλήψεως δύο ἀτόμων ὑδρογόνου



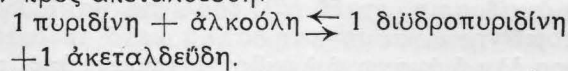
τούτέστι τὸ μεταβιβαστικὸν φύραμα τοῦ ὑδρογόνου ἢ τὸ συμφύραμα ὀφείλει τὴν ἐνέργειαν αὐτοῦ εἰς τὴν πρόσληψιν δύο ὑδρογόνων ὑπὸ τοῦ πυριδινικοῦ αὐτοῦ δακτυλίου. Ἄλλ' ὡς ἀνέφερον, αἱ προσθετικαὶ ὁμάδες τοῦ μεταβιβαστικοῦ φυράματος ὑδρογόνου προσλαμβάνουν μὲν τεχνητῶς ὑδρογόνον διὰ καταλυτικῆς ὑδρογονώσεως, δὲν δύνανται ὅμως νὰ λειτουργήσουν φυσιολογικῶς ἐν συνδυασμῶ πρὸς τὸ κίτρινον ὀξειδωτικὸν λεύκωμα, ἐὰν δὲν εὕρηται ἠνωμέναι μετὰ τοῦ εἰδικοῦ λευκώματος.

Τοιαῦτα λευκώματα ἀπεμονώθησαν τελείως δύο τὸν ἀριθμὸν ὑπὸ τοῦ Negelein ¹⁾ ἐκ τῆς ζύμης. Τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως αὐτῶν οὐδόλως διαφέρει τοῦ φάσματος τῶν κοινῶν ἀνεργῶν πρωτεϊνῶν. Ἐν μόριον τοῦ λευκώματος τούτου δύναται νὰ ἐνεργοποιηθῆ ὅμως εἰς ἐν λεπτόν 20 000 μόρια τῆς προσθετικῆς ὁμάδος, τούτέστι τοῦ συμφυράματος, ὅπερ εἶναι ταυτόσημον πρὸς τὸ ὅτι 2.10¹² πρωτεϊνῆς δύνανται νὰ προκαλέσουν τὴν πρόσληψιν ἢ ἀπόδοσιν ἑνὸς 1cm² Η. Ἐν ἐκ τῶν δύο τούτων λευκωμάτων κρυσταλλοῦται εἰς πλακίδια. Τὰ λευκώματα ταῦτα ἄνευ τῆς προσθετικῆς ὁμάδος οὐδεμίαν ἐνέργειαν ἔχουν καὶ τὰνάπαλιν. Πῶς ἐνεργοῦν ἀκριβῶς ἐπὶ τῆς προσθετικῆς ὁμάδος τυγχάνει ἄγνωστον. Ἐρρίφθη ἡ ἰδέα ὅτι ἴσως δὲν παρελάμβανον καὶ θὰ ἀπέδιδον ὑδρογόνον τῇ βοηθείᾳ τῶν ἐν τῷ μορίῳ αὐτῶν εὐρισκομένων θειοϋδρικών ὁμάδων SH \rightleftharpoons S + H τῆς κυστίνης, πρὸς τὸν δακτύλιον τῆς πυριδίνης. Πειραματικῶς ὅμως τοῦτο ἠλέγχθη ὡς ἐσφαλμένον.

Τὸ ἐν ἐκ τῶν δύο ὑπὸ τοῦ Negelein ἀπομονωθέντων λευκωμάτων λέγεται καὶ διάμεσον φύραμα (Zwischenferment), προκαλεῖ δὲ ἐν ἐνώκει πρὸς τὸ συμφύραμα τριφωσφοπυριδινουκλεοτίδη τὴν ὀξειδωσιν ἑστέρος τοῦ Robinson πρὸς ἐξωνοφωσφορικὸν ὀξὺ καὶ σχηματισμὸν διϋδροπυριδίνης.

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην ἡ προσθετικὴ ὁμάς καὶ ἡ ὁμάς τοῦ λευκώματος εὐρίσκονται ὑπὸ τύπον ἐνώσεως διεστηκυίας. Ἡ ποσότης τῆς ἐνώσεως λευκώματος ἀναχθέντος συμφυράματος εἶναι εἰς κάθε στιγμὴν ἀνάλογος τῆς ταχύτητος ὑδρογονώσεως.

Τὸ ἕτερον τῶν ὑπὸ τοῦ Negelein ἀπομονωθέντων λευκωμάτων ἐνοῦται πρὸς τὴν διφωσφοπυριδινουκλεοτίδη. Ἡ πρωτεΐδη αὕτη ἐπιδρῶσα ἐπὶ τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης ὀξειδοῖ αὐτὴν πρὸς ἀκεταλδεϋδην



Ἡ ἀντίδρασις ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα εἶναι

¹⁾ Warburg καὶ Christian. Biochem. Zeit. 275, 1934, 212. 275, 1935, 464.

¹⁾ Negelein καὶ Gerischer. Bioch. Zeit. 284, 1936, 289. Negelein καὶ Wulff, ἐπίσης 289, 1927, 438. 293, 1937, 351.

αμφίδρομος. Βιολογικῶς σπουδαιότερα εἶναι ἡ ἀντίδρασις ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιά, συμφώνως πρὸς τὴν ὁποίαν σχηματίζεται καὶ ἐν τῇ φύσει ἡ ἀλκοόλη ἐξ ἀκεταλδεϋδης.

Δυστυχῶς δὲν μᾶς ἐπιτρέπει ὁ χρόνος νὰ ἀναφέρωμεν λεπτομερέστερον τὰς διαφόρους μέχρι σήμερον ἀπομονωθείσας ἐνώσεις τῶν συμφυραμάτων μετὰ τῶν διαφόρων εἰδικῶν λευκωμάτων, ἀλλὰ πάντως τυγχάνει βέβαιον ὅτι ὑπάρχουν πολλοὶ τριφωσφοροπυριδονοπρωτεΐδαι εἰς τὰς ὁποίας ἡ προσθετικὴ ὁμάς εἶναι ἡ αὐτή, καὶ διαφέρει μόνον τὸ λεύκωμα. Ἐπίσης ὑπάρχουν διάφοροι διφωσφοροπρωτεΐδαι εἰς τὰς ὁποίας διαφέρει μόνον τὸ λεύκωμα, τὸ δὲ ὑποκείμενον τῆς ἐνεργείας αὐτῶν εἶναι ὡς ἐκ τούτου διάφορον.

Ἐνδιαφέρον φύραμα εἶναι ἡ ὑπὸ τοῦ Kubowitz¹⁾ εἰς τὰ γεώμηλα ἀνακαλυφθεῖσα πολυφαινολοοξυδάση, ἣτις ἀποτελεῖται ἀπὸ μίαν λευκωματούχον ὁμάδα καὶ μίαν προσθετικὴν, ἣτις ἐνταῦθα εἶναι χαλκός. Ἡ ποσότης τοῦ χαλκοῦ εἶναι 0,165 %. Ἴσοηλεκτρικὸν σημεῖον 5,4. Ὁ χαλκὸς εὐρηταί στερεὰ ἠνωμένος πρὸς τὸ λεύκωμα μὴ δυνάμενος νὰ χωρισθῇ διὰ διαλύσεως, ἀλλὰ μόνον τῇ προσθήκῃ ὀξέος. Ἡ ἐνέργεια τοῦ φυράματος τούτου εἶναι ἡ ἐξῆς: παραλαμβάνει μοριακὸν ὀξυγόνον ὑπερ ὀξειδοῦ τὸν ὑπόχαλκον εἰς χαλκόν, ὅστις περαιτέρω ὀξειδοῦ φαίνεται πρὸς ὀρθοκινόνην²⁾.

Φυράματα τύπου πρωτεΐδων μὲ προσθετικὴν ὁμάδα τὸν σιδηρον εἶναι ἡ αὐτοοξειδουμένη σιδηροπρωτεΐδη τοῦ Reid³⁾, τὰ κυτοχρώματα, ἡ καταλάση, ἡ ὑπεροξειδάση. Περί τούτων εἴχεν ἤδη γίνει πρότερον μνεία. Δυστυχῶς ἐκτὸς ὠρισμένων τινῶν μεμονωμένων στοιχείων ὅσον ἀφορᾷ τὸν χημισμόν τῶν φυραμάτων τούτων οὐδὲν ἄλλο τυγχάνει γνωστόν.

Διεξεληθόντες ἔνια τῶν φυραμάτων, εἶδομεν ὁποῖαν σημασίαν ἔχει διὰ τὴν εἰδικὴν αὐτῶν λειτουργίαν ἡ λευκωματούχος ὁμάς, ἣτις οὐχὶ μόνον εἶναι ἐκείνη ἣτις ἐπιτρέπει τὴν κατ' ἀρχὴν τέλεσιν τῆς φυραματικῆς λειτουργίας, ἀλλὰ κανονίζει καὶ τὴν ταχύτητα αὐτῆς. Διότι, ὡς εἶδομεν, ὁ δακτύλιος τῆς ἀλλοξαζίνης εἶτε εὐρηταί εἰς τὴν λουμιφλαβίνην, εἶτε ὡς ριβοζοφωσφοφλαβινικὸν ὀξύ, δύναται νὰ ὑδρογονωθῇ εὐχερῶς καταλυτικῶς πρὸς διϋδροαλλοξαζίνην. Ἡ βιολογικὴ ὁμως αὐτοῦ ὑδρογόνωσις ὑπὸ τοῦ μεταβιβαστικοῦ φυράματος τοῦ ὑδρογόνου τελεῖται μόνον ὅταν ὁ δακτύλιος τῆς ἀλλοξαζίνης εἶναι ἠνωμένος πρὸς λεύκωμα, ὡς εἰς τὸ κίτρινον ὀξειδωτικὸν φύραμα. Ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος τῆς ὑδρογονώσεως τοὔτεστιν ἡ ἀντίδρασις μετὰ τὴν ἀλλοξαζίνην καὶ διϋδροπυριδίνην εἶναι μεγίστη, ἀλλὰ κατὰ τι διάφορος ἐὰν ἡ ἀναγωγὴ λαμβάνει χώραν ὑπὸ τοῦ

διφωσφοροπυριδινονουκλεοτίτου, ἢ ὑπὸ τοῦ τριφωσφοροπυριδονονουκλεοτίτου. Εἰς τὴν πρώτην

$$\text{περίπτωσιν εἶναι } K=3 \cdot 10^6 \left(\frac{1}{\frac{\text{Χρόνος. Γραμμομόρ.}}{\text{Λίτραι}}} \right),$$

$$\text{εἰς τὴν δευτέραν } K > 3 \cdot 10^6 \left(\frac{1}{\frac{\text{Χρόνος. Γραμμομόρ.}}{\text{Λίτραι}}} \right).$$

Ἡ μεγάλη αὕτη ταχύτης ὀφείλεται εἰς τὴν σύνδεσιν τῆς ἀλλοξαζίνης πρὸς τὸ λεύκωμα, διότι ἄνευ τοῦ λευκώματος οὐδεμία ἀντίδρασις παρατηρεῖται. Κατὰ τὸν Warburg δύναται νὰ ἐξηγηθῇ ἡ ἐνέργεια τοῦ λευκώματος ἐκ τῶν ἐξῆς φαινομένων. Οὕτω κατὰ τὴν σύνδεσιν τοῦ λευκώματος πρὸς τὸν δακτύλιον τῆς ἀλλοξαζίνης μετακινεῖται τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως τῆς προσθετικῆς ὁμάδος κατὰ 20 μμ πρὸς τὸ ἐρυθρόν, τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως τῆς ἀλλοξαζίνης ἐλαττοῦται, ἀπὸτέλεσμα δὲ τούτου εἶναι αὐξήσις τῆς ἰκανότητος ἀντιδράσεως. Ἐπίσης κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ μεταβιβαστικοῦ φυράματος τοῦ ὑδρογόνου ἐπὶ τοῦ κίτρινου ὀξειδωτικοῦ φυράματος ἐμφανίζεται ὑπὸ ὠρισμένους ὄρους χρωματισμός, ὅστις δὲν δύναται νὰ προεκλήθῃ ἄλλως παρὰ μόνον διὰ τῆς ἐνδομοριακῆς ἐνώσεως τῶν λευκωματούχων ὁμάδων, καθ' ὅτι ἄνευ αὐτῶν δὲν παρατηρεῖται.

Τὰ ἐνταῦθα ἀναφερθέντα δεδομένα ὅσον ἀφορᾷ τὴν χημικὴν σύνδεσιν καὶ λειτουργίαν τῶν ὀξειδωτικῶν φυραμάτων, ἴσως εἶς τινα σημεῖα δὲν συμφωνοῦν πρὸς ἄλληλα. Εἰς αὐτὸ ὅμως τὸ ζήτημα ἐλπίζομεν ὅτι τὸ προσεχές μέλλον θὰ φέρῃ περισσοτέραν τάξιν. Ἐκεῖνο ὅμως ἐπὶ τοῦ ὁποίου θὰ ἤθελα νὰ ἐπιστήσω τὴν προσοχὴν ὑμῶν εἶναι ἡ ἀξιοπαρατήρητος ὁμοιότης τῆς φυραματικῆς λειτουργίας πρὸς τὴν θεωρίαν τῶν ἀντισωμάτων τοῦ Ehrlich, καὶ νομίζω ὅτι δὲν θὰ ἦτο ἄσκοπον νὰ στρέψῃ τις τὴν προσοχὴν τῶν περὶ τὰς βιολογικὰς ἀντιδράσεις τῆς ἀνοσίας ἀσχολουμένων, εἰς τὴν δυνατότητα τῆς συσχέτισεως τῶν διαφόρων δεδομένων τῆς ἀνοσίας μετὰ τῶν φυραματικῶν φαινομένων. Ὅπως καὶ ἂν ἔχη τὸ ζήτημα, γεγονός εἶναι, ὅτι διὰ τῆς μελέτης τῶν φυραμάτων, ἣτις ἀκόμη ἀσφαλῶς εὐρηταί εἰς τὴν ἀπαρχὴν αὐτῆς, ἀφικνούμεθα εἰς ἕν σημεῖον εἰς τὸ ὁποῖον συναντῶμεν γνωστὰ γεγονότα τῆς ὀρολογίας καὶ τῆς θεωρίας τοῦ Ehrlich, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον πρὸ δεκαετηρίδος ἀκόμη δὲν ἐνεφανίζετο οὔτε ὡς ροδίνη χροιά εἰς τὸν ὀρίζοντα τῆς ἐρεῦνης. Ἐχω πάντως τὴν ἐντύπωσιν ὅτι ἐκτὸς ἐλαχίστων ἐξαιρέσεων¹⁾ δὲν ἐδόθη ἡ δέουσα προσοχὴ εἰς τὸ ζήτημα τοῦτο, καὶ νομίζω ὅτι αἱ ἀντιδράσεις τῆς ἀνοσίας τοῦ ζῶντος ὄργανισμοῦ πρέπει ἀπαραιτήτως νὰ συσχετισθοῦν πρὸς τὴν μελέτην τῆς χημικῆς συνθέσεως καὶ

¹⁾ Bioch. Zeit. 292, 1937, 221.

²⁾ Raper. Erg. der Enzymf. 1, 1932, 325.

³⁾ Ergeb. der Enzymf. 2, 1935, 239.

¹⁾ Marack. Erg. der Enzymf. VII 1939. Landsteiner ἀναφέρεται εἰς ἄλλην σελίδα.

λειτουργίας τῶν φυραμάτων, καί ὅτι θά ἔπρεπε νά ἐφαρμοσθοῦν εἰς τήν ὁρολογίαν αἱ μέθοδοι τῆς φυραματικῆς ἐρεύνης. Δέν ὑπάρχει οὐδέμια ἀμφιβολία ὅτι παρ' ὅλην τήν μείωσιν τῆς ἐπιστημονικῆς ἀνθρωπιστικῆς ἐργασίας ἕνεκα τῶν φιλοπολέμων συνθηκῶν τῆς ἀνθρωπότητος, θά προκύψουν μίαν ἡμέραν μεγάλαι πρόοδοι πρὸς ὄφελος αὐτῆς.

Ὅταν πρό τινων δεκαετηρίδων ὁ Ehrlich ἐδίδαξε τήν θεωρίαν τῶν παραπλευρῶν ἀλύσεων (Seitenkettentheorie), καί ὅτι τὸ ἀντιγόνον ἐνοῦται μετὰ τοῦ ἀντισώματος ὑπὸ τύπον χημικῆς ἐνώσεως, δέν ἀντεπροσώπευεν ἡ θεωρία ἐκείνη τίποτε ἄλλο παρὰ μίαν χρήσιμον ἀλλὰ πάντως ἀπλήν ὑπόθεσιν.

Νομίζω ὅμως ὅτι θά ἔδει νά προσπαθῆσωμεν νά ἐξηγήσωμεν τὰ κύρια σημεῖα τῆς θεωρίας τοῦ Ehrlich, ἥτις ἔκτοτε δέν παρέμεινεν ἀπλή ὑπόθεσις, ἀλλ' ἐπεβεβαιώθη εἰς πλεῖστα ὅσα σημεῖα.

Ὁ Ehrlich, ὅστις χωρὶς νά εἶναι χημικός εἶχε χημικὴν διαίσθησιν οὐ τὴν τυχοῦσαν, παρωμοίασε καί ἐπωνόμασεν ἐκεῖνα τὰ μέρη τοῦ κυττάρου ἅτινα ἔχουν τυχαίαν συγγένειαν μὲ ἓν ἀντιγόνον, ἀποδέκτας. Οἱ ἀποδέκται οὗτοι εὑρῆνται γύρω ἀπὸ τὸ κυτταρικὸν πρωτόπλασμα ὡς αἱ παράπλευροι ἄλυσοι τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος, τούτέστι παριστάνουν εὐκινήτους ὁμάδας διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως τῶν ὁποίων ἐπέρχεται ἀλλαγὴ εἰς τὸν ὅλον χημισμόν τοῦ κυττάρου. Οἱ ἀποδέκται οὗτοι εἶναι εἰς τὸ ἄκρον των (ὀμιλοῦμεν πάντοτε σχηματικῶς) διαφοροτρόπως διαμορφωμένοι οὕτως, ὥστε νά προσαρμόζεται ἡ ἀπτοφόρος ὁμάς τοῦ ἀντιγόνου - τοξίνης, τοῦ ὁποίου ἡ ἑτέρα ὁμάς συμφώνως πρὸς τὸν Ehrlich καλεῖται τοξοφόρος ἢ τοξοειδής, ἐὰν ἡ τοξικότης αὐτῆς ὑπέστη ἕνεκα διαφόρων λόγων μείωσιν. Ἡ σχηματικὴ προσαρμολογία αὐτοφόρου ὁμάδος τῆς τοξίνης πρὸς τὸν ἀποδέκτην μεταφραζομένη εἰς χημικὴν ὀνοματολογίαν σημαίνει ὅτι ἡ χημικὴ συγγένεια τῶν δύο τούτων ὁμάδων εἶναι τοιαύτη, ὥστε ν' ἀντιδρῶν μετὰ τῶν. Τὸ ἀποτέλεσμα τῆς συνδέσεως τοῦ ἀντιγόνου πρὸς τὴν παράπλευρον ἄλυσον δύναται νά συνοψισθῇ κυρίως εἰς τὰ ἑξῆς δύο γεγονότα: Πρῶτον διὰ τῆς συνδέσεως, τὸ ἀντιγόνον ἢ ἡ τοξίνη ἐπιδρῶν ἐπὶ τοῦ πρωτοπλάσματος τοῦ κυττάρου καθ' ὅτι ἐπιδρῶν ἐπὶ τοῦ χημισμού αὐτοῦ. Ἀποτέλεσμα δὲ τούτου εἶναι καί ἡ ἐπίδρασις ἐφ' ὅλου τοῦ ὄργανισμοῦ, διότι ὅταν τὸ ἀντιγόνον δέν συνδέεται μὲ τὸ πρωτόπλασμα, τὸ τελευταῖον τοῦτο δέν ἀντιδρᾷ ἢ μὲ ἄλλους λόγους ὁ ὄργανισμὸς δέν ἀσθενεῖ, παράδειγμα ἡ ἀνοσία τῆς χελῶνης μετὰ τὴν τοξίνην τῆς διφθερίτιδος.

Δεύτερον διὰ τῆς συνδέσεως τοῦ ἀντιγόνου μετὰ τῆς παραπλευρῶν ἀλύσου, ἢ ἄλυσου αὕτη καθίσταται ἀχρηστος διὰ τὴν φυσιολογικὴν λειτουργίαν τοῦ κυττάρου, ὁ Ehrlich ὀμιλεῖ διὰ τὴν ἀνάγκην προσλήψεως ὀξυγόνου, καί

ἀποβάλλεται. Τὸ κύτταρον εἶτα ἀνανεώνει τὴν παράπλευρον ἄλυσον, ἢ δὲ ἀνανέωσις αὕτη γίνεται εἰς τόσον μέγαν βαθμόν, ὥστε ἀποβάλλονται πλέον αἱ ἐλεύθεραι ἀλύσεις ἐντὸς τοῦ αἵματος. Τὴν στιγμὴν καθ' ἣν κυκλοφοροῦν ἐλεύθεραι παράπλευροι ἀλύσεις ἐντὸς τοῦ αἵματος ὁ ὄργανισμὸς εὐρίσκεται ἤδη εἰς κατάστασιν ἀνοσίας, διότι αἱ παράπλευροι ἀλύσεις διὰ τῶν ἀποδεκτῶν αὐτῶν συγκρατοῦν τὰ ἀντιγόνα, ἅτινα δέν δύναται νά πλησιάσουν πλέον τὸ κύτταρον. Αἱ ἐλεύθεραι παράπλευροι ἀλύσεις εἶναι τὰ ἀντισώματα.

Δέν δυνάμεθα νά εἰσέλθωμεν δυστυχῶς λεπτομερέστερον εἰς τὴν πραγματικῶς μεγαλοφυᾶ θεωρίαν τοῦ Ehrlich, ἥτις ἐξηγεῖ σχεδὸν πάντα τὰ γνωστὰ φαινόμενα τῆς ἀνοσίας, ἀλλὰ θά ἠθέλομεν νά παρατηρήσωμεν τὴν ὁμοιότητα ἥτις ὑπάρχει μετὰ τῆς προσθετικῆς ὁμάδος ἢ ἀνεφέρομεν εἰς τὰ φυράματα ἐν σχέσει πρὸς τὰς φερούσας τὰς προσθετικὰς ταύτας ὁμάδας λευκωματούχους ἐνώσεις, καί τοῦ κεντρικοῦ πρωτοπλάσματικοῦ πυρῆνος καί τῶν παραπλευρῶν ἀλύσεων τοῦ Ehrlich. Ἡ ἐκλεκτικὴ ἐνέργεια τῆς προσθετικῆς ὁμάδος τῶν φυραμάτων ἐξηγεῖται διὰ τῆς εἰδικῆς αὐτῆς χημικῆς συνθέσεως ἢ διὰ τῆς εἰδικῆς συνθέσεως τῶν φερόντων αὐτῶν λευκωμάτων. Ὑπάρχουν πειραματικὰ δεδομένα τῶν Bamann καί Laeverenz¹⁾ καθ' ἃ ἡ εἰδικὴ ἐνέργεια φυράματος δύναται νά μεταστραφῇ διὰ προσθήκης ὀπτικῶς ἐνεργῶν σωμάτων, ὅπερ ἀκριβῶς σημαίνει ὅτι διάφορος σύστασις τῆς λευκωματούχου ὁμάδος δύναται νά φέρῃ καί ἀλλαγὴν τῆς λειτουργίας τοῦ φυράματος.

Ἡ ἀντίληψις τοῦ Ehrlich, ὅτι ἔνωσις ἀντιγόνου - ἀντισώματος, δηλ. ἡ ἔνωσις ἀποδέκτου καί ἀπτοφόρου ὁμάδος, εἶναι χημικὴ ἔνωσις, ἐπεβεβαιώθη ἔκτοτε πλειστάκις ἰδίως δὲ διὰ τῶν ἐργασιῶν τῶν Landsteiner καί Lampl²⁾, διὰ τῶν ὁποίων ἀπεδείχθη ὅτι πραγματικῶς ἡ σύνδεσις μετὰ τῶν ἀντιγόνου καί ἀντισώματος εἶναι φύσεως χημικῆς.

Θά λάβω ἴσως εὐκαιρίαν εἰς μέλλουσαν διὰλεξιν νά διεξέλθω τὸ θέμα τοῦτο λεπτομερέστερον, δι' αὐτὸ θ' ἄρκεσθῶ νά ἀναφέρω μόνον ὠρισμένα τινὰ γεγονότα ὥστε νά καταδειχθῇ πόσον μεγάλη εἶναι ἡ σχέση ἥτις διέπει τὴν ἀνοσίαν ἀφ' ἑνός, καί τὴν φυραματικὴν λειτουργίαν ἀφ' ἑτέρου.

Ὁ Landsteiner διαζωτῶνων ἀρωματικῶς ἀμίνας συνήωνε ταύτας ἐν ἐλαφρῶς ἀλκαλικῶ διαλύματι πρὸς λευκώματα καί ἐλάμβανεν ἐγχρώμους λευκωματούχους ἐνώσεις κληθείσας ἀζωπρωτεΐνας τοῦ τύπου $P_1-N=N-R_1$, ὅπου P_1 εἶναι λευκώμα καί R_1 ἀρωματικὴ τις ἔνωσις. Οὕτω παρεσκεύασε διάφορα σώματα, ἅτινα ἐνιέμενα εἰς ζῶα προεκάλλουν σχηματισμὸν ἀντισώματος, ὅπερ πάλιν προεκάλλει ἴζημα πρὸς

¹⁾ Chem. Ber. 63, 394, 1929/30.

²⁾ Zeit. Immun. Forschung 26 (1917) 293.

τὸ ἀντιγόνον. Διὰ τῆς διαζωτώσεως τοῦ ο.ρ.μ. ἀμινοβενζοϊκοῦ ὀξέος ἐλαμβάνοντο φυσικῶ τῷ λόγῳ διάφοροι ἀζωπρωτεΐναι, αἵτινες προεκά- λουν γένεσιν διαφόρων εἰδικῶν ἀντισωμάτων. Εἶναι φανερόν ὅτι αἱ πειραματικαὶ δυνατότητες τῆς μεθόδου ταύτης εἶναι πολὺ μεγάλαι. Πάν- τως τὰ πειράματα ταῦτα ἀπέδειξαν ὅτι ἡ γένε- σις ἀντισώματος ὀφείλεται οὐχί τόσο εἰς τὸ λεύκωμα ὅσον εἰς τὴν διαζωτωθεῖσαν ἀρωμα- τικὴν ὁμάδα, ἥτις καὶ διὰ τοῦτο ἐκλήθη διακρι- τικὴ ὁμάς (Determinant Group). Τοῦτέστι κατὰ τὴν γένεσιν ἀντισωμάτων διὰ τῶν ἀζωπρωτεΐ- νῶν δὲν ἔχει τόσοσιν σημασίαν ἢ ποιότητος τοῦ λευκώματος, ὅσον ἡ διακριτικὴ ὁμάς, ὡς καὶ ἡ ο. m καὶ p θέσις ὑποκαταστατῶν αὐτῆς. Οὐχ ἦττον ὁμως εἰς μερικὰς περιπτώσεις τοῦτο δὲν ἰσχύει ἐντελῶς, καθ' ὅτι π. χ. ἡ πυριδίνη καὶ ἡ κινολίνη προκαλοῦν τὴν γένεσιν ὁμοίων ἀντι- σωμάτων.

Τὰ ἐκτεθέντα μᾶς ὑπενθυμίζουσι τὰ ἄρτι λεχθέντα περὶ φυραμάτων ὅπου τὸ εἰδικόν τοῦ φυράματος λεύκωμα, μόνον, ἄνευ τῆς προσθε- τικῆς ὁμάδος, δὲν δύναται νὰ προκαλέσῃ οὐδε- μίαν φυραματικὴν λειτουργίαν. Ἔστω τὸ ἐξῆς παράδειγμα χάριν καλυτέρας κατανοήσεως.

Κόνικλος ὑφίσταται ἐνέσεις διαζωτωθέντος λευ- κώματος Ἴππου μετὰ π-ἀμινοβενζοαρσενικοῦ ὀ- ξέος, ὃ ὁρὸς τοῦ κόνικλου τούτου δίδει ἴζημα μετὰ λευκώματος ὡσὺ διαζωτωθέντος μετὰ τῆς αὐτῆς παραπλεύρου ἀλύσεως, ἐνῶ δὲν δίδει μετὰ λευκώματος ὡσὺ διαζωτωθέντος μετὰ π- ἀμινοβενζοσουλφονικοῦ ὀξέος. Τὸ λεύκωμα ἐν- ταῦθα οὐδόλως λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀν- τίδρασιν, τοῦλάχιστον κατὰ τὰ φαινόμενα.

Ἀκόμη μεγαλυτέραν σημασίαν ἔχουσι τὰ πει- ράματα διὰ τῶν ὁποίων ἀποδεικνύεται, ὅτι ὁ ὄρ- γανισμὸς εἰς ὀπτικῶς ἐνεργὰ ἀντιγόνα, ἀπαντᾷ διὰ συνθέσεως ὀπτικῶς ἐνεργῶν ἀντισωμάτων, ἅτινα ἀντιδρῶν μετὰ τὰ ὀπτικῶς ὁμοία ἀντιγόνα.

