

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή :

Β.Β. Μέσχος, Μ.Α. Γεωργαλάκης, Κ.Γ. Μακρής, Γ.Σ. Σταθούλοπουλος, Θ.Ι. Στεφανόπουλος, Δ.Α. Καραθανάσης, Θ.Α. Μαυριδέπουλος

ΠΕΡΙ ΤΟΥ ΦΥΡΑΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΚΑΛΟΥΜΕΝΗΣ ΓΛΥΚΟΖΟ-ΟΞΕΙΔΑΣΗΣ*

Υπό ΜΙΧΑΗΛ ΟΘ. ΔΕΦΝΕΡ, χημικού παρά τῷ Ἰνστιτούτῳ Χημείας καὶ Γεωργίας «Νικόλαος Κανελλόπουλος».

Εισήχθη τῇ 9 Μαρτίου 1940.

Εισαγωγή.

Ἡ ἔννοια τῆς καταλύσεως ἐν σχέσει μὲ τὰ προβλήματα τῆς Βιοχημείας ἐδόθη ἤδη ἀπὸ τὸ 1836 ὑπὸ τοῦ Berzelius. Οὗτος εἶπεν: «ἔχομεν βασικούς λόγους νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι εἰς τοὺς ζῶντας ὀργανισμούς, φυτὰ καὶ ζῷα, λαμβάνουν χώραν χιλιάδες καταλυτικῶν φαινομένων μεταξὺ τῶν ἰσθῶν καὶ τῶν ὑγρῶν».

Οὐχὶ μόνον ἡ λειτουργία τῆς ζωῆς τῶν ζῶων καὶ τῶν φυτῶν, ἀλλὰ καὶ ἡ γέννησις καὶ ὁ πολλαπλασιασμός τῶν ὄντων ρυθμίζονται καὶ καταλύονται ἀπὸ περιορισμένον σχετικῶς ἀριθμὸν χημικῶν ἐνώσεων μεγάλης καὶ ἐκλεκτικῆς δράσεως, ἃς σήμερον χαρακτηρίζομεν ὡς βιοχημικῶς δρώσας ὕλας (Biochemische Wirkstoffe). Εἰς ταύτας ἀνήκουν κυρίως τὰ **φυράματα**, αἱ **βιταμῖναι**, αἱ **ὀρμόναι**, αἱ **οὐσίαι αὐξήσεως** (Wuchsstoffe) καὶ αἱ **οὐσίαι τῶν γενῶν** (Gensubstanzen). Μεταξὺ τῶν ἐνώσεων τούτων ὑπάρχουν στεναὶ σχέσεις, οὕτως ὥστε συχνάκις καθίσταται δύσκολος ἡ κατάταξις αὐτῶν.

Μόνον τότε θὰ ἀποκτήσωμεν ἀκριβῆ ἀντίληψιν περὶ τοῦ τί γίνεται κατὰ τὴν ἐμφάνισιν, ἀνάπτυξιν καὶ πάροδον τῆς ζωῆς φύσεως, ὅταν γνωρίσωμεν τὴν κατασκευὴν τοῦ μορίου τῶν βιοχημικῶς δρωσῶν ὑλῶν καὶ γίνωμεν κύριοι τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων τῶν ἐπιτελουμένων παρ' αὐτῶν. Μέχρι σήμερον ὅμως μόνον εἰς τὰ φυράματα κατέστη δυνατόν νὰ ἀποκτήσωμεν μίαν σχετικῶς εὐρεῖαν ἀντίληψιν τῶν ὑπ' αὐτῶν ἐπιτελουμένων χημικῶν ἀντιδράσεων. Ταῦτα εὐρίσκονται παντοῦ εἰς τὴν ζῶσαν φύσιν, εἶναι ἀπαραίτητα διὰ τὴν ζωὴν, εἰς δὲ τὸν μέγαν ἀριθμὸν τούτων καθὼς καὶ τοὺς ἀναριθμήτους συνδυασμούς αὐτῶν κρύπτεται ἀσφαλῶς ἐν τῶν μυστικῶν τῆς ζωῆς.

Τὰ φυράματα χαρακτηρίζομεν ὡς ὀργανικούς καταλύτας κολλοειδοῦς φύσεως, οἵτινες

παράγονται ὑπὸ τοῦ ζῶντος ὀργανισμοῦ. Ὡς καταλύτας χαρακτηρίζομεν κατὰ τὸν Berzelius ὀρισμένας οὐσίας, αἵτινες διὰ τῆς ἐπιδράσεως αὐτῶν προκαλοῦν ἀντιδράσεις αἵτινες ἄλλως οὐδόλως ἢ μόλις θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἀνιχνευθοῦν. Οὗτοι ἔχουν τὸν προορισμὸν βεβαίως ὄχι μόνον νὰ ἐπιταχύνουν τὰς δυναμένας νὰ ἐπιτελεσθοῦν ἀντιδράσεις, δηλ. τὰς θερμοδυναμικῶς δυνατὰς ἀντιδράσεις, οὕτως ὥστε τὸ ἀποτέλεσμα αὐτῶν νὰ καθίσταται ταχύτερον ἐμφανές, ἀλλὰ καὶ ἐκ τῶν **διαφόρων** κατ' ἀρχὴν δυνατῶν ἀντιδράσεων, νὰ **ἐκλέγουν** μίαν, ἣν **κατευθύνουν** καὶ **καθοδηγοῦν** (A. Mittasch) (1).

Ἡ πραγματικὴ χημεία τῶν φυραμάτων ἀρχίζει τὸ 1926. Πρὸ τοῦ ἔτους τούτου, αἱ γνώσεις ἡμῶν περὶ τῶν φυραμάτων ἦσαν τόσοσιν πενιχραὶ, ὥστε ἀκόμη τὸ αὐτὸ ἔτος (1926) ὁ Willstätter ἀνακεφαλαιῶνων εἰς διάλεξίν του τὰ συμπεράσματα ἐκ τῆς ἐρεύνης τῶν φυραμάτων εἶπε: «Τὸ συμπέρασμα εἶναι, ὅτι τὰ ἔνζυμα δὲν ἀνήκουν εἰς τὰς πρωτεΐνας ἢ τοὺς ὑδατάνθρακας ἀλλ' οὔτε καὶ εἰς μίαν ἐκ τῶν γνωστῶν μεγάλων ὁμάδων τῶν πολυπλόκων ὀργανικῶν ἐνώσεων».

Ἐκτοτε ὅμως αἱ γνώσεις ἡμῶν περὶ τῶν φυραμάτων αὐξάνονται ταχέως. Τὸ αὐτὸ ἔτος 1926 ὁ J. B. Sumner (2) ἀπεμόνωσε καὶ ἔλαβεν ὑπὸ τὴν κρυσταλλικὴν αὐτοῦ μορφήν τὸ **λεῦκωμα οὐρεάση**, φύραμα ὅπερ διασπᾷ τὴν οὐρίαν πρὸς $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$. Κατὰ τὰ ἐπόμενα ἔτη ἀπεμονώθησαν καὶ ἄλλα φυράματα ὑπὸ τὴν κρυσταλλικὴν αὐτῶν μορφήν, ὡς αἱ **πρωτεΐναι πεψίνη**, **τρυψίνη** καὶ **χυμοτρυψίνη** ὑπὸ τῶν J. H. Northrop (3) καὶ M. Kunitz (1930-1935), τὸ **κίτρινον φύραμα** τῶν O. Warburg καὶ W. Christian ὑπὸ τοῦ H. Theorell (4) (1934), ἡ **καρβοξυπεπτιδάση** ὑπὸ τοῦ M. Anson (5) (1935), καθὼς καὶ ἡ **καταλάση**, φύραμα ὅπερ διασπᾷ τὸ H_2O_2 πρὸς H_2O καὶ ὀξυγόνον, ὑπὸ τῶν Sumner καὶ Dounce (6) (1937).

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐλήφθησαν καθαρὰ ἢ **ξανθοδεϋδράση** (φύραμα τοῦ Schardinger) ὑπὸ τοῦ E. G. Ball (7) (1939), ἡ **ζυμοδιαφο-**

* Διατριβὴ ἐπὶ διδακτορία ὑποβληθεῖσα εἰς τὴν Φυσικομαθηματικὴν Σχολὴν τοῦ Ἐθνικοῦ καὶ Καποδιστριακοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

3) **Αναγωγή.** Τα φυράματα των ομάδων 2) και 3) χαρακτηρίζομεν γενικώς ως **δεσμολάσας**, καθότι υπό των φυραμάτων τούτων έπιτελείται ή διάσπασις (λύσις) του δεσμού C — C. Καλούμεν ταύτα και **όξειδοαναγωγικά** (Redoxasen) φυράματα. Αναλόγως του τρόπου της δράσεως αυτών διακρίνομεν ταύτα εις **όξειδάσας** (Oxydasen) και εις **δευδράσας** ή **άφυδρογενάσας** (Dehydrasen).

Ός **όξειδάσας** χαρακτηρίζομεν τά φυράματα εκείνα άτινα άντιδροϋν μόνον μετά του **όξυγόνου**. Τα φυράματα ταύτα περιέχουν σίδηρον υπό μορφήν αίμινικής ένώσεως, παρεμποδίζεται δέ ή δράσις αυτών υπό του HCN. Η όξειδωσις έπιτελείται ύπ' αυτού τούτου του **όξυγόνου** ένεργοποιουμένου υπό του σιδήρου. Ταύτα φυράματα είναι τó άναπνευστικόν φύραμα, τó κυτόχρωμα (σύστημα Keilin), ή καταλάση, ή φαινολοξειδάση και αί ύπεροξειδάσαι.

Τούναντίον αί **δευδράσαι** άντιδροϋν μετά διαφόρων ένώσεων, **όξυγόνου, χρωστικών ούσιων, κινόνης** κ.λ. αίτινες ένοϋνται μετά του **ύδρογόνου** του ύποκειμένου ένεργοποιουμένου τούτου υπό του φυράματος (άφυδρογόνωσις). Κατά την περίπτωσιν ταύτην σχηματίζεται H₂O₂, **λευκοενώσεις, ύδροκινόνη** κλ. αναλόγως του ποία ένωσις έχρησιμοποιήθη ως **δέκτης του** ένεργοποιηθέντος **ύδρογόνου** (Wasserstoff-Acceptor). Τó ύποκείμενον τó δίδον τó ύδρογόνον καλούμεν **δότην** (Donator), ή δέ αντίδρασις χωρεί κατά τó σχήμα



Τοιαύτα φυράματα είναι τó φλαβινικόν φύραμα (κίτρινον άναπνευστικόν φύραμα), ή συνζυμάση (διφωσφο-πυριδινο-νουκλεοτίτης, συνδεύδραση I), τó συμφύραμα της μεταφοράς του ύδρογόνου (συνδεύδραση II, τριφωσφο-πυριδινο-νουκλεοτίτης) καθώς και δευδράσαι άγνωστοι φύσεως. Τα φυράματα ταύτα δέν περιέχουν σίδηρον και δέν έπηρεάζονται υπό του HCN. Τάς δευδράσας αναλόγως του έάν άντιδροϋν ή όχι μετά του όξυγόνου, ύποδιαιροϋμεν εις **όξυτρόπους δευδράσας** ή **άεροδευδράσας** ή κατά τόν Oppenheimer **όξυδράσας** και εις τάς **άναερο-δευδράσας** ή και άπλως **δευδράσας**.

Ός μέτρον μετρήσεως της όξειδωτικής δυνάμεως **συστήματός τινος** χρησιμοποιείται τó **δυναμικόν όξειδοαναγωγής**. Αί ένώσεις αίτινες δροϋν όξειδωτικώς άποδίδουν ήλεκτρόνια και άντιθέτως εκείναί αίτινες δροϋν άναγωγικώς προσλαμβάνουν ήλεκτρόνια (ύδρογόνον). Η άνταλλαγή αύτη των ήλεκτρονίων δύναται νά μετρηθί έκ του έμφανιζομένου δυναμικού κατά την είσαγωγήν ήλεκτροδίων εις τó διάλυμα των ένώσεων τούτων. Τó δυναμικόν τούτο χαρακτηρίζομεν ως **δυναμικόν όξειδοαναγωγής**.

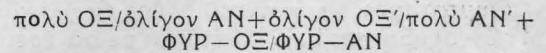
Πρός σύγκρισιν χρησιμοποιϋμεν ήλεκτρόδιον ύδρογόνου, τά λαμβανόμενα δέ δυναμικά διά κανονικάς συγκεντρώσεις όξειδωθείσης και

άναχθείσης ένώσεως, χαρακτηρίζομεν ως **κανονικά δυναμικά**. Ταύτα έξαρτώνται και έκ του pH, δι' αυτό διά κάθε τιμήν τούτου ύπάρχει και διάφορον κανονικόν δυναμικόν όξειδοαναγωγής (E'°).

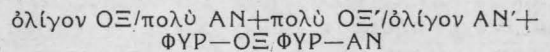
Δυνάμεθα νά φαντασθώμεν ότι τά όξειδοαναγωγικά φυράματα δροϋν ως άκολουθως: Έάν λάβωμεν δύο συστήματα OΞ/AN μετά θετικώτερου (όξειδωτικόν μέσον) και OΞ'/AN' μετά αρνητικώτερου δυναμικού (άναγωγικόν μέσον), άτινα δέν άντιδροϋν μεταξύ των καίτοι ύπάρχει διαφορά δυναμικού, είναι δυνατόν νά λάβη χώραν μία αντίδρασις έάν παρεμβάλωμεν έν άμφιδρόμω δρων όξειδοαναγωγικόν σύστημα ένδιαμέσου δυναμικού, του όποιου τά συστατικά δροϋν άκαριαίως μετά του OΞ και AN'. Υποθεθίσθω ότι εύρέθη τοιοϋτος καταλύτης (φύραμα) και του όποιου τó μέν όξειδωθέν συστατικόν ΦΥΡ—OΞ άντιδρά άκαριαίως μετά του AN' (άναχθέν συστατικόν συστήματος αρνητικώτερου δυναμικού), τó δέ άναχθέν συστατικόν ΦΥΡ—AN μετά του OΞ. Τέλος ή σχέσις των ποσοτήτων είναι τοιαύτη ώστε ή συγκέντρωσις εις OΞ και AN' είναι κατά πολύ μεγαλυτέρα της εις AN και OΞ', ή δέ συγκέντρωσις του καταλύτου ΦΥΡ—OΞ/ΦΥΡ—AN είναι πολύ μικρά. Τότε λαμβάνουν χώραν αί κάτωθι άντιδράσεις:

- 1) OΞ + ΦΥΡ—AN → AN + ΦΥΡ—OΞ
- 2) ΦΥΡ—OΞ + AN' → ΦΥΡ—AN + OΞ'
- 3) ΦΥΡ—AN + OΞ' → AN + ΦΥΡ—OΞ κ.λ.

Ό καταλύτης (φύραμα) δρά ως μεταφορέυς ήλεκτρονίων δηλ. συγχρόνως και ως μεταφορέυς του ύδρογόνου, ούτως ώστε έκ της **άρχικής καταστάσεως**



λαμβάνεται ή **τελική κατάσταση**

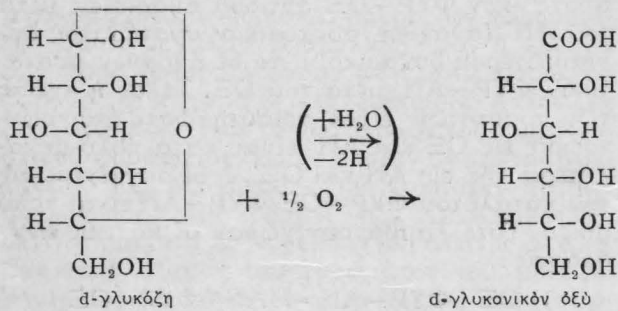


Η ταχύτης της αντίδράσεως είναι άνεξάρτητος του θερμοδυναμικώς ύπολογιζομένου δυναμικού και δέν δύναται νά προβλεφθί, καθότι αύτη είναι μία τυπική **χημική** ιδιότης των όξειδοαναγωγικών συστημάτων. Δυνάμεθα μόνον ως πρός την κατεύθυνσιν της αντίδράσεως καθώς και τās διαστάσεις ταύτης νά προβλέψωμεν.

Έάν παρακολουθήσωμεν την έλάττωσιν της έλευθέρας ένεργείας κατά την πορείαν γνωστών όξειδοαναγωγικών φαινομένων της άναπνοης, τότε θά παρατηρήσωμεν ότι ή πτώσις ταύτης είναι συνήθως κλιμακωτή. Έάν δέν συνέβαινε οϋτο και τó τροφικόν ύποκείμενον ήθελεν άπ' εύθείας όξειδωθί πρός τά τελικά προϊόντα, τότε ή αντίδρασις αύτη θά έχώρει ζωηρότερον του δέοντος και κατά πάσαν πιθανότητα τó μεγαλύτερον μέρος της λαμβανο-

μένης ενέργειας ήθελεν έκλυθη υπό ακατάλληλον μορφήν τοιαύτης. Ὡς ἐκ τούτου κατὰ κανόνα παρατηροῦμεν, ὅτι κατὰ τὴν διάσπασιν τῶν ἐνώσεων, εἰς τὰς πρώτας φάσεις σχηματίζονται ἐντὸς τῶν κυττάρων ἐνώσεις αἰτίνες δὲν δύνανται νὰ αὐτοξειδωθοῦν. Τοῦναντίον σχηματίζονται βαθμηδὸν μόρια πτωχότερα εἰς ὑδρογόνον (κλιμακωτὴ πτώσις ἐλευθέρας ἐνεργείας, δυναμικοῦ ὀξειδοαναγωγῆς), ὡς π.χ. κατὰ τὴν ἀφυδρογόνωσιν τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, ὅτε σχηματίζονται ἐνδιαμέσως κατὰ σειρὰν ἡλεκτρικὸν ὀξύ, φουμαρικὸν ὀξύ, μηλικὸν ὀξύ, ὀξαλοξικὸν ὀξύ, πυροσταφυλικὸν ὀξύ κ. λ. Οὕτω διὰ τὴν ἀναπνοὴν (καύσιν) μιᾶς ἐνώσεως πρὸς $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ἀπαιτεῖται σειρὰ ὀξυφωσφωμάτων.

Εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ὀξειδοαναγωγικῶν φυραμάτων ἀνήκει καὶ τὸ φύραμα ὄπερ ὀξειδοῖ τὴν d-γλυκόζη πρὸς d-γλυκονικὸν ὀξύ



καὶ περὶ τοῦ ὁποῦ ἀσχολούμεθα συστηματικῶς εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Πρῶτος ὁ BOUTROUX (20) τὸ 1880 παρετήρησε τὸν σχηματισμὸν γλυκονικοῦ ὀξέος ἐκ γλυκόζης ὑπὸ τῶν ὀξοβακτηρίων. Κατόπιν σειρὰ ἐρευνητῶν (20,21) ἡσχολήθη μετὰ τὴν μελέτην τῶν βακτηρίων τῶν ἐπιτελούντων τὴν ὀξειδωσιν ταύτην. Μέχρι σήμερον ὅμως δὲν ἔχει ἐπιτευχθῆ ἡ ἀπομόνωσις τοῦ σχετικοῦ φυράματος. Ἐκ τῶν ὀλίγων γνωστῶν πειραματικῶν δεδομένων συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι πρόκειται περὶ μιᾶς δευδράσης.

Ἀνάλογον πρὸς τὸ φύραμα τῶν ὀξοβακτηρίων εἶναι καὶ τὸ φύραμα τὸ ὑπὸ τοῦ HARRISON (22) εἰς τὸ ἦπαρ ἀνακαλυφθὲν καὶ συστηματικῶς μελετηθὲν, ἡ **γλυκοζο-δευδράση**, ὄπερ ἐπιτελεῖ ἐπίσης τὴν ὀξειδωσιν τῆς γλυκόζης πρὸς γλυκονικὸν ὀξύ.

Γλυκονικὸν ὀξύ σχηματίζεται ἐπίσης καὶ ὑπὸ τῶν εὐρωτομυκήτων. Ὁ MOLLARD (23) τὸ 1922 παρετήρησε τὸν σχηματισμὸν τοῦ γλυκονικοῦ ὀξέος δι' ὀξειδώσεως τῆς γλυκόζης ὑπὸ τοῦ *Sterigmatocystis nigra* (*Aspergillus niger*). Ἀργότερον παρετηρήθη σχηματισμὸς γλυκονικοῦ ὀξέος καὶ εἰς τοὺς μύκητας *A. niger cinnamomeus*, *A. fuscus*, *A. niger japonicus*, *A. Awamori*, *A. flavus*, *A. gymnosardae*, *Citromyces glaber*,

C. Pfefferianus, *Penicillium glaucum*, *Pen. citricum divaricatum*, *Pen. purpurogenum var. rubriscleroticum*, *Pen. italicum*, *Pen. africanum*, *Dematium*.

Ἐπὶ τῶν εἰρημῶν, ἀτινα ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας μετατρέπουσιν καὶ πλέον τῶν 95% τῆς καταναλισκομένης γλυκόζης πρὸς γλυκονικὸν ὀξύ. Ἡδη παρασκευάζεται καὶ βιομηχανικῶς τὸ γλυκονικὸν ὀξύ ἐκ γλυκόζης ἢ καλαμοσακχάρου χρησιμοποιουμένων ὡς μυκήτων τῶν *Pen. luteum*, *A. niger* κ.λ.