Τὰ πειράματα ταῦτα ἐγένοντο ὑπὸ τῶν Land- steiner καὶ van der Scheer¹⁾, οἵτινες σχηματί- ζοντες ἀζωπρωτεΐνας διὰ συζεύξεως λευκώμα- τος μετὰ δεξιό- καὶ ἀριστεροστροφῶν π-ἀμινο- ταρτρανλικῶ ὀξέος καὶ μεταχειριζόμενοι τὰ ἀντίστοιχα ὀπτικά ἰσομερῆ τῶν ὀξέων τούτων, εἶδον τὴν γένεσιν εἰς τὸν ὄργανισμὸν ἀντισωμά- των ὀπτικῶς ἐνεργῶν. Τοῦτέστιν ἡ ἀριστερό- στροφος ἀζωπρωτεΐνη ἔδιδε μὲ τὸ ἀριστερό- στροφον π-ἀμινοταρτρανλικὸν ὀξὺ καὶ ἡ δεξιό- στροφος μὲ τὸ δεξιόστροφον ὀξὺ

	1 - Ἀντιγόνον	d - Ἀντιγόνον	Mes. Ἀντιγόνον												
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CONH}- \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{HO} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{HNCO}-\text{C}-\text{HO} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CONH}- \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$												
	1 - Ἀντίσωμα ↓	d - Ἀντίσωμα ↓	Mes. Ἀντίσωμα ↓												
<table style="border: none;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">l-p ἀμινοταρταλικ. ὀξὺ</td> <td style="padding-right: 10px;">></td> <td style="padding-right: 10px;">></td> <td style="padding-right: 10px;">></td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">d-p</td> <td style="padding-right: 10px;">></td> <td style="padding-right: 10px;">></td> <td style="padding-right: 10px;">></td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">mes.</td> <td style="padding-right: 10px;">></td> <td style="padding-right: 10px;">></td> <td style="padding-right: 10px;">></td> </tr> </table>	l-p ἀμινοταρταλικ. ὀξὺ	>	>	>	d-p	>	>	>	mes.	>	>	>	$\begin{array}{c} + + \\ 0 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0 \\ + + \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ \pm \\ + + \end{array}$
l-p ἀμινοταρταλικ. ὀξὺ	>	>	>												
d-p	>	>	>												
mes.	>	>	>												

Ἀλλὰ καὶ ἄλλα γεγονότα μᾶς πείθουσι περὶ τῶν σχέσεων αἵτινες ὑπάρχουσι μετὰ τῶν φυ- ραμάτων καὶ τῆς ἀνοσίας. Οὕτω μέχρι σήμε- ρον δὲν κατέστη δυνατόν ν' ἀπομονωθοῦν φυράματα ἅτινα ἐνεργοῦν ἄνευ τῆς παρουσίας λευκώματος ἐν τῷ μορίῳ αὐτῶν, ὅπως καὶ δὲν εὐρέθησαν ἀντιγόνα μὴ λευκωματοῦχα. Κατὰ πᾶσαν πιθανότητα τὰ ἀντιγόνα ὡς καὶ τὰ φυράματα ἀποτελοῦνται ἐκ δύο ὁμάδων, ἣ τοι τῆς τοξοφόρου (προσθετικῆς τῶν φυραμά- των) καὶ τοῦ φορέως, ὅπερ εἶναι ἐν εἰδικόν λεύ- κωμα. Τὸ ὅτι ὑπάρχουσι αἱ δύο αὗται ὁμάδες, καὶ τὸ ὅτι καὶ αἱ δύο συγχρόνως εἶναι ἀπαραί- τητοι, κατέδειξαν τὰ ἐξῆς πειράματα:

Εἰς ἔνωσιν λευκώματος συνδεδεμένου μετ' ἰωδίου (τὸ ἰώδιον ἐνοῦται ἐν τῷ μορίῳ τοῦ λευ- κώματος πρὸς τὴν ἐν αὐτῷ εὐρισκομένην τυρο-

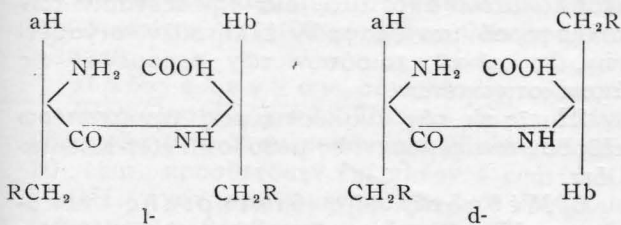
σίνη, πρὸς δι' ἰωδιοτυροσίνη) ὃ ὄργανισμὸς ζῶου συνθέτει ἐν ἀντίσωμα ὅπερ σχηματίζει ἴζη- μα μὲ λευκώματα διαφόρου εἴδους καὶ οὐχί μόν- ον τοῦ ἰδίου ἐξ οὗ ἀποτελεῖται τὸ ἀντιγόνον. Ἀρκεὶ τὰ λευκώματα ταῦτα νὰ ἐνέχουσι ἰώδιον εἰς τὸ μόριον αὐτῶν. Τοῦτέστι καὶ ἐδῶ βλέπο- μεν ὅτι τὸ εἶδος τοῦ λευκώματος δὲν παίζει σπουδαῖον ρόλον Ἀφ' ἐτέρου ὁμως δὲν δύνα- μεθα νὰ προκαλέσωμεν ἀνοσίαν ἐνίοντες εἰς τὸν ὄργανισμὸν δι' ἰωδιοτυροσίνη, δηλ. τὴν ἐ- νεργὸν (τοξοφόρον) ὁμάδα τοῦ ἀντιγόνου. Ἀ- ρα χρειάζεται καὶ τὸ λεύκωμα, τὸ ὅποσον εἶναι ἀπαραίτητον, χωρὶς μέχρι σήμερον ὁμως νὰ φαί- νεται ποῦ ἀκριβῶς εἶναι τὸ σημεῖον τῆς ἐπιδρά- σεώς του εἰς τὸν κύκλον ἀντιγόνου-ἀντισώμα-

¹⁾ J. Exp. Med. 63, 1936, 325. 50, 1929, 407. 48, 1938, 315.

τος. Έπεχειρήθη μέχρι σήμερα πολλάκις ή ανάλυσις αντιγόνου και αντισώματος, δέν κατελήξαμεν όμως εις ουδέν άλλο αποτέλεσμα παρά εις την διαμόρφωσιν της βεβαιότητος ότι πρόκειται πάντοτε περί σωμάτων λευκωματούχων.

Η εκλεκτικότης της αντιδράσεως αντιγόνου-αντισώματος δύναται να εξηγηθή κάλλιστα διά της υπό του Bergmann¹⁾ και των συνεργατών αυτού αναπτυχθείσης εικόνας του «**Επιπέδου δεσμούσεως**» το όποιον ισχύει διά τα φυράματα.

Ούτως εάν αναγράψωμεν στερεοϊσομερώς διπεπτιδην αποτελουμένην από δύο αμινοξέα της 1- μορφής, θα παρατηρήσωμεν ότι αι ομάδες NH₂ και COOH κείνται προς τὸ ἓν μέρος, συγχρόνως προς τὸ αὐτὸ μέρος κείνται τὰ ὑδρογόνα a και b, ἅτινα ἔνεκα τοῦ μικροῦ αὐτῶν ὄγκου δέν ἐμποδίζουν τὸ φύραμα νὰ πλησιάσῃ τὸ ὑποκείμενον καὶ ἐνωθῆῃ πρὸς τὰς πολικὰς αὐτοῦ ομάδας. Τούναντίον εις τὴν διπεπτιδὴν τὴν αποτελουμένην ἐκ δεξιόστροφων αμινοξέων ἢ διατάξις δέν εἶναι ἡ αὐτή, διότι τὸ ὑδρογόνον b κείται κάτωθεν τῆς ἐπιφανείας, πλησίον δὲ τῆς καρβοξυλικῆς ομάδος κείται ἑτέρα ομάδα



¹⁾ Harvey Lectures. Baltimore U.S.A. p. 37, 1936.

ἣτις ἐμποδίζει τὸ φύραμα νὰ πλησιάσῃ. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δύναται νὰ ἐξηγηθῆῖ ἡ ἐκλεκτικότης τοῦ φυράματος, τὴν ἐξήγησιν δὲ ταύτην δύναμεθα νὰ ἐφαρμόσωμεν καὶ εις τὰς μεταξύ τῶν σχέσεων ὀπτικῶς ἐνεργῶν αντιγόνων καὶ αντισωμάτων παρατηρουμένης ἐκλεκτικότητος¹⁾.

Τὰ φαινόμενα ταῦτα παρατηροῦνται ἐπίσης εις τὰ τεχνητὰ αντιγόνα, ἅτινα ἀποτελοῦνται ἐκ διαζωτωθείσης πρωτεΐνης μετὰ πολυσακχαριτῶν. Τὰ σώματα ταῦτα λαμβάνονται διά συζεύξεως πολυσακχαριτῶν ἢ καὶ δισακχαριτῶν μετὰ π-νιτροφαινόλης, ἀναγωγῆς τῆς νιτρομάδος καὶ διαζωτώσεως. Ἡ οὕτω ληφθεῖσα ἔνωσις συζεύγνυται αὐθις μετὰ λευκωμάτων πρὸς γλυκοαζωπρωτεΐνας.

Νομίζω ὅτι ὅσα ἀνεφέρομεν, καὶ ἀνεφέρομεν ὅσα ἐθεωρήσαμεν ὡς σπουδαιότερα, καταδεικνύουν ὅτι τὰ φαινόμενα τῆς ἀνοσίας δέν κρύπτονται πλέον ὑπὸ τὸν πέπλον ἀγνώστων βιολογικῶν συνθηκῶν, ἀλλὰ τούναντίον εἶναι ἀπτόκοκα πολυσυνθέντων καὶ ἐξειδικευμένων χημικῶν αντιδράσεων. Οὐδεμία δὲ ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι ἡ ὀργανικὴ χημεία εἶναι ἡ ἐπιστήμη ἐπὶ τῆς ὁποίας καὶ πάλιν πρέπει νὰ στηριχθῆῖ ἡ ἔρευνα τῶν βιολογικῶν φαινομένων τῆς ἀνοσίας.

Περαιτέρων θα ἤθελα ν' ἀναφέρω ὅτι ἄνευ ἴσως τῆς διορατικότητος ἑνὸς ἀνδρὸς καὶ τῆς διαισθήσεως αὐτοῦ, δέν θα εἴχομεν φθάσει εις δ σημεῖον εὐρισκόμεθα σήμερα, παρ' ὅλας τὰς προόδους ἃς ἐπετέλεσεν ἕκτοτε ἡ χημεία. Ἐνωῶ τὸν Ehrlich.

¹⁾ Εἰς τὸ ἔναντι σχῆμα ἀναγράφονται ἐλεύθεραι αἱ NH₂ καὶ COOH ομάδες, οὐχ ἦττον ὁμως εὔρηται εις CO-NH- σύνδεσιν.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΚΟΤΙΝΗΣ ΕΙΣ ΣΙΓΑΡΕΤΤΑ ΑΠΟΝΙΚΟΤΙΝΩΜΕΝΑ ΚΑΙ ΕΙΣ ΣΙΓΑΡΕΤΤΑ ΜΕ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΜΕΝΗΝ ΝΙΚΟΤΙΝΗΝ

*Υπό ΝΙΚΟΥ Γ. ΜΑΝΘΟΥ, Καπνοχημικοῦ.

Εἰσῆχθη τῇ 15ῃ Ἰουνίου 1939.

Ἐν ἀρχῇ θα προβῶμεν εις σχετικὴν κριτικὴν τῶν γνωστῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ νικοτίνης, διὰ νὰ ἴδωμεν ποία εἶναι ἡ προσφευστέρα διὰ τὴν ἐξέτασιν τῶν ὡς ἄνω σιγαρέττων.

I. Μέθοδοι ἀναφερόμεναι εις τὴν νεωτέραν Ἑλληνικὴν βιβλιογραφίαν.

1) Μέθοδος Bodnar, τροποποιήσις τῆς τοῦ Keller. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀναφέρεται ὑπὸ τοῦ κ. Ἀνδρεάδου τοῦ Ἑλληνικοῦ Καπνικοῦ Ἰνστιτούτου ἐν τῇ ἀνακοινώσει αὐτοῦ «περί τῆς κατανομῆς τῆς νικοτίνης ἐν τῷ καπνῷ», Δράμα 1933. Ἡ μέθοδος αὕτη οὐχὶ μετὰ χρῆσιν 20 % NaOH, ὡς ἀναγράφεται

ἐν σελίδι 11 τῆς ἐν λόγῳ ἀνακοινώσεως, ἀλλὰ καὶ μετὰ οἰανδήποτε τροποποίησιν δέν δύναται νὰ ἐξυπηρετήσῃ δι' ἀναλύσεις τῶν κυκλοφορούντων ἐλαφρῶν ἑλλ. σιγαρέττων οὔτε καὶ δι' ἀναλύσεις σιγαρέττων ἀπονικοτινωμένων ἢ φυσικῶς πτωχῶν εις νικοτίνην, ἀφοῦ κατὰ τοὺς Koenig καὶ Dörr διὰ καπνὰ πτωχὰ φυσικῶς εις νικοτίνην, περιέχοντα μόλις 0,05 % νικοτίνην (μέθοδος Peter καὶ Pfy), ἡ μέθοδος Bodnar ἔδωκεν 1,2 % νικοτίνης.

2) Μέθοδος Kissling (τροποποιημένη). Αὕτην ἀναφέρει εις τὸ σύγγραμμά του ὁ καθηγητὴς τῆς Χημείας Τροφίμων κ. Σπ. Γαλανός.

Καί ἡ μέθοδος αὕτη, χωρίς νά φθάνη εἰς τὰς ὑπερβολὰς τῆς μεθόδου Bodnar, δέον νά ἀποκλεισθῇ καί ἀπό τὴν ἐξέτασιν ἀπονικοτινωμένων σιγαρέττων, ὡς καί ἀπό τὴν ἀνάλυσιν τῶν κυκλοφορούντων ἐλαφρῶν ἑλληνικῶν σιγαρέττων πολυτελείας, ἀφοῦ ἡ περιεκτικότης τῶν τελευταίων εἰς νικοτίνην ἀνέρχεται κατὰ μέσον ὄρον εἰς 1,15 % μὲ διαφορὰς $\pm 0,10$ % καί ἡ μέθοδος Kissling δίδει συνηθέστατα ὑπερβολὰς, ἐξ ἀμμωνίας, ἀνωτέρας καί τῆς ὡς ἄνω διακυμάνσεως, ἧτοι καί πλέον τοῦ 0,20 %.

3) Μέθοδος Bertrand-Javillier (πυριτικοβολφραμικοῦ ὀξέος). Αὐτὴν περιγράφωμεν ἐν σελ. 138 τῆς Ἐμπορευματοχημείας μας (1934). Ἡ μέθοδος αὕτη τοῦ πυριτικοβολφραμικοῦ ὀξέος ἐφαρμόζεται μὲ διαφόρους τροποποιήσεις εἰς ὅλα τὰ ξένα Ἴνστιτούτα Καπνοῦ δι' ἀναλύσεις ἀκριβείας, ὡς θὰ ἴδωμεν.

II. Μέθοδοι τῶν Ἴνστιτούτων Καπνοῦ.

1) Ἴνστιτούτον Ἰταλίας. Εἰς αὐτὸ ἐφαρμόζεται, ὡς διεπιστώσαμεν κατὰ τὴν ἐκεῖ ἐπίσκεψίν μας κατὰ τὸ 1929, ἡ μέθοδος Bertrand-Javillier καί ἀκριβῶς, ὡς τὴν περιγράφωμεν εἰς τὴν Ἐμπορευματοχημείαν μας.

2) Ἴνστιτούτον Ρωσίας. Εἰς αὐτὸ ἐφαρμόζεται ἡ τροποποίησις τῆς μεθόδου τοῦ πυριτικοβολφραμικοῦ ὀξέος κατὰ Charin.

3) Ἴνστιτούτον Ρουμανίας. Εἰς αὐτὸ ἐφαρμόζεται ἡ μέθοδος Rasmussen (συνδυασμὸς μεθόδου ἐκχυλίσεως καί τῆς μεθόδου τοῦ πυριτικοβολφραμικοῦ ὀξέος).

4) Ἴνστιτούτον Αὐστρίας. Εἰς αὐτὸ ἐφαρμόζεται τροποποίησις τῆς μεθόδου τοῦ πυριτικοβολφραμικοῦ ὀξέος κατὰ Peter.

5) Ἴνστιτούτον Γερμανίας. Εἰς αὐτὸ ἐφαρμόζεται ἡ ἐξῆς τροποποίησις Koenig-Dörr: 10 gr καπνοκόνεως μὲ δύο gr ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου καί 50 gr νατριοχλωριδίου καί 150 ccml ὕδατος εἰσάγονται εἰς ἀπίομορφον φιάλην ἀποστάξεως χωρητικότητος 500 ccml, ὕψους λαίμου 14 cm καί ἐσωτερικῆς διαμέτρου λαίμου 2,5 cm. Πωματίζομεν δι' ἐπιθέματος δι' οὗ εἰσάγεται εἰς τὴν ἀποστακτικὴν φιάλην καί μέχρι τοῦ πυθμένου τῆς δι' εἰσαγωγικοῦ σωλήνος ζωηρὸν ρεῦμα ἀτμοῦ ἐξ ἀτμολέβητος δυναμένου νά ἐξυπηρετήσῃ καί ἄλλας 4 ἀποστακτικὰς φιάλας. Ἐκ τοῦ ἐπιθέματος ἐκφεύγει πρὸς τὸν ψυκτήρα τὸ ἀπόσταγμα νικοτίνης διὰ σωλήνος φέροντος ὀλίγον ἄνωθεν τοῦ τυφλοῦ ἄκρου του δύο πλευρικὰς ὀπὰς. Ἡ ἀπόσταξις ὑποβοηθεῖται διὰ θερμάνσεως τοῦ πυθμένου τῆς ἀποστακτικῆς φιάλης. Σημειωτέον ὅτι ἀπαιτεῖται ψυκτήρ κατάλληλος λόγῳ τῆς ζωηρᾶς ἀποστάξεως (ἀμερικανικὸς ψυκτήρ μὲ λεπτὰ τοιχώματα).

Ἐκ τοῦ ληφθέντος εἰς τὸν ὑποδοχέα ἀποστάγματος καί εἰς ποσὸν 300 ccml λαμβάνομεν διὰ διηθήσεως διὰ στεγνοῦ ἡθμοῦ 100 ccml

ἀποστάγματος, τὰ ὁποῖα μεταφέρομεν εἰς κωλικὴν φιάλην τῶν 300 ccml. Προσθέτομεν 5 ccml ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος 1:4 καί 5 ccml διαλύματος 12 % πυριτικοβολφραμικοῦ ὀξέος. Ἀναδεύομεν ἰσχυρῶς διὰ ράβδου. Προσθέτομεν τέλος ὕδροχλωρικὸν ὀξύ 1:4 καί μέχρις οὗ φθάσῃ ἡ περιεκτικότης εἰς ὕδροχλωρικὸν ὀξύ εἰς 1,50 % προκειμένου περὶ καπνῶν μετρίας περιεκτικότητος εἰς νικοτίνην, ὡς εἶναι τὰ κυκλοφοροῦντα ἑλληνικὰ ἐλαφρὰ σιγαρέττα.

Ἀναδεύομεν τέλος ἰσχυρῶς καί συχνὰ διὰ τῆς ράβδου διὰ νά ἐπισπεύσωμεν τὴν κρυστάλλωσιν καί καθίζησιν τοῦ ἰζήματος. Τοιουτοτρόπως δυνάμεθα καί μετ' ὀλίγας ὥρας νά διηθήσωμεν, ἐκτὸς ἐὰν πρόκειται περὶ πολλῆς νικοτίνης ὁπότε ἀφίνομεν ἐπὶ μίαν νύκτα.

Διηθοῦμεν διὰ Gooch, πλύνομεν τὸ ἴζημα μὲ ὕδροχλωρικὸν ὀξύ 0,2%, ξηραίνομεν εἰς 120° C, ζυγίζομεν καί τὸ βάρος τῆς εὐρευθείσης ἀνύδρου πυριτικοβολφραμικῆς νικοτίνης πολλαπλασιάζοντες ἐπὶ 0,1012 ἔχομεν τὴν νικοτίνην.

Ἡ βελτιωμένη αὕτη τροποποίησις τῆς μεθόδου Peter τοῦ πυριτικοβολφραμικοῦ ὀξέος ὑπὸ τῶν Koenig-Dörr δύναται νά μᾶς ἐξυπηρετήσῃ μὲ ἀπόλυτον ἀκρίβειαν διὰ τὴν ἐξέτασιν τῶν κυκλοφορούντων ἐλαφρῶν ἑλληνικῶν σιγαρέττων, ὡς καί τῶν τοιούτων τῶν φερομένων ὡς ἀπονικοτινωμένων.

Ἡμεῖς εἰς τὰς ἀναλύσεις μας τὴν ἀνωτέρω μέθοδον ἀναφέρομεν, ὡς μέθοδον Peter-Koenig-Dörr.

6) Μέθοδος τῆς διπικρικῆς νικοτίνης. Ἐπειδὴ εἶναι δυνατόν νά πρόκειται περὶ ἐξετάσεως πραγματικῶς ἀπονικοτινωμένων σιγαρέττων ἢ σιγαρέττων ἐκ πράγματι πτωχῶν εἰς νικοτίνην καπνῶν καί νά κινδυνεύῃ τις νά προσδιορίσῃ εἰς τὸ ἀπόσταγμα μαζί μὲ τὴν νικοτίνην καί διαφόρους βάσεις, ὡς καί ἄλλα συνοδεύοντα τὴν νικοτίνην ἀλλοειδῆ, δι' αὐτὸ εἰς τὰ ξένα Ἴνστιτούτα γίνεται ὁ προσδιορισμὸς τῆς νικοτίνης καί κατὰ τὴν μέθοδον τῆς διπικρικῆς νικοτίνης (Pfyl-Schmitt):

7) Ἀρχικὴ μέθοδος Pfyl-Schmitt (μέθοδος τῆς διπικρικῆς νικοτίνης). Εἰς τὴν ἀποστακτικὴν φιάλην τῶν 500 ccml, ἣν περιεγράψαμεν ἀνωτέρω, εἰσάγονται 10 gr λεπτῆς κόνεως καπνοῦ καί 150 ccml ὕδατος. Μετὰ τὴν ἀνάμιξιν προσθέτομεν 50 gr NaCl καί ἀναταράσσομεν ἐπὶ 1/2 ὥραν ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρόν. Ἐν τῷ μεταξύ κατεργαζόμεθα 2 gr MgO εἰς κάψαν διὰ ὑπέρου ἰγδίου μὲ ὀλίγον ὕδωρ, καί τὸν σχηματισθέντα πολτὸν μεταφέρομεν εἰς τὴν ἀποστακτικὴν δι' ὕδατος (ὕδροβολέως), εἰς τρόπον ὥστε διὰ τὴν πολτοποίησιν καί μεταφορὰν τοῦ MgO εἰς τὴν ἀποστακτικὴν νά χρησιμοποιήσωμεν ἐν ὄλῳ 50 ccml ὕδατος.

Ἀποστάζομεν, ὡς περιεγράψαμεν ἀνωτέρω, καί λαμβάνομεν 300 ccml ἀποστάγματος.

Λαμβάνομεν διὰ σιφωνίου 100 ccml ἐκ τοῦ

ἀποστάγματος, μεταφέρομεν εἰς ποτήριον, ἐξουδετερώνομεν παρουσία methylrot με 0,1 N H₂SO₄ καὶ προσθέτομεν 50 ccml 0,05 Mol πικρικοῦ ὀξέος.

Ψύχομεν ἐπὶ 2 ὥρας καὶ διηθοῦμεν (διήθησις δι' ἀντλίας κενοῦ) εἰς κῶνον πλατίνης, ἐφ' οὗ προσαρμόζομεν ἡθμὸν διαμέτρου 5.5 cm.

Ἐκπλύνομεν τὸ Ἴζημα δις με 4 ccml ἑκάστοτε διαλύματος 0,05 Mol πικρικοῦ ὀξέος καὶ κατόπιν δις με 4 ccml ὕδατος, ἀφίνοντες ἑκάστοτε νὰ διέλθῃ διὰ τοῦ ἡθμοῦ ὅλον τὸ ὕδωρ ἐκπλύσεως.

Τὸν ἡθμὸν με τὸ Ἴζημα τῆς διπικρικῆς νικοτίνης ρίπτομεν διὰ λαβίδος εἰς τὸ αὐτὸ ποτήριον καταβυθίσεως τῆς νικοτίνης, προσθέτομεν 10 ccml ὕδατος, 4 σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης 1% καὶ ὀξυμετροῦμεν ὑπὸ διαρκῆ ἀνατάραξιν με 0,1 N NaOH ἀπηλλαγμένου CO₂ μέχρι ροδίνης χρώσεως. Τότε ἐν συνεχείᾳ προσθέτομεν 25 ccml τολουολίου καὶ ἐξακολουθοῦμεν τὴν ὀξυμέτρῃσιν τοῦ πικρικοῦ ὀξέος με τὸ 0,1 N NaOH μέχρι μονίμου ροδίνης χρώσεως.

Τὰ καταναλωθέντα ccml 0,1 N NaOH πολλαπλασιάζοντες ἐπὶ 3 διὰ νὰ ἀναγάγωμεν εἰς 10 gr καπνοῦ, εὐρίσκομεν τὸν καλούμενον ἀριθμὸν πικρικοῦ (Pikratzahl).

Πολλαπλασιάζοντες αὐτὸν ἐπὶ 0,081, ἔχομεν τὴν νικοτίνην ἐπὶ 100 gr ἐξετασθεΐσης κόνεως καπνοῦ.

Πρὸς ἔλεγχον συνεχίζομεν οὕτως:

Εἰς τὸ ποτήριον προσθέτομεν ἀκόμη ὀλίγον ὕδωρ, ὥστε τὸ ὅλον ποσὸν τοῦ ὕδατος νὰ γίνῃ 20 ccml, προσθέτομεν ἐπὶ πλέον 1 ccml 0,1 N NaOH, ἀναταράσσομεν καλῶς καὶ διηθοῦμεν διὰ τεμαχίου βάμβακος καὶ χωρὶς ἐκπλύσεις (τὸ μόνον δι' συμπιέζομεν τὸν βάμβακα διὰ ράβδου μετὰ τὴν διήθησιν), λαμβάνοντες τὸ διήθημα εἰς μικρὸν διαχωριστικὸν χωνίον.

Ἀπομακρύνομεν ἐκ τοῦ διαχωριστικοῦ χωνίου τὴν ὕδατίνην στιβάδα.

Εἰς τὸ ἐντὸς τοῦ διαχωριστικοῦ χωνίου ἀπομένον τολουόλιον προσθέτομεν 1-1.5 gr ἀνύδρου θεικοῦ νατρίου καὶ μετὰ τὴν διαύγασιν διηθοῦμεν διὰ μικροῦ ξηροῦ ἡθμοῦ λαμβάνοντες τὸ τολουόλιον εἰς μικρὰν φιάλην τῶν 100 ccml.

Τέλος λαμβάνομεν διὰ σιφωνίου 20 ccml ἐκ τοῦ τολουολίου, μεταφέρομεν εἰς ποτήριον ὅπου προσθέτομεν 20 ccml ὕδατος, 20 ccml αἰθέρος καὶ 2 σταγόνες διαλύματος ἰωδεοσίνης (1 gr εἰς 500 ccml ἄλκοόλης).

Ἀλκαλιμετροῦμεν με 0,1 N ὀξὺ μέχρις οὗ μείνη ἐλαφρῶς ρόδινον χρῶμα εἰς τὴν στιβάδα τοῦ τολουολίου. Τὰ εἰς 10 gr καπνοῦ ἀναλογούντα ccml 0,1 N ὀξέος (διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τῆς νικοτίνης παρουσία ἰωδεοσίνης) καλοῦμεν ἀριθμὸν ἰωδεοσίνης (Jodeosinzahl).

Σημείωσις: Ὁ ἀριθμὸς πικρικοῦ δέον νὰ εἶναι ἀκριβῶς διπλασίος τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδεοσίνης, ἐὰν ἡ ἀνάλυσις ἀκριβῆς καὶ ἡ νικοτίνη εἶναι καθαρὰ νικοτίνη.

8) Τροποποιήσεις καὶ βελτίω-

σις μεθόδου Pfyl-Schmitt ὑπὸ Koenig-Dörr. Τὸ διὰ τῆς μεθόδου Pfyl-Schmitt λαμβανόμενον ἄλας τῆς διπικρικῆς νικοτίνης δὲν ἔχει πάντοτε τὸ αὐτὸ σημεῖον τήξεως, ἀλλὰ 222°,5 ἕως 233° C (κάποτε καὶ μικρότερον ἐκ ξένων οὐσιῶν) καὶ ἐπειδὴ τὸ σημεῖον τήξεως τῆς καθαρᾶς διπικρικῆς νικοτίνης κυμαίνεται εἰς 220° (218° - 222°,5), τὸ δὲ σημεῖον τήξεως τῆς νορνικοτίνης (Nornicotin) κυμαίνεται εἰς τοὺς 191° ἕως 192° C, δι' αὐτὸ ἐπιβάλλεται ἡ κατωτέρω τροποποίησις τῆς μεθόδου Pfyl-Schmitt πρὸς ἀποφυγὴν λάθους ἐκτυχὸν συμπαρομαρτούσης νορνικοτίνης, ἣτις εἶναι δεκάκις ὀλιγώτερον τοξικὴ τῆς νικοτίνης καὶ ἣτις παρουσιάζεται συχνὰ εἰς πτωχὰ εἰς νικοτίνην καπνά, εἰς τρόπον ὥστε ἡ ἀνάλυσις μας νὰ ἔχῃ αὐστηρῶς ἀπόλυτον κύρος.

10 gr λεπτῆς κόνεως καπνοῦ εἰσάγονται εἰς τὴν περιγραφείσαν ἀποστακτικὴν συσκευὴν με 30 ccml ἀραιοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος (10%) καὶ 30 ccml ὕδατος καὶ θερμαίνεται ἡ φιάλη ἐπὶ 10 λεπτὰ (ἐλαφρὸς βρασμός).