Ὁ MAXIMOW (24) εὗρεν, ὅτι κατὰ τὴν προσθήκην γλυκόζης εἰς ὀπὸν ληφθέντα διὰ πίεσεως τοῦ *Asp. niger*, παρατηρεῖται αὐξήσις τῆς καταναλισκομένης ποσότητος ὀξυγόνου ὑπὸ τοῦ ὀποῦ. Ἡ παρατήρησις αὕτη ἐπεβεβαιώθη ὑπὸ τοῦ D. MÜLLER (25), συγχρόνως δὲ ἀπέδειξεν οὗτος ὅτι παραλλήλως πρὸς τὴν ἀπορρόφησιν τοῦ ὀξυγόνου, χωρεῖ καὶ ἡ κατανάλωσις τῆς γλυκόζης καὶ ὁ σχηματισμὸς ὀξέος. Ὁ MÜLLER (26), ἐν συνεχείᾳ εἰς σειρὰν ὄξυ ἐργασιῶν τοῦ ἡσυχολήθη μετὰ τὴν ἀπομόνωσιν, καθαρισμόν καὶ μελέτην τοῦ φυράματος τοῦ ἐπιτελούντος τὴν ὀξειδωσιν ταύτην, ὄπερ καὶ ὠνόμασε **γλυκοζο-ὀξειδάσην**, διότι κατὰ τὰ πειράματα αὐτοῦ ἀντέδρα μόνον μετὰ τοῦ ὀξυγόνου καὶ οὐχὶ μετὰ H_2 -δεκτῶν (*Wasserstoff-Acceptoren*). Τοῦναντίον τὸ φύραμα τοῦ HARRISON (22) καθὼς καὶ τὸ τῶν ὀξοβακτηρίων ἀντιδρᾷ καὶ μετὰ τοῦ H_2 -δέκτας, ἐξαρτᾶται δὲ ἐκ τοῦ συμφοράματος καὶ τῆς φλαβίνης, ἄρα πρόκειται περὶ δευδράσης.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι κατὰ τὴν βιολογικὴν ὀξειδωσιν τῆς d-γλυκόζης πρὸς d-γλυκονικὸν ὀξύ ἐπραγματοποιήθη ἡ ἀσυνήθης περίπτωσις, καθ' ἣν ἀναλόγως τῆς φύσεως τοῦ κυττάρου, δύο φαινομενικῶς τελείως διάφορα φυράματα καταλύουσιν τὴν αὐτὴν ἀντίδρασιν. Οἱ Franke καὶ Lorenz (27) ἡσχολήθησαν ὡς ἐκ τούτου μετὰ τὴν συστηματικὴν μελέτην τῆς γλυκοζο-ὀξειδάσης καὶ κατέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι καὶ αὕτη εἶναι μία δευδράση καὶ δι' ἡμῶν ἀερο-δευδράση. Κατὰ τοὺς ἐρευνητὰς τούτους ἡ γλυκοζο-ὀξειδάση δὲν ἀνήκει εἰς τὰς πραγματικὰς ὀξειδάσας, διότι εἶναι δυνατόν νὰ ἀντικατασταθῆ τὸ ὀξυγόνον ὑπὸ H_2 -δεκτῶν (κινόνη, ἰνδοφαινόλαι), καὶ διότι αὕτη ἀντιδρᾷ παρουσία δλητηρίων τῶν ὀξειδωσῶν, ὡς π.χ. τῶν HCN , H_2S , NaN_3 . Τοῦναντίον αὕτη εἶναι μία **δευδράση** (ὀξύτροπος ἢ ἀερο-δευδράση, διότι ἀντιδρᾷ καὶ ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ ὀξυγόνου καὶ μάλιστα κατὰ προτίμησιν μετὰ τούτου), καθότι ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω ἰδιοτήτων, κατάρθωσαν οὗτοι, ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας, νὰ ἀνεύρουν καὶ τὸ κατὰ τὴν παρουσία ὀξυγόνου ἐπιτελουμένην ἀντίδρασιν, σχηματιζόμενον ὑπεροξειδίου τοῦ ὀξυγόνου.

Διὰ τῆς ἐργασίας ταύτης τῶν Franke καὶ Lorenz κατάρθωθη νὰ διευκρινισθῆ ὁ τύπος τῆς γλυκοζο-ὀξειδάσης ἀπὸ **φυραματικῆς ἀπόψεως**, ὅσον ἀφορᾷ ὅμως τὴν κατάταξιν ταύτης

Pen. ci-
um var.
fricanum,
δ ωρισμέ-
των 95%
ς γλυκο-
βιομηχα-
ή καλα-
μυκήτων

την προ-
διά πιέ-
σης της
υπό του
υπό του
ν ούτος
του όξυ-
γλυκόζης
(26), έν
ήσχο-
και με-
την ό-
γλυκοζο
αυτού
και ούχι
n). Του-
θως και
ως H₂—
τος και
δράσης.
έρασμα
γλυκό-
οιήθη ή
της φύ-
ελείως
ή αντί-
ήθησαν
την της
δ συμ-
ση και
υνητάς
εις τας
υνατόν
δεκτών
ντιδρά-
ς π. χ.
είναι
δράση,
όξυγό-
ούτου),
ατώρ-
άνεύ-
ο έπι-
όπερο-

e και
ος της
από-
αύτης

από χημικής απόψεως, δέν έπετεύχθη τούτο καθότι τά φυραματικά παρασκευάσματα τούτων, καιτοι καθαρώτερα τών του Müller, δέν ήσαν ούτε κατά μεγάλην προσέγγισιν καθαρά. Ός έκ τούτου έκρίναμεν ως λίαν ένδιαφέρον νά άσχοληθώμεν με τόν καθαρισμόν και την συστηματικήν μελέτην του φυράματος τούτου. Έπί διετίαν (1938-1939) είργάσθημεν εις τό έν τώ Πανεπιστημίω του Μονάχου βιοχημικόν έργαστήριον τό διευθυνόμενον υπό του ύφηγη- του Dr. W. Franke, άσχοληθέντες με την εύρε- σιν καλύτερας μεθόδου άπομονώσεως του φυ- ράματος έκ των μυκήτων, με τόν καθορισμόν του φυράματος και με την μελέτην των ούτω ληφθέντων, κατά 70 φορές καθαρωτέρων φυρα- ματικών παρασκευασμάτων. Έκ της έρεύνης ταύτης κατελήξαμεν εις τό σημαντικόν συμπέ- ρασμα ότι ή γλυκοζο-οξειδάση είναι έν κίτρι- νον φύραμα (28).

ΠΡΑΚΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Η παρακολούθησις της φυραματικής όξει- δώσεως της d-γλυκόζης προς d-γλυκονικόν όξύ, έγένητο κατά κανόνα διά της μανομετρικής με- τρήσεως του καταναλισκομένου όξυγόνου. Ένίο- τε προσδιωρίζετο και τό σχηματιζόμενον γλυκο- νικόν όξύ όγκομετρικώς.

Η μέτρησις του καταναλισκομένου όξυγό- νου έγένητο μανομετρικώς εις δοχεία Barcroft- Warburg (29) εύρισκόμενα έντός θερμοστάτου περιέχοντος ύδωρ θερμοκρασίας 30° ή 37° συνε- χώς άναταρασσομένου. Δι' ειδικής έπίσης δια- τάξεως άνεκινούντο και τά μανομετρικά δο- χεία. Ο χώρος των δοχείων ήτο πλήρης άέρος και μόνον εις τινας περιπτώσεις πλήρης όξυ- γόνου, ότε και ή αντίδρασις έχωρει μετά τρι- πλασίας σχεδόν ταχύτητος. Έντός του έσω- τερικού μικρού κυλίνδρου έτοποθετείτο διηθη- τικός χάρτης έμπεποτισμένος διά διαλύματος 10% KOH προς άπορρόφησιν του σχηματιζο- μένου όλίγου CO₂. Έμετρείτο δέ ή κατανάλωσις του O₂, ένός διαλύματος m,5 εις γλυκόζην, m/12,5 εις φωσφορικόν ρυθμιστικόν διάλυμα pH 6,8, περιέχοντος ωρισμένην ποσότητα φυραμα- τικού παρασκευάσματος.

Η δραστικότητα των φυραματικών παρα- σκευασμάτων έκφράζεται διά του άναπνευστι- κού μεγέθους Q₀₂, ύπερ παριστά τό κατά την πρώ- την ώραν της αντίδράσεως καταναλισκόμενον ποσόν όξυγόνου υπό ένός mg του φυραμα- τικού παρασκευάσματος έκπεφρασμένον εις cm³ υπό τας ως άνωτέρω συνθήκας πειράματος.

Τά πειράματα μετά των H₂-δεκτών έλάμ- βανον χώραν έντός σωλήνων Thunberg (29) πε- ριεχόντων N₂ ή τελείως κενών άέρος. Τό προς εξέτασιν διάλυμα είχε την ίδίαν ως κατά τας άεροβίους αντίδράσεις σύστασιν, περιείχε δέ επί πλέον και ποσότητα τινά διαλύματος του H₂-δέκτου.

I. Πρώτη ύλη.

A'. Υπαρξις της γλυκοζο-οξειδάσης. Την γλυκοζο-οξειδάση άνεύρομεν μετά βεβαιό- τητος μόνον εις τούς μύκητας Asp. niger, Pen- glaucum και Citromyces. Εις σειράν δλην μυ- κήτων, ως εις τούς Asp. fumigatus του είδους των Aspergillaceae, εις τούς Mucor racemosus και Rhizopus nigricans των Mucoraceae και τέ- λος εις τό Dematium pullulans έκ της ομάδος των Fungi imperfecti δέν κατωρθώθη ή μετά βεβαιότητος άνεύρεσις ταύτης. Έκ των άνω- τέρω καταφαίνεται, ότι ή γλυκοζο-οξειδάση άπε- μονώθη μόνον έκ τινων μυκήτων της κατηγο- ρίας των Aspergillaceae. Γλυκοζο-οξειδάση άνεύρομεν έκτός από τά φυτικά κύτταρα και εις τά σπόρια των μυκήτων τούτων.

Η διάδοσις όμως της γλυκοζο-οξειδάσης δέν περιορίζεται μόνον εις τό φυτικόν βασί- λει, ως έφαίνετο μέχρι τουδε, άλλ' ως απέδει- ξεν ή A. Gauhe (30) έργαζομένη εις τό αυτό έργα- στήριον, τό έκκριμα των φαρυγγικών άδένων των μελισσών περιέχει ένζυμον ύπερ όξειδοί- την γλυκόζην και του όποιου αί κυριώτεροι ιδιότητες συμφωνούν με τας του ένζυμου των μυκήτων.

Ός πρώτην ύλην διά την έν μεγάλω παρα- σκευήν της γλυκοζο-οξειδάσης έπροτιμήσαμεν τόν Asp. niger και διότι ταχύτερον και καλύτε- ρον αύξάνει, άλλά και διότι τό λαμβανόμενον έκ τούτου άρχικόν παρασκεύασμα έχει μικράν ίδίαν άναπνοήν.

B'. Καλλιέργεια του μύκητος. Κατ' άρ- χάς έγένητο ή καλλιέργεια των μυκήτων συμφώ- νως προς τας οδηγίας του Müller. Έπειδή όμως βραδύτερον παρετηρήσαμεν ότι διά της χρησιμο- ποιήσεως άντι της άκαθάρτου γλυκόζης, καλα- μοσακχάρου εις τό τροφικόν διάλυμα, ηύξανεν τόσον ή άπόδοσις εις μυκήλιον όσον και ή δρα- στικότης αυτού, έχρησιμοποιήσαμεν ως C—πη- γήν, τό καλαμοσακχαρον. Διά τόν ίδιον λόγον προσεθέσαμεν εις τό διάλυμα και θεικόν μαγ- γάνιον.

Η καλλιέργεια των μυκήτων έγένητο έντός καψών Petri περιεχουσών τροφικόν διάλυμα της κάτωθι συστάσεως: 2 γρ. Ca(NO₃)₂, 4 H₂O, 0,25 γρ. KH₂PO₄, 0,25 γρ. MgSO₄·7H₂O, 0,25 γρ. KCl, 3 σταγόνες διαλύματος 10% FeCl₃· 6H₂O, 50 γρ. καλαμοσακχάρου, 0,75 γρ. κιτρι- κού όξέος και 1 γρ. θεικού μαγγανίου εις έν λίτρον ύδατος.

Η έσοδεία των μυκήτων δέον νά γίνεται, ως απέδειξαν σχετικά πειράματα ήμων, την τρί- την ή τετάρτην ήμέραν μετά την σποράν αυ- τών. Μετά ταύτα έξεπλύνετο ή κάτω πλευρά των μυκηλίων δι' ύδατος και έτοποθετούντο ταύτα έντός καθαρών καψών Petri περιεχουσών διάλυμα άνάλογον προς τό τροφικόν, μη περιέ- χον όμως καλαμοσακχαρον. Κατά την περίοδον ταύτην, περίοδον πείνης, ό μύκης καταναλί-

σκει τὰς ἰδίας του θρεπτικὰς ὕλας, οὕτω δὲ ἐλαττοῦται ἢ ἰδίᾳ ἀναπνοῇ τοῦ μυκηλίου. Τὴν περίοδον ταύτην τῆς πείνης ἠδξήσαμεν ἀπὸ 6 ὥρας εἰς 12 ἕως 14 ὥρας. Μετὰ ταῦτα τὰ μυκῆλια ἐξεπλύνοντο δι' ὕδατος καὶ διὰ πιέσεως τούτων εἰς 100 ἀτμ. διὰ τοῦ πιεστηρίου Buchner ἐλαμβάνετο τὸ ξηρὸν μυκῆλιον.

II. Ἀπομόνωσις καὶ καθαρισμὸς τοῦ ἐνζύμου.

Α'. Ἀπομόνωσις διὰ πιέσεως. Κατ' ἀρχὰς εἰργάσθημεν συμφώνως πρὸς τὴν ὑπὸ τοῦ Müller προταθεῖσαν μέθοδον.

Τὸ ξηρὸν μυκῆλιον ἐπολοποιεῖτο διὰ τῆς μηχανῆς τοῦ κρέατος, τὸν λαμβανόμενον δὲ πολτὸν κατεργαζόμεθα μετ' ἄμμου καὶ γῆς διατόμων ἐντὸς μεγάλων ἰγδίων. Ἡ οὕτω λαμβανόμενη μάζα ἐπιέζετο εἰς 300 ἀτμ. διὰ τοῦ πιεστηρίου Buchner, ὃ δὲ λαμβανόμενος ὀπὸς ἀφίνετο νὰ πίπτῃ κατὰ σταγόνας ἐντὸς τῆς 12πλάσιας ποσότητος μίγματος ἀλκοόλης· αἰθέρος (2 : 1). Τὸ κατακρημιζόμενον φύραμα ἐδιηθεῖτο ταχέως καὶ ἐξηραίνετο ἐντὸς ξηραντήρος. Οἱ Franke καὶ Lorenz ἐβελτίωσαν τὴν μέθοδον ταύτην κατεργαζόμενοι τὸ ὑπόλειμμα τῆς πιέσεως ἐπανειλημμένως δι' ὕδατος, ἄμμου καὶ γῆς διατόμων καὶ πιέζοντες ἐκ νέου. Οὕτως ἢ ἀπόδοσις εἰς φύραμα αὐξάνεται σημαντικῶς, διὰ προηγουμένης δὲ διαπιδύσεως τοῦ ὀποῦ λαμβάνουν καὶ καθαρῶτερα παρασκευάσματα. Οὕτοι ἔλαβον φυραματικά παρασκευάσματα ἔχοντα Q_{O_2} περίπου 50. Ἡμεῖς εἰργάσθημεν καὶ κατὰ τὰς δύο μεθόδους· ἐκ τοῦ πίνακος I καταφαίνεται, ὅτι ἐργαζόμενοι κατὰ Müller λαμβάνομεν εἰς μὲν τὸν ὀπὸν μόλις τὰ 10% τοῦ ἀρχικῶς εἰς τὸ μυκῆλιον περιεχομένου ἐνζύμου, εἰς δὲ τὸ στερεὸν παρασκεύασμα μόλις τὰ 3%.

πίν. II) ἐλάβομεν καὶ πλέον τῶν 25% τῆς δραστηκότητος τοῦ μύκητος, εἰς τὸ στερεὸν φυραματικὸν παρασκεύασμα, ὡς φαίνεται ἐκ τοῦ ἐξῆς πειράματος. Ἐκ 450 γρ. ξηροῦ μυκηλίου κατόπιν προσθήκης πεντάκις ἀπὸ 90 ccm H_2O , ἐλήφθησαν 600 ccm ὀποῦ πιέσεως τούτου, κατόπιν δὲ 48ῶρου διαπιδύσεως τούτου ἔναντι ρέοντος ὕδατος, κατεκρημνίσθη τὸ ἔνζυμον διὰ μίγματος ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος.

Ἡ πρόοδος ἥτις ἐπετεύχθη διὰ τῆς μεθόδου ταύτης δὲν δύναται νὰ παροραθῇ. Ὁ μὲν ἐμπλουτισμὸς τῆς δραστηκότητος εἶναι σχεδὸν 15 πλάσιος, εἰς δὲ τὸ φυραματικὸν παρασκεύασμα λαμβάνεται τὸ 1/4 τῆς δραστηκότητος τοῦ μυκηλίου. Ἡ **πρακτικὴ** ὁμῶς ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου ταύτης εἶναι ἐπίπονος. Ἡ ἐπανειλημμένη κατεργασία τοῦ πολτοῦ τοῦ μυκηλίου μετὰ τῆς ἄμμου καὶ τῆς γῆς τῶν διατόμων καὶ κοπιώδης εἶναι καὶ πολὺν χρόνον ἀπαιτεῖ, ἀκόμη καὶ ἐάν, ὅπως ἐπράξαμεν ἡμεῖς ἀργότερον, ἀντικατασταθῇ ἡ σωματικὴ ἐργασία δι' ἐνὸς εἰδικοῦ μύλου (Syenitwalzenmühle).

Β'. Ἀπομόνωσις δι' ἐκχύλισεως. Ὡς ἐκ τούτου ἐπροσπαθήσαμεν νὰ ἀντικαταστήσωμεν τὴν ἐπίπονον ταύτην ἐργασίαν διὰ τῆς ἀπλῆς ἐκχύλισεως τοῦ φυράματος ἐκ τοῦ μυκηλίου. Κατ' ἀρχὰς ἐμελετήθη ἡ ἐπίδρασις τοῦ pH ἐπὶ τῆς ἐκχύλισεως, ἐκ σχετικῶν δὲ πειραμάτων ἀπεδείχθη ὅτι τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα λαμβάνομεν κατὰ τὴν ἐκχύλισιν διὰ m/30 διαλ. Na_2HPO_4 , ὅτε τὸ pH τοῦ μίγματος κυμαίνεται περὶ τὸ 7.5 ἢ ἀκόμη καὶ δι' ἐκχύλισεως διὰ κοινοῦ ὕδατος, ὅτε τὸ pH τοῦ ἐκχύλισματος εἶναι περίπου 6. Ἐπίσης δὲν ἔχει καμμίαν σημασίαν ἐάν ὁ μύκης, μετὰ τὴν κατεργασίαν αὐτοῦ διὰ τῆς μηχανῆς τοῦ κρέατος (τρὶς) ὑποστῇ τὴν ἐκχύλισιν ἀπ' εὐθείας ἢ κατόπιν ψύξεως τούτου

ΠΙΝΑΞ I

	Στερεὸν ὑπόλ. εἰς mg	Q_{O_2}	Q_{O_2}/Q^{O_2}	E. E.	E. E./E. E. ^o
Μυκῆλιον 252 g	76000	14	—	1 064 000	—
Ὀπὸς πιέσεως (92 ccm)	5860	16	1,14	93 800	0,09
Στερεὸν παρασκεύασμα	1360	25,8	1,84	35 000	0,03

Διὰ τοῦ E. E. (Enzym - Einheiten) παριστῶμεν τὴν ὑφ' ὀλοκλήρου ποσότητος μυκηλίου (E. E.^o), φυραματικοῦ διαλύματος ἢ παρασκευά-

δι' ὕγρου ἀέρος ἢ ἐάν ἡ ἐκχύλισις γίνῃ διὰ συγχρόνου κατεργασίας ἐντὸς μύλου μετὰ σφαιρῶν ἢ ἀκόμη μετὰ προηγουμένην κατεργασίαν

ΠΙΝΑΞ II

	Στερεὸν ὑπόλ. εἰς mg	Q_{O_2}	Q_{O_2}/Q^{O_2}	E. E.	E. E./E. E. ^o
Μυκῆλιον 450 g	150 000	7,2	—	1 080 000	—
Στερεὸν παρασκεύασμα	2 750	106	14,7	292 000	0,27

σματος (E. E.), καταναλισκομένην ποσότητα O_2 εἰς μίαν ὥραν. Τὴν δραστηκότητα τοῦ μυκηλίου (Q^{O_2}) προσδιορίζομεν μετὰ προηγουμένην κατεργασίαν τούτου διὰ τοῦ Latarie - μύλου.

Ἐργασθέντες κατὰ Franke καὶ Lorenz (βλ.

τοῦ πολτοῦ δι' ἄμμου καὶ γῆς διατόμων ἐντὸς ἰγδίου. Ὡς ἐκ τούτου ἡμεῖς ἐργαζόμεθα ὡς ἐξῆς :

Τὸ ξηρὸν μυκῆλιον κατεργαζόμεθα τρεῖς φορές διὰ τῆς μηχανῆς τοῦ κρέατος καὶ προσθέτο-

μεν εις τὸν λαμβανόμενον πολτὸν τὴν τριπλασίαν κατὰ βάρος ποσότητα ὕδατος ἢ διαλύματος $m/30 Na_2HPO_4$. Τὸ ὄλον φέρεται ἐντὸς μεγάλων φιαλῶν καὶ ἀναταράσσεται ἐπὶ ταράκτρου ἐπὶ τινὰς ὥρας. Διὰ φυγοκεντρήσεως λαμβάνεται τὸ διάλυμα τὸ περιέχον τὸ φύραμα. Διὰ νέας ἐκχυλίσεως ὑπὸ τῆς διπλασίας τοῦ βάρους τοῦ μυκηλίου ποσότητος ὕγρου, λαμβάνεται ἐκ νέου διάλυμα περιέχον γλυκοζο-οξειδάσην. Πρὸς ἀποφυγὴν ἀναπτύξεως βακτηρίων κατὰ τὴν δευτέραν ἐκχύλισιν δυνάμεθα νὰ προσθέσωμεν ὀλίγην ὀκτυλικὴν ἀλκοόλην, ὅποτε ἡ ἀνατάραξις δύναται νὰ διαρκέσῃ καὶ καθ' ὄλην τὴν νύκτα. Οὕτω λαμβάνομεν τὰ 80 % καὶ πλέον τῆς δραστητικότητος τῆς περιεχομένης εἰς τὸ μυκῆλιον. Μετὰ τὴν ἐκχύλισιν ὑποβάλλεται τὸ λαμβανόμενον διάλυμα εἰς 48ωρον διαπίδυσιν ἔναντι ρέοντος ὕδατος. Κατὰ τὴν διαπίδυσιν 10-20 % τοῦ φυράματος ἀπόλλυνται.

ὀλίγον χαμηλότερον τῆς τοῦ ἀποσταζομένου ὕγρου, πρὸς ἀποφυγὴν ὑπερθερμάνσεως τοῦ φυραματικοῦ διαλύματος εἰς τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου καὶ τὴν ὥς ἐκ τούτου ἀπώλειαν ἐνζύμου. Μετὰ ταῦτα ἀπομακρύνεται τὸ πτωχὸν εἰς φύραμα ἴζημα, ὅπερ ἀποβάλλεται κατὰ τὴν συμπύκνωσιν, διὰ φυγοκεντρήσεως. Κατὰ τὴν συμπύκνωσιν ταύτην, ἐπέρχεται ἐμπλουτισμὸς τοῦ φυραματικοῦ διαλύματος. Ἐὰν ἡ συμπύκνωσις γίνῃ μόνον μέχρι τοῦ $1/30$ τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου, τότε δὲν ἐπέρχεται σημαντικὴ ἀπώλεια τοῦ ἐνζύμου, τὸ δὲ διάλυμα ἐμπλουτίζεται μέχρι καὶ τετραπλασιασμοῦ τῆς δραστητικότητος τούτου, ἰδίως ἐὰν τοῦτο ἐπὶ βραχὺ διάστημα θερμανθῇ εἰς τοὺς 65°, ὡς ἐμφαίνεται καὶ ἐκ τῶν παραδειγμάτων τοῦ πίν. ΙΙΙ.