Μετὰ τοῦτο ψύχομεν τὴν ἀποστακτικὴν, καθιστῶμεν ἀλκαλικὸν τὸ περιεχόμενον τῆς με MgO, προσθέτομεν 50 gr NaCl καὶ 100 ccml ὕδατος, ἀποστάζομεν εἰς ρεῦμα ὕδρατμοῦ κ.λ., ὡς περιεγράψαμεν ἀνωτέρω, λαμβάνοντες 300 ccml ἀποστάγματος (ἔλεγχος τέρματος ἀποστάξεως διὰ παραλαβῆς ὀλίγου ἀποστάγματος εἰς δοκιμαστικὸν σωλῆνα εἰς ὃν προσετέθη ὀλίγον 0,1 N H₂SO₄ καὶ σταγῶν διαλύματος methylrot). Πρὸς ἀσφάλειαν λαμβάνομεν ἀκόμη 30 ccml ἀποστάγματος μετὰ τὸν ὡς ἄνω ἐλεγχθέντα τερματισμὸν τῆς ἀποστάξεως.

Τὸ ἐντὸς τοῦ ὑποδοχέως ληφθὲν ἀπόσταγμα ἀναταράσσομεν ἰσχυρῶς, διηθοῦμεν καὶ διὰ σιφωνίου λαμβάνομεν 100 ccml, μεταφέρομεν εἰς ποτήριον, ἐξουδετερώνομεν παρουσία methylrot με 0,25 N H₂SO₄ καὶ καταβυθίζομεν τὴν καθαρὰν αὐτὴν νικοτίνην (Reinnicotin) με 50-80 ccml κεκορεσμένου διαλύματος πικρικοῦ ὀξέος. Ὑποβοηθοῦμεν τὴν καθίζησιν τῆς διπικρικῆς νικοτίνης διὰ ψύξεως (προσθήκη πάγου ἐν περιπτώσει ὀλίγης νικοτίνης). Διηθοῦμεν δι' ἡθμοῦ ἐπὶ κῶνου πλατίνης ὑπὸ κενόν. Πλύνομεν δις τὸ ποτήριον καταβυθίσεως τῆς νικοτίνης με 4 ccml ἑκάστοτε 0,005% πικρικοῦ ὀξέος καὶ ἐν συνεχείᾳ τὸν ἡθμὸν καὶ κατόπιν δις με 4 ccml ὕδατος χωρὶς νὰ μεταφέρωμεν ἐκ τοῦ ποτηρίου εἰς τὸν ἡθμὸν τὸ εἰς τὰς παρεΐας τοῦ ποτηρίου προσκολληθὲν Ἴζημα.

Τὸν ἡθμὸν με τὸ Ἴζημα ρίπτομεν εἰς τὸ ποτήριον, προσθέτομεν 1 ccml 3% φαινολοφθαλεΐνης καὶ 10-50 ccml θερμοῦ ὕδατος καὶ κατόπιν ὀξυμετροῦμεν ἀμέσως καὶ ἐν συνεχείᾳ παρουσία τολουολίου, ὡς εἶδομεν ἀνωτέρω εἰς τὴν περιγραφὴν τῆς ἀρχικῆς μεθόδου.

9) Τροποποιήσεις καὶ βελτίωσις μεθόδου Pfyl-Schmitt ὑπὸ Wenusch.

Ο Wenush τροποποιών έν πολλοίς τήν μέθοδον Pfyl-Schmitt προβαίνει και εις τήν ανάδιάλυσιν του ίζήματος τής διπικρικής νικοτίνης διά ζέοντος ύδατος και ανακαταβύθισιν αύτης πρὸς άπομάκρυνσιν τής τυχόν συμπαρομαρτούσης διπικρικής άναβασίνης. Ημείς έν άρχή έργαζόμεθα κατά τήν τροποποίησιν τής μεθόδου Pfyl-Schmitt ύπό Koenig Dörr πρὸς άποφυγήν λάθους έκ νορνικοτίνης και συνεχίζομεν κατά Wenush πρὸς άποφυγήν λάθους έξ άναβασίνης. Καί δι' αυτό τήν έφαρμοζομένην ύφ' ήμῶν μέθοδον τής διπικρικής νικοτίνης κατονομάζομεν κατωτέρω ώς μέθοδον Pfyl-Schmitt-Wenush.

III. Έξέτασις ύφ' ήμῶν όλων τῶν εις τὰ Βαλκάνια κυκλοφορούντων, ώς άπονικοτινωμένων, σιγαρέττων.

Τά έν λόγω σιγαρέττα εξητάσθησαν ύπό τους έξηξ αύστηρούς όρους :

1) Αμεμπτος δειγματοληψία, τουτέστι δειγματοληψία έκ τῶν κυκλοφορούντων εις τό έμπόριον (έκ πολλῶν περιπτέρων), και ούχι έξέτασις προσκομισθέντων δειγμάτων.

2) Μέθοδοι άναλύσεως διεθνούς κύρους, ήτοι έξέτασις εις διπλοῦν (και κατά τήν μέθοδον του πυριτικοβολφραμικου όξεος και κατά τήν μέθοδον του πικρικού όξεος, ώς άνεπτύξαμεν άνωτέρω).

Αποτελέσματα τῶν έρευνῶν ήμῶν.

I. Έξέτασις κατά τήν 26.10.1938.

1) Έλληνικά σιγαρέττα Ζαπάντι. (Αύτά διεφημίζοντο ούτως : «Δέν ύπάρχει σχεδόν διόλου νικοτίνη»),

ένῶ ειχον $\left\{ \begin{array}{l} \text{κατά Peter-Koenig-Dörr} = 1,10\% \\ \text{νικοτίνης} \\ \text{κατά Pfyl-Schmitt-Wenush} = \\ 1,08\% \text{ νικοτίνης} \end{array} \right.$

2) Έλληνικά σιγαρέττα «Santé» (δι' αύτά άνεγράφη τότε, ήτοι κατά τόν Νοέμβριον 1938 εις τό περιοδικόν «Ίπποκράτης» και εις άρθρον μέ τίτλον «Θεραπευτική» δι «ένέχουσι 0,405% νικοτίνη»), ένῶ τότε τὰ κυκλοφορούντα

ειχον $\left\{ \begin{array}{l} \text{κατά Peter-Koenig-Dörr} = 1,13\% \\ \text{νικοτίνης} \\ \text{κατά Pfyl-Schmitt-Wenush} = \\ 1,12\% \text{ νικοτίνης} \end{array} \right.$

II. Έξέτασις κατά τήν 9.1.1939.

1) Σιγαρέττα Ρουμανικου Μονωπωλίου «Λούξ» (Τά έν λόγω σιγαρέττα Lux διεφημίζοντο ώς άπονικοτινωμένα),

και ειχον $\left\{ \begin{array}{l} \text{κατά Peter-Koenig-Dörr} = 0,54\% \\ \text{νικοτίνης} \\ \text{κατά Pfyl-Schmitt-Wenush} = \\ 0,51\% \text{ νικοτίνης.} \end{array} \right.$

2) Έλληνικά σιγαρέττα «Santé» και πάλιν

ειχον $\left\{ \begin{array}{l} \text{κατά Peter-Koenig-Dörr} = 1,19\% \\ \text{νικοτίνης} \\ \text{κατά Pfyl-Schmitt-Wenush} = \\ 1,18\% \text{ νικοτίνης} \end{array} \right.$

III. Έξέτασις κατά τήν 15.5.1939.

1) Έλληνικά σιγαρέττα «Santé». (Αύτά έφερον πάλιν επί του κυτίου έπιγραφήν δι περιέχουσιν έλαχίστην νικοτίνη. Αριθμ. διπλώματος 20522),

ένῶ ειχον $\left\{ \begin{array}{l} \text{κατά Peter-Koenig-Dörr} = 1,17\% \\ \text{νικοτίνης} \\ \text{κατά Pfyl-Schmitt-Wenush} = \\ 1,16\% \text{ νικοτίνης} \end{array} \right.$

2) Έλληνικά σιγαρέττα Αντινικότ «Τά 22». (Αύτά διεφημίζοντο ούτως : «Χάρις εις έπιστημονικήν μέθοδον έξουδετεροῦται ή νικοτίνη και ή πυριδίνη». Μετά τινας ήμέρας ούτως : «Περιέχουσιν έλάχιστον ποσόν νικοτίνης και πυριδίνης»),

ένῶ ειχον $\left\{ \begin{array}{l} \text{κατά Peter-Koenig Dörr} = 1,17\% \\ \text{νικοτίνης} \\ \text{κατά Pfyl-Schmitt-Wenush} = \\ 1,15\% \text{ νικοτίνης} \end{array} \right.$

Συμπέρασμα.

1) Τά ώς άνω έξετασθέντα σιγαρέττα, πλὴν τῶν Ρουμανικῶν «Lux», δέν είναι, ούτε πτωχά εις νικοτίνη, έφ' όσον ή περιεκτικότης των δέν κατέρχεται τουλάχιστον εις τό 0,5%, ούτε άπονικοτινωμένα.

2) Τά ώς άνω σιγαρέττα παρουσιάζουσιν, ώς φαίνεται έκ τῶν άποτελεσμάτων, και διακυμάνσεις, ήτοι άστάθειαν χαρμανίου.

3) Τέλος ή περιεκτικότης των διακυμαίνεται από 1,08—1,19%, ήτοι παρουσιάζουσι κατά μέσον όρον περιεκτικότητα εις νικοτίνην όσην και τὰ λοιπά κυκλοφοροῦντα έλαφρά έλληνικά σιγαρέττα τῶν 15 δραχμῶν και κάποτε, λόγω άσταθείας του χαρμανίου των, περισσότεραν.

Φαίνεται λοιπόν δι παρ' ήμῶν ήρχισε νά καθιεροῦται τό σύστημα νά διεφημίζονται αυθαιρέτως ώς «άπονικοτινωμένα» ή ώς ένέχοντα έλαχίστην νικοτίνην σιγαρέττα τὰ όποια κάποτε παρουσιάζουσι πτώσιν τής περιεκτικότητός των εις νικοτίνην μη ύπερβαίνουσιν ούτε τό 0,1%!

Αύτά τὰ σιγαρέττα τέλος μεταδίδουσιν ένιοτε εις τόν όργανισμόν του καπνιστου και περισσότερον ποσόν νικοτίνης έκφραζομένης εις χιλιοστόγραμμα κατά καπνιζόμενον σιγαρέττον, ώς διεπιστώσαμεν έξετάσαντες τὰ σιγαρέττα αύτά, ήτοι εις συσκευήν Pfyl-Schmitt με ροφήματα κενοῦ 40 ccm διαρκείας 2" και διαλείματος 30", ώστε δέν πρόκειται ούτε και περι σιγαρέττων με έξουδετερωμένην νικοτίνην.

Όθεν θά ήτο εύχης έργον νά έθεσπίζετο παρ' ήμῶν τό προταθέν κατά τό Α' Πανελλήνιον

Συνέδριον Χημικῶν ὑπὸ τοῦ συναδέλφου κ. Κωνσταντίνου Γ. Μακρή, ἤτοι ὅπως ὀρισθῆν ἄνωτατον ὄριον περιεκτικότητος εἰς νικοτίνην τῶν διαφημιζομένων ὡς ἀπονικοτινωμένων σιγαρέττων.

Καθ' ἡμᾶς τὸ πρόβλημα αὐτὸ θὰ ἐλύετο ἐὰν οἱ ἐπιθυμοῦντες τοιαῦτα σιγαρέττα ἀπῆτουν

ἀπὸ τοῦς διαφημιζοντας ταῦτα, ὅπως τοποθετηταὶ ἐντὸς τῶν κυτίων δελτίον, εἰς τὸ ὅποιον ν' ἀναγράφεται: 1) Ἡ περιεκτικότης εἰς νικοτίνην τοῦ ἐκάστοτε χαρμάνιου, ἐξ οὗ προέρχεται τὸ κυτίον. 2) Ἡ μέθοδος ἀναλύσεως καὶ 3) Τὸ ὄνομα τοῦ ἐκτελέσαντος τὴν ἀνάλυσιν.

ΓΕΝΙΚΑ ΤΙΝΑ ΠΕΡΙ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ*)

ὑπὸ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΥ, χημικοῦ,
Δρος Φιλοσοφίας - Δρος Φυσικομαθηματικῶν Ἐπιστημῶν,
Ἐπιμελητοῦ τοῦ Πανεπιστημίου.

Εισήγησις τῆ 19ῃ Ἀπριλίου 1939.

Μέθοδοι ἀνευρέσεως τῆς συντάξεως.

Ἡ σύνταξις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἀνευρίσκειται διὰ τῆς κατὰ τὴν ἐξάτμισιν ἢ διάλυσιν διασπορᾶς αὐτῶν εἰς μικρότατα σωματίδια καὶ ἐρεύνης τοῦ μεγέθους καὶ τοῦ ἰδιάζοντος τῆς συντάξεως τῶν προκυπτόντων σωματιδίων εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν ἢ εἰς ἀραιὰ διαλύματα.

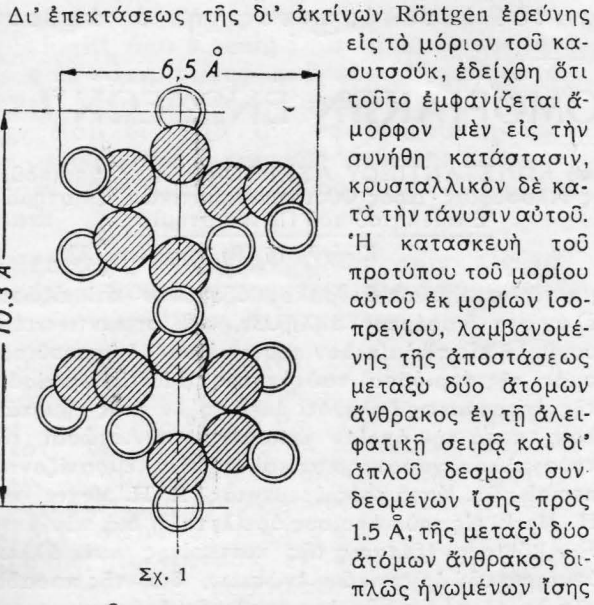
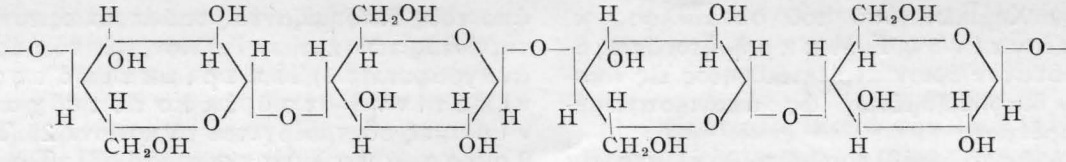
Προκειμένου περὶ ὁμοιοπολικῶν, μικροῦ σχετικῶς μοριακοῦ βάρους, ἐνώσεων, λαμβάνονται κατὰ τὴν διασπορὰν αὐτῶν γενικῶς μόρια, ἐνῶ ἐκ τῶν ἑτεροπολικῶν ἰόντα. Εἰς τὰ μόρια ταῦτα ἢ τὰ ἰόντα εὐρίσκονται τὰ ἄτομα ἠνωμένα διὰ κυρίων μονάδων συγγενείας, δυνάμεων δεκάκις ἕως ἑκατοντάκις ἰσχυροτέρων τῶν δυνάμεων van der Waals ἢ τῶν δευτερευουσῶν μονάδων συγγενείας, αἵτινες συνδέουν τὰ μόρια ταῦτα ἢ τὰ ἰόντα εἰς τὴν στερεάν ἢ ὑγρὰν κατάστασιν. Κατὰ τὴν διάλυσιν ἢ ἐξάτμισιν τῆς στερεᾶς ἢ ὑγρᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως διασπῶνται μόνον αἱ ἀσθενεῖς αὗται συνεκτικαὶ δυνάμεις, οὐχὶ δὲ αἱ ἰσχυραὶ κύρια μονάδες συγγενείας, εἰς περιωρισμένας δὲ μόνον περιπτώσεις, ὡς λ. χ. εἰς τὰ λιπαρὰ ὀξέα, ἀνευρίσκονται οὐχὶ τὰ ἀπλᾶ προϊόντα τῆς διασπορᾶς τῆς ἐνώσεως, ἀλλὰ συμπλέγματα ἐκ δύο συνήθως ἢ περισσοτέρων μορίων. Ἡ διερεύνησις τῆς συντάξεως ὕψιμοριακῶν ἢ ὕψιπολυμερῶν σωμάτων ἐπιτελεῖται κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον, μετὰ τὴν διαφορὰν ὅτι κατὰ τὴν ἐξάτμισιν ἢ διάλυσιν διανέμονται ταῦτα εἰς τμήματα κολλοειδοῦς μεγέθους, συγκείμενα κατὰ μέσον ὄρον ἐκ 10^8 ἕως 10^7 ἀτόμων.

Ἡ διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen ἐξέτασις τῆς ἐνώσεως ἐν στερεᾷ καταστάσει παρέχει περαιτέρω εἰς πλείστας περιπτώσεις στοιχεῖα ἐρεύνης ἐπὶ τῆς δομῆς αὐτῆς, καίτοι ἐκ τῆς μελέτης τῶν διαγραμμάτων τῆς τοιαύτης ἐξετάσεως τῶν κρυστάλλων τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων δὲν προκύπτουν συμπεράσματα τοιαύτης φύσεως, ὥστε ἐπὶ τῆ βάσει αὐτῶν καὶ μόνον νὰ δύναται νὰ διευκρινισθῆ ἡ σύνταξις αὐτῆς. Τὸ ἄτομον τοῦ ὕδρογόνου λόγῳ τῆς μικρᾶς αὐτοῦ μάζης δὲν ἀνευρίσκειται εἰς τὰ λαμβανόμενα διαγράμματα, τὰ δὲ συνήθως εἰς τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις ἀπαντῶντα ἄτο-

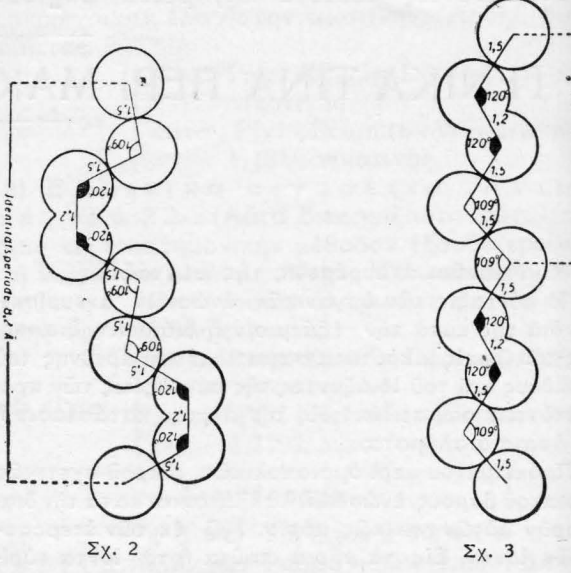
μα τῶν στοιχείων ἄνθρακος, ὀξυγόνου καὶ ἀζώτου ἐλάχιστα διαφέρουν ἀλλήλων. Ἡ σημαντικώτερα συμβολὴ εἰς τὸ ἐπίπεδον τοῦτο εἶναι ὁ προσδιορισμὸς τῆς περιόδου ταυτότητος (Identitätsperiode), τῆς ἀποστάσεως δηλονότι ἐκείνης ἐν τοῖς κρυστάλλοις, κατὰ τὴν ὁποίαν ὠρισμένοι συνιστῶσαι τὸν κρυστάλλον χαρακτηριστικαὶ ὁμάδες ἐμφανίζονται περιοδικῶς. Κατὰ τοὺς ἐρευνητὰς Κ. Η. Meyer καὶ Η. Mark, εἰς τοὺς ὁποίους ὀφείλεται ἡ διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen ἐξέτασις τῆς κυτταρίνης καὶ ἄλλων ὕψιμοριακῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι τὰ μόρια τῶν ὁμοιοπολικῶν ἐνώσεων συντίθενται ἐξ ἀτόμων διὰ κυρίων μονάδων συγγενείας ἠνωμένων, σφαιρικοῦ σχήματος, ἐφαπτομένων ἀλλήλων εἰς σταθερὰν χαρακτηριστικὴν δι' ἕκαστον ἀπόστασιν, ἴσην πρὸς τὸ διπλάσιον τῆς ἀκτίνος τοῦ ἀτόμου, δύναται νὰ κατασκευασθῆ, προϋποτιθεμένης γνωστῆς τῆς συντάξεως τοῦ μορίου καὶ τῆς κατανομῆς ἐν τῷ χώρῳ τῶν διαφόρων ὑποκαταστατῶν, τὸ πρότυπον τοῦ μορίου, εἰς τὸ ὅποιον νὰ μετρηθῶν αἱ ἀποστάσεις τῶν συστατικῶν αὐτοῦ. Αἱ ἀκτίνες τῶν ἀτόμων τῶν στοιχείων ἀποτελοῦν χαρακτηριστικὴν σταθερὰν αὐτοῦ, ἡ τιμὴ αὐτῶν δὲν ἐπηρεάζεται ἐκ τῆς ἐκάστοτε χημικῆς ὑποκαταστάσεως, μεταβάλλεται δὲ μόνον ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῆς συνδέσεως αὐτῶν (ἀπλοῦς, διπλοῦς ἢ τριπλοῦς δεσμὸς). Ἡ ἀκτίς τοῦ ἀτόμου τοῦ ὀξυγόνου ὑπελογίσθη ἴση πρὸς 0.61 Å, τοῦ δὲ ἄνθρακος εἰς 0.77 Å, καὶ δὴ προκειμένου περὶ δι' ἀπλοῦ δεσμοῦ συνδέσεως.

Ἐπὶ τῆ βάσει τῶν δεδομένων αὐτῶν δύναται νὰ κατασκευασθῆ τὸ μόριον τῆς κελλοβιόζης (σχ. 1) ἐξ ἀτόμων ἄνθρακος καὶ ὀξυγόνου. Τὸ μήκος αὐτοῦ, 10.3 Å, συμπίπτει πρὸς τὴν μετρούμενην ἀπόστασιν τῆς περιόδου ταυτότητος ἐν τῷ δι' ἀκτίνων Röntgen διαγράμματι τῆς κυτταρίνης. Κατὰ τὴν κατασκευὴν τοῦ προτύπου τούτου ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν, ὡς ἐν τῷ σχήματι σαφῶς καταφαίνεται, ὁ πυρηνικὸς δακτύλιος ἐν τῷ μορίῳ τῆς d-γλυκόζης (W. N. Haworth, γλυκοπυρανόζη), ἡ σχηματιζομένη ὑπὸ τῶν κατευθύνσεων τῶν μονάδων συγγενείας φυσικὴ γωνία εἰς τὸ ἄτομον τοῦ ὀξυγόνου καὶ ἡ ἀρχὴ τοῦ διγωνιακοῦ ἐλλοειδοῦς ἄξονος, καθ' ἣν διὰ στροφῆς κατὰ 180° ἐκάστοτε μορίου d-γλυκόζης δύναται νὰ ἐπιτεθῆ τοῦτο ἐπὶ τοῦ γειτονικοῦ αὐτοῦ:

*) Ὁμιλία γενομένη κατὰ τὴν 110ην συνάθροισιν τῶν ὁμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων τῆς Χημείας, τῆς Φυσικῆς καὶ τῆς Φυσικοχημείας εἰς τὸ ἀμφιθέατρον τοῦ Χημείου.

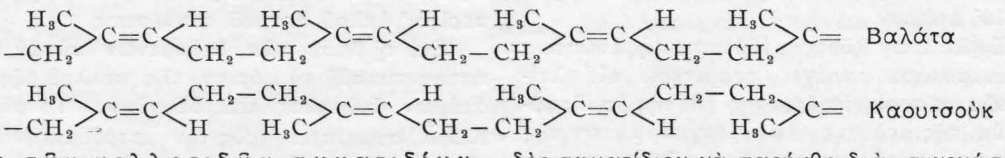


μάτων (αἰωρήματα, γαλακτώματα), ὡς ἔχοντα δὲ σφαιρικὸν περίπου σχῆμα περιλαμβάνονται εις τὰ σφαιρικὰ κολλοειδῆ. Κατὰ τήν διάλυσιν μικρομοριακοῦ τινος ἑτεροπολικοῦ σώματος, τοῦ ὁποίου τὸ ἕτερον τῶν ἰόντων ἔχει ὑψηλὸν σχετικῶς μοριακὸν βᾶρος, εἰς κατάλληλα διαλυτικὰ ὑγρά, δύνανται νὰ παραχθοῦν ὡσαύτως μικύλλια, καὶ δι' ἰσοπρενίου ἡ νηματοειδῆ. Εἰς τήν τελευταίαν περίπτωσιν, τῶν γραμμικῶν κολλοειδῶν, περιλαμβάνονται τὰ ὑδατικά διαλύματα τῶν σαπῶνων, ἡ δὲ διερεύνησις τής συντάξεως αὐτῶν ἀποβαίνει σχετικῶς εὐχερῆς, καθ' ὅσον δι' ἐναλλαγῆς τοῦ διαλυτικοῦ μέσου δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν κανονικὰ διαλύματα τῶν σωμάτων τούτων.



β) Μοριακὰ κολλοειδῆ.

Εἶναι περαιτέρω δυνατόν τὸ ὀργανικὸν κολλοει-



Σύνταξις τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων.

α) Κολλοειδῆ μικύλλια ἕκ σωματιδίων μικρομοριακοῦ βάρους.

Κολλοειδῆ σωματιδία δύνανται νὰ προέρχωνται ἕκ πλειόνων μορίων ὀργανικῆς τινος ἐνώσεως, συγκρατουμένων πρὸς ἄλληλα διὰ δυνάμειν van der Waals ἢ δευτερευουσῶν μονάδων συγγενείας. Ταιαῦτα κολλοειδῆ σωματιδία καλοῦνται **μικύλλια** (Micellen). Κολλοειδῆ μικύλλια παράγονται λ. χ. κατὰ τήν διασπορὰν μικρομοριακῶν στερεῶν ἢ ὑγρῶν σω-

μῶν περιεχομένων εις αὐτὸ ἀτόμων διὰ κυρίων μονάδων συγγενείας καὶ ν' ἀποτελῆ οὕτω μόριον παρόμοιον πρὸς τὰ συνηθὴ μόρια τῶν μικρομοριακῶν ἐνώσεων. Τὰ κολλοειδῶν διαστάσεων μόρια ταῦτα διαφέρουν τῶν μορίων τῶν μικρομοριακῶν σωμάτων ὡς ἕκ τοῦ μεγέθους αὐτῶν καὶ τοῦ κολλοειδοῦς χαρακτηρισμοῦ τῶν διαλυμάτων αὐτῶν, καλοῦνται δὲ πρὸς ἀντιδιαστολήν **μακρομόρια**. Διαλύματα μακρομορίων λαμβάνονται διὰ διάλυσεως ὑψιμοριακῶν ἢ ὑψιπολυμερῶν σωμάτων, λ. χ.

πολυσακχαριτών, καουτσούκ, συνθετικών ύψιπολυμερών κττ., εις κατάλληλα διαλυτικά υγρά. Το γεγονός της διαλύσεως ύψιμοριακών ενώσεων, περιεχουσών $10^3 - 10^6$ άτομα εν τῷ μορίῳ αὐτῶν, ξενίζει κατ' ἄρχάς, δεδομένου ὅτι προκειμένου περὶ μικρομοριακῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἢ διαλυτότητος εἰς ἐκάστην ὁμόλογον σειράν ἐλαττοῦται κανονικῶς ἀξανομένου τοῦ μοριακοῦ βάρους. Ἐδείχθη ὅμως ὅτι ἡ διαλυτότης τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐξαρτᾶται οὐχὶ τόσο ἐκ τοῦ μεγέθους τοῦ μορίου, ὅσον ἐκ τῆς δομῆς αὐτοῦ· ἐνώσεις μετὰ διακλαδουμένης ἀλύσεως διαλύονται πολὺ εὐκολώτερον τῶν μετ' εὐθείας τοιαύτης. Ὡς ἐκ τούτου ύψιμοριακὰ σώματα, ὡς τὸ καουτσούκ· τὸ ὕδροκαουτσούκ, τὰ πολυστυρόλια κττ., μέσου μοριακοῦ βάρους 10.000 ἕως 1.000.000, εἶναι εἰσέτι διαλυτὰ.

Πολλὰ μακρομοριακὰ σώματα ἐμφανίζουν εἰς τὴν στερεὰν κατάστασιν ἰδιαζούσας φυσικὰς ἰδιότητας, μὴ ἀπαντώσας εἰς τὰς μικρομοριακὰς ἐνώσεις. Παρουσιάζονται ἰξώδη, ἐλαστικά, δεικνύοντα τὴν ἰκανότητα τοῦ σχηματισμοῦ ἰνῶν, λεπτῶν διαφανῶν ἐπιστρωμάτων (film), διογκούμενα κατὰ τὴν προσθήκην αὐτῶν εἰς διαλυτικὰ υγρά πρὸς ζελατινοειδῆ διαλύματα μεγίστης ἐσωτερικῆς τριβῆς, δεικνύοντα ἐν ὀλίγοις χαρακτηριστικὰς ἰδιότητας τῆς μακρομοριακῆς αὐτῶν καταστάσεως.

Ἡ παρατηρούμενη διαφορὰ μετὰ τῶν μικρομοριακῶν καὶ τῶν μακρομοριακῶν σωμάτων ὀφείλεται εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῆς μορφῆς τοῦ μορίου ἐπὶ τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων τῆς ἐνώσεως. Μικρομοριακαὶ ἐνώσεις μὲ εὐθείαν ἀνθρακικὴν ἄλυσσον ἢ δακτύλιον κέκτηνται ἐν πολλοῖς τὴν αὐτὴν συμπεριφορὰν, ὡς λ.χ. ὁ σορβίτης καὶ τὸ σταφυλοσάκχαρον. Τούτων τὶν αἰ φυσικὰ ἰδιότητες τῶν μακρομοριακῶν σωμάτων, ἀποτελουμένων ἀπὸ σφαιρικὰ ἢ γραμμικὰ κολλοειδῆ, εἶναι πολὺ διάφορος, ὡς δεικνύει ἡ σύγκρισις μετὰ τῶν γλυκογόνου, σφαιρικοῦ κολλοειδοῦς, καὶ τῆς κυτταρίνης, γραμμικοῦ τοιοῦτου.