Δ'. Κατακρήνισις τοῦ φυράματος δι' ὄργανικῶν διαλυτικῶν μέσων. Διὰ τῆς κατακρήνισεως δι' ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος λαμβά-

ΠΙΝΑΞ ΙΙΙ

Ἐκχύλισμα	Στερ. ὑπόλ. εἰς mg	Q ₀₂	Q ₀₂ /Q ⁰ ₀₂	E. E.	E. E./E. E. ⁰
Παράδειγμα 1					
Διαπιδυθὲν (960 ccml)	2070	194	—	401 000	—
Συμπυκνωθὲν εἰς 62 ccml (=1/15)	610	610	3.1	373 000	0.93
Συμπυκνωθὲν εἰς 12 ccml (=1/80)	562	472	2.4	265 000	0.66
Παράδειγμα 2					
Διαπιδυθὲν (1720 ccml)	9100	210	—	1 900 000	—
Συμπυκνωθὲν εἰς 350 ccml (=1/13)	2360	643	3.1	1 520 000	0.80
Τὸ ἴδιον διάλυμα ἐθερμάνθη ἐπὶ 10' εἰς τοὺς 60°	2010	732	3.5	1 470 000	0.78
Μετὰ ταῦτα καὶ 5' εἰς τοὺς 65°	1660	874	4.2	1 450 000	0.76

Γ'. Ἐμπλουτισμὸς δι' ἑξατμίσεως. Μία ἀρχικὴ δυσκολία τῆς μεθόδου ταύτης, τῆς δι' ἐκχυλίσεως ἀπομονώσεως τοῦ φυράματος, ἦτο ἡ περαιτέρω κατεργασία τῶν κατὰ τὴν ἐκχύλισιν λαμβανομένων μεγάλων ποσοτήτων ὕγρου. Οὕτως ἐκ 500 γρ. ξηροῦ μυκηλίου λαμβάνονται 3 περίπου λίτρα ὕγρου. Ἡ κατακρήνισις ἐκ τούτων τοῦ φυράματος διὰ τῆς 12πλασίας ποσότητος μίγματος ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος, δὲν ἦτο δυνατόν νὰ ἐφαρμοσθῇ, διότι ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀπητοῦντο μεγάλα ποσότητες ὄργανικοῦ διαλυτικοῦ ὕγρου, ἀφ' ἑτέρου δὲ προκειμένου περὶ ἀραιῶν φυραματικῶν διαλυμάτων, ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι πλουσία εἰς ἀπώλειαν. Κατόπιν διαφόρων δοκιμῶν κατελήξαμεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι πρὸ πάσης κατακρήνισεως τοῦ φυράματος δεόν τὸ διάλυμα νὰ συμπυκνωθῇ δι' ἑξατμίσεως ἐν κενῷ.

Τὸ φυραματικὸν διάλυμα μετὰ τὴν διαπίδυσιν τούτου, συμπυκνοῦται ἐν κενῷ εἰς θερμοκρασίαν 30-35°. Τὸ διάλυμα προστίθεται κατὰ δόσεις ἐντὸς μεγάλων σφαιρικῶν φιαλῶν, φερουσῶν εὐρὺν ἀπαγωγὸν σωλῆνα. Τὸ λουτρόν τῆς θερμάνσεως, ὕδωρ, ἔχει θερμοκρασίαν 55-60°, ἡ δὲ ἐπιφάνεια αὐτοῦ κρατεῖται πάντοτε

στερεὰ παρασκευάσματα ἔχοντα τὴν αὐτὴν δραστηκότητα ἣν ἔχει καὶ τὸ διάλυμα. Ἡ ἀπώλεια εἰς φύραμα ἐφ' ὅσον ἡ κατακρήνισις γίνῃ εἰς πυκνὰ διαλύματα καὶ ταχέως, εἶναι περίπου 10-15 %. Ἐκ σχετικῶν συγκριτικῶν πειραμάτων παρατηρήσαμεν, ὅτι διὰ προσθήκης ἀντὶ τοῦ μίγματος ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος, τῆς διπλασίας τοῦ ὕγρου ποσότητος ἀκετόνης, ὑπὸ ψύξιν εἰς τοὺς 0°, κατακρημνίζεται ὄλον τὸ φύραμα (ἀπώλεια 5-10 %), ἐνῶ ἡ δραστηκότης τοῦ λαμβανομένου στερεοῦ παρασκευάσματος αὐξάνει κατὰ 20 %. Διὰ κλασματικῆς κατακρήνισεως δι' ἀκετόνης λαμβάνομεν παρασκευάσματα μέχρι καὶ τετραπλασίας φυραματικῆς δραστητικότητος.

Τὸ φυραματικὸν διάλυμα φέρεται ἐντὸς φιάλης ψυχομένης διὰ πάγου. Προστίθεται εἶτα ἡ 0,45πλασία ποσότης (κατ' ὄγκον), ἀκετόνης ψυθεισῆς ἐπίσης εἰς τοὺς 0°. Τὸ μίγμα φυγοκεντρεῖται ἀμέσως ἐντὸς μεταλλίνων προψυχθέντων δοχείων. Τὸ ὕγρον φέρεται ἐντὸς φιάλης ἐκ νέου καὶ προστίθεται ἀκόμη ἡ 0,35πλασία ποσότης ἀκετόνης (σύνολον 0,8). Τὸ μίγμα φυγοκεντρεῖται, ὡς καὶ προηγουμένως, εἰς νέα δοχεῖα. Μετὰ ταῦτα φέρονται τὰ δοχεῖα μετὰ

τοῦ κατακρημισθέντος φυράματος, ἀποχυνομένου τοῦ ὑπερκειμένου ὕγρου, ἐντὸς ξηραντήρος διὰ κενὸν, ὑπεράνω θεικοῦ ὀξέος. Εἰς τὸ κύριον κλάσμα (0,45 - 0,8) περιέχονται τὰ 50 - 70% τοῦ φυράματος, δραστικότητος μέχρι καὶ τῆς τετραπλασίας τῆς τοῦ διαλύματος. Μετὰ τὴν ξήρανσιν τὸ φύραμα ἔχει κιτρινοκαστανόχρουν χροιάν, ἀποξέεται δὲ ἐκ τῶν δοχείων ὑπὸ μορφήν φυλλιδίων διὰ καταλλήλου μεταλλίνης λεπίδος, Κατωτέρω ἐν παράδειγμα (βλ. πίν. IV):

ΠΙΝΑΞ IV

Ἄκετόνη ὕδωρ	Στερ. ὑπόλ. εἰς mg	Q ₀₂	Q ₀₂ /Q ₀₂	Ε. Ε.	Ε. Ε. / Ε. Ε. ^ο
0	(562 εἰς 16 ccm)	472	—	265 000	—
0 — 0,45	140	573	1,21	80 500	0,30
0,45 — 0,80	79	1700	3,60	134 000	0,51
	219	975	2,06	214 500	0,81

Ἡ κλασματικὴ κατακρήμνισις διὰ διοξάνης δὲν εἶχεν εὐνοϊκὰ ἀποτελέσματα. Τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ φυράματος κατεστρέφεται, τὰ δὲ λαμβανόμενα παρασκευάσματα εἶχον πάντοτε μικροτέραν δραστικότητα τῆς τοῦ διαλύματος. Ἡ μέθοδος αὕτη προκειμένου περὶ τῆς καταλάσης εἶχεν ἄριστα ἀποτελέσματα. Οἱ Sumner καὶ Dounce (6) κατάρθωσαν διὰ τῆς μεθόδου ταύτης νὰ λάβουν τὴν καταλάσιν ὑπὸ μορφήν κρυσταλλικῶν παρασκευασμάτων.

Ἐκ σχετικῶν πειραμάτων ἡμῶν κατελήξαμεν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ἵνα κατακρημισθῇ τὸ φύραμα, δεόν ὁ βαθμὸς κορεσμοῦ εἰς θεικὸν ἄμμωνιον νὰ εἶναι τοῦλάχιστον 0,7. Σημαντικὴν ἀπόδοσιν ἐνζύμου λαμβάνομεν μόνον ὅταν ὁ βαθμὸς κορεσμοῦ εἶναι μεγαλύτερος τοῦ 0,8. Προκειμένου περὶ μὴ καθαρῶν παρασκευασμάτων δὲν ἐνδείκνυται ἡ μέθοδος αὕτη, διὰ τὰ καθαρὰ ὅμως παρασκευάσματα καὶ ἰδίως διὰ κλασματικῆς κατακρημνίσεως ἐν συνδυασμῷ μετὰ τὴν

προσρόφησιν, εἶναι ἡ ἐνδεικνυομένη μέθοδος. Ἐκ τῶν ὀλίγων, κυρίως λόγω ἐλλείψεως πρώτης ὕλης, πειραμάτων ἅτινα ἐξετελέσαμεν, ἀναφέρομεν τὸ κάτωθι (βλ. πίν. V):

238 mg ἐνὸς παρασκευάσματος Q₀₂ = 1215 ληφθέντος διὰ κατακρημνίσεως δι' ἀκετόνης, διελύθησαν εἰς 10 ccm ὕδατος. Εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο καὶ ὑπὸ ψύξιν εἰς τοὺς 0° προσετέθη στερεὸν θεικὸν ἄμμωνιον μέχρι βαθμοῦ κορεσμοῦ 0,9. Τὸ κατακρήμισμα διελύθη εἰς ὀλίγον

ΠΙΝΑΞ V

	Στερεὸν ὑπόλ. εἰς mg	Q ₀₂	Q ₀₂ /Q ^ο Q ₀₂	Ε. Ε.	Ε. Ε. / Ε. Ε. ^ο
Ἀρχικὸν διάλυμα	238	1215	—	290 000	—
Τελικὸν διάλυμα	100	2700	2,22	270 000	0,93

Ἐ'. Προσρόφησις. Ἀνάλογα ἀποτελέσματα πρὸς τὰ ἐπιτευχθέντα διὰ κλασματικῆς κατακρημνίσεως δι' ἀκετόνης ἐπετύχομεν καὶ διὰ τῆς μεθόδου τῆς προσροφήσεως κατὰ Willstätter (34) χρησιμοποιήσαντες ὡς μέσον προσροφήσεως τὴν Cy ἄργιλλον. Ὁ καολίνης εἶναι κατάλληλος διὰ μίαν ἀρχικὴν προσρόφησιν τῶν συνοδευόντων τὸ φύραμα οὐσιῶν. Ἡ ἔκλουσις (Elution) γίνεται διὰ m/15 Na₂HPO₄.

Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης λαμβάνομεν τὰ 40 - 50% τοῦ φυράματος 3 - 3 1/2 φορὰς πλέον καθαρὸν. Τῆς μεθόδου ὅμως ταύτης προετιμήσαμεν τὴν δι' ἀκετόνης, καθότι ἡ τελευταία εἶναι ταχύτερα. Λίαν πιθανῶς ὅμως ἡ μέθοδος τῆς προσροφήσεως νὰ ἔχη καλύτερα ἀποτελέσματα προκειμένου περὶ ἀκόμη καθαρωτέρων φυραματικῶν παρασκευασμάτων, ὅτε, ὡς θὰ ἀναφέρωμεν κατωτέρω, ἡ δι' ἀκετόνης μέθοδος ἀστοχεῖ.

Ζ'. Κατακρήμνισις διὰ θεικοῦ ἄμμωνίου. Ἡ κατακρήμνισις διὰ θεικοῦ ἄμμωνίου ἐχρησιμοποίηθῃ τελευταίως ἰδίως ὑπὸ τοῦ Warburg καὶ τῆς σχολῆς αὐτοῦ (32) διὰ τὸν καθαρισμὸν πρωτεΐνων τῶν φυραμάτων καθὼς καὶ κιτρίνων φυραμάτων.

ὕδωρ, τὸ ληφθὲν δὲ διάλυμα ὑπέστη 36 ὡρον διαπίδυσιν ἐντὸς ψυγείου ἔναντι ἀπεσταγμένου ὕδατος συχνάκις ἀνανεουμένου. Μετὰ τὴν διαπίδυσιν τὸ ὑγρὸν ὑπερεφυγοκεντρήθη (15000 στροφαὶ κατὰ λεπτόν), ἐλήφθη δὲ οὕτω φυραματικὸν διάλυμα τελείως διαυγὲς καστανοκίτρινης χροιάς, ἔχον Q₀₂ = 2700.

Αἱ ἀπώλειαι κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην εἶναι μικραὶ. Προσπάθειαι ἡμῶν ὅπως λάβωμεν ἐκ τῶν κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην λαμβανόμενων διαλυμάτων, στερεὰ φυραματικά παρασκευάσματα ἀπέτυχον. Κατὰ τὴν κατακρήμνισιν δι' ἀκετόνης τὰ 2/3 τοῦ φυράματος καταστρέφονται, τὰ δὲ λαμβανόμενα στερεὰ παρασκευάσματα ἔχουν Q₀₂ = 1000 περίπου. Ὡς ἐκ τούτου παραδεχόμεθα, ὅτι ὅταν τὸ φύραμα ἔχη αὐτὸν τὸν βαθμὸν καθαρότητος, διὰ τῆς προσθήκης τῆς ἀκετόνης ἐπέρχεται μία μερικὴ διάσπασις τοῦ φυράματος εἰς πρωτεΐνην καὶ προσθετικὴν ὁμάδα. Πιθανὸν ὁ περαιτέρω καθαρισμὸς τοῦ φυράματος νὰ ἐπιτευχθῇ μόνον κατόπιν προηγουμένης διασπάσεως τοῦ φυράματος εἰς πρωτεΐνην καὶ προσθετικὴν ὁμάδα καὶ κεχωρισμένου καθαρισμοῦ τούτων, ὡς ἐγένετο ὑπὸ

των Warburg και Negelein (11), προκειμένου περί της αμινοξυ-οξειδάσης.

Ο περαιτέρω καθαρισμός του φυράματος είναι ζήτημα μόνον πρώτης ύλης και χρόνου. Άλλ' ό ήδη έπιτευχθείς βαθμός καθαρότητας μās έπιτρέπει να μελετήσωμεν τό φύραμα του-το όχι μόνον από φυραματικής άπόψεως αλλά και από χημικής τοιαύτης.

III. Ίδιότητες της γλυκοζο-οξειδάσης.

Οί Franke και Lorenz έδειξαν ότι ή ένζυμα-τική όξειδωσις της γλυκόζης περατοϋται μετά την πρόσληψιν 1/2 O₂ διά κάθε μόριον γλυκόζης. Μέχρι περιεκτικότητας m/20 εις γλυκόζην ύπάρχει άναλογία μεταξύ ταχύτητος αντίδράσεως και περιεκτικότητας εις γλυκόζην άνωτικής ή ταχύτες της αντίδράσεως αύξάνει σχετικώς βραδύτερον, λαμβάνει δέ την όριακήν ταχύτητα εις την περιεκτικότητα m/2. Η ταχύτης της αντίδράσεως έξαρτάται και έκ του pH. Όταν τό pH είναι κάτω του 2,5 ή άνω του 9,5, δέν παρατηρείται οϋδεμία δράσις. Η μεγαλύτερα παρατηρείται εις pH=5. Ένφ τό είδος του ρυθμιστικού διαλύματος δέν έχει οϋδεμίαν σημασίαν, ή πυκνότης τούτου παίζει ρόλον τινά. Εις διαλύματα πυκνότερα του m/8 εις ρυθμιστικόν διάλυμα παρατηρείται μία έπιβράδυνσις της αντίδράσεως. Η ταχύτης της αντίδράσεως έξαρτάται και έκ του έάν ή αντίδρασις χωρη έντός άτμοσφαιρας άέρος ή καθαρού όξυγόνου. Εις την θερμοκρασίαν των 30-38°, καθ' ήν συνήθως έκτελούνται και αί μετρήσεις, έν άτμοσφαιρα όξυγόνου ή αντίδρασις χωρεί τρεις φορές ταχύτερον ή έντός άέρος. Οϋτω τό καλύτερον παρασκευάσμα ήμων υπό τās πλέον εϋνοϊκάς συνθήκας (άτμ. όξυγόνου, πυκνότης κ.λ.) άποκτά Q₀₂ περίπου 8000.

Οί Franke και Lorenz έξετέλεσαν πειράματα δι' έπιδράσεως ειδικών οϋσιών χαλινώσεως (Hemmungsstoffe). Έπί τη βάσει των έργασιών άφ' ένός μέν της κατευθύνσεως Wieland-Thunberg, άφ' έτέρου δέ των Warburg-Keilin, θεωρούμεν σήμερον γενικώς ένώσεις ως τό HCN, H₂S, CO, NaN₃ κ. ά. ως τυπικάς ένώσεις χαλινώσεως των βαρύ μετάλλον περιεχουσών **όξειδασών**, ένφ τās ναρκωτικά (ύποκατεστημένα οϋρία και οϋρεθάναι, νιτρίλια κλ.) ως ειδικούς πεδιστάς (Inhibitoren) των **δεϋδρασών**. Έκ των σχετικών πειραμάτων του Franke και του συνεργάτου αυτού Lorenz καταλήγουμεν εις τό συμπέρασμα, ότι την γλυκοζο-οξειδωσίαν πρέπει να κατατάξωμεν εις τās άφυδρογονονντα φυράματα (βλ. σελ. 41). Οϋτοι κατώρθωσαν να άνιχνεύσουν και να προσδιορίσουν τό κατά την άερόβιον δράσιν της γλυκοζο-οξειδάσης σχηματιζόμενον H₂O₂, μόνον διά συγχρόνου χαλινώσεως της εις τās φυραματικά παρασκευάσματα αυτών περιεχομένης καταλά-

σης, φυράματος διασπώντος τό H₂O₂, διά προσθήκης H₂S, NaN₃, NH₂OH κ.λ.

Διά χρησιμοποίησεως των καθαρωτέρων παρασκευασμάτων ήμων, κατωρθώσαμεν να άνεύρωμεν τό H₂O₂ άνευ οϋδεμιās προσθήκης. Άναφέρομεν δύο παραδείγματα:

1 ccm διαλ. φυράματος περιέχον εις την περίπτωσιν 1) 1,5 mg φυράματος (Q₀₂=830, εις την περίπτωσιν 2) 0,5 mg φυράματος (Q₀₂=2500, προσετέθη εις διάλυμα άποτελούμενον έκ 2 ccm m/5 φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος pH 6 και 2 ccm 2/m γλυκόζης. Η αντίδρασις έλαβε χώραν έντός όξυγόνου. Μετά μίαν ώραν και εις τās δύο περιπτώσεις ειχον προσληφθή 3800 περίπου cmm O₂. Έκ τούτων άνευρέθησαν ίωδιομετρικώς ως H₂O₂ εις την πρώτην περίπτωσιν 4,1%, εις την δευτέραν περίπτωσιν 1,1%, της θεωρητικής μεγίστης άποδόσεως.

Έκ του γεγονότος ότι δύναται να άντικατασταθί τό όξυγόνον και υπό κινόνης και διαφόρων ίνδοφαινολών κατέληξαν οί Franke και Lorenz εις τό συμπέρασμα ότι ή γλυκοζο-οξειδάση είναι μία πραγματική δεϋδράση. Ημεϊς κατωρθώσαμεν να άποδείξωμεν, ως φαίνεται έκ των κατωτέρω πειραμάτων, ότι όχι μόνον υπό των ίνδοφαινολών αλλά και υπό άλλων χρωστικών ένώσεων, ως τό κυανού του τολουϋλενίου, ή θειονίνη, τό κυανού του μεθυλενίου, ή πυοκυανίνη, τό κυτόχρωμον γ, δύναται να άντικατασταθί τό όξυγόνον.

α) Κινοειδείς χρωστικοί οϋσιαί. Δοκιμαί κατά Thunberg εις τούς 30° έν κενφ.

0,5 ccm φυραματ. διαλύματος (=5 mg Q₀₂=830)
0,5 ccm φωσφορ. ρυθμιστικού διαλύματος pH 6,8
1,0 ccm m/1000 διαλύματος χρωστικής οϋσίας
1,0 ccm H₂O ή m/1 γλυκόζης.

Οί έλεγχοι χωρίς γλυκόζην και μετά πάρον 24 ώρων δέν ειχον άποχρωματισθί.

Χρωστική ύλη	E' (διά pH=7)	Χρόνος άποχρωματισμού εις λεπτά
Κυανού του τολουϋλενίου	0,115	11
Θειονίνη	0,062	16
Κυανού μεθυλενίου	0,011	75
Πυοκυανίνη	- 0,034	31
Σαφρανίνη T	- 0,289	> 1400

Οί χρόνοι άποχρωματισμού άκολουθοϋν κατά κανόνα τās δυναμικά όξειδοαναγωγής. Η ύπεροχή της πυοκυανίνης έναντι του κυανού του μεθυλενίου, ήτις παρουσιάζεται και εις άλλα φυραματικά συστήματα (33), όφείλεται πιθανώς εις τόν σχηματισμόν ήμικινόνης (33).

β) Κυτόχρωμον γ. Μικρά όρθογώνιος λεκάνη (κυβέττα) διαμέτρου 1 cm έπληρώθη μέχρι σχεδόν ύπερεκχυλίσεως διά διαλύματος άποτελουμένου έκ ένός ccm φυραματικού διαλύμα-

τος ($=5 \text{ mg } O_2 = 830$), 1 ccml φωσφορ. ρυθμιστικού διαλύματος $pH=6.8$, 2.5 ccml διαλύματος οξειδωμένου κυτοχρώμου γ 0,14% * και 0,5 ccml 2ml γλυκόζης. Η λεκανίσκη έκλεισθη αεροστεγώς δι' υαλίνης πλακός. Θερμοκρασία του χώρου 25°. Καθ' ώρισμένα χρονικά διαστήματα παρατηρείτο δι' ενός φασματοσκοπίου Steinheil ή εμφάνισης και ή έντασις των γραμμών του άναχθέντος κυτοχρώμου (550 και 520 mμ). Διαλύματα ώρισμένης περιεκτικότητος εις άναχθέν κυτόχρωμον (διά $Na_2S_2O_4$), έχρησιμοποιοϋντο ως μέτρον συγκρίσεως.

Μετά 3 1/2 ώρας είχαν άναχθή τὰ 20% του κυτοχρώμου, μετά 5 1/2 ώρας είχαν άναχθή τὰ 30% του κυτοχρώμου, μετά 7 1/2 ώρας είχαν άναχθή τὰ 40% του κυτοχρώμου.

Εις τὰ πειράματα έλέγχου μετά σακχάρου και άνευ φυράματος ή φυράματος άνευ σακχάρου, δέν παρατηρήθη οϋδεμία άναγωγή άκόμη και μετά πάροδον 24 ώρων.

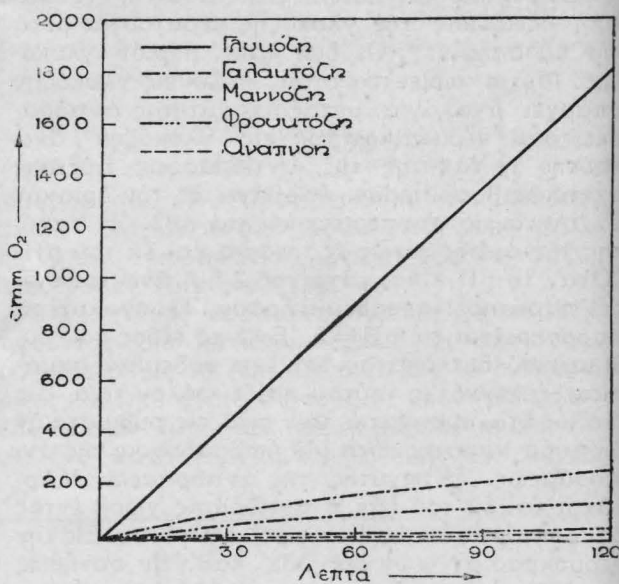
Η ίκανότης της γλυκοζο-οξειδάσης νά χρησιμοποιηί ως δέκτην τὸ κυτόχρωμον γ άπεδείχθη οϋτω μετά βεβαιότητος, είναι όμως πολϋ ολίγον άνεπτυγμένη. Η εμφάνιςις ως τοιαύτη είναι από **φυραματικῆς** άπόψεως ένδιαφέρουσα, **φυσιολογικῶς** όμως άνευ σημασίας λόγω της μεγίστης κινητικῆς ύπεροχής της άπ' εϋθείας άντιδράσεως μετά του δξυγόνου.

Οί Franke και Lorenz παρεδέχθησαν ως λίαν πιθανόν ότι ή γλυκοζο-οξειδάση άνήκει εις τήν ομάδα των άπ' εϋθείας μετά του δξυγόνου άντιδρωσών (δξυτρόπων ή άεροβίων ή δξυδρασών) δεϋδρασών, των οποίων ως πρότυπον θεωρείται τὸ φύραμα του Scharfing (34) του γάλακτος. Η γλυκοζο-οξειδάση δέν άντιδρά μόνον μετά του δξυγόνου άλλ' εις **μικρότερον βαθμόν** και μετ' άλλων ένώσεων δρωσών ως H_2 -δεκτών, ως έκ τούτου αϋτή κατάτασσεται μεταξϋ των δξυδρασών του τύπου του φυράματος Scharfing του δρώντος **έξ ίσου καλῶς** και μετά ύδρογονοδεκτών και των του τύπου της άμινοξυ-οξειδάσης ή της οξαλοξυδάσης (35), αίτινες άντιδρουν **μόνον μετά του μοριακοϋ δξυγόνου**. Όπως διά των νεωτέρων πειραμάτων της σχολῆς του Warburg, έξ δν συνάγεται ότι τόσον τὸ ένζυμον του Scharfing όσον και ή άμινοξυ-οξειδάση είναι **κίτρινα φυράματα**, έπεσε τὸ φράγμα μεταξϋ των δύο όριακῶν τύπων των δξυτρόπων δεϋδρασών όσον άφορᾷ τήν χημικῆν κατάταξιν αϋτών, οϋτως έπέρχεται ήδη, διά των συμπερασμάτων της έρεϋνης της γλυκοζο-οξειδάσης, μία γεφύρωσις των άντιθέσεων.

Δόται της γλυκοζο-οξειδάσης. Όσον άφορᾷ τήν συμπεριφοράν της γλυκοζο-οξειδάσης έναντι διαφόρων σακχάρων ύπήρχον μόνον

* Τὸ διάλυμα παρεσκευάσθη κατά D. Keilin και Hartree (Proc. Roy Soc. (B) 122, 298 (1937), ή δὲ περιεκτικότης του προσδιορίσθη κατά A. Fujita και συνεργάτας (Bioch. Z. 301, 377 (1939).

μερικά παλαιά δεδομένα του Müller, όστις έμέτρησε τήν πρόσληψιν δξυγόνου υπό διαλυμάτων σακχάρων 0,45m - 0,5m μὴ περιεχόντων ρυθμιστικόν διάλυμα και μόνον μετά πάροδον 24 ώρων. Κατά τὰ πειράματα ταϋτα δέν είχαν οξειδωθή ή διοξυακετόνη, 1-άραβινόζη, 1-ξυλόζη καθως και ή d-φρουκτόζη. Αντέδρασαν δὲ αί d μορφαί της γλυκόζης, μαννόζης και γαλακτόζης, αίτινες υπό τούς ως άνω όρους άπερόφησαν 12,4, 4,5 και 4,7 ccml O_2 . Έάν άφαιρέσωμεν τήν σημαντικῆν ίδίαν άναπνοήν των παρασκευασμάτων άνερχομένην εις 1,9 ccml,



Σχ. 1

Πρόσληψις δξυγόνου διαφόρων έξοζών παρουσία γλυκοζο-οξειδάσης ($0,5 \text{ mg } O_2=2000$).

τότε διά τήν οξειδωσιν των τριών έξοζών ύπάρχει ή σχέσηις ταχύτητος άντιδράσεως 1:0,25:0,27.

Δι' ένός παρασκευάσματος $O_2 = 2000$, μὴ έχοντος σχεδόν οϋδεμίαν ίδίαν άναπνοήν, έμελετήθη ή συμπεριφορά διαφόρων έξοζών, υπό τὰς συνθήκεις συνθήκας άντιδράσεως, ως έπράξαμεν και προκειμένου περι της γλυκόζης. Τὰ άποτελέσματα του πειράματος τούτου άποδίδονται διά του σχήματος 1.

Εις τήν ήμετέραν περίπτωσην ή σχέσηις ταχύτητος άντιδράσεως γλυκόζη:μαννόζη:γαλακτόζη είναι 1 : 0,07 : 0,14.

Ένδιαφέρον παρουσιάζει τὸ γεγονός ότι ή γαλακτόζη άντιδρά ταχύτερον της μαννόζης, πράγμα όπερ εύρίσκεται εις άντιθεσιν με άλλα βιοχημικά δεδομένα, ως π.χ. κατά τήν άλκοολικῆν ζύμωσιν. Η γνωστή μέσφ της ένολικῆς μορφῆς λαμβανομένη κατάστασις ίσορροπίας των ζυμοεξοζών, δέν έχει εις τήν περίπτωσην ταύτην οϋδεμίαν σημασίαν, ως συνάγεται και έκ του γεγονότος της μὴ προσβολῆς της φρουκτόζης υπό της γλυκοζο-οξειδάσης.

Με την ίδια ταχύτητα ως και η γαλακτόζη αντιδρά και η **μαλτόζη** υπό του ίδιου φυραματικού παρασκευάσματος. Η σχέση ως εκ τούτου των ταχυτήτων αντιδράσεως μαλτόζη: γλυκόζη είναι επίσης 0,14. Τουναντίον δι' έν παρασκευάσμα $Q_{O_2} = 960$ ήτο 0,20 και δι' έν άκάθαρτον παρασκευάσμα $Q_{O_2} = 83$ ήτο 0,41. Ο Müller παραδέχεται την ύπαρξιν ένός ίδιου φυράματος, της **μαλτοζο-οξειδάσης**, ήτις όξειδοί άπ' εύθειας την μαλτόζην. Είς τό συμπέρασμα τούτο κατέληξεν ούτος επί τη βάσει μιάς κινητικής συγκρίσεως της διασπάσεως της μαλτόζης υπό της μαλτάσης (α-γλυκοζιδάσης), ήτις άφθονεί είς τά άκάθαρτα παρασκευάσματα και της όξειδώσεως της μαλτόζης. Τήν ύπαρξιν της μαλτοζο-οξειδάσης θεωρούμεν ως άπίθανον, κυρίως διότι ό Müller διά την δρασιν ταύτης πρέπει πάλιν νά παραδεχθῆ την κατανάλωσιν δύο άτόμων όξυγόνου, δηλ. τό αυτό ποσόν ως και προκειμένου περί μιάς ύδρολύσεως. Τό ύφ' ήμῶν παρατηρηθέν γεγονός ότι άναλόγως της καθαρότητος του παρασκευάσματος είναι διάφορος και ή σχέση καταναλώσεως O_2 υπό της γλυκόζης και μαλτόζης δυνάμεθα άπλούστερον νά έξηγήσωμεν έκ του ότι προΐουσης της καθάρσεως του παρασκευάσματος έλαττοῦται και ή περιεκτικότης αύτου είς μαλτάσιν. Συνέπεια τούτου είναι νά χωρηῆ ή διάσπασις της μαλτόζης πρὸς γλυκόζην βραδύτερον, έπομένως και ή κατανάλωσις του όξυγόνου του καταναλισκομένου υπό της ούτω σχηματιζομένης γλυκόζης. νά είναι μικροτέρα.

IV. Η ένεργός ομάδα της γλυκοζο-οξειδάσης.

Σχετικῶς με την φύσιν της γλυκοζο-οξειδάσης τρεῖς περιπτώσεις ήσαν πιθαναί. 1) Η γλυκοζο-οξειδάση θά περιείχεν έν ενεργόν άτομον βαρέος μετάλλου πιθανῶς χαλκοῦ ή μαγγανίου. 2) Θά ήδύνατο νά περιέχη έν στερεῶς ήνωμένον όξειδοαναγωγικόν σύστημα χρωστικοῦ χαρακτήρος. 3) Θά ήτο δυνατή ή παρουσία ένός άχρόου μεταφορικοῦ συστήματος στερεῶς ήνωμένου, δηλ. μη δυναμένου νά άποχωρισθῆ διά διαπιδύσεως, π. χ. ένός πυριδινουκλεοτίτου (μία συνδεύδραση).

Διά την πρώτην περίπτωσηιν συνηγόρουν παλαιά πειράματα του Krebs (36), όστις έμελέτησε την αυτοξειδωσιν της γλυκόζης είς άσθενῶς άλκαλικά διαλύματα περιέχοντα μικράς ποσότητας βαρέων μετάλλων. Έκ της έρεύνης ήμῶν ούδέν γεγονός συνηγορεῖ υπέρ της ύποθέσεως ταύτης.

Είς πειράματα μετά m/5 γλυκόζης διαλελυμένης είς $2m (NH_4)_2HPO_4$, p_H 8,2 παρατηρήσαμεν κατά την προσθήκην χαλκοῦ ή μαγγανίου καταλυτικά φαινόμενα (Q_{O_2} διά τόν Cu ~ 100, διά τό Mn ~ 10), έν τούτοις προσθήκαι μετάλλων είς παρασκευάσματα γλυκοζο-οξειδάσης ($Q_{O_2} = 160$) δέν επέφεραν αύξησιν της δραστικότητος τού-

των. Μόνον είς έν καθαρώτερον παρασκευάσμα ($Q_{O_2} = 2200$) παρατηρήσαμεν κατά την προσθήκην Mn αύξησιν δραστικότητος, αλλά και πάλιν μόνον κατά 20%.

Διά την τρίτην περίπτωσηιν συνηγόρει ή ταυτότης διαφόρων ιδιοτήτων της γλυκοζο-δεύδρασης (π. χ. του ήπατος) και της γλυκοζο-οξειδάσης, ως και ή κατά πάσαν πιθανότητα ύπαρξίς ένδιαμέσων μορφῶν π. χ. είς τά όξοβακτήρια.

Μεγαλυτέραν όμως σημασίαν έδώσαμεν είς την δευτέραν πιθανότητα ίδίως μετά την υπό των Warburg και Christian (37) κατά τό 1938 άπόδειξιν της ύπάρξεως είς την άμινοξυ-οξειδάσην φλαβινικής προσθετικής ομάδος, και τούτο διότι αύτη παρουσιάζει όμοιότητάς τινας με τό ήμέτερον φύραμα.

Τά άκάθαρτα παρασκευάσματα της γλυκοζο-οξειδάσης έχουν λευκοστακτόχρουν χροιάν. Αύξανομένης της καθαρότητος αύτων, τόσον τά διαλύματα όσον και τά παρασκευάσματα λαμβάνουν κιτρινοκαστανόχρουν χροιάν.

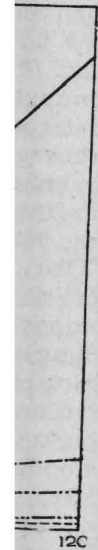
Ός έκ τούτου υπεβάλομεν σειράν φυραματικών παρασκευασμάτων, διαφόρου βαθμού καθαρότητος, είς την αντίδρασιν της λουμινοφλαβίνης.

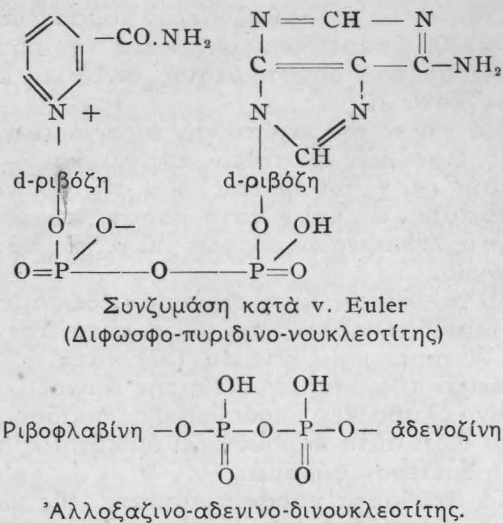
Είργασθημεν κατά τάς νεωτέρας οδηγίας της σχολής του Warburg (32,8) 50 mg έν ζύμου διελύοντο έντός δοκιμαστικοῦ σωλήνος είς 5 ccml η NaOH και επί μίαν ώραν έφωτίζετο τό διάλυμα υπό ένός Osram-Nitra λαμπτήρος ένῶ συγχρόνως ό δοκιμαστικός σωλήν έψύχετο έξωτερικῶς διά ρέοντος ύδατος. Κατόπιν ώξινίζετο τό διάλυμα διά $2nHCl$ και τό υγρόν υπεβάλλετο είς έκχύλισιν δις διά 10 ccml χλωροφορμίου. Τά έκχυλίσματα συνεπυκνοῦντο είς 10 ccml και παρατηροῦντο κάτωθεν μίξερ λυχνίας άτμῶν ύδραργύρου, συνεκρίνετο δέ ή έντασις του έμφανιζομένου κιτρινοπρασίνου φθορισμοῦ, πρὸς διαλύματα ώρισμένης περιεκτικότητος είς λουμινοφλαβίνην, άτινα είχον παρασκευασθῆ έξ ένός φωτισθέντος 0,5 mg % διαλύματος λακτοφλαβίνης * δι' έκχυλίσεως και άναλόγου άραιώσεως διά χλωροφορμίου.

Τό άποτέλεσμα της σειράς των πειραμάτων τούτων, όπερ θεωρούμεν και τό σπουδαιότερον της ήμετέρας έρεύνης, άποδίδεται διά του σχημ. 2.

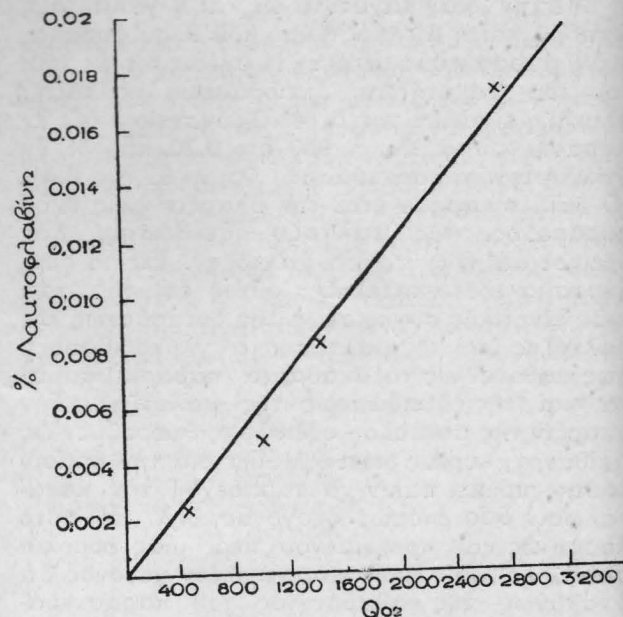
Παρατηρεῖται μία θαυμασία **άναλογία μεταξὺ της περιεκτικότητος είς φλαβίνην και του άναπνευστικοῦ μεγέθους Q_{O_2}** . Ός έκ τούτου θεωρούμεν ως σχεδόν βέβαιον ότι ή περιεκτικότης αύτη είς φλαβίνην των παρασκευασμάτων, δέν είναι τυχαία, άλλ' ότι όφείλεται είς την προσθετικήν ομάδα της γλυκοζο-οξειδάσης, άρα αύτη είναι έν «**κίτρινον φύραμα**» των κατά Warburg.

* Πρὸς τόν καθηγ. Η. v. Euler, Στοκχόλμη, εἴμεθα λίαν ύπόχρεοι διά την ευγενή προσφοράν δείγματος καθαρῶς λακτοφλαβίνης.





Έφ' όσον εις τὰ γνωστά μέχρι σήμερον «κίτρινα φυράματα» — εξαίρουμένου του «παλαιού» φλαβινικού φυράματος — ύπεισέρχεται εις άλλοξαζινο-αδενινο-δινουκλεοτίτης, ή έκδοχή ότι τὸ τοιοῦτον συμβαίνει και εις τήν γλυκοζο-οξειδάσην είναι λίαν πιθανή. Λόγω του ότι μεταξὺ τῆς γλυκοζο-δεϋδράσης και -οξειδάσης



Σχ. 2

Περιεκτικότης εις φλαβίνην φυραματικῶν παρασκευασμάτων διαφόρου τιμῆς Q_{O_2} .

ΠΙΝΑΞ VI

Φύραμα	Φλαβίνη επί %	Μορ. βάρος	Έξετασθέν ύποκείμενον ή σύστημα	Q_{O_2}
1. Φύραμα Schardinger (ξανθινο-δεϋδράση (7))	0, 5	74000	Ύποξανθίνη	270 (38°)
2. Φλαβινικόν φύραμα (4) (Warburg και Christian 1932 (17))	0,50 - 0,53	70-75000	Έξοζομονοφωσφορικόν + δεϋδράση + συνδεϋδράση II	1060 (38°)
3. Άμινοξυ-οξειδάση (11)	0,37 (0,53) *	100000 (70000) *	Άλανίνη	26300 (38°) (37500) *
4. (Μυο-)διαφοράση (29)	0,54	70000	Γαλακτικόν + δεϋδράση + συνδεϋδράση I + HCN + κυανοϋν μεθυλενίου	160000 (38°)
5. (Ζυμο-) διαφοράση (28)	0,57	65000	Έξοζομονοφωσφορικόν + δεϋδράση + συνδεϋδράση II + κυανοϋν μεθυλενίου	2600 (25°)

ύπάρχει μεγάλη συγγένεια, θά πρέπει να φαντασθώμεν ότι ο νουκλεοτίτης ούτος προέρχεται εκ τῆς συνζυμάσης δι' άντικαταστάσεως του άμιδιού του νικοτινικού όξέος δια τῆς άλλοξαζίνης. Ούτως έπέρχεται συνδυασμός των περιπτώσεων 2 και 3 (βλ. σελ. 49).

Βαθμός καθαρότητος τῶν φυραματικῶν παρασκευασμάτων. Μόνον ύποθέσεις επί τῆ βάσει αναλόγων δεδομένων δυνάμεθα να έξωτερικεύσωμεν δια τὸν μέχρι σήμερον έπιτευχθέντα βαθμὸν καθαρότητος τῶν φυραματικῶν παρασκευασμάτων. Βέβαιον όμως είναι ότι και τὰ δραστικώτερα παρασκευάσματα ήμῶν οὔτε κατά προσέγγισιν είναι καθαρὰ.

Εις τὸν πίνακα VI αναφέρομεν τὰ κίτρινα φυράματα άτινα έλήφθησαν εις καθαρὰν ή κατά προσέγγισιν καθαρὰν κατάστασιν, τήν περιεκτικότητα αὐτῶν εις φλαβίνην, τὸ εκ τῆς

παραδοχῆς του ότι εν μόριον φυράματος περιέχει εν μόριον φλαβίνης ύπολογιζόμενον μοριακὸν βάρος, καθὼς και τὸ Q_{O_2} τὸ λαμβανόμενον ύπὸ τὰς πλέον εϋνοϊκάς συνθήκας.

Παρατηροῦμεν, ότι ή περιεκτικότης τῶν φυραμάτων τούτων εις φλαβίνην είναι περίπου 0,5 % αναλογουσα εις μοριακὸν βάρος περίπου 70000. Η συνεχῶς επαναλαμβανομένη τιμή αὐτῆ τῶν 70000, ήτις άλλωστε εμφανίζεται και εις τήν χημείαν τῶν λευκωμάτων (αιμογλοβίνη κ.λ. (38)), μᾶς αναγκάζει να παραδεχθώμεν ότι τὸ μέχρι σήμερον παρασκευάσμα ήμῶν, περιεκτικότητος εις φλαβίνην 0,017 % άποτελεῖται κατά τὸ 1/30 εκ γλυκοζο-οξειδάσης. Άφ' έτέρου όμως εκ τῆς τιμῆς του Q_{O_2} = 8000 (ύπὸ τὰς

* Αί τιμαί εντός τῶν παρενθέσεων άφοροῦν τὸ ύποθετικὸν φύραμα βαθμ. καθ.=1.

εϋνοϊκός συνθήκας) υπολογίζεται μία «ειδική δραστηρότητα» του καθαρού φυράματος έξ 240000 ήτις είναι άπιθάνως μεγάλη τιμή, εάν σκεφθώμεν ότι τὰ άναπνευστικά μεγέθη τών έτέρων άπ' εϋθείας μετά του όξυγόνου δρώντων φυραμάτων (1-3 του πίνακος VI) είναι κατά 1 2 τάξεις μεγέθους κατώτερα. (Αί διαφοράσαι δέν άντιδροϋν ή έξαιρετικά βραδέως μετά του O₂, διά τόν λόγον τουτον εις τὰ πειράματα χρησιμοποιείται ώς μεταφορεϋς κυανουδν του μεθυλενίου).