Ἡ ἀπόδειξις ὅτι τὰ κολλοειδῆ σωματίδια τῶν ύψιμοριακῶν ἢ ύψιπολυμερῶν σωμάτων ἐντὸς τῶν διαλυμάτων αὐτῶν ἀποτελοῦνται ἐκ σταθερῶν μακρομορίων καὶ οὐχὶ ἐξ ἀσταθῶν μικυλλίων, εἶναι βαρυσήμαντος διὰ τὴν διερεύνησιν τῆς συντάξεως αὐτῶν. Μόνον προκειμένου περὶ καθαρῶς μακρομοριακῶν ἐνώσεων καθίσταται ἐφικτὴ ἢ μεθοδικὴ διερεύνησις τοῦ μορίου κατὰ τὰς μεθόδους τὰς ἐφαρμοζόμενας εἰς τὰς μικρομοριακὰς ἐνώσεις ἐπὶ τῇ βῆσει τῶν χημικῶν καὶ φυσικῶν ἰδιοτήτων τοῦ σώματος καὶ τοῦ δι' ὠσμωτικῶν καὶ βισκοζιμετρικῶν προσδιορισμῶν εὐρισκομένου μοριακοῦ βάρους. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν εἰδείχθη ὅτι ἡ ἰκανότης τῶν σωμάτων πρὸς σχηματισμὸν ἰνῶν ἢ λεπτῶν διαφανῶν ἐπιστρωμάτων, ἢ διόγκωσις αὐτῶν ἐντὸς τῶν διαλυτικῶν υγρῶν καὶ ἡ μεγάλη ἐσωτερικὴ τριβὴ τῶν διαλυμάτων αὐτῶν, αἱ ἰδιότητες ἐκεῖναι τοῦτέστιν, αἱ χαρακτηριστικῶς διακρίνουσαι ὀρισμένας μακρομοριακὰς ἐνώσεις τῶν μικρομοριακῶν τοιοῦτων, ἀνήκουν εἰς μίαν μόνον ὁμάδα μοριακῶν κολλοειδῶν, καὶ δὴ εἰς τὴν ὁμάδα τῶν γραμμικῶν κολλοειδῶν μὲ ἰδιαιτέρως μακρὰ νηματοειδῆ μόρια, τῶν εὐκολλοειδῶν.

Τὴν διερεύνησιν τῆς συντάξεως τῶν μακρομοριακῶν σωμάτων δυσχεραίνει τὸ γεγονός, ὅτι ταῦτα δὲν ἀπαντοῦν ὡς ἐνιαῖα ὀργανικὰ ἐνώσεις, ἀλλ' ὡς πολυμερομόλογοι σειραὶ, ἀποτελούμεναι ἐκ πλειόνων ἐνώσεων τῆς αὐτῆς δομῆς, διαφόρου ὅμως βαθμοῦ πολυμερισμοῦ καὶ μοριακοῦ βάρους. Διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ εὐρίσκεται τὸ μέσον μοριακὸν βῆρος τῶν πολυμερομολόγων ἐνώσεων, αἵτινες διαφέρουν ἀλλήλων μόνον ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸ μέγεθος αὐτῶν. Αἱ πολυμερομόλογοι αὗται σειραὶ ἀποτελοῦνται ἐκ μακρομοριακῶν ἐνώσεων τοιοῦτου μεγέθους, ὡστε μετὰ τῶν γειτονικῶν ὁμολόγων μελῶν νὰ μὴ παρουσιάζωνται μετρητὰ διαφορὰ. Ἡ ἔννοια αὕτη τῶν πολυμερομολόγων σειρῶν δύναται περαιτέρω νὰ χρησιμεύσῃ διὰ τὸν ὀρισμὸν τῶν μακρομοριακῶν ἐνώσεων ὡς ἀποτελουμένων ἐκ μορίων τοιοῦτου μεγέθους, ὡστε εἰς τὰ ἐξ αὐτῶν γειτονικὰ μέλη μιᾶς ὁμολόγου σειρᾶς νὰ μὴ ἐμφανίζωνται μετρητὰ διαφορὰ. Λόγω τῆς συστάσεως τῶν μακρομοριακῶν σωμάτων ἐκ πολυμερομολόγων σειρῶν, δύναται δύο τοιαῦτα σώματα τοῦ αὐτοῦ μέσου μοριακοῦ βάρους νὰ δεικνύουν διαφορὰς εἰς τὰς φυσικὰς αὐτῶν ἰδιότητες, ὀφειλομένας εἰς τὴν διάφορον κατανομὴν τῶν πολυμερομολόγων μελῶν τῆς σειρᾶς εἰς τὰ δύο προϊόντα.

γ) Κολλοειδῆ μικύλλια ἐκ μακρομορίων.

Κολλοειδῆ μικύλλια παράγονται οὐχὶ μόνον ἐκ μικρομοριακῶν, ἀλλὰ καὶ ἐκ μακρομοριακῶν σωμάτων διὰ καταλλήλου διασπορᾶς αὐτῶν εἰς τὸ διαλυτικὸν υγρὸν. Ἡ διάμετρος τῶν σωματιδίων αὐτῶν, ἀποτελουμένων ἀπὸ μέγαν ἐν πολλοῖς ἀριθμὸν μακρομορίων, εἶναι εἰς πολλὰς περιπτώσεις μικροτέρα τοῦ μήκους τοῦ νηματοειδοῦς μορίου τοῦ γραμμικοῦ κολλοειδοῦς, καθ' ὅσον πολλάκις ὑφίστανται κατὰ τὴν τοιαύτην διασπορὰν τὰ νηματοειδῆ μόρια μηχανικὴν διάσπασιν. Δύναται πρὸς τοῦτο εἰς σχηματισθῶν μικύλλια ἐκ πλειόνων μακρομορίων διὰ συνδέσεως αὐτῶν διὰ δευτερευουσῶν μονάδων συγγενείας πρὸς μεγαλύτερα σωματίδια, ὡς λ.χ. τοῦτο συμβαίνει κατὰ τὴν διάλυσιν οὐχὶ τελειῶς αἰθεροειδῶς ἀκκυλιωθείσης κυτταρίνης εἰς ὀρισμένα διαλυτικὰ υγρά. Αἱ πρωτεΐναι, ὡς ἐκ τῆς συμπεριφορᾶς αὐτῶν προκύπτει, εἶναι μακρομοριακὰ σώματα. Δὲν κατέστη ὅμως εἰσέτι δυνατὴ ἢ πιστοποιήσις, ἐὰν τὰ κολλοειδῆ αὐτῶν σωματίδια ἐντὸς τῶν διαλυμάτων ἀποτελοῦν μακρομόρια ἢ ἐὰν ταῦτα σύγκεινται ἐκ σειρᾶς μικροτέρων πρωτεϊνικῶν μορίων μικυλλοειδῶς συνδεομένων.

Διὰ τὴν διερεύνησιν τῶν κολλοειδῶν αὐτῶν μικυλλίων ἐπιζητεῖται διὰ καταλλήλου μεταβολῆς τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἢ παρασκευῆ διαλυμάτων ἐξ ἐνιαίων μακρομορίων, ἢ μετατροπῆ τοῦτέστι τῶν κολλοειδῶν μικυλλίων εἰς μοριακὰ κολλοειδῆ.

Μοριακὸν βῆρος, βῆρος μικυλλίου, βῆρος σωματιδίου.

Εἰς τὰ κολλοειδῆ, τὴν τάξιν εἰς τὴν ὁποίαν ὑπάγονται αἱ μακρομοριακαὶ ἐνώσεις, χρησιμοποιεῖται ὁ ὅρος «μοριακὸν βῆρος» ὑπὸ εὐρυτέραν ἔννοιαν ἢ εἰς τὴν τάξιν τῶν μικρομοριακῶν ἐνώσεων. Προκει-

μένου περί μικρομοριακῶν ἐνώσεων καθορίζεται τὸ μοριακὸν βάρους ὡς τὸ ἄθροισμα τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τῶν ἀτόμων, τῶν συνδεομένων μετ' ἀλλήλων διὰ κυρίων μονάδων συγγενείας. Τὸ χημικὸν αὐτὸ μοριακὸν βάρους εἶναι κατὰ κανόνα τὸ αὐτὸ μὲ τὸ βάρους τοῦ ἐν διαλύματι σωματιδίου, τὸ προσδιοριζόμενον δι' οἰασδήποτε φυσικῆς μεθόδου, ἐξαιρουμένων μόνον τῶν σπανίων περιπτώσεων συζεύξεως πλειόνων μορίων πρὸς μοριακὸν σύμπλεγμα. Δεδομένου ὅτι αἱ φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ιδιότητες μιᾶς ἐνώσεως ἐξαρτῶνται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων καὶ τοῦ τρόπου τῆς διὰ κυρίων μονάδων συγγενείας συνδέσεως αὐτῶν πρὸς ἀποτελέσειν τοῦ μορίου, κύριον μέλημα τῆς ἐρεύνης ἀποτελεῖ ἡ ἀνεύρεσις τῆς χαρακτηριστικῆς αὐτῆς σταθερᾶς, τοῦ μοριακοῦ βάρους.

Εἰς τὸ πεδίον τῶν ὀργανικῶν κολλοειδῶν πολυλάκις ἀναγράφεται ὡς μοριακὸν βάρους τῆς ἐνώσεως τὸ ἀνευρισκόμενον διὰ φυσικῶν μεθόδων βάρους τοῦ ἐν διαλύματι σωματιδίου καὶ εἰς περιπτώσεις ἀκόμη, ἔνθα τὰ ἐν διασπορᾷ σωματίδια δὲν ταυτίζονται πρὸς τὰ μόρια ὑπὸ τὴν καθαρῶς χημικὴν ἔννοιαν. Οὕτως οἱ Smoluchowsky, Perrin, The Svedberg καὶ ἄλλοι ἐρευνηταί, δεῖξαντες ὅτι εἰς τὰ κολλοειδῆ διαλύματα μεταξὺ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐν διαλύσει σωματιδίων καὶ τῆς ὡσμωτικῆς συμπεριφορᾶς τοῦ διαλύματος ἰσχύουν αἱ αὐταὶ σχέσεις, ὡς καὶ προκειμένου περὶ διαλυμάτων μικρομοριακῶν ἐνώσεων, ἐχαρακτήρισαν γενικῶς τὰ ἐν τῷ διαλύματι σωματίδια ὡς μόρια καὶ ἀπέδωκαν εἰς αὐτὰ τὸ ἀνευρεθὲν μοριακὸν βάρους.

Κατὰ H. Staudinger ὁ ὅρος μοριακὸν βάρους κολλοειδοῦς τινος σωματιδίου δέον νὰ χρησιμοποιηθῆται μόνον ἐφ' ὅσον ἔχει μετ' ἀσφαλείας ἀποδειχθῆ ἡ μακρομοριακὴ δομὴ τῆς ἐνώσεως. Ἐὰν τὸ σωματίδιον ἀποτελῆ μικύλλιον, δέον τὸ βάρους αὐτοῦ νὰ χαρακτηρίζεται ὡς **βάρους μικυλλίου**. Εἰς τὰς περιπτώσεις ἐκείνας, ἔνθα δὲν ἔχει εἰσέτι ἀποδειχθῆ ἔαν τὸ κολλοειδὲς σωματίδιον ἀποτελῆ μόριον ἢ μικύλλιον, ὡς λ. χ. εἰς τὰς πρωτεΐνας, θὰ ἔδει τὸ βάρους αὐτοῦ νὰ ἀποδίδεται ὡς **βάρους σωματιδίου**. Ἐφ' ὅσον δὲν θὰ ἦτο εὐχερὴς ἡ μετατροπὴ τοῦ ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ εἰσαχθέντος ἥδη χαρακτηρισμοῦ συλλήβδην ὡς μοριακοῦ βάρους τοῦ φυσικῶς προσδιοριζομένου βάρους τοῦ σωματιδίου, σκόπιμον θὰ ἦτο διὰ τὴν διάκρισιν τῶν ἐκάστοτε παρουσιαζομένων περιπτώσεων, τὸ μὲν νὰ καλῆται **φυσικὸν μοριακὸν βάρους**, τὸ δέ, πρὸς ἀντιδιαστολήν, **χημικὸν μοριακὸν βάρους**.

Πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους τῶν ὑψιμοριακῶν σωμάτων δὲν δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ ἡ κρουσκοπικὴ ἢ ἡ ζεσεσκοπικὴ μέθοδος, καθ' ὅσον αἱ παρατηρούμεναι διαφοραὶ ἀνυψώσεως τοῦ βαθμοῦ ζέσεως ἢ καταπτώσεως τοῦ σημείου τήξεως τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ εἶναι ἐλάχιστα. Εὐαισθητοτέρα πῶς ἀποδεικνύεται ἡ ὡσμωτικὴ μέθοδος, παρέχουσα ἐν πολλοῖς συγκρίσιμα ἀποτελέσματα. Ἀσφαλῆς σχετικῶς μέθοδος ἀνεύρεσεως τοῦ μοριακοῦ βάρους ἐφαρμοζομένη εἰς εὐρεῖαν κλίμακα ὑπὸ τῆς σχολῆς Staudinger, τόσον προκειμένου περὶ τῶν κατ' ἐξοχὴν ὑψιμοριακῶν σωμάτων, ὅσον καὶ περὶ τῶν προϊόντων τῆς ὑδρολύσεως αὐτῶν, βασίζεται εἰς τὸν προσδιορισμὸν

τῆς αὐξήσεως τοῦ ἰξώδους τοῦ διαλυτικοῦ μέσου κατὰ τὴν διάλυσιν εἰς αὐτὸ τῶν πρὸς ἐξέτασιν σωμάτων.

Σχέσις μεταξὺ τοῦ ἰξώδους καὶ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος.

Ἡ σχέσηις μεταξὺ τοῦ ἰξώδους ἐνὸς διαλύματος μοριακοῦ κολλοειδοῦς καὶ τῆς συγκεντρώσεως αὐτοῦ, ὑπὸ τὴν παραδοχὴν αἰωρημάτων σφαιρικῆς σταθερᾶς μορφῆς, δίδεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν τοῦ Einstein :

$$\eta_c = \eta_0 (1 + K \frac{N \cdot \phi}{v}),$$

ἔνθα K σταθερά, N ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐν αἰωρήσει σωματιδίων ἐν τῷ ὄγκῳ v , ϕ ὁ ἴδιος ὄγκος (Eigenvolume) τῶν σωματιδίων. Ὁ ὅρος η_c / η_0 , τὸ σχετικὸν ἰξώδες η_r , ἰσοῦται πρὸς :

$$\eta_r = \eta_c / \eta_0 = 1 + K \frac{N \cdot \phi}{v}.$$

Τὸ σχετικὸν ἰξώδες τοῦ διαλυτικοῦ μέσου λαμβάνεται ἴσον πρὸς τὴν μονάδα, ὁ δὲ ὅρος $\eta_c / \eta_0 - 1 = \eta_r - 1$ παριστᾷ τὴν αὐξήσιν τοῦ ἰξώδους τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, τὴν προκαλουμένην ἐκ τοῦ ἐν διασπορᾷ σώματος.

Κατὰ τὰς μετρήσεις τοῦ ἰξώδους εἰς διαλύματα διαφόρου συγκεντρώσεως ἢ εἰς διάφορα μέλη μιᾶς πολυμερομολόγου σειρᾶς ἐν τῷ αὐτῷ διαλυτικῷ ὑγρῷ δι' εἰσαγωγῆς τοῦ ὅρου $\eta_r - 1$ παραλείπεται τὸ ἰξώδες τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Ὁ ὅρος ὁστος $\eta_r - 1 = \eta_{sp}$ καλεῖται ὡς ἐκ τούτου εἰδικὸν ἰξώδες. Κατὰ Einstein τὸ εἰδικὸν ἰξώδες εἶναι ἀνάλογον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σωματιδίων, ἐφ' ὅσον ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος παραμένει ὁ αὐτός :

$$\eta_{sp} = K \frac{N \cdot \phi}{v}, \text{ ἐπειδὴ δὲ } N = \frac{\alpha \cdot N_L}{M},$$

ἔνθα α ἡ ποσότης τῆς οὐσίας, N_L ὁ ἀριθμὸς Loschmidt καὶ M τὸ μοριακὸν βάρους, προκύπτει :

$$\eta_{sp} = K \frac{\alpha \cdot N_L}{v \cdot M} \cdot \phi \quad \text{ἢ} \quad \eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L}{M} \cdot \phi (*),$$

δεδομένου ὅτι ὁ λόγος α/v παριστᾷ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος c .

Κατὰ ταῦτα προκειμένου περὶ σφαιρικῶν κολλοειδῶν τὸ εἰδικὸν ἰξώδες ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὸν ὄγκον τῆς διαλελυμένης φάσεως, ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν δηλονότι τοῦ διαλύματος, εἶναι δὲ ἀνεξάρτητον τοῦ μεγέθους τῶν σωματιδίων. Τοῦτο ἰσχύει κατὰ μεγάλην προσέγγισιν μόνον εἰς ἀραιὰ διαλύματα σφαιρικῶν κολλοειδῶν, μὴ ἐμφανίζοντα συζεύξεις μορίων πρὸς μοριακὰ συμπλέγματα, οὐχὶ δὲ καὶ εἰς διαλύματα γραμμικῶν κολλοειδῶν, ἔνθα ἡ παρέκκλισις ἀπὸ τοῦ κανόνος τούτου εἶναι σημαντικὴ. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν, ἐνώσεων μετὰ νηματοειδοῦς μορίου, δεικνύουν διαλύματα τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως μεγάλας διαφορᾶς εἰδικῶν ἰξώδους, ἀναλόγως τοῦ μήκους τῶν ἐν διασπορᾷ σωματιδίων, καὶ δὴ εἰς ἀραιὰ διαλύματα τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως τὸ εἰδικὸν ἰξώδες ἀνευρίσκεται διπλάσιον ἄλλου διαλύματος περιέχοντος διπλάσιον ἀριθμὸν σωματιδίων τῆς αὐτῆς δομῆς, τοῦ ἡμίσεος ὅμως μήκους. Δὲν ἰσχύει ἐπομένως ὁ κανὼν τοῦ Einstein εἰς τὰ εὐκολλοειδῆ, ἀλλ' αὐξάνεται τὸ εἰδικὸν ἰξώδες ἀναλόγως τοῦ μήκους τοῦ μορίου.

Τὸ ὑψηλὸν ἰξώδες τῶν διαλυμάτων τῶν κολλοει

δῶν σωμάτων δὲν ὀφείλεται εἰς τὴν ἐφύγρανσιν (Solvatation) τῶν ἐν διαλύσει σωματιδίων, οὔτε εἰς τὸν μικυλλοειδῆ χαρακτήρα αὐτῶν, ὡς πρότερον παρεδέχοντο, ἀλλ' ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ μεγέθους καὶ τῆς μορφῆς τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων. Γενικῶς ἰσχύει ὁ κανὼν ὅτι κολλοειδῆ διαλύματα σφαιρικῶν σωματιδίων δεικνύουν χαμηλὸν ἰξῶδες, ἀνεξαρτήτως τοῦ σχετικοῦ μεγέθους αὐτῶν. Σφαιρικὰ κολλοειδῆ δὲν ἐμφανίζουν περαιτέρω φαινόμενα διογκώσεως ἐντὸς τῶν διαλυτικῶν ὑγρῶν. Ἄλλὰ καὶ αἱ λοιπαὶ χαρακτηριστικαὶ φυσικαὶ ιδιότητες τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων, ὡς λ. χ. αἱ παρεκκλίσεις ἐκ τοῦ νόμου Hagen - Poiseuille καὶ τὰ φαινόμενα διογκώσεως, ἐξαρτῶνται ἀποκλειστικῶς ἐκ τοῦ μεγέθους καὶ τῆς μορφῆς τοῦ σωματιδίου, καὶ δὴ ἐκ τῆς ἐπιμήκους μορφῆς αὐτοῦ, ἀδιάφορον ἐὰν τοῦτο ἀποτελῆ μικύλλιον, ὡς εἰς τὰ διαλύματα τοῦ σάπωνος ἢ μακρὸν νηματοειδῆς μόριον, οὐχὶ δὲ καὶ ἐκ τῆς ἐσωτερικῆς δομῆς αὐτοῦ.

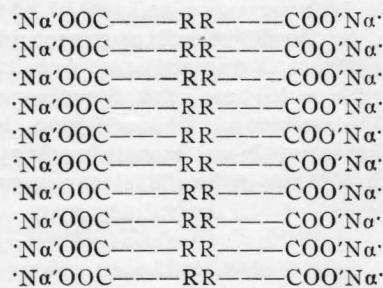
Ἡ ἀνώμαλος αὔξησις τοῦ ἰξῶδους τῶν διαλυμάτων τῶν εὐκολλοειδῶν ὀφείλεται εἰς τὴν μεγάλην περιοχὴν δράσεως (Wirkungsbereich) τῶν νηματοειδῶν σωματιδίων ἐν τῷ διαλύματι, ἢ ὁποία δὲν εἶναι ἴση μὲ τὸν ἴδιον αὐτῶν ὄγκον, ἀλλ' ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τοῦ μήκους αὐτῶν. Λόγῳ ἀκριβῶς τῆς μεγάλης περιοχῆς δράσεως τῶν νηματοειδῶν σωματιδίων ἐν τῷ διαλύματι, αὐξανομένης τῆς συγκεντρώσεως αὐτοῦ προκαλεῖται ἀμοιβαία παρεμπόδισις τῆς ἐλευθέρως κινήσεως τῶν σωματιδίων ἐν τῷ διαλύματι, ἐκδηλουμένη διὰ μεταβολῆς τοῦ ἰξῶδους τοῦ διαλύματος οὐχὶ πλέον ἀναλόγως τοῦ τετραγώνου τῆς συγκεντρώσεως, ἀλλ' εἰς πολὺ μεγαλύτερον βαθμόν. Ἐκ τοῦ λόγου τούτου ἀραιὰ διαλύματα σαπῶνων, καουτσούκ ἢ νιτροκυταρινῶν, 1-2%, ἐμφανίζουν ἐξαιρετικῶς ἠδξημένον ἰξῶδες, 50 - 100 φορές μεγαλύτερον τοῦ ἰξῶδους τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

Δύναται νὰ ὑπολογισθῆ, προκειμένου περὶ νηματοειδῶν μορίων, ἢ μεταβολὴ τῆς περιοχῆς δράσεως κατὰ τὴν αὔξησιν τοῦ μήκους τῶν μακρομορίων καὶ νὰ εὑρεθῆ ἢ συγκέντρωσις ἐκεῖνη, εἰς τὴν ὁποίαν αὕτη καταλαμβάνει τὸν ὅλον ὄγκον τοῦ διαλύματος. Ἡ συγκέντρωσις αὕτη ἐκλήθη ὀριακὴ συγκέντρωσις (Grenzkonzentration) μεταξὺ λυμάτων καὶ πηγμάτων (sol- καὶ gel- διαλυμάτων), χαρακτηρίζεται δὲ ἐν διάλυμα ὡς λῦμα ἐφ' ὅσον ἢ περιοχὴ δράσεως τῶν ἐν διαλύσει σωματιδίων ἀνευρίσκεται μικροτέρα τοῦ ὅλου ὄγκου τοῦ διαλύματος, πῆγμα δὲ ἐὰν αὕτη εἶναι μεγαλύτερα τοῦ ὄγκου τούτου, ὁπότε καὶ τὰ σωματίδια παρεμποδίζονται ἀμοιβαίως εἰς τὴν ἐλευθέραν κίνησιν αὐτῶν. Τὰ πηκτώματα ἀποτελοῦν ἰδιάζουσας κατάστασιν τῶν διαλυμάτων, ἣτις δὲν παρατηρεῖται εἰ μὴ μόνον εἰς τὰ κολλοειδῆ διαλύματα νηματοειδῶν μορίων, οὐδέποτε δὲ εἰς διαλύματα μικροκολλοειδῶν σωμάτων ἢ εἰς σφαιρικὰ κολλοειδῆ.

Ἡ σημαντικὴ διαφορὰ τοῦ ἰξῶδους μεταξὺ διαλυμάτων σφαιρικῶν καὶ νηματοειδῶν σωματιδίων καθίσταται καταφανεστέρα διὰ τῆς συγκρίσεως διαλυμάτων latex ἀφ' ἑνὸς καὶ καουτσούκ μ. β. 130.000 ἀφ' ἑτέρου. Διάλυμα 0.1% καουτσούκ εἰς βενζόλιον δεικνύει τὸ αὐτὸ ἰξῶδες μὲ ὑδατικὸν διάλυμα 10%

latex, ἐν ᾧ ὑπολογίζεται κατὰ προσέγγισιν τὸ βάρος τῶν ἐν διαλύσει σφαιρικῶν σωματιδίων τοῦ latex ὡς 10 ἑκατομμύρια φορές μεγαλύτερον τοῦ βάρους τῶν μορίων τοῦ καουτσούκ. Διάλυμα 0.68% περαιτέρω καουτσούκ βαθμοῦ πολυμερισμοῦ 1000 δὲν ἀνήκει πλέον εἰς τὰ λύματα, καθ' ὅσον ἢ περιοχὴ δράσεως τῶν νηματοειδῶν αὐτοῦ σωματιδίων ὑπολογίζεται ὅτι ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰ 150% τοῦ ὄγκου τοῦ διαλύματος.

Αἱ ἀναφερθεῖσαι σχέσεις μεταξὺ τοῦ μήκους τῶν νηματοειδῶν μορίων καὶ τοῦ ἰξῶδους τοῦ διαλύματος ἢ τοῦ σχηματισμοῦ πηκτωμάτων ἰσχύουν μόνον δι' ὁμοιοπολικὰς ἐνώσεις ἐντὸς ὁμοιοπολικῶν διαλυτικῶν ὑγρῶν. Πολὺ πολυπλοκώτεροι καθίστανται αἱ σχέσεις αὐταὶ προκειμένου περὶ ἑτεροπολικῶν μοριακῶν κολλοειδῶν, ὡς λ.χ. διαλυμάτων πρωτεϊνῶν ἢ σαπῶνων, ἐνθα τὸ ἰξῶδες μεταβάλλεται ἀναλόγως τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ὑδρογόνου τοῦ διαλύματος ἢ τῆς περιεκτικότητος αὐτοῦ εἰς οὐδέτερα ἄλατα. Τὸ ὑψηλὸν ἰξῶδες τῶν διαλυμάτων τῶν σαπῶνων ὀφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν νηματοειδῶν μικυλλίων, παραγομένων λόγῳ τῆς «λουφοβίας» τῶν μακρῶν ἰόντων τῶν λιπαρῶν ὀξέων, τῆς μὴ ἐφυγράνσεως δηλονότι αὐτῶν διὰ τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, διὰ τῆς κανονικῆς ἐπιθέσεως τῶν μορίων κατὰ τρόπον, ὥστε ἐξωτερικῶς νὰ εὑρίσκωνται αἱ «λουφιλεῖς» καρβοξυλικά ὁμάδες καὶ τὰ ἀνόργανα ἰόντα. Ἡ τοιαύτη δομὴ τῶν μικυλλίων τοῦ σάπωνος ἐδείχθη καὶ ραίντγκενοσκοπικῶς ὑπὸ τοῦ A. Thiessen. Ἡ κανονικὴ



κατεύθυνσις αὔξεσως
μικυλλίου

ἐναπόθεσις τῶν μορίων εἰς τὴν κατεύθυνσιν τῆς αὔξεσως τοῦ μικυλλίου προκαλεῖ τὸν σχηματισμὸν ἐπιμήκων μικυλλίων, εἰς τὰ ὁποῖα ὀφείλεται τὸ ὑψηλὸν ἰξῶδες τῶν διαλυμάτων τῶν σαπῶνων. Τὰ νηματοειδῆ ταῦτα μικύλλια, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ νηματοειδῆ μόρια, εἶναι ἀσταθῆ, ὡς συγκρατούμενα διὰ δυνάμεων van der Waals, διασπῶνται δὲ κατὰ τὴν αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας πρὸς ἀνεξάρτητα μόρια, ἐλαττωμένου οὕτω κατὰ τὴν θέρμανσιν καὶ τοῦ ἰξῶδους τοῦ διαλύματος.

Σχέσις μεταξύ ιξώδους και μοριακού βάρους.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐξίσωσως τοῦ Einstein δύναται νὰ ἀναζητηθῇ σχέσις μεταξύ τοῦ ιξώδους ἐνὸς διαλύματος καὶ τοῦ μοριακοῦ βάρους τῆς ἐν διαλύσει μακρομοριακῆς ἐνώσεως. Δι' εἰσαγωγῆς εἰς τὸν τύπον (*) τοῦ ὄγκου τοῦ νηματοειδοῦς μορίου ὑπὸ μορφήν μακροῦ κυλίνδρου ἀκτίνους r καὶ ὕψους h , λαμβάνεται:

$$\eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L \cdot r^2 \cdot \pi \cdot h}{M}$$

Δεδομένου ὅτι ὁ ὄρος h εἶναι ἀνάλογος τοῦ μοριακοῦ βάρους M , ἀπλοποιεῖται ὁ τύπος δι' εἰσαγωγῆς τῶν σταθερῶν ὄρων N_L καὶ πr^2 εἰς τὴν σταθερὰν K :

$$\eta_{sp} = K \cdot c.$$

Κατὰ τὴν ἐξίσωσιν ταύτην διὰ δοθεῖσαν συγκέντρωσιν τὸ εἰδικὸν ιξῶδες η_{sp} θὰ εἶναι πάντοτε τὸ αὐτό, ἀνεξαρτήτως τοῦ βαθμοῦ διασπορᾶς τοῦ κολλοειδοῦς εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, διάλυμα δηλονότι κανονικὸν ὡς πρὸς τὸ βασικὸν μόνιον διαφόρων πολυστευρολίων (λ.χ. 10.4%, μ.β. $C_6H_5 \cdot CH:CH_2 = 104$) θὰ δεῖ κνύη πάντοτε τὸ αὐτὸ ιξῶδες, ἀδιάφορον ἂν εὐρίσκωνται ἐν διαλύσει πολλὰ μικρὰ ἢ ἀντιστοίχως ὀλιγώτερα μακρομόρια, μεγάλου βαθμοῦ πολυμερισμοῦ. Ἀπεδείχθη πειραματικῶς ὅτι τοῦτο ἰσχύει κατὰ μεγάλην προσέγγισιν μόνον εἰς διαλύματα σωματιδίων σφαιρικῆς μορφῆς, ἔνθα πληροῦται ἡ προϋπόθεσις τοῦ Einstein, οὐχὶ δὲ καὶ εἰς τὰ νηματοειδῆ μόρια. Τὸ ἐν διαλύματι νηματοειδὲς μόνιον καταλαμβάνει ὄγκον οὐχὶ ἴσον πρὸς τὸν ὄγκον στερεοῦ κυλίνδρου τῶν διαστάσεων αὐτοῦ, ἀλλὰ τόσον, ὥστε νὰ δύναται νὰ κινηθῇ ἐλευθέρως περὶ τὸ κέντρον τοῦ βάρους αὐτοῦ. Ὁ ἀπαιτούμενος ὑπὸ ἐνὸς τοιούτου μορίου ὄγκου ἴσουται κατὰ Staudinger πρὸς τὸν ὄγκον πεπλατυσμένου κυλίνδρου ὕψους ἴσου πρὸς τὴν διάμετρον αὐτοῦ $2r$ καὶ ἐπιφανείας βάσεως $(h/2)^2 \pi$. Κατὰ ταῦτα ὁ τύπος (*) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L}{M} (h/2)^2 \pi \cdot 2r,$$

ἐπειδὴ δὲ ὁ ὄρος h εἶναι ἀνάλογος τοῦ μοριακοῦ βάρους, λαμβάνομεν:

$$\eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L}{4} h \cdot \pi \cdot 2r,$$

ἢ ἀπλούστερον δι' εἰσαγωγῆς τῶν σταθερῶν ὄρων εἰς τὴν σταθερὰν K_m :

$$\eta_{sp} = K_m \cdot c \cdot h \quad \text{καὶ} \quad \eta_{sp}/c = K_m \cdot M$$

Ἡ νέα αὕτη σταθερὰ K_m ὑπελογίσθη δι' ἀραιὰ διαλύματα διαφόρων ἡμικολλοειδῶν σωμάτων ὡς ἔχουσα κατὰ μέσον ὄρον τὴν τιμὴν $2,5 \cdot 10^{-4}$, διὰ τὴν κυτταρίνην καὶ τὰ παράγωγα αὐτῆς $10,5 \cdot 10^{-4}$, διὰ τὰ πολυστευρόλια $1,9 \cdot 10^{-4}$ καὶ διὰ τὸ καουτσούκ $3,8 \cdot 10^{-4}$.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς K_m δύναται νὰ προσδιορισθῇ τὸ μοριακὸν βᾶρος τῶν ὑψιμοριακῶν ἐυκολλοειδῶν σωμάτων. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ιξώδους δέον νὰ ἐπιτελῆται εἰς λίαν ἀραιὰ διαλύματα διὰ ν' ἀποφευχθοῦν τὰ σφάλματα τῆς μὴ αὐστηρᾶς ἐφαρμογῆς κατὰ τὴν ἐκροὴν τοῦ ὑγροῦ τοῦ νόμου Hagen-Poiseuille. Παρατηρεῖται δηλονότι εἰς τὰ διαλύματα μακρομοριακῶν ἐνώσεων ὅτι τὸ εἰδικὸν ιξῶδες εὐρίσκειται διάφορον, ἀναλόγως ἂν ἡ ἐκροὴ τοῦ ὑγροῦ λάβῃ χώραν δι' εὐρυτέρου ἢ στενω-

τέρου σωλήνος καὶ ἀντιστρόφως ἀνάλογον τῆς ταχύτητος ἐκροῆς, ἐλαττούμενον κατὰ τὴν αὕξησιν τῆς ταχύτητος ἐκροῆς. Ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς K_m ἰσχύει δι' ἑκάστην πολυμερομόλογον σειρὰν καὶ δι' ἕκαστον διαλυτικὸν ὑγρὸν. Ἡ ἐξάρτησις αὐτῆς ἐκ τοῦ εἴδους τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ εἶναι πρόδηλος, καθ' ὅσον τὸ ιξῶδες ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἐφύγρυνσιν καὶ τὴν μορφήν τῶν μορίων τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ. Ἡ ἐξάρτησις τοῦ εἰδικοῦ ιξώδους ἐκ τῆς μορφῆς τῶν μορίων καταφαίνεται σαφῶς εἰς τὸ παράδειγμα τῶν διχλωραιθυλενίων, ἔνθα τὸ εἰδικὸν ιξῶδες τῆς cis-μορφῆς ἔχει τιμὴν 0.003901, τῆς δὲ trans- 0.004553.

Ἀποδείξεις τῆς μακρομοριακῆς δομῆς τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων.

Ἡ σπουδαιότερα μέθοδος ἀποδείξεως τῆς ταυτότητος μεταξύ τοῦ ἐν διασπορᾷ ἐντὸς τοῦ διαλυτικοῦ μέσου σωματιδίου καὶ τοῦ χημικοῦ μορίου τῆς ἐνώσεως ἀνάγεται εἰς τὴν εὔρεσιν τῆς ἐν τῷ μορίῳ χαρακτηριστικῆς μακρομοριακῆς ρίζης, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν τῆς ρίζης κατὰ Liebig, τοῦ τμήματος δηλονότι ἐκείνου τῆς ἐνώσεως, τὸ ὁποῖον κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις παραμένει ἀμετάβλητον. Ἐκ τῆς σταθερότητος τῆς ρίζης συνάγεται ἡ πρὸς ἄλληλα σύνθεσις τῶν ἀποτελούντων ταύτην ἀτόμων διὰ κυρίων μονάδων συγγενείας, ἐκ τοῦ μεγέθους δὲ τέλος τῆς ρίζης ἀνευρίσκεται καὶ τὸ μέγεθος τοῦ χημικοῦ μορίου.

Δι' ἀπ' εὐθείας φυσικῶν μετρήσεων ἐπὶ τῶν διαλυμάτων ὑψιμοριακῶν σωμάτων, πολυσακχαριτῶν, καουτσούκ κ.λ., προσδιορίζεται, ὡς ἐτονίσθη, τὸ μέγεθος τῶν σωματιδίων. Ἐξ αὐτοῦ πάλιν προκύπτει ὅτι τὰ κολλοειδῆ ταῦτα σωματίδια ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἑκατοντάδας, πολλακίας χιλιάδας, βασικῶν μορίων, ἀπομένει δὲ ἡ πιστοποίησις, ἂν τὸ σύνολον τῶν βασικῶν αὐτῶν μορίων εὐρίσκηται ἐντὸς τοῦ κολλοειδοῦς σωματιδίου συνηνωμένον διὰ κυρίων μονάδων συγγενείας ἢ ἂν μέρος μόνον αὐτῶν σχηματίζῃ διὰ κυρίων μονάδων συγγενείας ἀλύσεις, αἵτινες περαιτέρω συζεύγνυνται πρὸς ἀποτελέσειν μικυλλίων.

Πρὸς ἀπόδειξιν τούτου ἐκτελοῦνται χημικαὶ ἀντιδράσεις τοιαύτης φύσεως, ὥστε εἰς αὐτὰς νὰ μετέχουν χαρακτηριστικαὶ ομάδες τῶν βασικῶν μορίων. Εἰς τὰ προκύπτοντα κολλοειδῆ διαλύματα τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως προσδιορίζεται ἐκ νέου τὸ βᾶρος τοῦ σωματιδίου, ἐξ αὐτοῦ δὲ ὁ ἀριθμὸς τῶν βασικῶν μορίων, τῶν ἀποτελούντων τὸ νέον κολλοειδὲς σωματίδιον. Ἐφ' ὅσον διὰ καταλλήλου ἐκλογῆς τῶν ὄρων τῆς ἀντιδράσεως ἀποδειχθῇ ὅτι ὁ μέσος βαθμὸς πολυμερισμοῦ τοῦ νέου κολλοειδοῦς σωματιδίου εἶναι ὁ αὐτὸς μὲ τὸν τοῦ ἀρχικοῦ σώματος, διαφέρει δὲ τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως μόνον ὡς πρὸς τὴν φύσιν τῶν ὑποκαταστατῶν, καλοῦνται τὰ λαμβανόμενα προϊόντα **πολυμερῶς ἀνάλογα**.

Δεδομένου ὅτι εἰς τὰ ὑψιμοριακὰ σώματα περιέχεται κατὰ κανόνα μία πολυμερομόλογος σειρὰ καὶ οὐχὶ εἷς καὶ μόνος ἀντιπρόσωπος ταύτης, αἱ ἀντιδράσεις αὗται λαμβάνουν χώραν μετὰ τῶν διαφόρων μελῶν ἑκάστης σειρᾶς, εἰς πάσας δὲ τὰς περιπτώ-

σεις προκύπτουν προϊόντα πολυμερῶς ἀνάλογα τῶν ἀρχικῶν σωμάτων. Ἰδιαιτέρως χαρακτηριστική εἰς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην εἶναι ἡ ἔρευνα ἐπὶ τῶν πολυσακχαριτῶν, ἔνθα ὁ βαθμὸς πολυμερισμοῦ αὐτῶν δὲν μεταβάλλεται κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν διαφορωτάτων διαλυτικῶν μέσων. Οὕτως ὁ βαθμὸς τοῦ πολυμερισμοῦ πολυσακχαριτῶν εἰς διαλύματα ἀντιδραστηρίου τοῦ Schweitzer ἢ φορμαμιδίου προσδιορίζεται ὁ αὐτός, ὡς καὶ προκειμένου περὶ τῶν πολυμερῶς ἀναλόγων ὀξικῶν ἐστέρων αὐτῶν ἐν ἀκετόνῃ ἢ χλωροφορμῇ, μὴ μεταβαλλόμενος οὐδὲ κατὰ τὴν αὐξησιν τῆς θερμοκρασίας τῶν διαλυμάτων.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων αὐτῶν ἀντίκεινται εἰς τὴν παραδοχὴν τῆς συστάσεως τῶν κολοειδῶν σωματιδίων ἐκ μικυλλίων, καθ' ὅσον εἰς ταῦτα αἱ δυνάμεις συνοχῆς ἐντὸς τοῦ σωματιδίου μεταβάλλονται λίαν αἰσθητῶς ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῆς ὑποκαταστάσεως, τῆς φύσεως τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ τῆς θερμοκρασίας. Αἱ συνεκτικαὶ δυνάμεις ἐντὸς τοῦ μικυλλίου εἶναι διάφοροι λ.χ. εἰς τὰς ὕδροξυλιωμένας ἐνώσεις ἢ εἰς τοὺς ἐστέρας αὐτῶν, μεταβαλλόμεναι ἐπίσης ἀναλόγως τοῦ μήκους τοῦ μορίου.

Διὰ τοιούτων πολυμερῶς ἀναλόγων ἀντιδράσεων ἀποδεικνύεται, ὅτι τὰ εἰς μέγαλον ἐν πολλοῖς ἀριθμὸν βασικά μορία, τὰ συνερχόμενα πρὸς ἀποτέλεσιν τῶν εὐκολλοειδῶν σωματιδίων, συνδέονται μετ' ἀλλήλων διὰ κυρίων μονάδων συγγενείας, ἀποτελοῦντα γνήσια μακρομόρια, καθ' ὅσον τὸ μέγεθος τῆς ρίζης αὐτῶν παραμένει κατὰ τὰς ἀντιδράσεις ταύτας ἀναλλοίωτον, ἢ δὲ μόνη διαφορὰ μεταξὺ τῶν μακρομοριακῶν καὶ μικρομοριακῶν ἐνώσεων συνοψίζεται εἰς τὸ διάφορον μέγεθος τῆς ρίζης αὐτῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τὸ διὰ φυσικῶν μεθόδων προσδιοριζόμενον μοριακὸν βᾶρος συμπίπτει μὲ τὸ βᾶρος τοῦ μορίου ὑπὸ τὴν χημικὴν αὐτοῦ ἔννοιαν.

Τὸ μέγιστον μόριον, τοῦ ὁποῦ ἢ μακρομοριακὴ δομὴ ἀπεδείχθη κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην, εἶναι τὸ τοῦ ὀξικοῦ γλυκογόνου, μέσου μοριακοῦ βάρους 1,5 ἑκατομμυρίου, συγκείμενον ἐξ 180 000 ἀτόμων συνηνωμένων διὰ κυρίων μονάδων συγγενείας πρὸς ἕν σφαιρικὸν ὑψιμόριον. Προκειμένου περὶ τῶν πρωτεϊνῶν δὲν ἐδείχθη εἰσέτι, ἐὰν τὰ δι' ὠσμωτικῶν, βισκοζιμετρικῶν ἢ ὑπερφυγοκεντρικῶν προσδιορισμῶν ἀνευρισκόμενα παμμέγιστα βάρη σωματιδίου συμπίπτουν μὲ τὰ χημικὰ μοριακὰ βάρη τῶν ἐνώσεων αὐτῶν.

Φαινόμενα παλαιώσεως τῶν ὑψιμοριακῶν σωμάτων

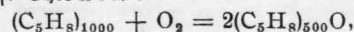
Ὡς φαινόμενα παλαιώσεως χαρακτηρίζονται αἱ κατὰ τὴν παραμονὴν παρατηρούμεναι μεταβολαὶ τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων τῶν ὑψιμοριακῶν σωμάτων, ἰδιαιτέρως δὲ τῆς διαλυτότητος καὶ τοῦ ἰξώδους τῶν διαλυμάτων αὐτῶν. Οὕτω κατὰ τὴν παραμονὴν μετατρέπεται τὸ διαλυτόν, εἰς πᾶσαν ἀναλογίαν διογκούμενον καουτσούκ εἰς ἀδιάλυτον, εἰς περιωρισμένον μόνον βαθμὸν διογκούμενον. Κατὰ τὴν μάλαξιν τοῦναντίον καθίσταται τὸ καουτσούκ μᾶλλον εὐδιάλυτον, παρέχον κατὰ πολὺ ὀλιγώτερον ἰξώδη διαλύματα ἀπὸ τὸ ἀρχικὸν προϊόν. Δεδομένου ὅτι ἡ δομὴ τῶν ὑψιμοριακῶν σωμάτων παρὰ τὰ φαινόμενα ταῦτα τῆς παλαιώσεως δὲν μεταβάλλεται, ἀπέδιδοντο

πρότερον ταῦτα εἰς μεταβολὰς τῆς συνθέσεως τῶν μικυλλίων.

Φαινόμενα παλαιώσεως ἐμφανίζονται κυρίως εἰς ὑψιμοριακὰ σώματα μὲ μακρὰ νηματοειδῆ μόρια, καὶ δὴ εἰς τὰ περιέχοντα ἐν τῷ μορίῳ αὐτῶν, ὡς τὸ καουτσούκ καὶ ἡ κυτταρίνη, ἐνεργοὺς ομάδας προσφόρους εἰς ἀντιδράσεις. Μακρομοριακὰ κεκορεσμένα παράγωγα τῶν παραφινῶν, ὡς λ. χ. τὰ πολυστυρόλια καὶ τὸ ὕδροκαουτσούκ, εἶναι σταθερά, μὴ δεικνύοντα τοιαῦτα φαινόμενα οὔτε εἰς τὴν στερεὰν κατάστασιν οὔτε εἰς διαλύματα.

Ἡ παρατήρησις αὕτη προδίδει ὅτι τὰ φαινόμενα παλαιώσεως συνδέονται μὲ χημικὰς ἀντιδράσεις. Πράγματι ἐλαχίστη ποσότης οὐσιῶν ἱκανῶν πρὸς ἀντιδράσεις, κυρίως δὲ τὸ ὀξυγόνον τοῦ ἀέρος μεταβάλλουν σημαντικῶς τὴν φυσικὴν συμπεριφορὰν τῶν μακρομοριακῶν προϊόντων. Παρατηρήθη ὅτι ἡ μετατροπὴ τοῦ διαλυτοῦ καουτσούκ εἰς ἀδιάλυτον ὀφείλεται εἰς τὴν σύζευξιν τῶν μορίων αὐτοῦ διὰ γεφυρῶν ἐξ ἀτόμων ὀξυγόνου πρὸς παραγωγὴν τριδιαστάτων μοριακῶν συμπλεγμάτων καὶ τὴν ἀπώλειαν κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον τῆς ἰδίας αὐτῶν μοριακῆς κινήσεως ἐντὸς τῶν διαλυμάτων. Καουτσούκ φυλασόμενον ἐπιμελῶς μακρὰν τοῦ φωτός καὶ τοῦ ἀέρος δὲν ὑφίσταται παλαιώσιν. Πειραματικῶς ἀνευρέθη εἰς ποίαν ἐλαχίστην ἀκὸμη ἀναλογίαν δύναται ἢ παρουσία ξένου σώματος νὰ ἐπιδράσῃ ἐπὶ τῶν μακρῶν νηματοειδῶν μορίων εὐκολλοειδοῦς τινος. Κατὰ τὸν πολυμερισμὸν καθαρῶτατου στυρολίου παρασκευάζεται διαλυτὸν πολυστυρόλιον, ἀποτελούμενον ἐκ νηματοειδῶν μορίων. Παρουσία ἰχνῶν, 0.002 %, διβινυλοβενζολίου κατὰ τὸν πολυμερισμὸν συζεύγνυνται τὰ νηματοειδῆ ταῦτα μόρια πρὸς ἄλληλα διὰ γεφυρῶν ἐκ διβινυλοβενζολίου, λαμβανομένου οὕτω προϊόντος ἐκ τριδιαστάτων μορίων ἀδιαλύτου, εἰς περιωρισμένην μόνον κλίμακα διογκούμενου. Ἡ μετατροπὴ αὕτη δὲν εἶναι ἀναστρεπτὴ κατὰ τὴν μάλαξιν τῶν τριδιαστάτων αὐτῶν μορίων τῇ ἐπιδράσει τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος διασπῶνται τὰ μόρια εἰς ἀπλούστερα, ἢ δὲ διάσπασις αὕτη ὑποβοηθεῖται καὶ διὰ τῆς μηχανικῆς κατὰ τὴν μάλαξιν θραύσεως τῶν ἀρχικῶν μορίων εἰς ἀπλούστερα.

Αἱ κατὰ τὴν παραμονὴν μεταβολαὶ τοῦ ἰξώδους τῶν διαλυμάτων τῶν εὐκολλοειδῶν ὀφείλονται κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον εἰς τὴν διὰ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος διάσπασιν τῶν νηματοειδῶν αὐτῶν μορίων. Ἐὰν δεχθῶμεν διὰ τὴν τοιαύτην διάσπασιν τοῦ καουτσούκ τὴν ἐξίσωσιν:



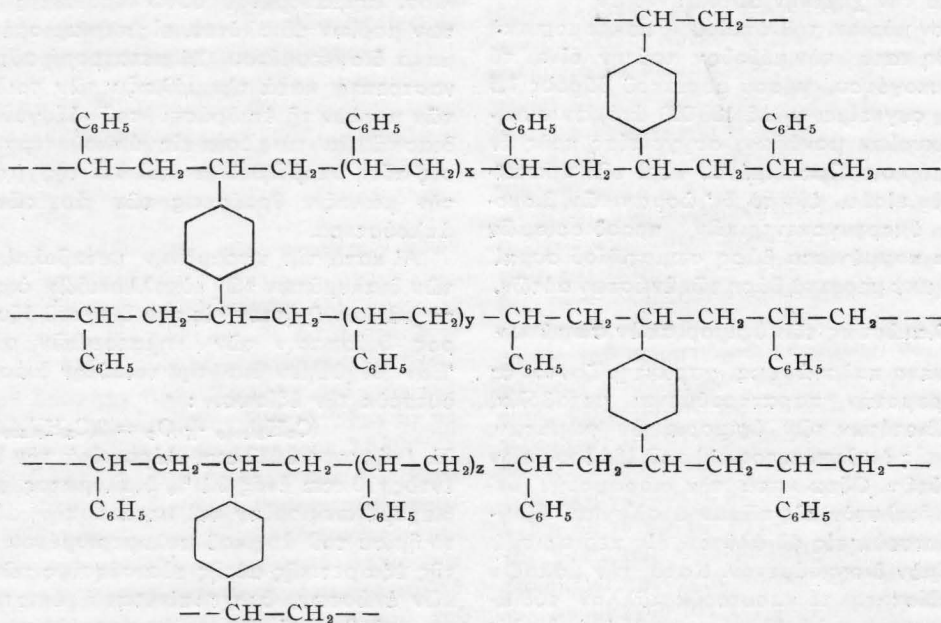
θὰ ἐπῆρκον 0.012 ccml ἀέρος διὰ τὴν διάσπασιν τῶν ἐντὸς 10 ccml ἑνὸς 0.1 % διαλύματος καουτσούκ περιεχομένων μορίων καὶ μετατροπῆν αὐτοῦ εἰς κατὰ τὸ ἥμισυ τοῦ ἀρχικοῦ πολυμερισμένου προϊόντος. Λόγῳ τῆς ἐξαιρετικῆς αὐτῆς εὐαισθησίας τῶν μακρομοριακῶν ἐνώσεων, δυσχεραίνεται ἡ ἐπιστημονικὴ ἔρευνα αὐτῶν, αἱ δὲ πολυμερανάλογοι ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι κατ' ἀπλοῦν καὶ σαφῆ τρόπον θὰ ἠδύναντο νὰ ὀδηγήσουν εἰς τὴν ἀνεύρεσιν τῆς μακρομοριακῆς δομῆς πλείστων ὑψιμοριακῶν σωμάτων,

είς περιωρισμένην κλίμακα μόνον εφαρμόζονται.

Είς την χημείαν τών μακρομοριακών ενώσεων, έν συμπεράσματι, περιλαμβάνονται δύο σημαντικώταται τάξεις σωμάτων, ή τών ύφανσίμων και τεχνητών έν γένει ύλών και ή τών πρωτεϊνών. Τό πρόβλημα της διά της έπιστημονικής έρεύνης επί της δομής και του μεγέθους του μορίου άνευρέσεως της αίτίας της προκαλούσης την εμφάνισιν τών ιδιάζουσών φυσικών ιδιοτήτων τών είς την βιομηχανίαν άπαραιτήτων φυσικών ύφανσίμων ύλών ή τών τεχνητών ύποκαταστάτων τών φυσικών ύψιμοριακών ενώσεων, δύναται νά θεωρηθί ότι έλύθη κατ' άρχήν. Η έπέκτασις της μέχρι τουδε έρεύνης μέχρι και τών τελευταίων λεπτομερειών της συντάξεως τών μακρομορίων μικράν σημασίαν κέκτηται, δεδομένου ότι ή παρουσία έντός του μορίου έπιπροσθέτων χημικών ομάδων έλάχιστα μόνον έπηρεάζει τάς φυσικάς ιδιότητάς τών μακρομορίων.

Η σημασία της έρεύνης επί της έτέρας τάξεως τών ύψιμοριακών σωμάτων έπεκτείνεται είς την βιολογίαν πρός κατανόησιν ώρισμένων φαινομένων της λειτουργίας της ζωής. Η επίδρασις λ. χ. έλαχίστων ποσοτήτων βιταμινών ή όρμονών άπεδίδετο μέχρι τουδε είς την καταλυτικήν δράσιν τών σωμάτων αυτών. Τοιαύται έλάχισται ποσότητες όμως θα ήδύναντο, κατá τá λεχθέντα, νά προκαλέσουν σημαντικάς αλλοιώσεις είς τά ύψιμόρια τών πρωτεϊνικών σωμάτων και νά έπηρεάσουν ούτω βιολογικάς λειτουργίας του όργανισμού. Λαμβανομένου ύπ' όψιν ότι ή ποσότης του μικρομοριακού σώματος, ή όποία δύναται διά χημικών άντιδράσεων νά αλλοιώση μίαν δεδομένην ποσότητα μακρομοριακού σώματος είναι τοσοούτον μικρότερα, όσον μεγαλύτερον είναι τό μό-

ριον του άλλου, έμφαίνεται ή σημασία του προσδιορισμού ούχι μόνον του βάρους του σωματιδίου τών πρωτεϊνών, αλλά και του μεγέθους του χημικού αυτών μορίου. Έάν κατá ταύτα τό χημικόν μοριακόν βάρος της αίμοκυανίνης συμπίπτη με τό διά της ύπερφυγοκέντρου άνευρεθέν βάρος σωματιδίου, ίσον πρός 6.6 εκατομμύρια, θα έπήρκει 1 χιλιοστόγραμμον μιάς προσφόρου πρός άντιδράσεις ένώσεως μοριακού βάρους περί τό 100 διά νά αλλοιώση χημικώς 66 γραμμάρια αίμοκυανίνης. Έκ τών άποτελεσμάτων όμως τών διά της ύπερφυγοκέντρου επί τών πρωτεϊνών έρευνών του Svedberg και τών συνεργατών αυτου φέρεται πιθανός ό σχηματισμός του ύψιμορίου τών πρωτεϊνών δι' έπαναλήψεως ένός στοιχειώδους πρωτεϊνικού σωματιδίου βάρους 34.500, του όποιου άκέραια πολλαπλάσια δεικνύουν ως βάρος σωματιδίου πάσαι αί έξετασθεΐσαι πρωτεΐναι. Ούτως, εάν τό άνευρεθέν βάρος σωματιδίου της αίμοκυανίνης άποτελή τό βάρος ένός μικυλλίου, συγκειμένου έξ 192 μορίων του στοιχειώδους πρωτεϊνικού σώματος του Svedberg, τότε θα άπητείτο 192 φορές μεγαλύτερα ποσότης ένεργου ούσίας, 0,2 γραμμάρια, διά την αυτήν άντίδρασιν. Είς τάς μετά βιολογικών φαινομένων συνδεομένας μακρομοριακάς ένώσεις έπομένως, αί όποίαι άποτελούνται ούχι έξ ένός μόνον βασικού μορίου είς μεγαλύτερον ή μικρότερον βαθμόν πολυμεριζομένου, άλλ' έξ σειράς όλης συγγενών μικρομοριακών έτεροπολικών ένώσεων, ή εϋρεσις του μοριακού αυτών βάρους και της δομής αυτών δέν άποτελεί είμή τό πρώτον μόνον βήμα πρός διερεύνησιν τών πάσης φύσεως προβλημάτων, τά όποία περιβάλλουν αυτάς, πρός την κατεύθυνσιν δέ ταύτην συγκεντρούνται σήμεραν αί συνδυασμένα προσπάθειαι τών χημικών και τών βιολόγων.



(Συντακτικός τύπος τριδιαστάτου πολυστυρολλου μετά γεφυρών έκ διβινυλοβενζολίου).

ΑΙ ΤΕΛΕΥΤΑΙΑΙ ΕΡΕΥΝΑΙ ΕΠΙ ΤΩΝ ΠΗΚΤΙΝΙΚΩΝ ΥΛΩΝ

Υπό ΑΝΤΩΝΙΟΥ Ν. ΝΙΚΟΛΑΟΥ, Χημικού
Έργοστασίων Ζ. Α. Α. Ε.

Εισήχθη τῆ 25 Ἰουνίου 1939.

Αἱ πηκτινικά ὄλαι, ἀποτελοῦσαι ἰδιαίτερον συστατικὸν τῶν φυτικῶν ἰστών, εἶναι οὐσίαι κατακρημιζόμεναι δι' ἀλκοόλης ὡς πηκτώδης μάζα, ἐκπληροῦν δὲ βιολογικὸν προορισμὸν συμπληροῦσαι τὰ μεταξὺ τῶν κυττάρων νεαρῶν φυτικῶν ἰστών ὑπάρχοντα κενά.

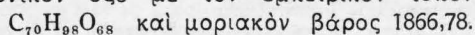
Ἄν καὶ ἡ ὑπαρξίς αὐτῶν εἶναι γνωστὴ ἀπὸ ἑκατὸν καὶ πλέον ἔτων, μόλις κατὰ τὰ τελευταῖα εἴκοσι εἴτη κατέγιναν πολλοὶ ἐρευνῆται εἰς τὴν μελέτην αὐτῶν, καταλήξαντες εἰς ἀποτελέσματα ἄκρως ἱκανοποιητικὰ τόσο ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως ὅσον καὶ ἀπὸ τῆς ἀπόψεως τοῦ ρόλου τὸν ὁποῖον παίζουν αὐταὶ κατὰ τὴν παρασκευὴν διαφόρων πηκτινικῶν παρασκευασμάτων καὶ μαρμελάδων.

Ὡς τὸ σπουδαιότερον κέντρον τῶν ἐπὶ τῶν πηκτινικῶν ὑλῶν ἐπιστημονικῶν ἐρευνῶν δύναται νὰ θεωρηθῆ τὸ ἀμερικανικὸν Πανεπιστήμιον Delaware, ὅπου μάλιστα ἔχει ἰδρυθῆ ἰδικὸς γεωπονικὸς καὶ χημικὸς σταθμὸς ἐρευνῶν ἐπὶ τῶν πηκτινικῶν ὑλῶν.

Μετὰ τὴν Ἀμερικὴν τόσο ἀπὸ ἐρευνητικῆς ἀπόψεως ὅσον καὶ ἀπὸ ἀπόψεως ἱκανοῦ καταναλωτικοῦ κοινοῦ ἔρχεται ἡ Γερμανία, ἥτις μάλιστα παρεσκεύασε τὸ πρῶτον πηκτινικὰς ὑλας ἐξ ἀρχικῶν ὑλῶν εἰσαχθεῖσων ἀπὸ τὸ ἐξωτερικόν.

Ἡ κεντρικὴ γερμανικὴ ὑπηρεσία Garten- und Weinbauwirtschaft ὑπεστήριξε διὰ σειρᾶς εὐεργετικῶν καὶ προστατευτικῶν μέτρων τὴν πληρεστέραν καὶ ἐμβριθεστέραν διερεύνησιν ἐπὶ τῶν πηκτινικῶν ὑλῶν.