Ός έκ τούτου δέν άποκλείεται τὰ παρασκευάσματα ήμων νά είναι εις την πραγματικότητα άκόμη καθαρώτερα άπό ό,τι συνάγεται έκ τής περιεκτικότητας εις φλαβίνη, νά όφείλεται δέ ή μικρά περιεκτικότης αύτων εις φλαβίνη, εις τό γεγονός ότι πιθανώς ή γλυκοζο-οξειδάση διίσταται έν μέρει εις ένεργόν όμάδα και φορέα λεύκωμα. Η περαιτέρω μελέτη του τόσο ένδιαφέρον παρουσιάζοντος φυράματος, ήτις όμως θα άπαιτήση πολύν χρόνον εισέτι, κυρίως λόγω δυσκολίας παραγωγής πρώτης ύλης, θα διευκρίνιση και τό σημεϊον τουτο.

Περίληψις

Εις την είσαγωγήν περιγράφονται γενικώς τὰ φυράματα.

Ακολουθούσας εις τό θεωρητικόν μέρος τὰ του σχηματισμού d-γλυκονικού όξέος φυραματικώς έκ γλυκόζης, υπό τής γλυκοζο-δεϋδράσης (βακτηρίων, ήπατος) και γλυκοζο-οξειδάσης (εϋρωτομυκήτων).

Εις τό πρακτικόν μέρος περιγράφεται ό τρόπος άπόμονώσεως και παρασκευής στερεών παρασκευασμάτων τής γλυκοζο-οξειδάσης. Διά τής ήμετέρας νέας μεθόδου άπομονώσεως του φυράματος έκ του μύκητος δι' έκχυλίσεως και περαιτέρω καθαρισμού τών φυραματικών διαλυμάτων διά διαπιδύσεως, εξατμίσεως τούτων έν κενώ μέχρι μικρού όγκου, κλασματικής έκ τούτων κατακρημνίσεως δι' άκετόνης και έκ νέου κατακρημνίσεως διά θεικού άμμωνίου, έλήφθησαν παρασκευάσματα έχοντα Q₀₂=2800 (υπό εϋνοϊκός συνθήκας πειράματος 8000).

Περαιτέρω έμελετήθησαν αί ιδιότητες τών παρασκευασμάτων τούτων. Απεδείχθη ό σχηματισμός H₂O₂, ή άντικατάστασις του όξυγόνου υπό διαφόρων ύδρογονο-δεκτών. Έμελετήθη έπίσης ή συμπεριφορά του φυράματος προς διάφορα ύποκείμενα.

Παρατηρήθη ότι άναλόγως τής δραστηρότητας του παρασκευάματος αύξάνει και ή ποσότης τής έκ τούτων δι' άλκαλικής φωτολύσεως λαμβανομένης λουμινοφλαβίνης, πρόκειται έπομένως περί ένός κιτρίνου φυράματος. Έκ τής ποσότητος τής περιεχομένης φλαβίνης και έπί τή βάσει άλλων γνωστών καθαρών φυραμάτων συνάγεται τό συμπέρασμα, ότι τό καθαρώτερον παρασκεύασμα ήμων άποτελείται κατά τό 1/30 έκ γλυκοζο-οξειδάσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Μεταξύ άλλων και εις *A. Mittasch*. Erg. Enzymforsch. **7**, 377 (1938).
- (2) *J. B. Sumner*. J. biol. Chem. **69**, 435 (1926). Erg. Enzymforsch. **1**, 295 (1932).
- (3) *J. H. Northrop* J. Gen. Physiol. **13**, 739 (1930). *J. H. Northrop* και *M. Kunitz*. J. Gen. Physiol. **16**, 267 (1932). *M. Kunitz* και *J. H. Northrop*. J. Gen. Physiol. **18**, 433 (1935). *J. Northrop* και *M. Kunitz*. Erg. Enzymforsch. **2**, 104 (1933).
- (4) *H. Theorell*. Biochem. Z. **272**, 155 (1934), **275**, 37 (1934), **275**, 344 (1935), **278**, 263 (1935).
- (5) *M. Anson*. Science **81**, 467 (1935). J. Gen. Physiol. **20**, 663 (1936-1937), **20**, 777, 781 (1937). Erg. Enzymforsch. **7**, 118 (1938).
- (6) *J. B. Sumner* και *A. Dounce*. J. biol. Chem. **121**, 417 (1937), **127**, 439 (1939).
- (7) *E. G. Ball*. J. biol. Chem. **128**, 51 (1939).
- (8) *E. Haas*. Bio. Z. **298**, 378 (1938).
- (9) *F. B. Straub*. Biochem. J. **33**, 787 (1939). *H. S. Corran*, *Green* και *Straub*. Biochem. J. **33**, 793 (1939).
- (10) *A. K. Balls* και *H. Lineweaver*. J. biol. Chem. **130**, 669 (1939).
- (11) *E. Negelein* και *Brömel*. Bio. Z. **300**, 225 (1939).
- (12) *O. Warburg*. Bio. Z. **152**, 479 (1924).
- (13) *D. Keilin*. Proc. Roy. Soc. London (B) **98**, 312 (1925). Erg. Enzymforsch. **2**, 239 (1933).
- (14) *O. Warburg* και *E. Negelein*. Bio. Z. **202**, 202 (1928). *F. Kubowitz* και *E. Haas*. Bio. Z. **255**, 247 (1932).
- (15) *K. Zeile* και *H. Hellström*. H. S. Z. physiol. Ch. **192**, 171 (1930), **195**, 39 (1931).
- (16) *R. Kuhn*, *D. B. Hand* και *M. Florin*. H. S. Z. physiol. Ch. **201**, 255 (1931).
- (17) *O. Warburg* και *W. Christian*. Naturwiss. **20**, 980 (1932). Bio. Z. **254**, 438 (1932).
- (18) *O. Warburg* και *W. Christian*. Bio. Z. **275**, 212 (1934).
- (19) Βλ. εις *O. Warburg*. Erg. Enzymforsch. **7**, 210 (1938). *T. Thunberg*. Erg. Enzymforsch. **7**, 163 (1938). *F. G. Fischer*. Erg. Enzymforsch. **8**, 186 (1939) και *Th. Bersin*. Kurzes Lehrbuch der Enzymologie, Leipzig 1940.
- (20) Βλ. εις *K. Bernhauer*. Die oxydativ. Gärungen Berlin 1932.
- (21) Όξοβακτήρια: *K. Tanaka*. Acta Phytochim. **7**, 265 (1933). *K. R. Butlin*. Biochem. J. **30**, 1870 (1936). *S. Herman* και *Neuschul*. Bio. Z. **287**, 400 (1936). Βακτήρια Coli: *J. Yudkin*. Biochem. J. **27**, 1849 (1933), **28**, 1463 (1934).
- (22) *D. C. Harrison*. Biochem. J. **25**, 1016 (1931), **26**, 1295 (1932), **27**, 382 (1933). Proc. Roy. Soc. London (B) **113**, 150 (1933). Erg. Enzymforsch. **4**, 297 (1935).
- (23) *Molliard*. C. r. **174**, 881 (1922), **178**, 41 (1924).
- (24) *Maximow*. C. **1904** II, 49.
- (25) *D. Müller*. Den. Kgl. Veterinaer of Landbhojskole Aarskrift **1925**, 329.
- (26) *D. Müller*. Bio. Z. **199**, 136 (1928), **205**, 111 (1929), **213**, 211 (1929), **232**, 423 (1931). Erg. Enzymforsch. **5**, 259 (1936).

(27) *W. Franke* και *F. Lorenz*. Lieb. Annalen 532, 1 (1937).

(28) *W. Franke* και *M. Deffner*. Lieb. Annalen 541, 117 (1939).

(29) *Bertho - Grassmann*. Biochemisches Praktikum Berlin 1936.

(30) *A. Gauhe*. Z. vgl. Physiol. υπό εκτύπωσιν.

(31) Βλ. *H. Kraut* εις *Oppenheimer-Pincussen*: Die Methodik d. Fermente 445. Leipzig 1929.

(32) *O. Warburg* και *Christian*. Bio. Z. 298, 150, 368 (1938) (και σημ. 7 και 11).

(33) Βλ. εις *Oppenheimer*. Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl. 1145. (Den Haag 1938). Βλ. π. χ. εις

L. Michaelis. Oxydations - Reduktionspotentiale (Berlin 1933). Chem. Rev. 16, 243 (1935).

(34) *D. E. Green* και *Dixon*. Biochemic. J. 28, 237 (1934). *A. G. Ogston* και *Green*. Biochemic. J. 29, 1983 (1935) και σημ. 7.

(35) *W. Franke* και *Hasse*. H. S. Z. physiol. Ch. 249, 231 (1937).

(36) *H. A. Krebs*. Bio. Z. 180, 377 (1927).

(37) *Warburg* και *Christian*. Naturwiss. 26, 201, 235 (1938), Bio. Z. 295, 261, 296, 294, 297, 417 (1938) και σημ. 8 και 32.

(38) Βλ. π. χ. εις *B. T. Svedberg*. Koll. Z. 85, 119 (1938). *E. J. Cohn*, Chem. Rev. 24, 203 (1938).

Ο ΧΗΜΙΣΜΟΣ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΠΥΡΟΔΙΑΣΠΑΣΕΩΣ

Υπό Δρος Ε. ΜΠΟΜΠΟΥ χημικού.

Εισήχθη τῆ 19 Μαγτίου 1940.

Κατὰ τὴν θερμικὴν κατεργασίαν τῶν πετρελαίων ὑπάρχει ἓν ὄριον, οὐχὶ τελείως καθωρισμένον (ὡς ἐξαρτώμενον ἐκ τῆς φύσεως τῶν ὑδρογονανθράκων), κάτω τοῦ ὁποίου ἡ θερμότης δὲν ἐξασκεῖ ἐπὶ τῶν συνιστῶντων τὰ πετρέλαια ὑδρογονανθράκων παρὰ μόνον μίαν δρᾶσιν καθαρῶς φυσικὴν, συνισταμένην εἰς τὴν ἀπλήν ἀλλαγὴν τῆς καταστάσεώς των, ἀλλαγὴν πραγματοποιουμένην συμφῶνως πρὸς τοὺς γενικοὺς νόμους τῆς θερμοδυναμικῆς.

Εἰς τὴν ἐνέργειαν ταύτην τῆς θερμότητος στηρίζεται ἅπασα ἡ βιομηχανία τοῦ ἀποχωρισμοῦ τῶν διαφόρων κλασμάτων τῶν πετρελαίων.

Ἄνω ὁμοῦ τοῦ ὁρίου τούτου, ἡ θερμότης δὲν ἐξασκεῖ πλέον ἐπὶ τῶν συστατικῶν τοῦ πετρελαίου ἀπλῶς φυσικὴν δρᾶσιν, ἀλλὰ καὶ χημικὴν, συνισταμένην εἰς τὴν μεταβολὴν αὐτῶν τούτων τῶν μορίων.

Ἐπὶ τῆς δράσεως ταύτης τῆς θερμότητος στηρίζονται ἅπασαι γενικῶς αἱ μέθοδοι τῆς πυροδιασπάσεως (Cracking).

Ἡ πυροδιάσπασις παρουσιάζει μέγιστον οἰκονομικὸν καὶ τεχνικὸν ἐνδιαφέρον, διότι διὰ τῆς μεθόδου ταύτης, ἐπιτυγχάνεται ἡ παρασκευὴ ἐλαφροτέρων κυρίως προϊόντων (βενζίνης, φωτιστικοῦ πετρελαίου καὶ gas-oil) ἐκ βαρυτέρων προϊόντων, συμφῶνως πρὸς τὰς ἀνάγκας τῆς καταναλώσεως.

Ἡ παραγωγή τῆς διὰ διασπάσεως βενζίνης κατὰ τὸ 1938 ἀνήλθεν ἐν Ἀμερικῇ εἰς 28.725.258 τόννους, ἔναντι 31.157.799 τόν. συνήθους βενζίνης, ἧτοι ἡ βενζίνη Cracking ἐλάχιστα ὑπελείφθη τῆς ἐξ ἀπλῆς ἀποστάξεως.

Ἰδιαιτέρον ὁμοῦ ἐνδιαφέρον — πλὴν τοῦ καθαρῶς τεχνικοῦ — παρουσιάζει ἡ μέθοδος τῆς πυροδιασπάσεως ἀπὸ καθαρῶς θεωρητικῆς χημικῆς πλευρᾶς, λόγῳ τοῦ πλήθους τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων πολυμερισμοῦ, ἰσομερισμοῦ

καὶ διασπάσεως, αἵτινες παρατηροῦνται κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην.

Καὶ εἶναι μὲν ἀληθές ὅτι δὲν ἔχουσι πλήρως διαλευκανθῆ αἱ συμβαίνουσαι ἀντιδράσεις λόγῳ τοῦ ἐξαιρετικῶς περιπλόκου τοῦ φαινομένου, πάντως ὁμως κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη διεχύθη ἀρκετὸν φῶς εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τοὺς χημισμοὺς τῆς πυροδιασπάσεως.

Οἱ κυρίως ἐπιδρῶντες ἐπὶ τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων τῆς πυροδιασπάσεως παράγοντες, ἐξ ὧν κυρίως ἐξαρτᾶται ἡ ἐμφάνισις φαινομένων πολυμερισμοῦ, ἰσομερισμοῦ ἢ διασπάσεως εἶναι ἡ θερμότης, ἡ πίεσις καὶ ἡ ἐπίδρασις τοῦ χρόνου.

1) Ἐπίδρασις θερμοκρασίας.

Τὸ ὄριον τῆς θερμοκρασίας καθ' ἣν ἄρχεται ἡ διάσπασις ἐνός ὑδρογονάνθρακος, ἐξαρτᾶται ἀποκλειστικῶς ἐκ τῆς χημικῆς του συνθέσεως, ἔαν δηλ. εἶναι τῆς παραφινικῆς σειρᾶς, ἀκόρεστος, ναφθενικὸς ἢ ἀρωματικὸς.

Ἐπίσης εἶναι συνάρτησις τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ ὑδρογονάνθρακος.

Ὁὕτω διὰ τοὺς ὑδρογονάνθρακας τῆς παραφινικῆς σειρᾶς εἶναι γνωστὸν ὅτι τὸ μεθάνιον ἀποσυντίθεται εἰς τοὺς 900°, τὸ αἰθάνιον εἰς τοὺς 700°, τὸ προπάνιον εἰς τοὺς 650 κ.λ. Ὅσον ἀφορᾷ τοὺς ἀνωτέρω παραφινικοὺς ὑδρογονάνθρακας, οἵτινες εἰς τὴν συνήθη πίεσιν δὲν ἀποστάζουσι, διασπῶνται ἤδη εἰς μίαν θερμοκρασίαν γύρω τῶν 300° C.

Οἱ συνιστῶντες τὰ πετρέλαια ὑδρογονάνθρακες δύνανται νὰ καταταχθῶσιν ὡς ἐξῆς ἐν σχέσει μὲ τὴν εὐαισθησίαν των ἀπέναντι τῆς θερμοκρασίας:

1) Ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες (ὀλεφίνοι).

2) Κεκορεσμένοι παραφινικοὶ ὑδρογονάνθρακες.

3) Κεκορεσμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες (ναφθένια).

4) Άρωματικοί (σειρά βενζολίου).

Ήτοι οί άρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι σταθερώτατοι, άντέχοντες εις λίαν ύψηλάς θερμοκρασίας, ένφ οι άκόρεστοι είναι οί μάλλον εύκόλως διασπώμενοι.

Έξ άλλου ή αύξησις της θερμοκρασίας εύνοει τόν σχηματισμόν μικρών γενικώς μορίων, έξ ού και ή άφθονος έμφάνισις άερίων προϊόντων κατά τήν χρησιμοποίησιν κατά τήν πυροδιάσπασιν ύψηλών θερμοκρασιών.

2) Έπίδρασις της πίεσεως.

Ή πίεσις έξασκει μίαν χαρακτηριστικήν επίδρασιν επί των φαινομένων της πυροδιασπάσεως, διότι έκ της πίεσεως έξαρτάται ή φυσική κατάστασις του υδρογονάνθρακος κατά τήν σιγμήν της άποσυνθέσεως.

Υπό μικράν πίεσιν και ύψηλήν θερμοκρασίαν τό μεγαλύτερον μέρος του προϊόντος εύρίσκεται εις κατάστασιν άτμου, ένφ υπό ίσχυράν πίεσιν εύρίσκεται έν ύγρῳ καταστάσει. Φαίνεται ότι έν άερίῳ καταστάσει ή διάσπασις των υδρογονανθράκων είναι εύκολώτερα από τήν ύγράν. Διά τήν διάσπασιν εις ύγράν φάσιν ύπάρχει έν δριον θερμοκρασίας γύρω των 450°. Κάτω της θερμοκρασίας ταύτης οί υδρογονάνθρακες είναι σταθεροί έν ύγρῳ φάσει. Άνω του όριου τούτου αρχίζει ή διάσπασις των.

Ή αύξησις της πίεσεως παρατηρήθη ότι έπιταχύνει κατά πολύ τας αντιδράσεις, ένφ δέ ή αύξησις της θερμοκρασίας εύνοει γενικώς τας διασπαστικὰς αντιδράσεις, ή αύξησις της πίεσεως εύνοει και έπιταχύνει κυρίως τας αντιδράσεις πολυμερισμού. Δέν ξεπεται όμως έκ τούτου ότι κατά τήν πυροδιάσπασιν υπό πίεσιν δέν συμβαίνουσι και διασπαστικὰι αντιδράσεις. Πάντως παρατηρήθη ότι ή πίεσις έπιφέρει συμμετρικὰς μάλλον διασπάσεις των υδρογονανθράκων, περί τό μέσον των μορίων αυτών.

3) Έπίδρασις του χρόνου.

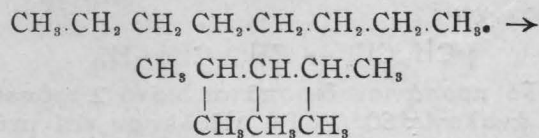
Πλεϊσται των αντιδράσεων της πυροδιασπάσεως είναι συνάρτησις του χρόνου. Ούτω κατεδείχθη ότι ή ποσότης της σχηματιζόμενης βενζίνης είναι συνάρτησις της επίδράσεως του χρόνου έν συνδυασμῳ μετά της πίεσεως, έφ' όσον φυσικά ή αντίδρασις συμβαίνει έν κλειστῳ χώρῳ.

4) Χημικὰι αντιδράσεις πυροδιασπάσεως.

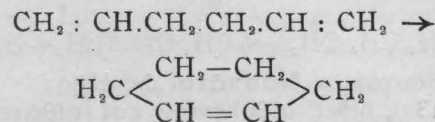
Αί συμβαίνουσαι κατά τήν πυροδιάσπασιν αντιδράσεις δύνανται νά διακριθώσιν εις αντιδράσεις ίσομερισμού, αντιδράσεις διασπάσεως και αντιδράσεις πολυμερισμού.

α) Άντιδράσεις ίσομερισμού. Αύται χαρακτηρίζονται από τό γεγονός ότι δέν έπιφέρουσι τροποποίησιν της έκατοστιαίας συνθέσεως, ούτε του μοριακού βάρους.

Ούτω τό κανον. όκτάνιον μεταβάλλεται εις 2, 3, 4 τριμεθυλοπεντάνιον :

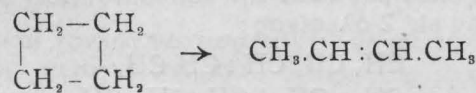


Τό έξαδιένιον μετασχηματίζεται εις τετραυδροβενζόλιον, της εύθειας άλύσου μεταβαλλομένης εις κυκλικήν :

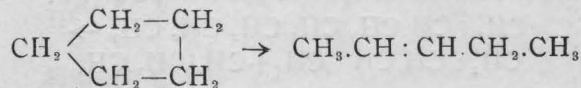


Οί ναφθενικοί υδρογονάνθρακες καθώς φαίνεται είναι εκείνοι οί όποιοι έχουσι τήν μεγαλύτεραν τάσιν νά ίσομερίζωνται διά θερμάνσεως. Ούτω μεταβάλλονται εις όλεφίνας όταν ή άνθρακοϋχος άλυσός των περιλαμβάνη μέχρι πέντε άτόμων άνθρακος.

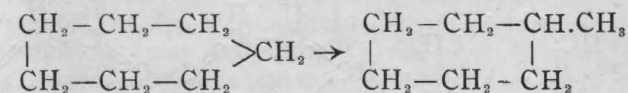
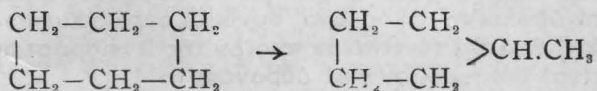
Ούτω τό κυκλοβουτάνιον δίδει βουτένιον :



Τό κυκλοπεντάνιον δίδει άμυλένιον :

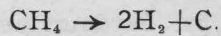


Εις όμόλογα δέ του κυκλοπεντάνιου ή του κυκλοεξανίου όταν ή άνθρακοϋχος άλυσος περιλαμβάνη πλέον των 6 άτόμων άνθρακος :

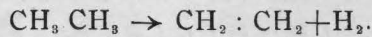


β) Άντιδράσεις διασπάσεως. Εις τας αντιδράσεις διασπάσεως υπόκεινται άπαντες οί υδρογονάνθρακες οίασδήποτε σειράς και παρουσιάζουσι τούς κάτωθι χαρακτηήρας.