Κατὰ τοὺς Ἀμερικανοὺς Ph. B. Myers καὶ G. L. Baker αἱ πηκτινικά ὄλαι (πηκτίναι) σύγκεινται ἀπὸ ἀνυδρο-ἀραβινοζογαλακτοζο-7 μεθοξυ-τετραγαλακτουρονικὸν ὄξυ μὲ τὸν ἐμπειρικὸν τύπον



Οἱ αὐτοὶ ἐρευνῆται διὰ μεταγενεστέρων πειραμάτων κατέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι αἱ πηκτινικά ὄλαι εἰς τὴν μεγαλυτέραν κατάστασιν πολυμερισμοῦ, ὑπὸ τὴν ὁποίαν καὶ παρουσιάζονται εἰς τὰς πρωτοπηκτίνας, ἀποτελοῦνται ἐκ δύο μορίων τετραγαλακτουρονικοῦ ὄξεος.

Οἱ Ἀμερικανοὶ ἐρευνῆται συνεκέντρωσαν τὰς προσπάθειάς των εἰς τὴν ἀπόκτησιν καὶ παρασκευὴν πηκτινικῶν ὑλῶν μὲ ὅσον τὸ δυνατόν μεγαλυτέραν ἱκανότητα σχηματισμοῦ πηκτῶν. Προϋπὸθεσις πασῶν τῶν ἀνωτέρω ἐρευνῶν ἐτέθη ἡ μέτρησις τῆς σταθερότητος μιᾶς πηκτῆς.

Πρὸς μέτρησιν ταύτης εἰργάσθησαν διὰ τῆς ὑπὸ τοῦ Sucharipa ἐπινοηθείσης συσκευῆς, ἥτις βασίζεται ἐπὶ τῆς διαρρήξεως ἑνὸς στρώματος πηκτῆς ὠρισμένου πάχους διὰ πίεσεως ἀέρος μετρομένης διὰ μανομέτρου.

Ἡ ἀνωτέρω ἀναφερθεῖσα συσκευὴ Sucharipa ἐτελειοποιήθη ὑπὸ τοῦ L. W. Taar, ὅστις τελικῶς ἀντὶ νὰ μετρή τὴν πίεσιν τοῦ ἀέρος, μετρεῖ τὴν ἐπὶ τῆς πηκτῆς ἐξασκουμένην πίεσιν τοῦ ὕδατος.

Ἡ πηκτινικὴ ἱκανότης τῶν πηκτινικῶν ὑλῶν ἐκ-

φράζεται μὲ τὸν ἀριθμὸν γραμμαρίων σακχάρους ὁστικ ἀπαιτεῖται πρὸς παρασκευὴν ἑνὸς γραμμαρίου πηκτῆς ὠρισμένης σταθερότητος.

Ὁ ἀριθμὸς οὗτος τῶν ἀπαιτουμένων γραμμαρίων τῆς σακχάρους ὀνομάζεται ἀριθμὸς πηκτῆς (Geleezahl).

Οἱ Myers καὶ Baker χρησιμοποίησαντες τὸ πηκτόμετρον Taar, εἶδον ὅτι ἡ πηκτινικὴ ἱκανότης δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μῆριον τῶν πηκτινικῶν ὑλῶν, ἀλλ' ἀπὸ τὸν βαθμὸν πολυμερισμοῦ αὐτῶν.

Ἀντιθέτως δὲ πρὸς τὴν παραδοχὴν τῶν Luers καὶ Lockmüller φαίνεται, ὅτι οὔτε τὸ περιεχόμενον μεθοξύλιον ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς πηκτινικῆς ἱκανότητος.

Ἡ ἱκανότης αὕτη δύναται ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας, ὡς π. χ. διὰ μακρᾶς θερμάνσεως ἑνὸς διαλύματος, νὰ καταστραφῆ χωρὶς νὰ σημειωθῆ ἀντίστοιχος πτώσις τοῦ περιεχομένου μεθοξυλίου. Ἐπίσης ἀκριβῆ κρίσιν ἐπὶ τῆς πηκτινικῆς ἱκανότητος δύναται νὰ μᾶς δώσῃ τὸ ἰξώδες ἑνὸς διαλύματος πηκτῆς.

Συμφώνως πρὸς τὰς διερευνήσεις καὶ πιστοποιήσεις τῶν Hardy, Wedelmuth καὶ ἄλλων, κατέληξαν οἱ Myers καὶ Baker ἐργασθέντες ἐπὶ καθαρᾶς πηκτίνης κίτρου, εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ σταθερότης μιᾶς πηκτῆς (ἄνευ ὑπολογισμοῦ τῆς πυκνότητος τοῦ πηκτινικοῦ διαλύματος) εἶναι σημαντικὸς παράγων ἐπιδρῶν ἐπὶ τοῦ ἰξώδους τοῦ χρησιμοποιηθέντος διαλύματος καὶ ὅτι ὁ ἀνωτέρω ἀναφερθεὶς ἀριθμὸς πηκτῆς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ ἰξώδες τοῦ διαλύματος.

Ἄλλ' ἡ ἀποκτηθεῖσα πηκτίνη ἀπὸ ὑπολείμματα μῆλων ἔδωκεν ἄλλα ἀποτελέσματα, περιέχουσα σχετικῶς ἠύξημένον ποσὸν ἀμύλου. Ὡς ἐκ τούτου ἀποδεικνύεται, ὅτι ἡ μέθοδος τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἰξώδους ἔχει τὰ μειονεκτήματά της, καθότι τὰ τοιοῦτου εἶδους παρασκευάσματα περιεῖχον σάκχαρα, ἄμυλον καὶ ἄλλα τινὰ ἄλλα ἢ δυνατόν νὰ εἶχον νοθευθῆ δι' αὐτῶν.

Ἐπὶ τῆ βάσει νεωτέρων καὶ ἐκτεταμένων δοκιμῶν μετρήσεως τοῦ ἰξώδους, οἱ ἴδιοι ἐρευνῆται ἐπιστοποίησαν (ἐργασθέντες ἐπὶ διαλυμάτων 0,5 % ληφθέντων διὰ τοῦ σιφωνίου τοῦ Ostwald), ὅτι τὸ ἰξώδες δύναται νὰ φθάσῃ μέχρι τοῦ 17, δηλ. ἕνα ὕψηλόν βαθμὸν πηκτινικῆς ἱκανότητος, δημιουργοῦντες συγχρόνως μιαν ἀρκούντως ἀκριβῆ κλίμακα μετρήσεως ταύτης.

Ἀπὸ 17-31 (ἀριθμῶν ἰξώδους) μένει ὁ ἀριθμὸς τῆς πηκτῆς, ἴσως συνεπεῖα μερικῆς διασπάσεως ἀραβινόζης καὶ γαλακτόζης, κατόπιν τῆς ὁποίας ὁ ἀριθμὸς τῆς πηκτῆς μὲ περαιτέρω ἀξίωσιν τοῦ ἰξώδους ὀφίσταται ἀκόμη μερικὴν ἀνύψωσιν.

Ὁ Sucharipa μελετῶν τὴν πηκτὴν τῶν πορτοκαλίων Albedo ἔφθασεν εἰς τὸ ἀποτέλεσμα, ὅτι αἱ ἀδιάλυτοι πρωτοπηκτίναι, ἡ μορφή ὑπὸ τὴν ὁποίαν παρουσιάζονται ἕν γένει αἱ πηκτινικά ὄλαι, δύναται νὰ θεωρηθοῦν ὡς χημικὴ ἔνωσις πηκτῶν καὶ κελλουλόζης.

Ἐνῶ ὁ Ehrlich τὰς παραδέχεται ὡς χημικὰς ἔνωσεις πηκτῶν καὶ ἀραβάνης.

Κατά τους Myers και Baker αί πρωτοπηκτίναι κατά τρόπον συμπερασματικόν είναι πολυσύνθετος χημική ένωση ελευθερουμένη κατά την διάρκειαν της ώριμάνσεως ένεκα προιούσης ύδρολύσεως.

Ός πρός τό ζήτημα της έκχυλίσεως τών πηκτικῶν ὑλῶν ἀπό ἀδιάλυτα πηκτινοῦχα συστατικά, δηλ. τήν πρωτοπηκτίνην (ὡς τό πρῶτον ὠνομάσθη ὑπό τοῦ Α. Tschirch), κατέληξαν εἰς τό συμπέρασμα ὅτι μία ὑδρόλυσις τῆς πρωτοπηκτίνης δύναται νά πραγματοποιηθῆ ἢ τῆ βοθηεία ἐνζύμων ἢ διά θερμάνσεως μέ ἀραιά ὀξέα, ὡς γαλακτικόν, κιτρικόν, τρυγικόν, ὀξικόν, μηλικόν, ὑδροχλωρικόν καί θειικόν.

Ἡ πραγματική ἀξία μιᾶς μεθόδου έκχυλίσεως δέν ἐξαρτᾶται μόνον ἀπό τήν ἀπόδοσιν εἰς πηκτικᾶς ὕλας, ἀλλά καί ἀπό τήν πηκτικὴν ἱκανότητα ταύτης.

Ός καλύτερα δυνατὴ ὑδρόλυσις δύναται νά ἐνοηθῆ ἢ ἀποδίδουσα πηκτίνην μέ τὸν μεγαλύτερον δυνατὸν βαθμὸν πηκτικῆς, ἥτις θὰ ἦτο ἀποτέλεσμα μιᾶς πολὺ καλῆς ἀποδόσεως καί μιᾶς ἰσχυρᾶς πηκτικῆς ἱκανότητος.

Ἄφοῦ εἶχον ἤδη εὔρει ὅτι ἡ έκχύλις δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος δέν ἀποδίδει καλύτεραν ποιότητα πηκτίνης ἀπὸ τήν δι' ἀραιῶν ὀξέων κατεργασίαν, ἐξήτασαν λεπτομερέστερον τήν ἐπίδρασιν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ὑδρογόνου τοῦ μέσου έκχυλίσεως ἐπ' αὐτῆς. Πρὸς τοῦτο προσετέθησαν κατὰ τήν ἐξαγωγήν τοῦ χυμοῦ τῶν πορτοκαλίων *albedo*, διά βρασμοῦ διαφόρου διάρκειας εἰς ἀπεσταγμένον ὕδωρ μεταβλητὰ ποσὰ κανονικοῦ διαλύματος τρυγικοῦ ὀξέος, ὅπερ ἀπεδείχθη τὸ καλύτερον ἀπὸ πάντα τὰ λοιπὰ δοκιμασθέντα ὀξέα.

Κατὰ τὰς δοκιμὰς ἀπεδείχθη ὅτι ἡ πηκτικὴ ἱκανότης, μετ' ἀνύψωσιν τῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου μέχρις ἐνὸς ἀνωτάτου σχετικῶς σημείου, ἀνυψοῦται καί κατόπιν αἰφνιδίως ἐλαττοῦται καταφανῶς συνεπεία ὑδρολυτικῆς τινος δράσεως. Τὸ ἀνώτατον τοῦτο σημεῖον συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου ἐπετεύχθη ἀνεξαρτήτως τοῦ ὀγκομετρικοῦ τίτλου τοῦ διαλύματος τοῦ ὀξέος καί τῆς φύσεως τούτου εἰς $pH=2.40$.

Ἐξ ἄλλου μέ τήν διάρκειαν τοῦ βρασμοῦ ἐπῆλθε μείωσις τῆς πηκτικῆς ἱκανότητος τῆς πηκτικῆς.

Ἦδη μία παράτασις τοῦ χρόνου τοῦ βρασμοῦ ἀπὸ 5' εἰς 15' εἶχεν ὡς συνέπειαν τήν σημαντικὴν ἐλάττωσιν τῆς πηκτικῆς ἱκανότητος, παραμείνανσαν σταθερὰν ἐπὶ μικρὸν χρονικὸν διάστημα καί ἐλαττωθεῖσαν ἐπὶ περισσότερον, ὅτε ὁ βρασμὸς ἔφθασε τὸν χρόνον τῶν 30'.

Εἰς μικροτέραν συγκέντρωσιν ἰόντων ὑδρογόνου, δηλ. κάτω τοῦ $pH=2.00$ μειοῦται ἡ ἀπόδοσις εἰς πηκτικᾶς ὕλας, προφανῶς συνεπεία ὑδρολύσεως.

Μέ τήν διάρκειαν τοῦ βρασμοῦ κατ' ἀρχὰς ἠῦξανε ταχέως ἡ ἀπόδοσις, ὅταν δὲ ὁ βρασμὸς ἔφθασε τὰ 60'-120', ἡ ἀξίσις ἐγένετο ὀλιγώτερον ἀντιληπτῆ καί περὶ τὰ 120' μία τοιαύτη ἀξίσις δέν ἐφαίνετο πλέον.

Ό μέγιστος βαθμὸς πηκτικῆς (ἀπόδοσις ἐπὶ πηκτικὴν ἱκανότητα) ἐπετεύχθη διά τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος καί μέ συγκέντρωσιν ἰόντων ὑδρογόνου (pH)=2,15 καί βρασμὸν 30'.

Οἱ Ehrlich καί Sommefeld εἶδον ὅτι εἰς θερμοκρασίαν κατωτέρας τῶν 60°, μία ὑδρόλυσις τῶν πρωτοπηκτικῶν γενικῶς δέν γίνεται καί ὅτι μία καλὴ ἀπόδοσις πηκτικῆς ἐπιτυγχάνεται μόλις εἰς τήν θερμοκρασίαν τῶν 100°. Τοῦτο ὅμως ἰσχύει μόνον διὰ τήν ἀποκλειστικὴν χρησιμοποίησιν ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Ἐν τῇ παραδοχῇ τοῦ ὅτι κατὰ τήν προσθήκην ἀρκετοῦ ὀξέος μία ὑδρόλυσις θὰ ἔπρεπε νά ἦτο δυνατὴ εἰς μίαν πολὺ κατωτέραν θερμοκρασίαν, ἐγένοντο ἐμβριθεῖς ἔρευναι ὑπὸ τοῦ χημικοῦ τμήματος τοῦ Γεωργικοῦ Σταθμοῦ Ἐρευνῶν τοῦ Newark εἰς πηκτικὰς κίτρον, καθ' ἃς ἐμελέτησαν συγχρόνως τήν ἐνέργειαν τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ μιᾶς ὑδρολύσεως.

Μέ ἠῦξημένην θερμοκρασίαν ὑδρολύσεως κατ' ἐκτελεσθέντα πειράματα ἠῦξανεν ἡ ἀπόδοσις τῶν πηκτικῶν ὑλῶν, ἐνῶ ἀντιστοίχως ἐμειοῦτο ἡ πηκτικὴ ἱκανότης αὐτῶν.

Ἡ μείωσις αὕτη τῆς πηκτικῆς ἱκανότητος ἦτο μικρὰ μέχρι τῆς θερμοκρασίας 60°-70°, ἄνω δὲ τῆς θερμοκρασίας ταύτης παρετηρήθη αἰφνιδία ἀξίσις ταύτης.

Με ἀῦξανουσιν συγκέντρωσιν ἰόντων Η ἠῦξανεν ἐξ ἄλλου ἡ πηκτικὴ ἱκανότης (ὡς καί ἄλλοι εἶχον παρατηρήσει) κατ' ἀρχήν, κατὰ τήν ὑπέρβασιν δὲ μιᾶς ἀνωτάτης σχετικῆς πυκνότητος ἰόντων Η ($pH=2.40$ ἐν περιπτώσει βρασμοῦ) ἐμειοῦτο ὁ ἐπιτευχθεὶς ἀριθμὸς πηκτικῆς ὑπὸ τὰς πλέον εὐνοϊκὰς συνθήκας (30' διάρκειαν βρασμοῦ εἰς 78°), μειούμενος ἔτι περισσότερον διὰ τῆς ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας.

Ἐάν τὸ pH διετηρεῖτο σταθερὸν καί ἡ θερμοκρασία εἰς τοὺς 80° καί ὀλιγώτερον, ἡ πηκτικὴ ἱκανότης θὰ ἠδύνατο δι' ἀξίσεως τοῦ χρόνου έκχυλίσεως νά δώσῃ τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα.

Ἡ παρουσία τοῦ ἀμύλου εἰς τὰς πηκτίνας προκαλεῖ θόλωσιν αὐτῶν, καί ὡς ἐκ τούτου πρέπει νά ἀπομακρύνεται ἀπὸ τὰ παρασκευάσματα κατασκευῆς πηκτικῶν ὀπωρῶν ἢ ἄλλων προϊόντων εἰς τὰ ὁποῖα εἶναι ἐπιθυμητὴ ἡ διαύγεια.

Ἡ θόλωσις αὕτη κατέστη δυνατὸν ν' ἀποφευχθῆ διὰ τῶν ὑπ' ἀριθ. 1235666 καί 1507338 διπλωμάτων ἐρεσιτεχνίας τῶν Ἀμερικανῶν Douglas καί Crawford, οἵτινες πρός τὸν σκοπὸν αὐτὸν προτείνουν τήν χρῆσιν διαστατικῶν ἐνζύμων, ὅπως γίνεται χρῆσις τούτων προκειμένου δι' ἐπιδιόρθωσιν τῆς ζυμώσεως τῆς ζύμης κατὰ τήν παρασκευὴν τοῦ ἄρτου.

Τὰ παρασκευάσματα τῶν ἐνζύμων τούτων προστίθενται κατὰ τήν μέθοδον ταύτην εἰς τὸ έκχύλισμα τῶν πηκτικῶν καί πρὸ τῆς συμπακνώσεως τούτων ἢ ἄλλης ἐπεξεργασίας.

Τήν πιθανὴν ἐνέργειαν τῶν ἐνζύμων ἐπὶ τῆς κατεργασίας τῶν πηκτικῶν δέν τήν ἐξήτασαν ἰδιαιτέρως.

Ό W. A. Rooker ἐξέφρασε τήν ἰδέαν ὅτι ἡ πηκτικὴ θὰ ἠδύνατο νά προκαλέσῃ σημαντικὴν ἀποσύνθεσιν εἰς τὸ διαστατικὸν παρασκευάσμα τὸ ἐπιδρῶν εἰς τὰ έκχύλισμα τῶν πηκτικῶν.

Πρὸς τοῦτο ὁ Baker ἐδοκίμασε νά εὔρη συστήματα τὰ ὁποῖα θὰ ἐπέτρεπον μίαν κατάθλιψιν τοῦ ἀμύλου τῶν μῆλων ἀπὸ έκχύλισμα πηκτικῶν ὑπὸ τήν πλέον δυνατὴν καί ἐλαχίστην μείωσιν τῆς πηκτικῆς ἱκανότητος αὐτῶν.

Κατά την εξέταση των ενεργειών της ένζυματικής υδρολύσεως του άμυλου επί των πηκτινικών ύλων και επί άραιων διαλυμάτων πηκτινών εδρεν ό Baker ότι ή κατεργασία αύτη άκολουθείται από μίαν ελάττωσιν του Ιξώδους των έκχυλισμάτων των πηκτων, ή όποία ελάττωσις κατά την έπεξεργασίαν προϊόντων ύψηλης άξιας και μετά 30' φθάνει τά 10% δυναμένη έπίσης νά φθάση μετά 24 ώρας τά 30%.

Τό μέτρον της υδρολύσεως των πηκτινικών ύλων έξαρτάται από τό ποσόν των πηκτινικών ένζύμων των προκαλούντων άκαθαρσίας.

Η διά την υδρόλυσιν του διαλυτου άμυλου ευνοϊκωτάτη ζώνη των pH διεκυμαίνετο εις 30^ο μεταξυ 3.2 - 3.5. Κατά την υπέρβασιν της ζώνης ταύτης έπήρχετο μία ταχεία υδρόλυσις των πηκτινικών ύλων Όμοίως κατά την υπέρβασιν παραμένουν διά βραχύ χρονικόν διάστημα ενεργά τά διαστατικά παρασκευάσματα συνεπειά της άδρανησάσης ενεργείας των πηκτινών.

Τό μέτρον της υδρολύσεως των πηκτινικών ύλων παραβαλλόμενον με τας μεταβολάς του Ιξώδους αυτών είναι μεγαλύτερον εις 30^ο παρά εις 40^ο C.

Ός αί πλέον ευνοϊκαί περιπτώσεις της υδρολύσεως του άμυλου εις έκχυλίσματα πηκτινικών ύλων πρέπει νά θεωρηθούν αί έξής : Θερμοκρασία 30^ο κα. ζώνη pH 3,2 - 3,5.

Διά την προφύλαξιν από μιās πιθανής θολώσεως, προκαλούμένης από άμυλον, εις τά πηκτινικά προϊόντα, θά έπρεπε νά προαχθί ή διαστατική υδρόλυσις εις τοιοϋτο σημείον, μέχρι λήψεως του καστανού χρώματος του υγρου, χρησιμοποιουμένου δείκτου Ιωδίου.

Η έξουδετέρωσις των διαστατικών παρασκευασμάτων γίνεται συνήθως διά της άνυψώσεως της θερμοκρασίας μετά τό πέρας της υδρολύσεως του άμυλου.

Ο Rooker έπρότεινε πρός τοϋτο την θερμοκρασίαν των 77^ο, ένϋ ό Baker (διά την αυτην ζώνην των pH) προτείνει την θερμοκρασίαν των 80^ο.

Προηγηθείσης άπομακρύνσεως του άμυλου από στέμφυλα πλούσια εις άμυλον, θά ήτο δυνατόν νά αποκτηθούν έκχυλίσματα πηκτινικών ύλων ύψηλης άξιας.

Εις ξηρανθέντα φλοιοπολτόν γενόμεναι έρευνηαι απέδειξαν ότι τό άμυλον των μήλων ένός διαστατικού παρασκευάσματος ένζύμων δύναται νά υδρολυθί κατά τρόπον ίκανοποιητικόν, έφ' όσον δύναται νά έπιτευχθί υδρόλυσις του ύδατικού άφεψήματος του φλοιοπολτου.

Διά κατεργασίας αυτών έν θερμῳ (εις 80^ο C) ένί σχέσει με την συνεπαγομένην υδρόλυσιν του άμυλου εις 40^ο C, έμειώθη τό περιεχόμενον άμυλον κατά τρόπον ίκανοποιητικόν, χωρίς νά έχουν σχηματισθί πολυάι διαλυτά πηκτινάι.

Κατά την μετατροπήν του άμυλου εις μίαν υδρόλυσιμον κατάστασιν ελήφθησαν τά αυτά άποτελέσματα τόσον εις pH=4.0 άνευ θερμάνσεως, όσον και εις pH=5.0 μετ' άναλόγου θερμάνσεως.

Η θερμή κατεργασία των στεμφύλων εις ύδωρ διήρκεσε περίπου 5'.

Επί παρατεινομένης κατεργασίας υδρολύθησαν προστεθείσαι πρωτοπηκτινάι.

Διά ρεύματος ύδατος άπεχωρίσθη μέρος των διαλυτών πηκτινών, κατωτέρας ποιότητος.

Εξ άλλου ή άνωτέρω διαστατική υδρόλυσις του παρόντος άμυλου απέδειξε, έν συγκρίσει με την ά-

πλην διάλυσιν εις θερμόν ύδωρ, ότι έχει μεγαλύτερον Ιξώδες από τό πηκτινικόν έκχύλισμα, πράγμα άποδεικνύον σαφώς ότι ή πρωτοπηκτινάση, ή εύρισκομένη εις τό ληφθέν παρασκεύασμα, άποσυνέθεσε την πρωτοπηκτινήν εις πηκτινάς μεγάλης άξιας. Τό προϊόν εις μονάδας πηκτις με συνεχί έκχύλισιν φλοιοπολτου ήτο μεγαλύτερας τιμής από άπλοϋν διάλυμα του όποιου άπεμακρύνθησαν μόνον αί διαλυτά πηκτινάι, τά σάκχαρα, τά άλλα και αί χρωστικάί ύλαι.

Κατά την έκπλυσιν των νωπών φλοιοπολτών διά θερμου ύδατος και της συνεπαγομένης υδρόλύσεως του άμυλου των μήλων μέσφ ένζύμων, ελήφθη ως τελικόν προϊόν έκχύλισμα, όπερ ήτο άσυγκρίτως καθαρώτερον και τό όποιον δέν περιείχεν ούτε 1% άμυλον έν διαλύσει, όπως περιέχουν τά έκχυλίσματα των άκατεργάστων φλοιοπολτών.

Η ένζυματική άπομάκρυνσις του άμυλου δέν ειχεν ως άποτέλεσμα αντίστοιχον ελάττωσιν εις μονάδας πηκτις.

Παρατεταμένη έκπλυσις έπιδρά μειονεκτικώς. Η έκπλυσις πρέπει νά γίνεται άμέσως μετά την έκθλιψιν των φλοιοπολτών.

Τελευταίως άπεδείχθη ότι τά μήλα, άναλόγως του είδους και του βαθμου της ώριμάνσεως αυτών, περιέχουν μεταβλητά ποσά άμυλου, παρατηρηθέντος επί πλέον του έξής : ότι τά άωρα μήλα περιέχουν μεγαλύτερα ποσά άμυλου από τά ώριμα.

Κατά την έκχύλισιν των ύπολειμμάτων των μήλων λαμβάνονται έκχυλίσματα, άτινα εις πολλές περιπτώσεις περιλαμβάνουν τόσον άμυλον όσον και αί πηκτινάι. Όμοίως παρετηρήθη ότι τά ύπολείμματα των μήλων άφιέμενα εις ψυγείον εις θερμοκρασίαν 6^ο C έστω και επί 24 ώρας χάνουν ταχέως εις πηκτινάς ύλας. Τό αυτό δύναται νά λεχθί και προκειμένου περι κατεψυγμένων μήλων.

Τέλος άπεδείχθη ότι ή ίκανότης των πηκτινικών ύλων πρός σχηματισμόν πηκτων είναι τόσον μεγάλη, εις τρόπον ώστε νά άρκί τό ποσοστόν 1% έν πολλοίς δε και κάτω τούτου, διά νά κατασκευασθί μία τελεία πηκτι. Οϋτως, ένϋ άλλοτε ή παρασκευή διαφόρων γλυκυσμάτων άπήτει μακρόν βρασμόν σακχάρως και όπωρων, τοϋτο δύναται σήμερα νά έπιτευχθί και νά έπιβραχυθί ό χρόνος βρασμου τῆ βοήθειά ελαχίστης ποσότητος διαφόρων πηκτινικών παρασκευασμάτων, με τό μέγα πλεονέκτημα της αύξήσεως της ποσότητος της παρασκευασθείσης μαρμελάδας φέρ' ειπέιν.

Αί πηκτινικάί ύλαι δύναται περαιτέρω νά χρησιμοποιηθούν εις την γαλακτοκομίαν, εις διάφορα τεχνικά και φαρμακευτικά παρασκευάσματα, καθώς και εις την χημείαν ως προστατευτικά κολλοειδή.

Τελευταίως δε ήρχισεν εύρυτάτη χρησιμοποίησις αυτών εις την Ιατρικήν ως μέσου άφομοιώσεως διαφόρων φαρμάκων και ως αίμοστατικού.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Laessig A. Wandlungen in den Schokoladen, Konfituren und Bonbonindustrie bei Betriebsrationalisierung (1935).—Keghel M. Traité général de la fabrication des colles (1926).—Bulletin No 204. University of Delaware Agric. Exper. Station.—Ματθαιοπούλου Γ. Όργανική Χημεία (1933).—Wedekind E. Kolloidchemie.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Περί του προσχωματικού χρυσοῦ τοῦ Γαλλικοῦ ποταμοῦ. Ὑπό *Νικ. Λιάτσικα*. Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 14, Ἰούνιος 1939.

Ὁ συγγραφεὺς διεξέρχεται τὰς ὑπὸ διαφόρων ἐρευνητῶν ὑποστηρικθείσας κατὰ καιροὺς ἀπόψεις σχετικῶς μὲ τὴν παλαιογεωγραφικὴν εἰκόνα τῆς Μακεδονίας κατὰ τὴν ἐποχὴν τῆς ἀποθέσεως τοῦ εἰς διάφορα σημεῖα αὐτῆς ἀπαντωμένου χρυσοφόρου προσχωματικοῦ ὕλικου καὶ τὴν ἐξέλιξιν τῆς εἰκόνας ταύτης μέχρι τῆς σημερινῆς διαμορφώσεως. Ἐπίσης προβαίνει εἰς κριτικὴν ἀνάπτυξιν τῶν διαφόρων γνώμων ἐπὶ τοῦ ζητήματος τῆς καταγωγῆς καὶ ἀποθέσεως τοῦ χρυσοφόρου ὕλικου. Ἐπὶ τῇ βάσει ἰδίων ἐπιτοπιῶν ἐρευνῶν καὶ παρατηρήσεων καταλήγει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι αἱ νεογενεῖς ποτάμια καὶ λιμναῖα ἀποθέσεις τῆς περιοχῆς τοῦ Κιλκίς εἶναι χρυσοφόροι καὶ ὅτι ἡ ἐξέλιξις τῆς ὑδρογραφικῆς καταστάσεως ἀπὸ τοῦ νεογενοῦς μέχρι σήμερον ἐπέφερε δευτερογενῆ ἐμπλουτισμὸν εἰς προσχωματικὸν χρυσόν. Εἰδικῶς εἰς τὸν Γαλλικὸν ποταμόν, ὅπου ἐγένοντο αἱ τελευταῖαι ἔρευναι, διεπιστώθη, συνεπιεία τοῦ ἐμπλουτισμοῦ τούτου, εἰς μεγαλύτερον βάθος τῆς κοίτης αὐτοῦ, στρῶμα πᾶχος 30-70 cm μὲ περιεκτικὸτητα ψηγμάτων χρυσοῦ 0,5-3 gr κατὰ m³. Αἱ πλωσιώτεροι αὐταὶ ἀποθέσεις παρουσιάζονται εἰς ὀρισμένας περιοχὰς τῆς κοίτης καὶ ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν ταχύτητα ροῆς τοῦ ὕδατος τοῦ ποταμοῦ, τὰς διακλαδώσεις, τοὺς μαιάνδρους κ.λ.