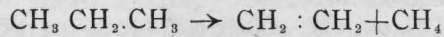
Έάν αύξήσωμεν τήν θερμοκρασίαν, οί υδρογονάνθρακες με άνοικτήν άλυσον ύφίστανται μίαν διάσπασιν ήτις συνίσταται εις τήν διακοπήν του συνδέσμου μεταξύ δύο άτόμων άνθρακος, υπερ δίδει γένεσιν εις δύο υδρογονάνθρακας των όποιων τό μοριακόν βάρος, ως είναι εύνόητον, είναι μικρότερον του αρχικού υδρογονάνθρακος και των όποιων τό άθροισμα χαρακτηρίζεται από τήν αύτην σχέσηιν C και H τήν όποιαν είχε και ό αρχικός υδρογονάνθραξ. Ούτως εις τήν παραφινικήν σειράν τό μεθάνιον θερμαινόμενον ίσχυρώς διασπᾶται εις υδρογόνον και άνθρακα :



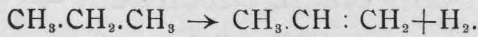
Το αιθάνιον διασπάζεται εις αιθυλένιον και υδρογόνον :



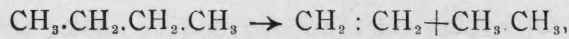
Το προπάνιον διασπάζεται κατά 2 τρόπους. Έν αναλογία 60% δίδει αιθυλένιον και μεθάνιον :



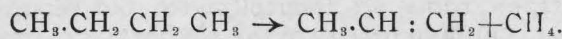
και έν αναλογία 40% προπυλένιον και υδρογόνον :



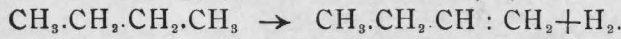
Το βουτάνιον διασπάζεται ώς έξης : Κατά 43% δίδει αιθυλένιον και αιθάνιον :



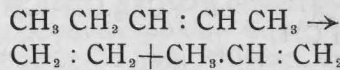
Κατά 36% προπυλένιον και μεθάνιον :



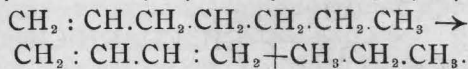
Και κατά 21% βουτυλένιον και υδρογόνον :



Αί όλεφίνας κατά την πυροδιάσπασιν δίδουν γένεσιν εις 2 όλεφίνας :

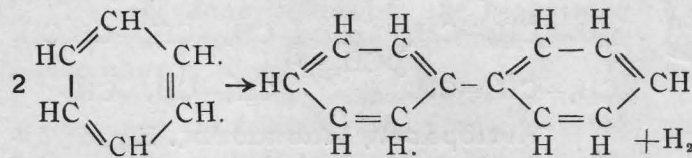


ή εις μίαν διολεφίνην και μίαν παραφίνην :

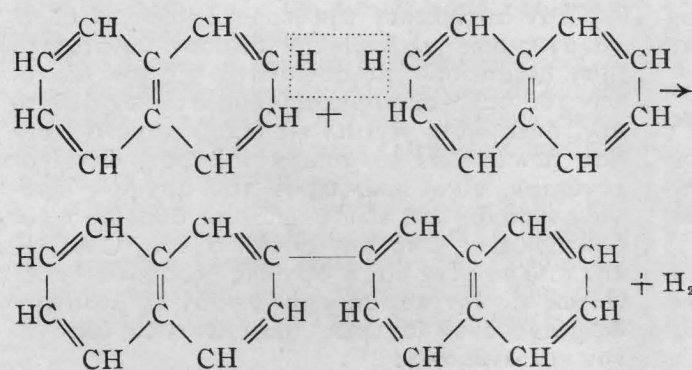


Ό μηχανισμός της διασπάσεως των κυκλικών υδρογονανθράκων είναι διάφορος.

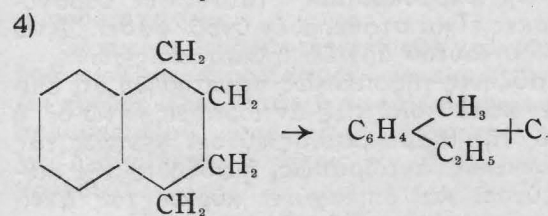
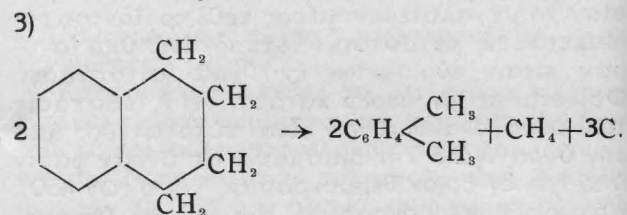
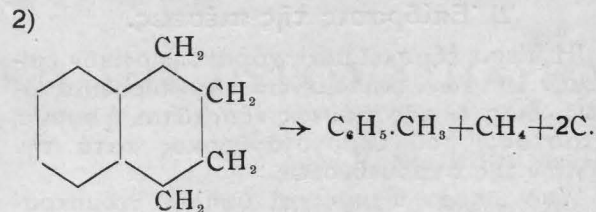
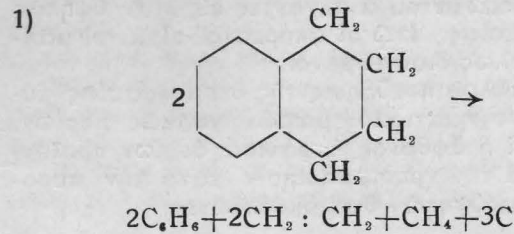
Ότω το βενζόλιον κατά την επίδρασιν της θερμότητος χάνει έν άτομον υδρογόνου, αλλά τα υπόλοιπα άκόμεστα συνδυάζονται άμέσως άνα δύο και το τελικόν προϊόν της αντιδράσεως είναι διφαινύλιον και υδρογόνον :



Διά της αύτης αντιδράσεως το ναφθαλίον μετατρέπεται εις διναφθύλιον :



Έπίσης το τετραυδρογονωμένον ναφθαλίον — το γνωστόν υπό το όνομα τετραλίνη — μάς επιτρέπει να παρατηρήσωμεν τας κάτωθι τέσσαρας αντιδράσεις :

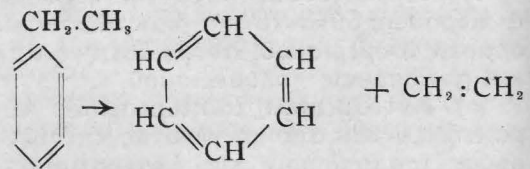


Εις τας άνωτέρω αντιδράσεις είναι χαρακτηριστική ή εμφάνισις άφ' ένός μέν άνθρακος (κώκ), άφ' έτέρου δέ μεθανίου, άπαραιτήτων προϊόντων της πυροδιάσπάσεως.

Όσον άφορα τούς άρωματικούς υδρογονάνθρακες, οίτινες περιλαμβάνουσιν ένα ή περισσοτέρους δακτυλίους επί των όποιών ύπάρχουσι ρίζαι άλκυλίων, ή πυρολυτική διάσπασις πραγματοποιείται κατά δύο τρόπους.

Εις την πρώτην περίπτωσιν ή διάσπασις λαμβάνει χώραν μεταξύ του πυρήνος και της πλαγίας άνθρακούχου άλύσεως και ή αντίδρασις δίδει γένεσιν εις ένα κυκλικόν υδρογονάνθρακα και μίαν όλεφίνην.

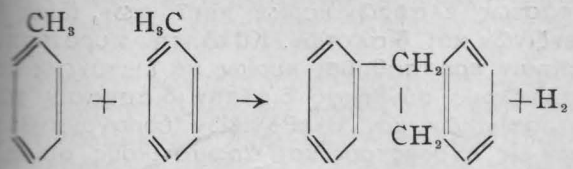
Ότω το αιθυλοβενζόλιον δίδει βενζόλιον και αιθυλένιον :



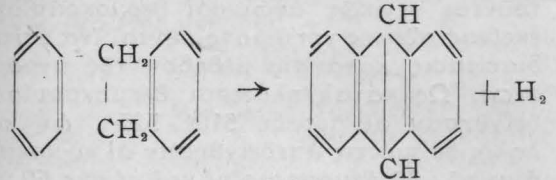
Εις την δευτέραν περίπτωσιν γίνεται

αφαλι-
αλίγη —
κάτωθι

απόσπασις υδρογόνου, έπερχομένης συνενώσεως δύο δακτυλίων. Ούτω τὸ τολουόλιον μεταβάλλεται εἰς διφαινυλαιθάνιον.

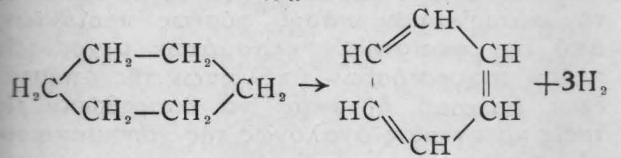


Διὰ περαιτέρω δὲ απόσπασεως υδρογόνου τὸ διφαινυλαιθάνιον μεταβάλλεται εἰς άνθρακένιον :

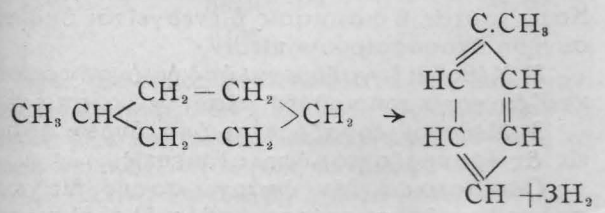


Τέλος οἱ ναφθενικοὶ υδρογονάνθρακες ὑπὸ τὴν αὐτὴν επίδρασιν ὑφίστανται μίαν διάσπασιν, ἣτις συνίσταται εἰς τὸν ἀποχωρισμὸν ἐκ τοῦ δακτυλίου υδρογόνου καὶ τὸν σχηματισμὸν ἀρωματικῶν υδρογονανθράκων.

Οὔτω τὸ κυκλοεξάνιον μεταβάλλεται εἰς βενζόλιον κατὰ τὸ σχῆμα :



Τὸ μεθυλοκυκλοεξάνιον δίδει τολουόλιον :

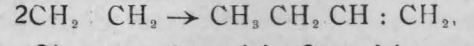


γ) Ἀντιδράσεις πολυμερισμοῦ. Αἱ ἀντιδράσεις πολυμερισμοῦ χαρακτηρίζονται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἐπιφέρουσι μίαν αὐξήσιν τοῦ μοριακοῦ βάρους χωρὶς ὅμως μεταβολὴν τῆς στοιχειακῆς συνθέσεως. Αὗται εὐνοοῦνται ἰδιαίτέρως ὑπὸ τῆς αὐξήσεως τῆς πίεσεως.

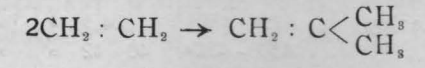
Αἱ ἀντιδράσεις πολυμερισμοῦ κατὰ τὴν πυροδιάσπασιν δὲν παρατηροῦνται παρὰ μόνον μεταξύ ἀκορέστων υδρογονανθράκων.

Συνήθως ἐπιφέρουσι τὸν διπλασιασμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους ἄλλοτε διὰ τοῦ σχηματισμοῦ εὐθείας ἀλύσεως, ἄλλοτε διὰ τοῦ σχηματισμοῦ κυκλικῆς τοιαύτης.

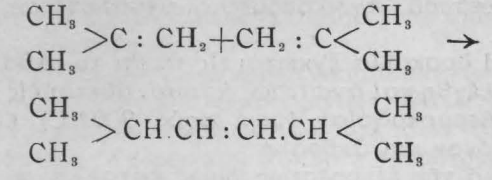
Οὔτω τὸ αἰθυλένιον δίδει βουτυλένιον :



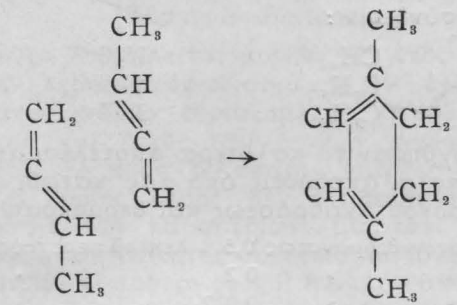
κατὰ τι δὲ ποσοστὸν καὶ ἰσοβουτυλένιον :



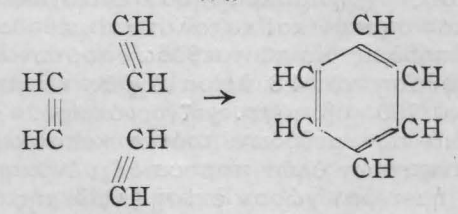
Τὸ οὔτω σχηματιζόμενον ἰσοβουτυλένιον πολυμερίζεται περαιτέρω εἰς δίσσοβουτυλένιον :



Ὡς παράδειγμα δὲ τῆς δευτέρας περιπτώσεως σχηματισμοῦ ἐξ ὀλεφίνης ἀρωματικοῦ υδρογονάνθρακος, ἔχομεν τὸν πολυμερισμὸν τοῦ 1, 2 βουταδιενίου εἰς διϋδροξυλόλιον κατὰ τὸ σχῆμα :



καθὼς καὶ τὸν σχηματισμὸν βενζολίου ἐξ ἀκετυλενίου κατὰ τὸ σχῆμα :



Ὡς ἐκ τῶν ἀνωτέρω σαφῶς συνάγεται, κατὰ τὴν πυροδιάσπασιν συμβαίνουσι πλῆθος χημικῶν ἀντιδράσεων, αἵτινες ἔχουσι τελικὸν ἀποτέλεσμα ἀφ' ἑνὸς μὲν τὸν σχηματισμὸν ἀκορέστων ἐνώσεων καὶ ἀρωματικῶν, κατὰ τὸ πλεῖστον δὲ τὴν ἐμφάνισιν ἐνώσεων μὲ μικρότερον ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακος. Οὔτως εἶναι δυνατὴ ἐκ βαρέων ἀποσταγμάτων ἢ λήψις ἐλαφρῶν κλασμάτων (βενζίνης, φωτιστικοῦ πετρελαίου, μηχανῶν Diesel), τῶν ὁποίων ἡ ζήτησις ἴδια τοῦ πρώτου καὶ τοῦ τρίτου, λόγω τῆς συνεχοῦς διαδόσεως τοῦ αὐτοκινήτου καὶ τοῦ ἀεροπλάνου ἀφ' ἑνὸς καὶ τῆς διαδόσεως τοῦ κινητήρος Diesel, εἶναι τεραστία καὶ ἐντελῶς δυσανάλογος μὲ τὴν φυσικῶς ἐνυπάρχουσαν εἰς τὰ φυσικὰ πετρέλαια ἀναλογίαν τῶν κλασμάτων τούτων.

Ἐπίσης εἰς ἀντιδράσεις διασπάσεως καὶ ἀνασυνθέσεως γενικῶς καθὼς καὶ εἰς ἀντιδράσεις πολυμερισμοῦ προκαλουμένης διὰ θερμικῆς κατεργασίας στηρίζεται καὶ ἡ βιομηχανία τῆς κατασκευῆς ὑγρῶν κινητηρίων ὑλῶν (κυρίως ἐλαφρᾶς βενζίνης ἐκχυλίσεως καὶ κοινῆς βενζίνης) ἐκ τῶν γηίνων ἀερίων, ἀποτελουμένων ὡς γνωστὸν κατὰ μεγάλην ἀναλογίαν κυρίως ἐκ μεθανίου.

Διὰ τῆς χρησιμοποίησεως καταλλήλων ὄρων

-2C.

+3C.

αι χα-
ν ἄν-
παρ-
σεως.
ὑδρο
ν ἕνα
τοίων
υτική
δύο

αισις
καὶ
καὶ ἡ
ικὸν

ινζό-

CH₂

εται

(κυρίως χρήσις ύψηλης πίεσεως και καταλλήλου χρόνου αντιδράσεως) επιτυγχάνεται ή δια πολυμερισμού άνοικοδόμησις μεγαλύτερων μορίων.

Ἡ δυσκολία ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι τὸ μεθάνιον, ὡς ἐλέχθη καὶ ἀνωτέρω, ἀποσυντίθεται εἰς ὕψηλὴν θερμοκρασίαν (περὶ τοὺς 900° C) εἰς ὕδρογόνον καὶ ἄνθρακα.

Διὰ τῆς ἐξευρέσεως ὄμως καταλλήλου χρόνου ἀντιδράσεως καὶ καταλλήλου θερμοκρασίας ἐπιτεύχθη ἡ ἐκ μεθανίου, αἰθανίου καὶ προπανίου κατασκευὴ ὑγρῶν καυσίμων προϊόντων.

Ἐπὶ γηίνου ἀερίου ἔχοντος τὴν κάτωθι χημικὴν σύνθεσιν :

CH ₄	18.0 %
C ₂ H ₆	44.7 %
C ₃ H ₈	36.7 %

ἐπιτεύχθησαν τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα καὶ αἱ μέγιστα ἀποδόσεις ὑπὸ τὰς κάτωθι συνθήκας χρόνου ἀντιδράσεως καὶ θερμοκρασίας :

Εἰς χρόνον θερμάνσεως 0,5	λεπτοῦ περὶ τοὺς 700° C
> > >	0,2 > > > 750° C
> > >	0,012 > > > 850° C
> > >	0,003 > > > 950° C

Ἐπίσης ἐχρησιμοποιήθησαν ἐπιτυχῶς πρὸς τὸν αὐτὸν σκοπὸν καὶ καταλυτικαὶ μέθοδοι.

Ἡ ἀπόδοσις διὰ τῶν μεθόδων τούτων δύναται νὰ φθάσῃ τὰ 4,8 λίτρα ὑγρᾶς κινητηρίου ὕλης ἀνὰ 100 κυβ. μέτρ. γηίνου ἀερίου.

Ἡ διὰ τῶν μεθόδων τούτων κατασκευὴ ὑγρῶν κινητηρίων ὕλων παρουσιάζει ἐνδιαφέρον διὰ τὴν ἡμετέραν χώραν ἐπὶ τῇ ἐλπίδι τῆς ἀνευρέσεως πλουσίας τινὸς πηγῆς γηίνου ἀερίου, πρᾶγμα οὐχὶ ἀπίθανον, δεδομένης τῆς συχνῆς ἐν Ἑλλάδι ἐμφανίσεως τοιούτων ἀερίων, εἰς μικρὰς βεβαίως πρὸς τὸ παρὸν ποσότητας¹⁾.

Πυροτροποποιήσις²⁾. Ἐπειδὴ οἱ κατὰ τὴν πυροδιάσπασιν σχηματιζόμενοι ἀκόρεστοι καὶ ἀρωματικοὶ ὕδρογονάνθρακες, ἀπεδείχθησαν³⁾ ὅτι παρουσιάζουν μεγάλην ἀντίστασιν εἰς τὴν ἐμφάνισιν κτυπημάτων, καὶ συνεπείᾳ τῆς ὁσμῆς τερραστῶς αὐξανομένης ζήτησεως βενζίνης μετὰ ἡδξημένον ἀριθμὸν ὀκτανίου, οἱ τεχνικοὶ τῶν βιομηχανιῶν τοῦ πετρελαίου ἤχθησαν εἰς τὴν σκέψιν νὰ χρησιμοποιήσωσι τὴν θερμικὴν κατεργασίαν ὄχι μόνον διὰ τὴν ἐπίτευξιν ἐλαφροτέρων προϊόντων ἐξ ἄλλων βαρυτέρων, ἀλλὰ καὶ διὰ τὴν μετατροπὴν τῆς χημικῆς σύνθεσεως τῶν βενζινῶν.

¹⁾ Συμβολὴ εἰς τὴν μελέτην ὑγρῶν ὕδρογονανθράκων καὶ γηίνων ἀερίων τῆς Ἑλλάδος. Ὑπὸ Ἰωάν. Τσαγρῆ καὶ Ε. Μπόμπου. Πρακτικὰ Ἀκαδ. Ἀθηνῶν 13-1938 σ. 567.

²⁾ Διὰ τοῦ ὄρου τούτου ἀπεδώκαμεν τὸν ἀγγλικὸν ὄρον Reforming, σημαίνοντα τὴν μεταβολὴν τῆς χημικῆς συνθέσεως μιᾶς βενζίνης διὰ θερμικῆς κατεργασίας γενικῶς.

³⁾ Ε. Μπόμπου. Ἀντικερηκτικότης βενζινῶν ἀεροπορίας καὶ ἀντικερηκτικαὶ οὐσαί. Χημικά Χρονικά 1938, 7.

Τοιαύτη εἶναι ἡ ἀρχὴ τῆς πυροτροποποιήσεως ἣτις οὐσιαστικῶς οὐδὲν ἄλλο εἶναι παρὰ μίαν κατεργασίαν, ἐντὸς συνήθων συσκευῶν πυροδιάσπασεως, ἐλαφρῶν κυρίως προϊόντων, ἰδίως δὲ βενζινῶν καὶ διαλυτῶν. Κατὰ τὴν πυροτροποποίησιν προσπαθοῦσι κυρίως νὰ ἐπιτύχωσι καταλλήλους συνθήκας διὰ τὴν διάσπασιν τῶν παραφινικῶν καὶ ναφθανικῶν ὕδρογονανθράκων εἰς ἀκορέστους καὶ ἀρωματικούς, συμφῶνως πρὸς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις τὰς ὁποίας ἀνεπτύξαμεν ἀνωτέρω.

Ἡ πείρα ἀπέδειξεν ὅτι πρὸς τοῦτο ἀπαιτοῦνται γενικῶς ἀνώτεροι θερμοκρασίαι ἀπὸ ἐκείνας αἵτινες χρησιμοποιοῦνται ἵνα ἐπιτευχθῇ διάσπασις κατὰ τὴν μέθοδον τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Ὡς καταλληλότεραι θερμοκρασίαι ἀπεδείχθησαν αἱ μεταξὺ 510° - 525°, ὡς κατάλληλοι δὲ πιέσεις ἀπεδείχθησαν αἱ εὐρισκόμεναι ἄνω τῶν 30 ἀτμοσφαιρῶν καὶ μέχρις 60.

Ἡ ἀπόδοσις τῆς μεθόδου ταύτης εἶναι 70—75% τῆς ἀρχικῆς βενζίνης.

5) Ἡ τεχνικὴ τῆς πυροδιάσπασεως.

Πρὸς ἐφαρμογὴν τῶν μεθόδων τῆς πυροδιάσπασεως ὑπάρχουσι πολλὰ συστήματα.

Αἱ νεώτεροι μέθοδοι, αἵτινες ἐπιτρέπουσι τὴν κατεργασίαν πάσης φύσεως προϊόντων, ἀπὸ τῶν φωτιστικῶν κλασμάτων μέχρι τῶν πλέον παχυρρεύστων ὑπολοίπων τῆς ἀποστάξεως (mazout), δύνανται νὰ διαιρεθῶσιν εἰς τρεῖς κατηγορίας ἀναλόγως τῆς χρησιμοποιουμένης πίεσεως.

1) Μέθοδοι ἐργαζόμεναι ὑπὸ ἀέριον φάσιν. Κατὰ ταύτας ἡ διάσπασις διενεργεῖται ὑπὸ τὴν συνήθη ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν.

2) Μέθοδοι ἐργαζόμεναι ὑπὸ ἡμιὕγρην φάσιν, καθ' ἃς χρησιμοποιοῦνται μέσαι γενικῶς πιέσεις.

3) Μέθοδοι ἐργαζόμεναι ὑπὸ ὑγρᾶν φάσιν, εἰς ἃς ἐφαρμόζονται ὑψηλαὶ πιέσεις.

Οὐσιαστικῶς δὲν ὑπάρχει σαφῆς διαχωρισμὸς τῶν μεθόδων τούτων, καθότι ὅλαι αἱ πιέσεις χρησιμοποιοῦνται ὡς δεικνύει ὁ κάτωθι πίναξ :

Μέθοδος	Θερμοκρασία θαλάμου ἀντιδράσεως	Χρησιμοποιουμένη πίεσις
Alexander	490° - 540° C	Ἀτμοσφαιρικὴ
Ramage	550° - 600° C	»
Cyro	620°	»
Hall	550°	3 - 5 kg κατὰ ccm
General Petrol. Corp.	575°	5 » » »
Bruton	375° - 425°	5 - 6 » » »
Greenstreet	490°	5 - 10 » » »
Fleming	375°	7 » » »
Emerson	370° - 400°	9 » » »
Jenkins	370° - 380°	9½ - 14 » » »
Dubbs	440° - 450°	8 - 21 » » »
Bacon-Brooks-Clark	350° - 500°	7 - 10 » » »
Tube and Tank	400° - 510°	18 - 25 » » »
Holmer-Menley	425° - 450°	24,5 » » »
Cross	430° - 450°	40 - 42 » » »

Ἐκτὸς ὅμως τῶν καθαρῶς θερμικῶν τούτων μεθόδων, καθ' ἃς ἡ θερμότης καὶ ἡ πίεσις εἶναι αἱ μοναδικοὶ δρῶντες παράγοντες τῆς πυροδιασπάσεως, διακρίνομεν καὶ τὰς καταλυτικὰς μεθόδους, καθ' ἃς ἡ διάσπασις διευκολύνεται διὰ τῆς παρουσίας καταλύτου (χλωριούχου ἀργιλίου).

Μεταξὺ τῶν διαφόρων συστημάτων, ἄλλα εὐρίσκουσιν εὐρυτάτην ἐφαρμογὴν καὶ ἄλλα σχετικῶς μικράν. Μίαν ἰδέαν τῆς ἐξαπλώσεως τῶν διαφόρων μεθόδων δίδει ὁ κάτωθι πίναξ εἰς τὸν ὁποῖον ἐμφανίζονται ἀφ' ἑνὸς ὁ ἀριθμὸς τῶν χρησιμοποιουμένων μηχανημάτων ἐκάστου συστήματος, καὶ ἀφ' ἑτέρου τὸ σύνολον τῆς παραγωγῆς ἐκάστης μεθόδου.

Π Ι Ν Α Ξ

Ἀριθμὸς ἐργαζομένων μηχανημάτων	Μέθοδος	Συνολικὴ παραγωγὴς ἐκάστου συστήματος εἰς λίτρα
62	Burton	54.839.100
31	Cross	24.072.600
31	Dubbs	20.980.050
3	Gulf	19.875.000
5	Isom	10.017.000
9	Holmes-Menley	10.032.900
4	Tube and Tank	7.950.000
4	Lewis	5.326.500
9	Fleming	4.642.800
1	Cosden-Coast	4.452.000
1	Black	3.975.000
5	Deherty	2.385.000
3	Experimental	2.273.700
6	Zenkins	1.844.400
2	Slagter	1.749.000
1	Ellis	1.590.900

Τὰ πρακτικὰ ἀποτελέσματα τῆς βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς τῶν μεθόδων τῆς πυροδιασπάσεως μᾶς ἐπέτρεψαν νὰ ἐξαγάγωμεν τοὺς κάτωθι γενικῶς ἰσχύοντες κανόνες.

1) Διὰ νὰ ἐπιτευχθῇ ἡ διάσπασις τῶν φωτιστικῶν ἀποσταγμάτων ἀπαιτεῖται ἡ ἐφαρμογὴ πιέσεως ὑψηλῆς, τῆς τάξεως τῶν 20 χ/μῶν κατὰ τετρ. ἕκατ.

2) Διὰ προϊόντα βαρύτερα (gas-oil, mazout) δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ πίεσις μικρότερα.

3) Ἡ χρησιμοποιουμένη θερμοκρασία εἶναι πάντοτε ὑψηλότερα κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν μεθόδων ἔχουσῶν ὡς βάσιν τὴν ἀέριον ἢ τὴν ἡμιυγρὰν φάσιν, ἐνῶ κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῶν μεθόδων τῆς ὑγρᾶς φάσεως αἱ θερμοκρασίαι εἶναι πάντοτε κατώτερα.

4) Μικραὶ σχετικῶς μεταβολαὶ τῆς θερμοκρασίας δύναται νὰ ἐπιφέρωσιν οὐσιώδεις ἀλλαγὰς εἰς τὰ λαμβανόμενα προϊόντα. Οὕτως εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 500-600° C λαμβάνονται κυρίως κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες τῆς παραφινικῆς σειρᾶς καὶ ὀλεφίνας, εἰς τοὺς 700°, τὰ λαμβανόμενα προϊόντα δὲν ἐμπεριέ-

χουσι παρὰ μόνον ὀλεφίνας, διολεφίνας, ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακες καὶ ἐλαχίστην ποσότητα παραφινικῶν ὑδρογονανθράκων. Εἰς δὲ τοὺς 1000° δὲν ἀπολαμβάνονται παρὰ κυρίως ἀέρια καὶ βαρῆα ἔλαια πλούσια εἰς ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακες.

5) Ἡ κυριώτερα βιομηχανικὴ δυσκολία εἶναι ὁ σχηματισμὸς ἐξανθρακωμάτων, ἅτινα ἐπικαθήμενα ἐπὶ τῶν παρειῶν τῶν θαλάμων τῆς ἀντιδράσεως, ἐπιφέρουσι τοπικὴν ὑπερθέρμανσιν τοῦ μεταλλοῦ.

Ἐν τοῖς ἐπομένοις θέλομεν δώσειν ἓν γενικαῖς γραμμαῖς τὰ χαρακτηριστικὰ τινῶν ἐκ τῶν κυριωτέρων συστημάτων πυροδιασπάσεως.

Σύστημα Burton.

Τοῦτο ἀποτελεῖται κυρίως ἐξ ἑνὸς κυλινδρικοῦ λέβητος ἐφωδιασμένου δι' ἑνὸς συστήματος αὐλῶν εὐρισκομένου κάτωθεν τοῦ λέβητος καὶ ἐντὸς τῶν ὁποίων κυρίως θερμαίνεται τὸ πρὸς διάσπασιν πετρέλαιον, καθότι ὁ κύριος λέβητος δὲν ἐκτίθεται εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν καυσαερίων. Εἰς τὸν λέβητα τοῦτον, χωρητικότητος συνήθως 40 τόννων, τίθενται 30-32 τόννοι gas-oil ἢ ἄλλου ἀναλόγου ἐλαίου καὶ θερμαίνονται μέχρις 120° C διὰ τὴν πλήρη ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὕδατος. Ἀκολουθῶς ἡ πίεσις αὐξάνει μέχρι 5-5,5 χ/μῶν κατὰ τετρ. ἑκατοστόμετρον, ἐνῶ ἡ θερμοκρασία φθάνει γύρω τῶν 360°. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ἀρχίζει ἡ πυροδιάσπασις. Τὸ ἔλαιον ἀποστάζει βραδέως, ἐνῶ συγχρόνως ἡ θερμοκρασία αὐξάνει βοθηθὸν. Τὸ ἔλαιον διαρκῶς κυκλοφορεῖ ἀπὸ τὸν λέβητα εἰς τοὺς σωλήνας τῆς θερμάνσεως— ὅπου κυρίως διενεργεῖται ἡ πυροδιάσπασις— καὶ ἐπανέρχεται εἰς τὸν λέβητα διαγράφον οὕτως ἓν κύκλωμα.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως εἶναι δυνατόν νὰ εἰσαχθῇ καὶ νέα ποσότης πετρελαίου, μέχρι τοῦ διπλασίου ποσοῦ τῆς ἀρχικῶς τεθείσης. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ δυναμικότης τοῦ μηχανήματος τριπλασιάζεται.

Τὸ οὕτω λαμβανόμενον προϊόν τῆς διασπάσεως, ὑπὸ μορφήν ἀκαθάρτου ἐλαίου, ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰ 60-65% τοῦ ἀρχικοῦ.

Τὸ ἀπόσταγμα τοῦτο ἐπαναποστάζεται καὶ λαμβάνεται βενζίνη 50-55%, ἔχουσα τελικὸν σημεῖον ἀποστάξεως τοὺς 220-225° C.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἡ περιεκτικότης τῶν σχηματιζομένων ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων εἶναι 10-12%.

Μεθ' ἐκάστην ἀπόσταξιν τὸ μηχανήμα φύχεται καὶ καθαρίζεται. Τὰ κυριώτερα πλεονεκτήματα τοῦ συστήματος τούτου εἶναι τὰ κάτωθι :

1) Μεγαλύτερα ἀποτελεσματικότης τοῦ τρόπου θερμάνσεως λόγω τῆς μεγάλης ἐπιφανείας, ὡς ἐκ τῆς χρήσεως τῶν αὐλῶν.

2) Μικρότερα ἀποθέματα ἀνθρακοῦχα. Ταῦτα ἄλλωστε ἐναποτίθενται ἐντὸς τοῦ κυλινδρι-

κοῦ λέβητος, ὅστις δὲν θερμαίνεται ἀπ' εὐθείας. Ὡς ἐκ τούτου τὸ σύστημα τοῦτο παρουσιάζει μεγαλύτεραν ἀσφάλειαν, διότι ἀποφεύγονται οἱ κίνδυνοι ἐκρήξεως λόγῳ τοπικῆς ὑπερθερμάνσεως.

Σύστημα Jenkins.

Τὸ σύστημα τοῦτο εἶναι ἀξιοσημείωτον καθότι ἐν αὐτῷ εἶναι δυνατὴ ἡ κατεργασία ὄχι μόνον φυσικοῦ πετρελαίου, ἀλλὰ καὶ ὑπολειμμάτων προερχομένων ἐκ τῆς πρώτης ἀποστάξεως (mazout), καθὼς καὶ πετρελαίου μηχανῶν Diesel.

Τὸ σύστημα τοῦτο διακρίνει ἡ διαμόρφωσις τοῦ λέβητος, ὅστις ἀποτελεῖται ἀπὸ ὀριζόντιον κυλινδρικὸν δοχεῖον χωρητικότητος 3-4 κυβ. μέτρων, ἐφωδιασμένον εἰς τὸ κατώτερον μέρος του διὰ δύο βραστήρων πλαγίως τοποθετημένων, οἵτινες συγκοινωνοῦσιν ἀφ' ἑνὸς μὲν μετὰ τοῦ κυρίως λέβητος, ἀφ' ἑτέρου δὲ μεταξὺ των διὰ πολλῶν μικρῶν σωλῆνων. Τὸ πετρέλαιον τὸ ὁποῖον κατεργαζόμεθα θερμαίνεται εἰς τοὺς μικροὺς σωλῆνας, οἵτινες εἶναι ἐκτεθειμένοι ἀπ' εὐθείας εἰς τὰς φλόγας τῆς ἐστίας, καὶ κυκλοφορεῖ μεταξὺ τοῦ κυρίως λέβητος καὶ τῶν βραστήρων. Ἡ κυκλοφορία ἐπιταχύνεται διὰ περιστροφικῆς ἀντλίας ἐγκατεστημένης μεταξὺ τῶν βραστήρων καὶ τοῦ λέβητος.

Ὁ λέβης δὲν ἐκτίθεται ἀπ' εὐθείας εἰς τὸ πῦρ. Ἡ ταχύτης τῆς κυκλοφορίας τοῦ πετρελαίου εἶναι τοιαύτη, ὥστε νὰ καθίσταται ἀδύνατος ἡ ἀπόθεσις ἐπὶ τῶν σωλῆνων τῶν ἀνθρακῶν ὑπολειμμάτων.

Ἡ πίεσις κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως κανονίζεται ἀναλόγως τῆς κατεργαζομένης πρώτης ὕλης καὶ κυμαίνεται μεταξὺ 9-14 χγρμ. κατὰ τετρ. ἑκατ.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην προστίθεται εἰς τὸ ἔλαιον καὶ μικρὰ ποσότης καυστικῆς ἀσβέστου, ἥτις συντελεῖ εἰς τὴν ἐλάττωσιν ἀποθέσεως τῶν ἀνθρακῶν ὑπολειμμάτων καθὼς καὶ τῶν κομμωδῶν οὐσιῶν.

Ἐν τῷ συστήματι τούτῳ ἡ μεγίστη θερμοκρασία εἶναι περίπου 370-380° C.

Αἱ ἀπώλειαι κυμαίνονται μεταξὺ 2-6%.

Τὰ ἀποθέματα ἀνθρακος εἶναι κατώτερα τοῦ 1%.

Σύστημα Dubbs.

Τὰ πρῶτα μηχανήματα Dubbs ἐχρησιμοποιήθησαν ἐν ἀρχῇ διὰ τὴν ἀφυδάτωσιν τῶν φυσικῶν πετρελαίων.

Ἡ πρώτη αὐτῶν χρησιμοποίησις διὰ πυροδιάσπασιν ἐγένετο τῷ 1915, πρὸς κατεργασίαν μεξικανικῶν πετρελαίων.

Τὰ χαρακτηριστικὰ τοῦ συστήματος τούτου εἶναι θερμοκρασία ἀντιδράσεως ὑψηλὴ ὑπὸ σύγχρονον ὑψηλὴν πίεσιν καθ' ὅλον γενικῶς τὸ σύστημα τῆς συσκευῆς, ἀπὸ τῶν σωλῆνων δηλ.

τῆς θερμάνσεως μέχρι τῶν σωλῆνων τῆς ἀποστάξεως καὶ συμπυκνώσεως.

Διὰ τὴν πυροδιάσπασιν κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ὑπολειμμάτων (mazout), ἡ ἀναγκαιοῦσα πίεσις εἶναι 8-10 χγρμ. κατὰ τετρ. ἑκατ.

Διὰ τὴν πυροδιάσπασιν πετρελαίου Diesel καὶ φωτιστικοῦ πετρελαίου ἡ πίεσις δέον νὰ ἀνυψωθῇ εἰς 15-16 χγρμ. κατὰ τετρ. ἑκατ. Τέλος διὰ τὴν πυροδιάσπασιν ἀκόμη ἐλαφροτέρων προϊόντων χρειάζεται μία πίεσις τοῦλάχιστον 20 χγρμ. κατὰ τετρ. ἑκατ.

Ἡ θερμοκρασία ἐν τῇ ζώνῃ τῆς θερμάνσεως κυμαίνεται μεταξὺ 450-460° C. Ἡ θερμοκρασία τῆς εἰσόδου τῶν ἐλαίων εἰς τοὺς σωλῆνας τῆς θερμάνσεως εἶναι περίπου 315° C.

Αἱ ἀπώλειαι ἐν τῷ συστήματι τούτῳ κυμαίνονται μεταξὺ 3-15 καὶ ἐνίοτε μέχρις 20%, ἀναλογῶς τῆς φύσεως τῆς κατεργαζομένης πρώτης ὕλης.

Ἐπωφελεστέρα εἶναι ἐν τῷ συστήματι τούτῳ ἡ κατεργασία ὑπολειμμάτων ἀποστάξεως.

Τὰ συλλεγόμενα ἀποστάγματα ὑποβάλλονται εἰς ἐπαναληπτικὴν ἀπόσταξιν καὶ εἰς συμπληρωματικὴν χημικὴν κάθαρσιν.

Διὰ πυροδιασπάσεως ἐν τῷ συστήματι τούτῳ πετρελαίου μεξικανικοῦ πυκνότητος 0,930 ἐλήφθησαν τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα :

Ἀπόδοσις εἰς βενζίνη (κατ' ὄγκον)	60%
Ἐλαιῶδες ὑπόλειμμα	15%
Ἀέρια	18%
Ἀνθρακοῦχον ὑπόλειμμα (κῶκ)	7%

Σύστημα Cross.

Τοῦτο ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓν σύστημα σωλῆνων θερμάνσεως, τὸν κυρίως θάλαμον ἀντιδράσεως καὶ δύο στήλας διαχωρισμοῦ τῶν ἀποσταγμάτων. Ἐν τῷ συστήματι τούτῳ εἶναι δυνατὴ ἡ κατεργασία φυσικοῦ πετρελαίου πάσης φύσεως, ὑπολειμμάτων ἀποστάξεως, πετρελαίου Diesel ἔτι δὲ καὶ φωτιστικοῦ πετρελαίου.

Ἡ πίεσις φθάνει τὰ 40 χγρμ. κατὰ τετρ. ἑκατ. ἐντὸς τοῦ θαλάμου ἀντιδράσεως καὶ τῶν σωλῆνων θερμάνσεως. Εἰς τὰ ὑπόλοιπα μέρη τοῦ συστήματος ἐπικρατεῖ ἀτμοσφαιρικὴ πίεσις.

Τὸ μέγιστον τῆς θερμοκρασίας εἶναι 450 C.

Ἐν τῷ συστήματι τούτῳ ἡ παραγωγή ἐξανθρακώματος περιορίζεται εἰς 0,5%.

Αἱ ἀπώλειαι ὅμως εἰς ἀέρια κυμαίνονται περὶ τὰ 15%.

Τὸ σύστημα τοῦτο, ἐκτὸς τῆς ἐλαχίστης παραγωγῆς ἐξανθρακώματος παρουσιάζει καὶ τὸ πλεονέκτημα, ὅτι τὰ ἀπολαμβανόμενα ἀποστάγματα δὲν χρῆζουν περαιτέρω ἀποστάξεως.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Audibert Et.* Les carburants (1936).
Berthelot Ch. Carburants de synthèse et de remplacement (1936).
Berthelot Ch. Technique et économique nouvelles des carburants de synthèse (1937).
Carrière E. Recherches sur les constituants des pétroles (1935).
Estradère S. Recherches sur l'oxydation des carburés d'hydrogène (1934).

- Grignard.* Traité de Chimie organique (1935).
Havre. Les idées modernes sur les carburants (1938).
Holde. Kohlenwassertoffe und Fette (1924).
Miramon Pasteils. L'industrie pétrolière aux Etats Unis (1935).
Pauchon R. Les combustibles liquides (1934).
Ullmann. Enzyklopädie der technischen Chemie (Das Erdöl).
Walter. Motortreibmittel (1937).

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Έπι τής ἀναλύσεως τοῦ ἐλαϊολάδου. Ὑπὸ *G. B. Martinenghi.* Fette u. Seifen **46**, 6 (1939).—Ann. de Chim. anal. **3**, Μάϊος 1940.

Νέα μέθοδος πλήρους ἀναλύσεως τοῦ ἐλαϊολάδου. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ὀργανικῶν ὀξέων, τοῦ δείκτου διαθλάσεως καὶ τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου χρησιμοποιοῦμεν τὰς γνωστὰς διεθνεῖς μεθόδους. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀσαπωνοποιήτων ἐργαζόμεθα ὡς ἑξῆς: Σαπωνοποιοῦμεν 20 gr ἐλαίου μετὰ 50 ccm ἀλκοολικοῦ διαλύματος καυστικοῦ καλλίου περιεκτικότητος 160-170 gr εἰς λίτρον· διαλύομεν τὸν σχηματιζόμενον σάπωνα εἰς 150 ccm ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ κατεργαζόμεθα τὸ διάλυμα δι' αἰθέρος πολλὰς φοράς. Τὰ συγκεντρωθέντα αἰθερικά διαλύματα πλύνομεν δι' ὕδατος, ξηραίνομεν δι' ἀνύδρου θεικοῦ νατρίου, διηθοῦμεν εἰς προζυγισθεῖσαν φιάλην, ἀποστάζομεν τὸ διάλυμα καὶ ζυγίζομεν τὰ ἐναπομείναντα ἀσαπωνοποιήτα.

M. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Νέα ιδιότυπος ἀντίδρασις τοῦ HNO₃ καὶ τῶν ἀλάτων αὐτοῦ. Ὑπὸ *M. Pesetz.* J. Pharm Chim **29**, 9 460 (1939).—Ann. de Chim. anal. **22**, 17 (1940).

Εἰς πυκνὸν H₂SO₄ καὶ ἐν θερμῷ τὸ HNO₃ μετατρέπεται εἰς C₆H₆ εἰς μ-δινιτρο-βενζόλιον, ὅπερ συμπυκνούμενον μετ' ἀκετόνης ἐν περισσεῖα σόδας δίδει ἔντονον ἰώδη χροιάν.

(Τὸ C₆H₅NO₂ δὲν δίδει οὐδεμίαν ἀντίδρασιν μετὰ τῆς ἀκετόνης ἐν περισσεῖα σόδας, ἀλλ' ὁ σχηματισμὸς τῶν δύο NO₂ εἰς τὴν μ-θέσιν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν προσθήκην μιᾶς μόνον NO₂).

Ἡ ὑπὸ τοῦ συγγραφέως προτεινομένη ἀντίδρασις δύναται νὰ γίνῃ καὶ ἐν ψυχρῷ, ἀλλὰ μὲ μικρότερον ὄριον εὐαισθησίας.

A. N. ΝΙΚΟΛΑΟΥ

Προσδιορισμὸς ἀλογόνων εἰς ὀργανικὰς ἐνώσεις. Ὑπὸ *H. B. Feldmarc* καὶ *A. L. Powell.* Ind. Eng. Chem. (Analyt. Edit.) **11**, 2, 89 (1939).

Πρὸς προσδιορισμὸν τῶν ἀλατογόνων εἰς ὀργανικὰς ἐνώσεις, οἱ συγγραφεῖς ἀνήγαγον τὸ πρῶτον αὐτάς ἐν ἀλκαλικῷ μέσῳ καὶ παρούσα ἀλκοόλης κατὰ τὴν μέθοδον Stepanow, διὰ περαιτέρω θερμάν-

σεως ἐὰν ἀπαιτεῖται διὰ νὰ διευκολυνθῇ ἡ ἀντίδρασις. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀναγωγῆς προστίθεται μετὰ προσοχῆς ὕδωρ, εἶτα δύο σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης, καὶ τέλος HNO₃ (ἐξαπλασίως κανονικοῦ περιῖπου) κατὰ σταγόναν μέχρις ἀποχρωματισμοῦ.

Εἰς τὸ τελικὸν τοῦτο διάλυμα προστίθενται ὡς δείκται προκειμένου μὲν περὶ Cl ἰόντων, 8 σταγόνες διχλωροφλουορεσκεΐνης, προκειμένου δὲ περὶ ἰόντων Br ἢ J, δύο σταγόνες ἐωσίνης καὶ γίνεται ὀγκομέτρησης διὰ N/10 AgNO₃ μέχρις ἀνοικτοῦ ροδοχρόου.

A. N. ΝΙΚΟΛΑΟΥ

Μικροχημικὴ μέθοδος ἀνιχνεύσεως Pb. Ὑπὸ *C. Mahr.* Microchemie (Microchim. acta) **26**, 1-2, 67 (1939).—Ann. de Chim. anal. **22**, 1, 25 (1940).

Ἡ ὑπὸ τοῦ συγγραφέως χρησιμοποιηθεῖσα μέθοδος εἶναι ἡ ἑξῆς: Μικρὰ ποσότης στερεᾶς θειουρίας προστιθεμένη ἐν ψυχρῷ εἰς διάλυμα Pb εἰς HNO₃ (διπλασίως κανονικοῦ) σχηματίζει χαρακτηριστικὸς ραβδομόρφους κρυστάλλους Pb(NO₃)₂ καὶ θειουρίας. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη δίδεται καὶ ἐπὶ παρουσίᾳ ἄλλων μετάλλων. Μόνον τὸ θάλλιον καὶ μερικά μέταλλα τῆς ὁμάδος τοῦ Pt παρεμποδίζουν τὸν σχηματισμὸν τῶν κρυστάλλων αὐτῶν.