Ὁ συγγραφεὺς συμπεραίνει ὅτι ὁ προσχωματικὸς χρυσός, ὅστις παρουσιάζεται ἐντὸς πλειοκαινικῶν, πλειστοκαινικῶν καὶ ὀλοκαινικῶν ἀποθέσεων, ἔχει σχέσιν μὲ τὴν ὑδρογραφικὴν κατάστασιν ἣτις ἐκράτει κατὰ τὸ νεογενὲς καὶ ἔλκει τὴν προέλευσιν ἀπὸ χρυσοφόρα πετρώματα τῆς Μακεδονίας εὐρι-

σκόμενα τόσον ἐντεῦθεν τῆς ἐλληνικῆς μεθορίου ὅσον καὶ ἐκτὸς αὐτῆς, πρὸς τὰ βορειότερα. Εἰδικαὶ ἐπιτυχεῖς ἔρευναι γινόμεναι κατὰ τὰς ὑποδείξεις τοῦ συγγραφέως ἐπὶ προσχωματικοῦ ὕλικου τῶν ἐντὸς τῶν κρυσταλλοπαγῶν σχιστολίθων τοῦ ὄρους Κρούσια χαραδρῶν, δὲν ἀποκλείουν τὴν ἐκδοχὴν τῆς ἐκ τῶν σχιστολίθων τούτων καταγωγῆς τῶν ψηγμάτων τοῦ χρυσοῦ. Πάντως ἐπὶ τῶν αὐτοθιγενῶν φλεβῶν χαλαζίου δὲν διεπιστώθη ἡ παρουσία ὀρατῶν τοιούτων ψηγμάτων.

Ἐν τέλει δίδει ὁ συγγραφεὺς σύντομον εἰκόνα τῶν ὑπὸ τοῦ ὀμίλου Ἡλιοπούλου γενομένων ἐρευνητικῶν ἐργασιῶν. Αὗται ἤρχισαν τὸν Μάϊον 1938 καὶ συνεχίζονται ἔκτοτε διὰ γεωτροπῶν τύπου Keyston ἐντὸς τῆς κοίτης τοῦ Γαλλικοῦ ποταμοῦ καὶ τῆς μετ' αὐτοῦ συμβολῆς τοῦ παραποτάμου Σπέντσε. Ἡ συστηματικὴ ἐκμετάλλευσις προβλέπεται διὰ βυθοκόρου. Αἱ μέχρι τοῦ Μαΐου 1939 ἐκτελεσθεῖσαι γεωτρήσεις ἀνήλθον εἰς 420, ἐπὶ τῇ βάσει δὲ τῶν δεδομένων αὐτῶν ὑπολογίζεται ἐκμεταλλεύσιμος ποσότης προσχώσεων 33 ἑκατομ. m³ ἐπὶ κοίτης μήκους 20,5 χιλιομ., μέσου πλάτους 165 μ. καὶ μέσου βάθους 9 μ. Τὰ $\frac{2}{3}$ τῶν προσχώσεων τούτων, μὲ τὴν λίαν συντηρητικὴν τιμὴν, εὐρισκομένην κάτω τῶν διαπιστωθεισῶν τιμῶν, τῶν 0,35 gr κατὰ m³, ἀντιπροσωπεύει ἀξίαν 1 400.000 ἀγγλικῶν λιρῶν.

Τὰ ἐν γένει συμπεράσματα ἐκ τῶν ἀνωτέρω δεδομένων, ὅπως ἐπίσης ἐκ τοῦ προβλεπομένου κόστους ἐκμεταλλεύσεως καὶ ἐκ τῆς ὑπάρξεως μεγάλων μὴ ἐρευνηθεισῶν εἰσέτι ἐκτάσεων, πείθουν ὅτι ἡ ἐκμετάλλευσις τοῦ προσχωματικοῦ χρυσοῦ τῆς Μακεδονίας θὰ καταστῇ συντόμως μία τῶν σοβαρωτέρων ἐλληνικῶν μεταλλευτικῶν ὑποθέσεων.

ΙΩ. Δ. ΚΑΝΔΥΛΗΣ

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

ΓΕΝΙΚΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ἀμοιβαία ἀντίδρασις τῶν ἀλάτων ψευδαργύρου μετὰ τῶν ἀλκάλων. Ὑπό *A. I. Nikurasin*. J. Ob. Chemie, 8, 1463-1464 (1938). — The Analyst, 64, 759, 453-454 (1939).

Ὑπὸ τοῦ συγγραφέως ἠρευνήθη ἠλεκτρομετρικῶς ἡ καθίζησις τοῦ $Zn(OH)_2$ δι' ἀλκάλων ἐκ διαλυμάτων θεικοῦ καὶ χλωριούχου ψευδαργύρου χρησιμοποιηθέντων ἠλεκτροδίων ὑδρογόνου, ὑάλου, ἀμαλγάματος Zn καὶ HgO . Ἡ μέτρησις τοῦ pH εἰς τὸ σύμπλοκον σύστημα ἐγένετο εἰς ἰδιαίτερα δείγματα, ἐφ' ὅσον ἡ σύστασις τούτου μεταβάλλεται διαρκούσης τῆς ἠλεκτρομετρικῆς ὀγκομετρήσεως. Ἡ ἔρευνα ἐγένετο μὲ σταθερὸν ὄγκον διαλύματος μὴ ἐμφανιζομένων ὄρων ἰσορροπίας. Αἱ καμπύλαι τῆς ὀγκομετρήσεως δεικνύουν ὅτι ἀρχικῶς σχηματίζεται βασικὸν ἄλας περιέχον ἐν μόριον ἄλατος Zn πρὸς τρία

μόρια $Zn(OH)_2$, τοῦτο δὲ ἀντιδρᾷ μετὰ περισσοτέρου ἀλκάλως πρὸς σχηματισμὸν $Zn(OH)_2$. Ἡ ὑστέρησις, ἣτις ἐμφανίζεται ὑπὸ τῆς διαφορᾶς τῶν καμπύλων κατὰ τὴν ἄμεσον καὶ ἀνάστροφον ὀγκομέτρησιν, ὀφείλεται εἰς τὴν βραδύτητα τῆς δευτέρας περιόδου τῆς ἀντιδράσεως. Δι' ἠλεκτροδίου HgO αἱ καμπύλαι τῆς ὀγκομετρήσεως δεικνύουν τὴν παρουσίαν ὀξίνου καὶ οὐδετέρου ψευδαργυρικοῦ ἄλατος ἐν διαλύσει εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος. Ἡ ὑπαρξις τοῦ τελευταίου τούτου διεπιστώθη ὑπὸ τῆς καμπύλης τῆς λαμβανομένης δι' ἠλεκτροδίου Zn . Ἡ καμπύλη τῆς ὀγκομετρήσεως πυκνοῦ διαλύματος $NaOH$ μὲ $ZnCl_2$ δίδει ἀφορμὴν εἰς τὴν ὑπόθεσιν ὅτι ἀρχικῶς ἀντιδρᾷ τὸ ψευδαργυρικὸν νάτριον Na_2ZnO_2 μετὰ τοῦ $ZnCl_2$ πρὸς καθίζησιν τοῦ $Zn(OH)_2$ καὶ ἀκολούθως βραδέως ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ ἰζήματος πρὸς σχηματισμὸν τοῦ δυσδιαλύτου ψευδαργυρικοῦ ὀξέος.
Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Διαδοχικοί φάσεις μετατροπής του άνυδρου παλμιτικού νατρίου από κρυστάλλων εις την ύγρην κατάσταση. 'Υπό *Robert D. Vold* και *Marjorie J. Vold*. Journ. Amer. Chem. Soc. **61**, No 4, 808 (1939).

Διασταλτομετρικώς και μικροσκοπικώς αποδεικνύεται ότι το άνυδρον παλμιτικών νάτριον παρουσιάζει τουλάχιστον πέντε διαδοχικά φάσεις μεταβολής μεταξύ των 70° και 300° και ότι μία ή περισσότεραι των τοιούτων φάσεων σχηματίζονται άσφαλώς κατά την παρασκευήν του σάπωνος και παραμένουν επί μακρόν εν αύτῳ εις την θερμοκρασίαν του δωματίου.

Ω

Χρωματογραφική ανάλυσις άνοργάνων ενώσεων III. 'Υπό *G. M. Schwab* και *Gretl Dottler*. Angew. Chem. **51**, No 41, 709-11 (1938).

Εις την άνακοίνωσίν των ταύτην οί συγγραφείς αναφέρουν την ύπ' αύτων γενομένην μελέτην των συντελεστών, οίτινες καθορίζουν εις την χρωματογραφικήν στήλην τόν μήκος των ζωνών των κατιόντων. 'Η προσρόφησις των δισθενών κατιόντων είναι τόσον «πυκνότερα», όσον ή ταυτόχρονος προσρόφησις των παρασυρομένων ανιόντων είναι εύκολωτέρα. 'Η ταυτόχρονος αύτη προσρόφησις δέν παράγεται εις τās περιπτώσεις μονοσθενών ιόντων.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Μελέται επί του παραχωρικού όργανικών ούσιών. 'Επίδρασις της θερμοκρασίας και της συντάξεως επί του παραχωρικού σειρός τριτοταγών άλκοολών. 'Υπό *Katherine Owen*, *Osborne R. Quayle* και *Ellington M. Beavers*. Journ. of the American Chem. Soc. **61**, No 4, 900 (1939).

Προσδιορίζεται ή επιφανειακή τάσις και τόν παραχωρικών δέκα έξ τριτοταγών άλκοολών και αποδεικνύεται ότι αυξανόμενη της θερμοκρασίας, αυξάνεται και τόν παραχωρικών και μάλιστα κατά 0,2% περίπου ανά 10° θερμοκρασίας. 'Η επίδρασις της υποκαταστάσεως εις την τριμεθυλοκαρβινόλην εύρίσκεται έξαρτωμένη έκ της συντάξεως διά την πρώτην προστιθεμένην CH₃ ομάδα κυρίως, βάνει δέ επί μάλλον και μάλλον κανονικωτέρα καθ' όσον αυξάνει τόν μήκος της έξ άτομων C άλύσεως.

Ω

'Η εύαισθησία των αντιδράσεων I. 'Υπό *Z. Karasoglou*. Z. Analyt. Chem. **144**, No 3-4, 81-115 (1938).—Chimie et Industrie **41**, 6, 1065 (1939).

'Ο καθορισμός του όριου εύαισθησίας των χρωστικών και των ζηματογόνων αντιδράσεων δέν είναι δυνατόν νά επιτευχθῆ σαφώς. Διάφοροι άλλωστε αντιδράσεις υπάγονται ταυτοχρόνως και εις τούς δύο τύπους των σημειωθείσων αντιδράσεων, ώς συμβάνει π.χ. με την περίπτωσιν των ιόντων Ag⁺ και Au⁺ μετά της ταννίνης, της ύδροξυλαμίνης, της φαινυλι δραζίνης κ.λ.

'Η κολλοειδής κατάστασις παρουσιάζει ιδιαίτεραν σημασίαν εις τὰ φαινόμενα της καθιζήσεως επί λίαν άραιών διαλυμάτων. Μεταξύ των αντιδράσεων καθιζήσεως αί πλέον εύαίσθητοι είναι εκείνοι αιτι-

νες δίδουν γένεσιν εις τόν σχηματισμόν προϊόντων άτινα καθιζάνουν, είναι σχετικώς όλίγον διαλυτά και ή διαλυτότης των δέν έπηρεάζεται υπό των ιόντων H, ούτε υπό των ιόντων OH⁻, καθώς και αί καθορίζουσαι τόν σχηματισμόν έγχρώμων ζημάτων ή διαλυμάτων κολλοειδών έμφανιζομένων άδιαφανών, φθοριζόντων ή έγχρώμων.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Χρωματομετρικός προσδιορισμός των φωσφορικών εις τὰ ύδατα τροφοδοτήσεως των λεβήτων. 'Υπό *N. T. Wilkinson*. J. Soc. Chem. Ind. **57**, 9, 292-5 (1938).—Annal. Chim. Anal. **21**, 6 (1939).

20 ccml του πρὸς ανάλυσιν ύδατος εισάγονται εις σωλήνα Nessler 100 ccml και προστίθεται τόση ποσότης N/10 HCl, όση άρκει διά νά γίνη τόν δείγμα ούδέτερον έναντι ήλιανθίνης. 'Ακολούθως προστίθενται 5 ccml αντιδραστήριου Denigès (παρασκευαζομένου έκ μολυβδαινικού άμμωνίου και θειικού όξεος), 5 ccml διαλύματος 1% κόμμεως άκακίας και τόν ύγρὸν άραιούται μέχρις 100 ccml. Μετά την ανάμιξιν προστίθεται 0,1 ccml διαλύματος SnCl₂. Τόν αντιδραστήριον τούτο παρασκευάζεται διά διαλύσεως 1 gr καθαρού Sn, 0,025 gr CuSO₄.5H₂O και 20 ccml πυκνού HCl, ζέσεως επί άτμολούτρου μέχρι πάυσεως εκλύσεως H. Μετά την ψύξιν προστίθενται 20 ccml H₂O, διηθείται τόν ύγρὸν και συμπληρούται δι' H₂O μέχρις όγκου 100 ccml. Διά της προσθήκης του αντιδραστήριου έμφανίζεται κυανή χροιά, της όποιος ό τόνος παραβάλλεται πρὸς συγκριτικά διαλύματα.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

'Η ταχύτης άπορροφήσεως του όξυγόνου υπό των διαλυμάτων. 'Υπό *A. V. Mazov*. J. Khim. Prom. **15**, No 7, 32-33 (1938).—Chimie et Industrie **41**, 6, 1067 (1939).

Μεταξύ των διαλυμάτων της πυρογαλλόλης των χρησιμοποιούμενων κατά τās ανάλυσεις άερίων τόν διάλυμα τόν συγκείμενον έξ 20% πυρογαλλόλης και 20% KOH έμφανίζει την μεγίστην ταχύτητα άπορροφήσεως. Καλά άποτελέσματα επιτυγχάνονται έξ ίσου με διάλυμα περιέχον 11% πυρογαλλόλης και 19% KOH. Τόν διάλυμα τόν περιέχον 13,2% υποθειώδους και 9,8% KOH έμφανίζει επίσης άρκετά καλήν ταχύτητα άπορροφήσεως όξυγόνου. 'Απ' έναντίας τὰ χαλκαμμωνιακά διαλύματα δρῶσι βραδέως και ή ικανότης των άπορροφήσεως είναι όλίγον ηύξημένη.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

'Η κανονικοποίησης διαλυμάτων υποθειώδους νατρίου διά χαλκού και θειικού χαλκού. 'Υπό *H. W. Foote*. J. Amer. Chem. Soc. **60**, No 6, 1349-1350 (1938).—Chimie et Industrie **41**, 4, 657 (1939).

Είναι δυνατός ό άκριβής προσδιορισμός του τίτλου διαλύματος τινος υποθειώδους νατρίου διά χαλκού ή θειικού χαλκού, άρκει νά προστίθεται περι τόν τέλος της αντιδράσεως μικροκυανοϋχον άμμώνιον, πρὸς έλευθέρωσιν της μικρής ποσότητος ιωδίου της άπορροφουμένης υπό του Cu₂J₂. Με την μέθοδον αύτην τόν λάθος δέν υπερβαίνει κατά μέσον όρον τόν 1/1800. Τόν

κύριον πλεονέκτημα τῆς μεθόδου συνίσταται εἰς τὸ ὅτι ὁ χρησιμοποιούμενος χαλκὸς δύναται νὰ προσδιορισθῆ ἠλεκτρολυτικῶς μὲ μεγάλην ἀκρίβειαν.

Ω

ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ - ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ - ΜΙΚΡΟ-ΒΙΟΛΟΓΙΑ

Ἀνάλυσις τοῦ φαρμακευτικοῦ ὀξεικοῦ μολύβδου. Ὀγκομετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ Pb καὶ τοῦ CH_3COOH εἰς τὸν οὐδέτερον καὶ τὸν βασικὸν ὀξεικὸν Pb. Ὑπὸ *M. François* καὶ *Δίδος L. Seguin*. *J. Pharm. Chim.* **28**, 7, 193-199 (1938).— *Annal. Chim. Analyt.* **21**, 6, 153 (1939).

Οἱ συγγραφεῖς βασιζόμενοι ἐπὶ τῆς ιδιότητος ἣν ἐμφανίζει τὸ ἰώδες τῆς γεντιανῆς νὰ μένη ἰώδες παρῶσις CH_3COOH , ἐνῶ γίνεται κυανοῦν ἢ κυανοπράσινον παρῶσις καὶ μικρᾶς ἀκόμη ποσότητος ἀνοργάνου ὀξέος, ἐπεξεργάσθησαν μέθοδον προσδιορισμοῦ τοῦ Pb καὶ τοῦ CH_3COOH εἰς διαλύματα ὀξεικοῦ μολύβδου. Πρὸς ἐκτέλεσιν τῆς προκειμένης μεθόδου δέον νὰ γίνεταί ὁ προσδιορισμὸς διὰ προσθήκης κατὰ σταγόνας διαλύματος H_2SO_4 γνωστοῦ τίτλου εἰς διάλυμα οὐδέτερου ὀξεικοῦ μολύβδου, ληφθὲν ἐξ ὠρισμένου ποσοῦ τοῦ ἄλατος, ἐντὸς τοῦ ὁποίου προσετέθησαν σταγόνες τινὲς διαλύματος ἰώδους τῆς γεντιανῆς. Ἡ χροιά τοῦ διαλύματος παρμένει ἢ αὐτὴ ἐφ' ὅσον ἀποβάλλεται ἀδιάλυτος PbSO_4 καὶ ἐλευθεροῦται CH_3COOH , εὐθὺς ὅμως ὡς ὅλος ὁ ὀξικός μόλυβδος μετατραπῆ εἰς PbSO_4 , ἢ προσθήκη ἐλαχίστης ποσότητος H_2SO_4 συντελεῖ ὥστε τὸ ὑγρὸν ἀπὸ ἰώδες νὰ γίνῃ κυανοῦν.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Ἀνάλογα τῆς θειαμίνης (βιταμίνης B₁) b- (4=Μεθυλθειαζολ-5)-αλανίνη. Ὑπὸ *Edwin R. Buchman* καὶ *Edwin M. Richardson*. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **61**, No 4 (1939).

Περιγράφεται μέθοδος συνθέσεως τοῦ ἄνω ἀμινοξέος, τὸ ὁποῖον δύναται θεωρητικῶς νὰ ληφθῆ ὡς ὁ πρόδρομος τοῦ θειαζολικοῦ ἡμίσεος τῆς βιταμίνης B₁.

Ω

Ἡ παρασκευὴ τῆς προγεστερόνης ἐκ τῆς χοληστερίνης. Ὑπὸ *M. A. Spielman* καὶ *R. K. Meyer*. *Jour. Amer. Chem. Soc.* **61**, No 4, 893 (1939).

Περιγράφεται λεπτομερῶς ἀπλή καὶ εὐθηνὴ μέθοδος παρασκευῆς τῆς προγεστερόνης ἐκ τῆς χοληστερίνης, ὡς καὶ αἱ φυσιολογικαὶ ιδιότητες τοῦ προϊόντος.

Ω

Ἐπίδρασις τοῦ βορίου ἐπὶ τῆς ἀναπαραγωγικῆς ἀναπτύξεως τῶν φυτῶν. Ὑπὸ *E. V. Bobko* καὶ *V. V. Zerling*. *Ann. Agron.* **8**, No 2, 174-184 (1938).— *Chimie et Industrie* **41**, 4, 772 (1939).

Ἐκ τῶν γενομένων δοκιμῶν ἐπὶ διαφόρων φυτῶν (καπνός, λαχανικά κ.ἄ.) προκύπτει ὅτι τὸ βόριον χρησιμοποιούμενον ὑπὸ μορφῆν βορικοῦ ὀξέος ἢ βορικοῦ νατρίου αὐξάνει τὴν γονιμοποιητικὴν ἱκανότητα τῶν φυτῶν τούτων. Ἐπὶ πλέον, δοθέντος ὅτι ἡ εὐνοϊκὴ

ἐπίδρασις τοῦ βορίου ἐξασκεῖται μᾶλλον ἐπὶ τῶν κόκκων καὶ οὐχὶ ἐπὶ τοῦ στελέχους, καθίσταται προδήλως εὐεργετικὴ ἢ ἐπίδρασις αὐτοῦ ἐπὶ τῶν σιτηρῶν.

Ω

Ὀγκομετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ αιθερίου ἐλαίου τοῦ ἀνίσου εἰς τὸ Liqueur Ammonii anisatus. Ὑπὸ *W. Stüwe*. *Deutsche Apotheker Zeitung* **53**, No 57, 874 (1938).

Ζυγίζονται 30 gr τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν διαλύματος ἐντὸς φιάλης προζυγισθείσης μετὰ 3-3,5 gr ἐλαίου παραφίνης. Εἰς τὸ μίγμα προστίθενται σταγόνες διαλυθείσης ἠλιανθίνης καὶ ὀξινίζεται δι' ἀραιοῦ H_2SO_4 μέχρι μεταβολῆς τοῦ τόνου τοῦ δείκτου. Ἀκολούθως προστίθενται 25 gr γλυκερίνης καὶ τόση ποσότης NaBr, ὥστε νὰ μείνῃ ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα καὶ ἡ φιάλη φέρεται ἐντὸς ὕδατος εἰς θερμοκρασίαν 40° ἀναταρασσομένη ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν. Μετὰ πάροδον ὥρας ὅλον τὸ ποσὸν τοῦ αιθερίου ἐλαίου ἀνίσου ἔχει πλήρως διαλυθῆ ἐντὸς τοῦ παραφινελαίου. Τοῦ τελευταίου τούτου μετρεῖται ὁ ὄγκος καὶ ἐκ τῆς αὐξήσεως αὐτοῦ ἐξευρίσκειται τὸ ποσὸν τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸ αἰθέριον ἔλαιον.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Ἀντιδράσεις διακρίσεως κοκαΐνης, νοβοκαΐνης καὶ στοβαΐνης. Ὑπὸ *A. Martini* καὶ *J. C. Baro Graf*. *Mikrochem.* **26**, 233-240 (1939).— *The Analyst* **64**, 758, 380 (1939).

Διὰ τὴν τοιαύτην διάκρισιν χρησιμοποιοῦνται τὰ ἐξῆς τρία ἀντιδραστήρια : 1) Ἰωδιοῦχος καλιομόλυβδος K_2PbJ_4 . 2) Χλωριούχον ρόδιον - ἰωδιοῦχος κάλι (RGCl₃KJ) καὶ 3) Βρωμιούχον ὕδωρ. Μὲ τὸ πρῶτον ἀντιδραστήριον καὶ αἱ τρεῖς ἀνωτέρω ἐνώσεις δίδουν κρυστάλλους μὲ διάφορα χαρακτηριστικά. Μὲ τὸ χλωριούχον ρόδιον - ἰωδιοῦχος κάλι ἢ νοβοκαΐνη δὲν ἀντιδρᾷ, ἐνῶ ἡ κοκαΐνη δίδει βραχείας κίτρινας βελόνας καὶ ἡ στοβαΐνη κρυστάλλους ἀκανονίστου σχήματος. Μὲ τὸ βρωμιούχον ὕδωρ μόνον ἡ νοβοκαΐνη ἀντιδρᾷ, σχηματίζουσα λεπτοὺς βελονοειδεῖς κρυστάλλους. Μὲ τὴν χρησιμοποίησιν καὶ τῶν τριῶν ἀντιδραστηρίων ἀνιχνεύονται ἀσφαλῶς καὶ αἱ τρεῖς ἐνώσεις.

Ω

Ταχεῖα καὶ εὐαίσθητος μέθοδος ἀναζήτησεως τῶν βαρβιτουρικῶν παραγῶγων εἰς τὰ οὔρα. Ὑπὸ *H. Griffon* καὶ *R. Le Breton*. *J. Pharm. Chim.* **28**, No 2, 49-60 (1938).

20 ccm οὔρων ὀξεινωθέντων δι' CH_3COOH κατεργάζονται μετὰ 35 gr ἀνύδρου Na_2SO_4 προστιθεμένου ἀνὰ μικρὰ ποσά. Τὸ ληφθὲν κονιῶδες μίγμα εἰσάγεται εἰς σωλῆνα ἐκχυλίσεως, οὔτινος τὸ κατώτερον μέρος ἔχει σχῆμα ἐλαίας καὶ φέρει τρία στρώματα ὑπερκείμενα ἀλλήλων. Τὸ κατώτερον στρώμα σύγκειται ἐκ 0,2 gr φυτικοῦ ἄνθρακος, τὸ μέσον ἐκ 0,2 gr μαγνησίας καὶ τὸ ἀνώτερον ἐκ 2 gr ἀνύδρου Na_2SO_4 . Ἀκολούθως προστίθενται εἰς τὸν σωλῆνα 30 ccm ἀνύδρου αἰθέρος. Ὁ αἰθὴρ τῆς ἐκχυλίσεως ρεῖ ἐντὸς στενοῦ καὶ μακροῦ σωλῆνος θερμαινομέ-

νου επί άτμολούτρου, όπου το διάλυμα συμπυκνώνεται. Έκ του κρυσταλλικού υπολείμματος λαμβάνεται μικρόν μέρος, το όποιον κατεργάζεται εις καψίδιον πορσελάνης μετά 0.5 ccml διαλύματος νιτρικού κοβαλτίου 3 ‰ έν άπολύτῳ άλκοόλῃ καί εΐτα μετά 0.1 ccml διαλύματος διαιθυλαμίνης 1 ‰. Η παρουσία τῶν βαρβιτουρικών παραγῶγων γίνεται άντιληπτή διά τῆς έμφανίσεως Ιώδους χροιάς. Όλη ή άνωτέρω σειρά τῶν έργασιῶν δύναται νά έκτελεσθῆ έντός 20' καί νά διαπιστωθῆ ή παρουσία 10 gr βαρβιτουρικών παραγῶγων ανά λίτρον ούρων.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Άναζήτησις αιθυλοβανιλίνης (βουρβονάλης). Ύπό P. Stadler καί K. Wagner. Z. Analyt. Chemie 108, 161 (1937).—Pharm. Zentralblatt No 19, 161 (1938).

Πρός διάκρισιν τῆς βουρβονάλης από τοῦ μεθυλαιθέρος τῆς πρωτοκατεχικής άλδεϋδης, τῆς βανιλίνης, έφ' όσον αί συνήθεις άντιδράσεις δέν δίδουν ίκανοποιητικόν άποτέλεσμα, δύναται νά εφαρμοσθῆ ή άκόλουθος ύπό τοῦ συγγραφέως έπεξεργασθεΐσα μέθοδος: Διά τῆς προσθήκης διαλ. FeCl₃ έν ψυχρῷ άμφότεροι οί αιθέρες δίδουν κυανῆν χροίαν, ήτις κατά τήν θέρμανσιν επί 2' εις 60° επί βουρβονάλης μεταπίπτει εις κιτρίνην, ένῶ επί βανιλίνης παραμένει σταθερά. Μετά θεικῆς ύδραζίνης καί HCl ή βουρβονάλη δίδει όγκῶδες ίζημα. Τά μετά π-νιτροφαινουλδραζίνης σχηματιζόμενα ίζήματα δεικνύουν επί βανιλίνης καί βουρβονάλης διαφόρους κρυσταλλικές μορφάς. Προς ποσοτικόν προσδιορισμόν τῆς βουρβονάλης μόνης ένδεικνυται ή όγκομέτησις διά διαλ. N/10 άλκάλεως ή κατά Hanus ή καθίζησις διά μ-νιτροβενζυδραζιδίου.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ - ΖΥΜΟΧΗΜΕΙΑ

Ταχύς προσδιορισμός τοῦ άραβοσιταλεύρου έντός σιταλεύρου. Ύπό G. Giuliani καί R. Riparbelli. Ann. Chim. Applicata 28, No 4, 187-190 (1938).

Η μέθοδος βασίζεται εις τόν προσδιορισμόν τοῦ άραβοσιταλεύρου διά χρωματομετρήσεως τῆς χρωστικής αὐτοῦ, λαμβανομένης δι' έκχυλίσεως, έν συγκρίσει πρὸς άλευρον περιέχον 10 ‰ άραβοσιταλεύρου.

Πρὸς τοῦτο λαμβάνονται ανά 2 gr τοῦ πρὸς εξέτασιν δείγματος καί τοῦ γνωστοῦ τοιοῦτου περιέχοντος 10 ‰ άραβοσιταλεύρου. Προστίθενται ανά 25 ccml άλκοολικοῦ νατρορρύματος 0.5 ‰ καί άνακινούνται από καιροῦ εις καιρόν επί διάστημα 18 ὥρων.

Τά άλκοολικά διαλύματα χρώννυνται κίτρινα. Διηθούνη δια δύο ήθμῶν τῶν αὐτῶν διαστάσεων έντός δύο μικρῶν κρυσταλλωτηρίων. Εἰς τά διηθήματα προστίθενται ανά 2 ccml όξικου όξέος καί συμπυκνούνται ταῦτα μέχρι 2-4 ccml, οὕτως ὥστε νά ένταθῆ τὸ χρῶμα. Τά εκχυλίσματα αὐτά τοῦ πρὸς εξέτασιν δείγματος καί τοῦ προτύπου τοιοῦτου τίθενται εις τοὺς δύο ὑποδοχεῖς τοῦ μικροχρωματομέτρου Duboseq - Hellye. Η σχέσις βάθους $\frac{H'}{H''}$ δίδει άπ' εὐθείας τήν σχέσιν τῶν πυκνοτήτων.

Η άπλή καί ταχεΐα αὐτή μέθοδος δίδει καλά άποτελέσματα, ιδίως όταν ή περιεκτικότης εις άραβοσιτάλευρον άνέρχεται εις 10 ἔως 16 ‰.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Η σπουδαιότης ένός ὀλίγον γνωστοῦ έλαιοπαραγωγῦ φυτοῦ Ύπό E. Parisi. Ricerca Sc. 1, No 11-12, 539-544 (1938).

Εἰς τήν μελέτην εξάιρεται ή σπουδαιότης τῆς καλλιέργειας τῆς έδωδΐμου κυπείρεως διά τήν αὐτάρκειαν τῆς Ίταλίας.

Η άπόδοσις κατά έκτάριον τοῦ φυτοῦ τούτου εις χρήσιμα προϊόντα εἶναι άνωτέρα παντός άλλου, ὡς σπερμάτων σόγιας, άραχίδων, γεωμήλων κ. λ.

Έκτός τοῦ άρκετοῦ ναποῦ χόρτου πρὸς φορβήν, λαμβάνονται 28 ‰ βρωσίμου έλαίου (άπόδοσις μεγαλύτερα ή τῆς έλαίας), 14 ‰ σακχάρου (άπόδοσις μεγαλύτερα ή τῶν τεύτλων) καί 29 ‰ άμύλου (περισσότερον ή όσον άποδίδουν τά γεώμηλα).

Η κύπειρις (cyperus esculentus) εἶναι ή βάση τοῦ ίσπανικοῦ ποτοῦ «horchata de chuza», εΐδους σουμάδας.

Τὸ γεωπονικόν Ίνστιτοῦτον τοῦ Μιλάνου άσχολεΐται ήδη ζωηρῶς εις τήν διάδοσιν τῆς καλλιέργειας τοῦ φυτοῦ αὐτοῦ.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Προσδιορισμός τοῦ ξηροῦ υπολείμματος τοῦ οἴνου, τοῦ ὄξους καί τοῦ ζύθου. Ύπό Ch. Ghimicescu. Ann. Sc. Univ. Jassy 24, No 1, 87-90 (1938).

Ο συγγραφεὺς προβαίνει εις τόν προσδιορισμόν διά τῆς μετρήσεως τοῦ ειδικοῦ βάρους, χρησιμοποιῶν τοὺς έξῆς τύπους: Διά μὲν τόν οἶνον καί τόν ζύθον

$$\text{ξηρόν ὑπόλειμμα} = (E - E_1) \cdot 2.585$$

ένθα E εἶναι τὸ ειδικόν βάρος τοῦ ζύθου ή τοῦ οἴνου καί E₁ τὸ ειδικόν βάρος τοῦ άποστάγματος τούτων. Διά δὲ τὸ ὄξος

$$\text{ξηρόν ὑπόλειμμα} = E \cdot 2.585$$

όπου E εἶναι τὸ ειδικόν βάρος τοῦ ὄξους άφοῦ άπαλλαγῆ τῶν πτητικῶν του.

Ο συγγραφεὺς διατείνεται, ὅτι διά τῆς μεθόδου ταύτης έπιτυγχάνονται άποτελέσματα σχετικῶς βέβαια καί σταθερά, έναντι τῆς έπισήμου τοιαύτης (έξάτμισις καί ξήρανσις), ήτις δίδει άποτελέσματα οὐχί άκριβῆ.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Βελτίωσις εις τήν μέθοδον προσδιορισμοῦ τῆς άλβουμίνης εις τὸ γάλα. Ύπό N. P. Shmakova. Lab. Prakt. (ΕΣΣΔ) No 2-3, 30-1 (1938).—Chem. Abstracts 33, 12, 4637 (1938).

Τά καλύτερα άποτελέσματα διά τήν καθίζησιν τῆς καζεΐνης καί τῆς άλβουμίνης λαμβάνονται εις pH 4.7 διά προσθήκης CH₃COOH παρουσίᾳ δείκτου έρυθροῦ τοῦ μεθυλίου, ὅτε τὸ χρῶμα του μεταπίπτει από κίτρινον εις έρυθρόν εις pH 4.7. Εἰς 90 ccml άπεσταγμένου ὕδατος προστίθενται 10 ccml γάλακτος καί τὸ μίγμα θερμαίνεται εις 40°. Πρὸς καθίζησιν τῆς καζεΐνης χρησιμοποιεΐται διάλυμα 10 ‰ CH₃COOH μέχρις οἱ μετα-

βληθῆ τὸ χρώμα τοῦ ὑγροῦ εἰς ἐρυθρόν, ὅτε ἔχομεν pH 4.7. Τὸ πῆγμα διηθεῖται ἐκ τῆς ἀποβληθείσης καζείνης καὶ τὸ ὑγρὸν ζέεται ἐπὶ 1-2' μέχρι καθιζήσεως τῆς ἀλβουμίνης. Ἡ καθιζηθεῖσα ἀλβουμίνη διηθεῖται, πλύνεται διὰ μικροῦ ποσοῦ θερμοῦ H_2O καὶ ἀκολουθῶς ὑπολογίζεται τὸ ἄζωτον κατὰ Kjeldahl.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Σχέσις μεταξὺ ἀγωγιμότητος καὶ ἡλικίας τῶν ὠδῶν ὄρνιθος. Ὑπὸ *W. Rudolph*. Z. Untersuch. Lebensm. 75, No 5, 428 - 430 (1938).

Κατὰ τὴν παλαιώσιν τῶν ὠδῶν ἡ περιεκτικότης εἰς φωσφορικὸν ὀξύ καὶ φωσφορικά ἄλατα τοῦ λευκοῦ αὐξάνει, λόγῳ ἀντιστοίχου διασπάσεως τῶν λεκιθινῶν τοῦ κρόκου.

Καὶ ἐνῶ τὰ φωσφορικά ἄλατα δὲν παίζουν παρὰ δευτερεύοντα ρόλον, τὸ φωσφορικὸν ὀξύ ἀσκεῖ χαρακτηριστικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ λευκοῦ, διὰ μετρήσεως τῆς ὁποίας εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθῆ ἡ νωπότης τῶν ὠδῶν.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Ἄναξήτησις ἰππέου λίπους ἐν προσμίξει μετ' ἄλλων ζωικῶν λιπῶν. Ὑπὸ *B. Paschke*. Z. Unters. Lebensmitt. 76, 476-478 (1938).

Εἰς τὴν περίληψιν τοῦ ἄρθρου τούτου, καταχωρηθεῖσαν εἰς τὰ «Χημικά Χρονικά» 4, 2, Φεβρουαρίου 1939, δέον νὰ γίνουν αἱ ἐξῆς διορθώσεις:

Εἰς τὴν σελ. 57, στίχον 2 ἐκ τῶν ἄνω: μὲ 15 ccml $\frac{1}{2}$ κ.δ. H_2SO_4 . Εἰς τὸν στίχον 6 ἐκ τῶν ἄνω: Εἰς τὴν λέξιν ἄλατος δέον νὰ τεθῆ τελεία, ἀντὶ δὲ τῆς φράσεως: προστιθεμένων 5 ccml αἰθέρος καθαροῦ νὰ γραφῆ: Ταυτοχρόνως ψύχονται εἰς -15° 5 ccml αἰθέρος καθαροῦ. Εἰς τὸν στίχον 14 ἀντὶ τῆς λέξεως μακρὸν νὰ γραφῆ βραχύ. Εἰς τὸν στίχον 26 ἀντὶ 33 δέον νὰ γραφῆ 3,3 mg.

Συμβολὴ εἰς τὴν γνώσιν τῶν τιμῶν τοῦ pH τῶν ζυμωθέντων φύλλων καπνοῦ καὶ σιγαρέττων. Ὑπὸ *Κωνστ. Πυρίκη*. Unters. Lebensmittel 77, 157 - 170 (1938).

Ὁ συγγραφεὺς ἀναφέρει ὅτι ὁ βαθμὸς δξύτητος τοῦ καπνοῦ καὶ τῶν ἀερίων τῆς καύσεως ἔχουν σημασίαν διὰ τὴν ποιότητα αὐτοῦ καὶ περιγράφει ἀπλῆν μέθοδον μετρήσεως τοῦ pH τῆ βοηθεία τοῦ ἰοντομέτρου τοῦ Lautenschläger εἰς ἀπαιώρημα 0,5 gr καπνοῦ εἰς 10 ccml ἀπεσταγμένου ὕδατος. Καπνὰ Ἄνατολῆς δεικνύουν διακυμάνσεις τοῦ pH μεταξὺ 4,7 - 5,8, ὁ καπνὸς τῶν σιγαρέττων μεταξὺ 6,64 καὶ 7,27. Λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τοῦ εἴδους καὶ τῆς ἡλικίας, αἱ καλῶτεροι ποιότητες εὐρέθησαν δεικνύουσαι ἀνωτέρας τιμὰς $[H^+]$, ἐν τούτοις ὁμοῦ αἱ μετρήσεις τοῦ pH εἰς νέα ζυμωθέντα ἀνατολικά καπνὰ δὲν ἔδωκαν ἐπὶ τῆ βάσει τῆς τιμῆς τοῦ pH καθωρισμένην διαφορὰν ποιότητος. Τὸ $[H]$ ἐνὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ φύλλου αὐξάνει ἀπὸ τῆς αἰχμῆς τοῦ φύλλου πρὸς τὸν μίσχον. Κατὰ τὴν ὠρίμανσιν ἢ κατὰ τὴν παλαιώσιν τῶν καπνῶν μετατίθεται ἡ τιμὴ τοῦ pH εἰς τὴν ὀξινοῦ περιοχὴν. Μετρήσεις τοῦ pH εἰς σιγαρέττα τοῦ ἐμπορίου ἔδωκαν τιμὰς pH μεταξὺ 4.95 καὶ 5.29. Ἐπὶ μακρῶς ἐναποθηκέσεως τῶν σιγαρέττων ἐπέρχεται

ὀξίνισις, ἥτις εἶναι ἐντονωτέρα εἰς τὰ εὐθηνὰ σιγαρέττα, σημειουμένη ἤδη ἐντὸς 3 μηνῶν, ἐνῶ τὰ καλύτερα εἶδη μόλις μετὰ 5-6 μηνῶν δεικνύουν ἐλάττωσιν τῆς τιμῆς τοῦ pH. Τὸ εἶδος τῆς συσκευασίας οὐδεμίαν ἀσκεῖ ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ $[H^+]$, ἐνῶ ἀπ' ἐναντίας μὴ συσκευασθέντα προϊόντα ἀλλοιοῦνται ταχέως. Ὁξίνισις ἐμφανίζεται καὶ εἰς ἀλλοιωθέντα προϊόντα, ἥτις ὁμοῦ ἐπὶ ἐντονωτέρας ἀποσυνθέσεως ὑποχωρεῖ ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ βασικῶν προϊόντων.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Νέα ἀντίδρασις διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ θειώδους ὀξέος εἰς τοὺς ὀπὸς ὀπωρῶν. Ὑπὸ *J. V. Svershkov*. Lab. Prakt (ΕΣΣΔ) No 2-3, 30 (1939).—Chemical Abstracts 33, 12 (1939).

Τὸ χρησιμοποιούμενον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην ἀντιδραστήριον παρασκευάζεται διὰ μίξεως ἐν ἴσῳ 1 μ. ὕδατικοῦ διαλ. 1% κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου μετὰ 2 μ. διαλ. J εἰς KJ. Μετὰ 24 ὥρας τὸ παρασκευάσμα διηθεῖται, προστίθεται ἀπεσταγμένον ὕδωρ καὶ τὸ μίγμα φυγοκεντρεῖται. Τὸ ἐκπλυθὲν παρασκευάσμα ὀξινίζεται διὰ H_2SO_4 καὶ φυλάσσεται εἰς τὸ ὕδωρ. Ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος φέρονται 5 ccml ἐκ τοῦ πρὸς ἐξέτασιν ὑγροῦ, προστίθενται 2 ccml διαλ. $N/\frac{1}{2}$ βάσεως καὶ ἀφήνεται ὁ σωλὴν ἐπὶ 15'. Ἀκολούθως τὸ ὑγρὸν ὀξινίζεται ἐλαφρῶς διὰ H_2SO_4 καὶ ἀποστάζονται 1-2 ccml αὐτοῦ. Πρὸς συμπύκνωσιν τοῦ ἀποστάγματος χρησιμοποιεῖται ὑαλινὴ ράβδος 15-20 cm, ἡ ὁποία εἰσάγεται εἰς τὸ στόμιον τοῦ σωλήνος. Εἰς τὸ ἀπόσταγμα προστίθενται νιφάδες ἐκ τοῦ παρασκευασθέντος ὡς ἄνω ἀντιδραστήριου, ὅτε κυανῆ ἢ ἀνοικτῶς κυανῆ χροιά μαρτυρεῖ τὴν παρουσίαν SO_3^{2-} εἰς τὸν ὀπὸν. Διὰ συγκριτικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ χρώματος πρὸς χρώμα ληφθὲν διὰ τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς ἐκ γνωστοῦ ποσοῦ SO_3^{2-} δύναται νὰ καθορισθῆ καὶ ἡ ποσότης αὐτοῦ.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Τροποποίησις τῆς μεθόδου Beilstein διὰ τὴν ἀναξήτησιν ἀλογόνων εἰς πτητικὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις. Ὑπὸ *L. Ruigh*. Ind. Engin. Chemistry, Analyt. edit. 11, 5, 250 (1939).

Ἡ ἀναξήτησις ἀλογόνων εἰς ὀργανικὰς ἐνώσεις διὰ τῆς γνωστῆς μεθόδου Beilstein, εἴτε διὰ CuO ἐν ἐλάσματι λευκοχρόσου, εἴτε διὰ καθαροῦ χαλκίνου σύρματος, δὲν εἶναι ἐφαρμόσιμος διὰ λίαν πτητικὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις, ὡς π.χ. διὰ τὴν ἀναξήτησιν βινυλοχλωριδίου (σ. ζ.—13',9 C) εἰς διβινυλαιθέρα (σ. ζ.—28',3 C). Ὁ συγγραφεὺς διὰ τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἐπεξεργάσθη τὴν ἀκόλουθον μέθοδον: Τεμάχιον ἐκ χαλκίνου δικτυωτοῦ σύρματος 10 ccml μὲ 8 περίπου βροχίδας ἀνά ἴντσιν ἀναρτᾶται εἰς ὕψος 4 cm ἄνωθεν συνήθους λυχνίας Bunsen. Ἡ φλόξ κατευθύνεται πρὸς ἀμφοτέρας τὰς πλευρὰς τοῦ πλέγματος μέχρις οὗ ἐξαφανισθῆ κάθε ἴχνος πρασίνης χροιάς αὐτῆς. Διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἀντιδράσεως τὸ πρὸς ἔλεγχον ὑγρὸν φέρεται στάγδην διὰ διαχωριστικῆς χοάνης ἐντὸς κωνικῆς φιάλης 125 ccml, θερμοαινομένης, διὰ τῆς ὁποίας διέρχεται καὶ τὸ φωταέριον τὸ τροφοδοτοῦν τὸν λύχνον. Παρουσίᾳ ἀλογονιδίων ἢ φλόξ ἐμφανίζει

πρασίνην χροιάν. Διά προσεκτικής παρατηρήσεως ἐν σκοτεινῷ χώρῳ ὡς ὄριον εὐαισθησίας τῆς ἀντιδράσεως εὐρέθη ὑπὸ τοῦ συγγραφέως ὅτι εἶναι 0,005 % βινυλοχλωριδίου, ὕπερ ἀντιστοιχεῖ περίπου εἰς 30 μ ἀνὰ ἑκατομμύριον Cl. Ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὄρους 0,025 % βινυλοχλωριδίου ἔδωκεν ἰσχυρὰν πρασίνην φλόγα.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Ἡ θρεπτικὴ ἀξία τῶν ὑπολειμμάτων τῆς ἐκθλίψεως τῆς τομάτας. Ὑπὸ *H. Tangl*. *Kisegletiiigyi Közlem.*, 40, No 1-6, 125-128 (1937). — *Chimie et Industrie* 41, 4, 782 (1939).

Τὰ ὑπολείμματα ἐκθλίψεως τῆς τομάτας, τὰ λαμβανόμενα εἰς σημαντικὰς ποσότητας εἰς τὰ ἐργοστάσια κονσερβῶν, περιέχουν μετὰ ξήρανσιν 10,60 % ὕδωρ καὶ 82,74 % στερεόν ὑπόλειμμα, ἐκ τῶν ὁποίων 23 % πρωτεΐναι καὶ 11,06 % λίπη. Εἰς ξηρὰν κατάστασιν τὰ ὑπολείμματα αὐτὰ διατηροῦνται καλῶς. Διεπιστώθη διὰ συγκριτικῶν δοκιμῶν, ὅτι οἱ χοῖροι δὲν ἀφομοίωvουν τὴν ἄνω τροφήν, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ πρόβατα, τὰ ὁποῖα ἀφομοίωvουν τὰ 83,6 % τῶν πρωτεϊνῶν καὶ τὰ 96,3 % τοῦ λίπους τοῦ περιεχομένου εἰς τὰ ὑπολείμματα τῆς ἐκθλίψεως, ἀναμιγνυόμενα μετὰ τὴν χλωρὰν νομήν.

Ἐκ τῶν τοιούτων δοκιμῶν εὐρέθη ὅτι τὸ εἰς ἄμυλον ἰσοδύναμον τῶν ὑπολειμμάτων ἀνέρχεται εἰς 74.

Ω

Ἄναζησις τοῦ λινελαίου εἰς ελαιόλαδον ἢ εἰς ἀραχιδέλαιον. *Matières Grasses* 15 Ἀπριλίου 1939.

Ὁ R. Dieterle δημοσιεύει εἰς τὴν *Seifensieder-Zeitung* τρόπον ἐμπειρικήσ δοκιμασίας τῶν ελαίων ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ ἀφροῦ διὰ τῆς ἀνακινήσεως δείγματος τούτου. Τὰ καθαρὰ ἐξουδετερωθέντα καὶ ἀποσμηθέντα ἔλαια δίδουν τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα:

Ἀραχιδέλαιον	} δὲν σχηματίζουν ἀφρόν
Ἐλαιόλαδον	
Σησαμέλαιον	
Ἐλαιον ἀγριοκράμβης	} σχηματίζουν ἀφρόν πολὺ παροδικόν
> σόγιας	
Βαμβακέλαιον	

Λινέλαιον: σχηματίζει ἀφρόν μεγαλυτέρας διαρκείας. Ἡ διαφορὰ εἶναι χαρακτηριστικὴ, ἐπιτρέπουσα τὴν διαπίστωσιν, κατόπιν σχετικῆσ πείρας, ἐὰν ἐν ελαιόλαδον ἢ ἀραχιδέλαιον εἶναι καθαρὸν ἢ ἀναμεμιγμένον μετὰ λινελαίου.

Μ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Αἱ ἀντισηπτικαὶ ἰδιότητες τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος. Ὑπὸ *Ch. Bertin*. *Bulletin Oenolog. et Viticole* 12, No 135, 126 (1939).

Ὁ συγγραφεὺς ἐπὶ τῷ σκοπῷ τῆσ διαπιστώσεως ἀν ἢ προσθήκη τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος εἰς τὰ γλεύκη δρῶ ἀντισηπτικῶς, ἐξετέλεσε δοκιμὰς ζυμώσεως ἐνὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ γλεύκους σταφυλῆσ, ἐμβολιασθέντος προηγουμένως δι' ἔλλειπτικῆσ ζύμης, μετὰ ἀξανομένην ποσότητα κιτρικοῦ ὀξέος. Δοθέντος δὲ ὅτι παρουσία ἀντισηπτικοῦ ἢ ζύμωσις ἐπιβραδύνεται ἢ ἀνακόπτεται καὶ ἀντιστοίχως μειοῦται ἢ παύει ἢ ἐκκλυσίς CO₂, ἔλαβεν ὡς κριτήριον ἀντισηπτικῆσ δράσεως τοῦ κιτρικοῦ

ὀξέος τὰς ἐμφανιζομένησ μεταβολὰς τοῦ βάρους τοῦ CO₂.

Τὸ προστεθὲν ποσὸν τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος ἐποίκιλεν ἀπὸ 0-20 gr ἀνὰ λίτρον γλεύκους. Ἐκ τῶν ληφθέντων ἀποτελεσμάτων διεπίστωσεν ὁ συγγραφεὺς ὅτι τὸ κιτρικόν ὀξὸ οὐδεμίαν ἀντισηπτικὴν ἐνέργειαν ἀσκεῖ ἐπὶ τῶν ζυμῶν ἔστω καὶ εἰς ἠϋξημένας δόσεις 10-20 gr ἀνὰ λίτρον γλεύκους, ἤτοι εἰς 20-40 φορές μεγαλυτέρας ποσότητάσ ἀπὸ ὅσον συνηθίζεται νὰ προστίθεται εἰς τὸ γλεύκος. Παρὰ δὲ τὸ γεγονός ὅτι ὑφίστανται τὰ γνωστὰ φαινόμενα τῆσ ἐκλεκτικότητος, γράφει ὁ συγγραφεὺς, ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ θεωρήσωμεν ὅτι σῶμα τόσον ἀδρανὲς ἔναντι μικροοργανισμοῦ, θὰ εἶναι δραστικόν ἔναντι ἄλλου. Ἡ προσθήκη ἐπομένως τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος εἰς τοὺς οἴvους δὲν ἔχει σκοπὸν παρὰ τὴν αὐξησιν τῆσ ὀξύτητος καὶ τὴν πρόληψιν τοῦ σχηματισμοῦ θολώματος ἐξ ἀνοργάνων ἐνώσεων καὶ οὐχὶ τὴν βελτίωσιν τῆσ συντηρήσεως τοῦ οἴvου ἀπὸ ἀπόψεως τῆσ μικροβιακῆσ ἐπενεργείας.

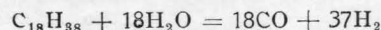
Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Α) ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Νέον ὑδραέριον. *Chimie et Industrie* Ἀπριλίου 1939.

Ἡ Πολυτεχνικὴ Σχολὴ τοῦ Μιλάνου ἐτελειοποίησε μίαν μέθοδον παρασκευῆσ ὑδραερίου, ὀνομασθέντος «Catagas», δι' ἐπιδράσεως τοῦ ἀτμοῦ ἐπὶ ὑδρογονανθράκων (gas oil) καὶ οὐχὶ ἀνθρακος, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Τὸ παραγόμενον οὕτως ὑδραέριον εἶναι πλουσιώτερον εἰς ὑδρογόνον καὶ πτωχότερον εἰς μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος.

Ἡ παρασκευὴ τούτου γίνεται ὡς ἑξῆς:

Τὸ ὕδωρ μετὰ τοῦ gas oil, εἰς ὁμοιογενὲς γαλάκτωμα, θερμαίνονται εἰς προθερμαντήρα καὶ εἰσάγονται εἰς τὸν θάλαμον τῆσ ἀντιδράσεως. Ἐκεῖ εἰς θερμοκρασίαν 850° ἕως 950° C καὶ παρουσία καταλυτῶν λαμβάνει χώραν ἢ ἀντίδρασις.

Ἡ πρακτικὴ θερμοαντικὴ ἱκανότης εἶναι ἀνωτέρα τοῦ συνήθους ὑδραερίου.

Εἰς τὸ Μιλάνον ἰδρύεται τὸ πρῶτον ἐργοστάσιον πρὸς παραγωγήν 30 κυβ. μέτρων «Catagas» ὀριαίως.

Διὰ τὴν μέθοδον ὁμοῦ αὐτὴν χρειάζεται gas oil καλῆσ ποιότητος, πλούσιον εἰς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας καὶ περιεκτικότητος εἰς θεῖον κάτω τῶν 0,2 %.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Β) ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Υδρογόνωσις ελαίων εἰς χαμηλὴν πίεσιν μετὰ καλύπτῃν Ni-Cu. Ὑπὸ *S. Veno, G. Inagati* καὶ *H. Kizaki*. *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 41, 298 (1938). — *Matières Grasses* 15 Ἀπριλίου 1939.

Αἱ δοκιμαὶ ὑδρογόνώσεως ελαίου σαρδελλῶν ὑπὸ βιομηχανικῶν ὄρους εἰς 180° καὶ πίεσιν 5 ἕως

20 άτμ., με καταλύτην Ni - Cu (0,5 % ύπολογιζόμενον ως μετάλλον), άπέδειξαν ότι καταλύτης μη άποξυγονωμένος είναι πλέον δραστικός άπό τοιούτον άποξυγονωμένον και ότι άντί της άναλογίας Ni - Cu εις τόν καταλύτην 1:1 είναι προτιμητέα ή άναλογία 1:2. Άπό άπόψεως οικονομικής και βιομηχανικής προτιμώνται αι πιέσεις μεταξύ 5 και 10 άτμοσφαιρών.

Μ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Καθίζησις της λεκιθίνης εις την ύποστάθμην των έλαιών. Άπό *I. Petriáev*. Maslob. Jir. Délo 14, No 3, 12-13 (1938).

Κατά την παραμονήν των έλαιών ή καθιζάνουσα ύποστάθμη περιέχει μεγαλύτεραν ποσότητα λεκιθίνης, ή όποία είναι ήνωμένη με τας πρωτεΐνας, άπό ό,τι περιέχουν τα άνώτερα στρώματα. Η έλευθέρα λεκιθίνη, ύπό κολλοειδή μορφήν, παραμένει έν αιωρήσει έντός του έλαιου επί πολών χρόνων.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Η επίδρασις των άποχρωστικών προσροφητικών μέσων επί της σταθερότητος των βρωσίμων έλαιών. Άπό *J. W. Hassler* και *R. A. Hagberg*. Oil and Soap 15, No 5, 115-120 (1938).

Τά διά τόν άποχρωματισμόν και την άπόσμησιν των έλαίων χρησιμοποιούμενα προσροφητικά μέσα, καθιστούν ταύτα πλέον ύποκειμένα εις τάγγισιν. Η φύσις του προσροφητικού παίζει σπουδαϊόν ρόλον. Μία προσεκτική έκλογή τούτου διά της πείρας θά οδηγήση εις την έξεύρεσιν του καλύτερου.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Αι ποιότητες των άποσμηκτικών μαλακών σαπώνων. Άπό *E. J. Rathbun* και *E. D. Davy*. J. Amer. Pharm. Assoc. 27, 836 (1938).—Matières Grasses Μάϊος 1939.

Ό συγγραφεύς έχων ύπ' όψιν του τα άποτελέσματα παρασκευής μαλακών σαπώνων έξ άραβοσιτελαίου, έλαιού σόγιας, κοκοφοινικελαίου, λινελαίου και έλαιολάδων διά σαπωνοποίησεως με NaOH και KOH, συνιστά τόν άκόλουθον τρόπον προς παρασκευήν μαλακών σαπώνων.

103 gr KOH, διαλύονται εις 120 ccm ύδατος, προστίθενται 510 gr βαμβακελαίου και άναδεύεται καλώς τό μίγμα. Είτα άφίεται τουτό ήρεμον άνακινούμενον μόνον άπό καιρού εις καιρόν, έως ού μέρος του σάπωνος κατεργαζόμενον δι' άπεσταγμένου ύδατος δώση διαυγές διάλυμα. Η άλκαλικότης του σάπωνος ρυθμίζεται ούτως, ώστε να είναι μικροτέρα των 0,04 %

και προστίθεται ύδωρ μέχρι συμπληρώσεως 1 L. Η άκόλουθος σύνθεσις συνιστάται διά σάπωνας περιέχοντας όλίγον κοκοφοινικέλαιον, άπαραίτητον διά παρασκευήν άφρώδους σάπωνος : Βαμβακελαίου 408 gr, κοκοφοινικελαίου 102 gr, KOH 10 gr, ύδατος 120 ccm.

Διά την παρασκευήν διαλύματος σαπωνούχου κρεζόλης χρησιμοποιούνται κατά τόν συγγραφέα : Βαμβακελαίου 350 gr, KOH 71 gr, ύδατος 90 ccm. Η σαπωνοποίησις γίνεται ως άνώτέρω και άκολούθως προστίθενται 500 ccm κρεζόλης και 1 L. άπεσταγμένου ύδατος.

Η σαπωνοποίησις παρουσιάζει της κρεζόλης γίνεται άτελής, δίδουσα προϊόν λίαν διαφανές διαλυόμενον άνευ θολώματος.

Μ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Υδρογόνωσις αιθυλενίου παρουσιάζει καταλυτών έχόντων ως βήσιν τό νικέλιον και τό μολυβδαίνιον. Άπό *G. M. Schwab* και *H. Nakamura*. Z. Physikal. Chem. (B) 41, 3, 189-198 (1938).

Οί συγγραφείς έχρησιμοποίησαν ως καταλύτην MoO₃ και Ni περιέχον ποσότητά τινα στοιχειακού μολυβδαίνιου εις κατάστασιν στερεού διαλύματος. Ό καταλύτης ούτος παρεσκευάσθη δι' άναγωγής μίγματος των άντιστοιχών οξειδίων. Ός δραστικόν συστατικόν του καταλύτου τούτου οί συγγραφείς άναφέρουν τό μη κρυσταλλικόν Ni. Τό MoO₃ δέν δρᾷ ως προσθετικόν άδιάφορον, έν άντιθέσει προς ό,τι παρετήρησαν ούτοι κατά την ύδρογόνωσιν των φαινολών.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Έρευναι σχετικαι προς την χρῆσιν του άντιδραστηρίου του Twitchell II. Άπό *I. N. Zayanzh*. Ber. D. Chem. Ges. 71, 9, 2002-5 (1938).

Τό άντιδραστήριον του Twitchell δύναται να χρησιμοποιηθῆ ως καταλύτης κατά την παρασκευήν των άκύκλων και κυκλικών άκεταλών. Η καταλυτική δράσις του άντιδραστηρίου τούτου έξηγείται κατά τόν συγγραφέα διά των άκολούθων άντιδράσεων : Αρχικώς άντιδρά μετά της άλκοόλης προς σχηματισμόν έστέρου TwSO₂OR₂, όστις δίδει μετά του σώματος του περιέχοντος τό καρβονύλιον προϊόν προσθήκης :



Τό σώμα τουτό άντιδρά επί νέου μορίου άλκοόλης προς σχηματισμόν της άντιστοιχου άκετάλης, άναγεννωμένου του άντιδραστηρίου.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