A. N. ΝΙΚΟΛΑΟΥ

Σταθμικὸς προσδιορισμὸς Cu. Ὑπὸ *P. Spacu.* Z. analyt. Chem. **115**, 11-12, 423 (1939).—Ann. de Chim. anal. **22**, 1, 25 (1940).

Πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ Cu ὁ συγγραφεὺς ἠκολούθησε τὴν ἑξῆς μέθοδον. Εἰς ὕδατικὸν διάλυμα ἄλατός τινος τοῦ Cu προστίθεται εἰς συνήθη θερμοκρασίαν περίσσεια πυριδίνης καὶ εἶτα πυκνὸν διάλυμα (NH₄)₂Cr₂O₇ ἢ K₂Cr₂O₇, ὁπότε, λαμβάνεται ἴζημα φωτεινῶς πράσινον τοῦ τύπου (CuPy₄)Cr₂O₇. Ἡ αὕτη ἀντίδρασις ἐπιτελουμένη εἰς 40° C δίδει κρυσταλλικὸν ἴζημα βαθέως πράσινον καὶ ταχύτατα κατακρημνιζόμενον.

Τὰ δύο ταῦτα σχηματιζόμενα ἴζηματα εἶναι ἀδιάλυτα, εἰς τὸ ὕδωρ, τὴν ἀκετόνην καὶ τὸν αἰθέρα.

A. N. ΝΙΚΟΛΑΟΥ

Χρωματογραφικός διαχωρισμός στεατικού και παλμιτικού όξέος εκ μίγματος λιπαρών όξέων. Υπό C. Manunta. Helv. Chim. Acta 22, 1156-1160 (1939).

Ο συγγραφεύς διά της κατώτερης τεχνικής κατάρθωσε νά διαχωρίση τὸ στεατικὸν καὶ παλμιτικὸν ὀξὺ ἐκ μίγματος ἐλαϊκοῦ, παλμιτικοῦ καὶ στεατικοῦ ὀξέος. Διάλυμα τῶν τριῶν ὡς ἄνω ὀξέων, ἀνά 1 gr εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα, ἀφέθη νά προσροφηθῆ εἰς τρεῖς χρωματογραφικοὺς σωλῆνας (μῆκος 60 cm καὶ διάμ. 3 cm) πλήρεις θειικοῦ μαγνησίου $MgSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, οἵτινες εἶχον προηγουμένως πλυθεῖ διά 100 ccml πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Μετὰ τὴν προσρόφησιν τοῦ διαλύματος τῶν ὀξέων, πλύνονται οἱ σωλῆνες διά 300 ἔως 400 ccml πετρελαϊκοῦ αἰθέρος καὶ ἕκαστος σωλῆν διαιρεῖται εἰς 6 ζῶνας μῆκους 10 cm ἑκάστην καὶ αἱ ἀντίστοιχοι ζῶναι τῶν τριῶν σωλῆνων συνεννοῦνται καὶ πλύνονται δι' αἰθέρος, μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ὁποῦ τοῦ ὑπολείμματα διαλύονται ἐν ἀπολύτῳ ἀλκοόλῃ. Μετὰ συμπύκνωσιν μέχρις ὄγκου 2-3 ccml τὰ ἀλκοολικά διαλύματα ἀφίενται πρὸς κρυστάλλωσιν ὑπὸ ψύξιν. Μετὰ διήθησιν καὶ ξήρανσιν ἐν ξηραντήρι ἀναδιαλύονται τὰ ἔξ κλασματικὰ ἐκχυλίσματα καὶ ἐπαναλαμβάνεται ἡ ἐπεξεργασία τῆς προσροφήσεως διὰ νέων σωλῆνων θειικοῦ μαγνησίου. Ἡ λεπτομερὴς ἐξέτασις τῆς νέας χρωματογραφικῆς προσροφήσεως ἀποδεικνύει, ὅτι εἰς τὸ ἄνω μέρος τοῦ σωλῆνος ἀποτίθεται κυρίως καθαρὸν παλμιτικὸν ὀξὺ, ἐνῶ εἰς τὸ κατώτερον τὸ στεατικόν.

Π. ΜΟΣΧΟΣ

Ὄγκομετρικὸς προσδιορισμὸς Fe^{+++} διὰ διαλύματος K_4FeCy_6 . Υπό M. A. Bodine. Zav. Lab. 8, 1, 32 (1939).—Ann. de Chim. analyt. 22, 1, 26 (1940).

Ο συγγραφεύς χρησιμοποιεῖ τὸν ἀπ' εὐθείας ὀγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ Fe^{+++} διὰ διαλύματος $K_4(FeCy_6)$ παρουσίᾳ NH_4CNS διαλυθέντος εἰς ἰσοαμυλικὴν ἀλκοόλην, χρησιμεύοντος ὡς δείκτου.

Τὸ διάλυμα εἶναι ἐρυθρὸν καὶ ἡ ἐξουδετέρωσις προχωρεῖ μέχρις ἐξαλείψεως τῆς ἐρυθρᾶς χροιάς.

Α. Ν. ΝΙΚΟΛΑΟΥ

Ἐπὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ σιδήρου, ἀλουμινίου καὶ χρωμίου ὅταν συνυπάρχουν μετὰ τοῦ κοβαλτίου, νικελίου καὶ μαγγανίου, βοηθεῖα τῆς πυριδίνης. Υπό C. Gh. Magarovici. Bull. Soc. Stiinte Cluj. Ἰούλιος 1939.—Chim. et Ind. Ἰανουάριος 1940.

Ἡ καταβύθισις τοῦ ἀλουμινίου διὰ τῆς πυριδίνης, παρουσίᾳ ἢ μὴ ἀμμωνιακοῦ ἄλατος, δίδει πάντοτε κατώτερα ἀποτελέσματα ἀπὸ τὴν καταβύθισιν διὰ τῆς κλασσικῆς μεθόδου τῆς ἀμμωνίας. Παρουσίᾳ κοβαλτίου, νικελίου, μαγγανίου, χαλκοῦ καὶ σιδήρου, ἡ καταβύθισις τοῦ σιδήρου ἐπιτυγχάνεται ποσοτικῶς διὰ διαλύσεως τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ σιδήρου εἰς ὀλίγον ὕδροχλωρικὸν ὀξὺ καὶ καταβύθισις διὰ πυριδίνης. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἀλουμινίου ἢ διάλυσις καὶ ἡ καταβύθισις εἶναι πλέον δύσκολος. Ὄταν τὸ ἀλουμίνιον καταβυθισθῆ διὰ τῆς πυριδίνης παρουσίᾳ ἀλάτων τοῦ νικελίου, τὰ ἰόντα τοῦ νικελίου ἀπορροφῶνται ἰσχυρῶς ὑπὸ τοῦ ἀλουμινίου. Ἡ ἀπορρ-

φῆσις τοῦ κοβαλτίου εἶναι ἀσθενεστέρα, τοῦ μαγγανίου δὲ ἔτι ἀσθενεστέρα. Τὸ διὰ τῆς πυριδίνης σχηματιζόμενον ἴζημα τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ χρωμίου εἶναι κολλοειδὲς καὶ διέρχεται εὐκόλως διὰ τοῦ ἡθμοῦ, ἡ ἀπορρόφησις δὲ παρουσίᾳ κοβαλτίου καὶ νικελίου εἶναι ἰσχυροτάτη ἐν ὀλίγοις δὲν συνίσταται ἡ μέθοδος αὕτη.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Ταχεῖα μέθοδος προσδιορισμοῦ ἀλογόνων, θείου καὶ ἄλλων συστατικῶν εἰς ὀργανικὰ οὐσίας παρουσίᾳ ὑπεροξειδίου τοῦ νατρίου. Υπό R. Z. Kraus. Analyt. Chem. 7-8 (1939).—Chim. et Ind. 2 (1940).

Ἡ μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν ἀποσύνθεσιν τῆς οὐσίας δι' ἀποτόμου θερμάνσεως ἐντὸς νικελίνου χωνευτηρίου μετὰ ὑπεροξειδίου τοῦ νατρίου. Διαλύομεν ἔπειτα τὸ περιεχόμενον τοῦ χωνευτηρίου εἰς τὸ ὕδωρ καὶ προβαίνομεν εἰς τὴν ἀνάλυσιν τοῦ ἀλλοκαίου τούτου διαλύματος.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Νέα μέθοδος ἀνιχνεύσεως ἰόντων Al. Υπό V. A. Zakhariewski. Zav. Lab. 8, 1, 33 (1939).—Ann. de Chim. analyt. 22, 1, 26 (1940).

Ὡς βάσις τῆς ὑπὸ τοῦ συγγραφέως προταθείσης ἀνιχνεύσεως ἰόντων Al ἐχρησιμοποίηθη ἡ ἐξῆς ἀντίδρασις.

Μίγμα νιτρικοῦ ζirkονίου μετ' ἐρυθροῦ ἀλιζαρίνης καὶ KF παρουσίᾳ ἰόντων Al δίδουν κερασόχρουν χροιάν.

Ἡ χρῶσις αὕτη ὀφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν λάκκας.

Α. Ν. ΝΙΚΟΛΑΟΥ

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Ἐπὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀσβεστίου εἰς τὸ γάλα. Υπό R. Vladosco. Lait 19, 184 (1939).—Ann. de Chim. anal. 3, Μάϊος 1940.

Διὰ νά προσδιορίσωμεν τὸ ὀλικὸν ἀσβέστιον εἰς τὸ γάλα, δυνάμεθα νά χρησιμοποιήσωμεν τὴν ἀκόλουθον μέθοδον. Εἰς 10 ccml γάλακτος προσθέτομεν 70 ccml ἀπεσταγμένου ὕδατος, 3 ccml κεκορεσμένου διαλύματος $CuSO_4$ καὶ 2 ccml κεκορεσμένου διαλύματος K_4FeCN_6 . Συμπληροῦμεν εἰς 100 ccml, ἀνακινούμεν καὶ μετὰ 10' διηθοῦμεν. Εἰς 25 ccml τοῦ διηθήματος προσθέτομεν 2 ccml κεκορεσμένου διαλύματος $NaOOC.CO.O.Na$ καὶ 5 ccml $NH_4OOC.CO.O.NH_4$ 5 %.

Τὸ ἴζημα τοῦ CaC_2O_4 μετὰ παρέλευσιν ὀλίγων ὥρων ἀποχωρίζεται τελείως. Διηθοῦμεν καὶ πλύνομεν τὸ ἴζημα τρεῖς φορές δι' ἀμμωνιακοῦ διαλύματος 2 %. Διαλύομεν τὸ ἴζημα εἰς ἀραιὸν H_2SO_4 καὶ θερμαίνομεν μέχρι βρασμοῦ. Τὸ ἐλευθερούμενον $HOOC.COOH$ ὀγκομετροῦμεν διὰ $N/100 KMnO_4$.

Μ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Ταχεῖα μέθοδος προσδιορισμοῦ χλωριούχων εἰς πολτὸν τομάτας. Υπό L. M. Beacham. J. Assoc. Off. Agr. Chem. 22, 765-766 (1939).—Analyst 65, 109 (1940).

Ἡ κάτωθι μέθοδος ἀπαλλάσσει τῶν δυσκολιῶν τῶν ἐπισήμων ἐν Ἀγγλίᾳ μεθόδων, χωρὶς νά ὑστερή

εις άκρίβειαν. 5 gr πολτού τομάτας άναταράσσονται με 50 ccm άλκοόλης 80° και μετά προσθήκην 1 ccm HNO₃ πυκνού και 25 ccm AgNO₃ N/10 συμπληροῦται δ΄όδος όγκος μέχρις 100 ccm, άναμιγνύεται καλώς και φυγοκεντρείται διά φυγοκέντρου 1800 στροφών. Είς μέρος του διαυγοῦς μετά την φυγοκέντρησιν ύγρου, συνήθως 50 ccm, προσδιορίζεται ή περίσσεια του AgNO₃ όγκομετρικώς διά θειοκυανιούχου άμμωνίου N/10 με δείκτην στυπτηριαν σιδήρου ως συνήθως. Λεπτομερής έλεγχος του συγγραφέως άποδεικνύει πλήρη σύμπτωσιν των άποτελεσμάτων προς τά των έπισήμων μεθόδων.

Π. ΜΟΣΧΟΣ

Συντήρησις του άναλελυμένου χοιρείου λίπους με βάζιν την θερμοκρασίαν. Υπό N. S. Nakouetehny. Kholod. Prom. 3 (1939).—Chim. et Ind. 2 (1940).

Τό άναλελυμένον χοίρειον λίπος δύναται να διατηρηθῆ έξ έως έπτά μήνας εις την θερμοκρασίαν 2°, —2°, ή —8° χωρίς να μειωθῆ ή ποιότης αυτού. Υπ' αυτές τάς συνθήκας της διατηρήσεως, ή σχετική ύγρασία του άέρος δέν επιδρά εις τάς όργανοληπτικές και φυσικοχημικές ιδιότητας του λίπους. Απ' έναντίας όμως ή αύξησις ταύτης παίζει σπουδαιότατον ρόλον εις την διατήρησιν του λίπους καθόσον βοηθεῖ την ανάπτυξιν μικροοργανισμών.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Η άποσύνθεσις των τροφίμων ζωϊκής προελεύσεως διά των σπερμάτων των ψυχροφίλων και ή άποσπειρωτική ένέργεια του ψύχους. Υπό F. Schönberg. Z. Ges. Kälte-Ind. 8 (1939).—Chim. et Ind. 2 (1940).

Τά βακτηρίδια τά προκαλοῦντα την άποσύνθεσιν των ζωϊκων τροφίμων (κρέας, ίχθύες, ψά και γάλα) ταξινομοῦνται άναλόγως της άντοχής αυτών εις τό ψύχος εις δύο ομάδας: τά ψυχρόφιλα και τά μεσόφιλα. Τά σπέρματα των ψυχροφίλων όχι μόνον παραμένουν ζώντα γύρω εις τους 0°, αλλά διατηροῦν άκόμη την ικανότητα της άναπαραγωγῆς και τάς πρωτεολυτικές και λιπολυτικές ικανότητας αυτών.

Τά ψυχρόφιλα βακτηρίδια συναντῶνται συχνάκις εις τό κρέας των καταβεβλημένων ζώων, άλλ' ή ανάπτυξις αυτών εϋνοεῖται όταν τό pH είναι 5,7 - 5,8. Επί πλέον έχουν ανάγκην διά να πολλαπλασιασθοῦν ύδατινου θρεπτικου περιβάλλοντος, και ή ξήρανσις της επιφανείας του κρέατος επιβάλλεται πρό της τοποθετήσεως αυτού εις τό ψυγεῖον. Τά κρέατα όφείλουν να είναι διατηρημένα εις την θερμοκρασίαν γύρω του 0° και να δύνανται να ψυχοῦν μέχρι 0°,5, ό άήρ ν' άνανεοῦται συχνάκις και με ύγρασίαν 80° - 85%.

Όταν τό κρέας πρόκειται να διατηρηθῆ επί πολλοῦς μήνας, πρέπει να έχωμεν θερμοκρασίαν —18°, όποτε ή ένέργεια των ψυχροφίλων παύει και επί πλέον δέν δημιουργοῦνται τά φαινόμενα της αυτοξειδώσεως των λιπών.

Όσον άφορᾷ την διατήρησιν των ώδων, προτιμᾷται ή θερμοκρασία από 0° έως 0°,5 με ύγρασίαν 85% παρουσία διοξειδίου του άνθρακος.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Μελέτη επί της τοξικότητος του νέου έντομοκτόνου 2-4-δινιτρο-6-κυκλοεξυλοφαινόλη. Υπό K. A. Hrenoff et D. C. Leake. Univ. California Publ. Pharm. 1, 12, 151 - 160 (1939).

Έκ πειραμάτων διενεργηθέντων τόσον επί ανθρώπων όσον και επί ζώων προκύπτει, ότι ή κατανάλωσις πορτοκαλίων ύποβληθέντων εις ψεκάσμον διά της 2-4-δινιτρο-6-κυκλοεξυλοφαινόλης δέν προκαλεί κινδύνους διά την ύγειαν έκ της χρησιμοποίησεως του ως άνω έντομοκτόνου.

Τά δένδρα άφ' έτέρου παραμένουν άπρόσβλητα από πάσης επιδράσεως, ή δέ μόλυνσις του εδάφους είναι μηδαμινή.

Δέον όμως να τονισθῆ, ότι πρέπει να ληφθῶσιν ώρισμένοι προφυλάξεις κατά την χρησιμοποίησιν του έν λόγω προϊόντος, ως ή χρῆσις προσωπίδων, χειροκτιών και ειδικων ένδυμάτων κατά τό διάστημα της εργασίας, ως και ύγιεινών φροντίδων μετά τόν ψεκάσμον.

Τό προϊόν είναι αυτό καθ' έαυτό τοξικόν, προκαλοῦν υπερθερμίαν και σπασμούς.

Ι. ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ

ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ

Μικροπροσδιορισμός της ούρίας εις βιολογικά ύγρά. Υπό I. Claudatus και M. Botegatu. Biochem. Z. 300, 5, 325 - 327 (1939).

Κατακρημνίζεται ή ούρία διά διαλύματος ξανθοδρόλης έν μεθανόλη ύπο μορφήν διεξανθυλουρίας και όξειδοῦται κατόπιν δι' ιωδικοῦ καλίου εις περιβάλλον θεικοῦ όξέος και θερμοκρασίαν 200° C. Μετά την όξειδωσιν άραιοῦται τό ύγρὸν δι' ύδατος και άποστάζεται τό έλευθερωθέν ιώδιον συλλεγόμενον έντός διαλύματος KJ. Δι' όγκομετρήσεως δι' ύποθειώδους ύπολογίζεται ή άρχική ποσότης της ούρίας.

Π. ΜΟΣΧΟΣ

Χρωματομετρικὸς προσδιορισμὸς κυστεΐνης και κυστίνης. Υπό A. Fujita και I. Numata. Biochem. Z. 300, 4, 264 (1939).—Ann. de Chim. analyt. 22, 1, 22 (1939).

Οί συγγραφείς έχρησιμοποίησαν την έξῆς μέθοδον. Τῆ παρουσίᾳ κυστεΐνης και τῆ επιδράσει του ύδροχλωρικοῦ άλατος της διμεθυλο-π-φαινυλαινοδιαμίνης έν διαλύματι H₂SO₄ και τῆ προσθήκῃ άλατος τινὸς Fe⁺⁺⁺, μετά θέρμανσιν επί 40' επί άτμολούτρου, ψύξεως, και κεντροφυγήσεως είτα, λαμβάνεται διάλυμα έρυθρόν έως ιώδες έλεγχόμενον διά του φωτομέτρου.

Πρὸς προσδιορισμὸν της κυστίνης μετατρέπεται αὕτη δι' H₂S παρουσίᾳ (CH₃COO)₂Hg, HCl και CH₃COONa πρὸς κυστεΐνην, ήτις πάλιν προσδιορίζεται διά της άνωτέρω έκθεθείσης μεθόδου.

Α. Ν. ΝΙΚΟΛΑΟΥ

ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Έκτίμησις του κιμινελαίου ως λιπαντικου και άλλων λιπαντικων επί τη βάσει της συστάσεως αυ-

των. Ὑπὸ *D. Rossetti*. *Olii Minerali* 19, 6 (1939).—*Ann. de Chim. anal.* 3, Μάιος 1940.

Ἐντὸς τεσσάρων χωνευτηρίων ἐκ πορσελάνης ζυγίζομεν ἀπὸ 5 gr $\pm 0,05$ τοῦ ἐξεταζομένου ἐλαίου, εἰσάγομεν τὰ χωνευτήρια ἐντὸς θερμοστάτου εἰς $150^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ καὶ διατηροῦμεν τὴν θερμοκρασίαν ταύτην ἐπὶ ὠρισμένον χρόνον. Δοκιμάζομεν εἰς τέσσαρας σειράς: 25, 50, 75 καὶ 100 ὥρας. Μετὰ τὴν περίοδον τῆς προδιαγραφείσης θερμάνσεως, ἐξάγομεν τὰ χωνευτήρια ἀπὸ τὸν θερμοστάτην καὶ τὰ ἀφήνομεν νὰ ψυχθῶν. Μετὰ τὴν παλαιώσιν ταύτην, παρουσιάζει ἕκαστον χωνευτήριον μίαν στεφάνην ἀπὸ προσκεκολλημένον κόμμι εἰς τὰς παρειάς αὐτοῦ. Μεταγγίζομεν τὸ ψυχθὲν ἔλαιον εἰς ἄλλο δοχεῖον καὶ προσδιορίζομεν τὸ ἰξώδες καὶ τὴν δεξύτετα αὐτοῦ. Προσδιορίζομεν ἐπίσης τὸ προσκεκολλημένον κόμμι εἰς ἕκαστον χωνευτήριον. Πρὸς τοῦτο κρεμῶμεν ἕκαστον χωνευτήριον ἐντὸς ἐξαγωγέως καὶ κατεργαζόμεθα τοῦτο ἐπὶ 15' δι' ἀλκοόλης 95° ἐν θερμῷ. Τὸ προσκεκολλημένον κόμμι εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὸ διαλυτικὸν τοῦτο ὑγρὸν. Ἐπαναθέτομεν εἰς τὸν θερμοστάτην τὸ χωνευτήριον ἐπὶ 15', ἀφήνομεν νὰ ψυχθῆ ἔντὸς ξηραντήρος μετὰ χλωριούχου ἀσβεστίου καὶ ζυγίζομεν. Εἶτα διαπυροῦμεν μέχρι τελείας ἐξαλείψεως τῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν καὶ ζυγίζομεν ἐκ νέου. Ἐκ τῆς ποσότητος τοῦ σχηματιζομένου κόμματος ἀφ' ἑνός, καὶ τοῦ ἰξώδους καὶ τῆς δεξυτέτος τοῦ ἐλαίου μετὰ τὴν παλαιώσιν, ἀφ' ἑτέρου, δυνάμεθα ν' ἀποφανθῶμεν μετ' ἀκριβείας ἐπὶ τῆς ποιότητος τῶν λιπαντικῶν.

Μ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Μέθοδος καθάρσεως τῶν ὑδρογονωμένων λιπῶν.

Ὑπὸ *M. Takourov*. *Maslob Jir. Délo* 3, 15, 17-18 (1939) — *Chimie et Industrie*, 2, 150 (1940).

Μόνη ἡ διὰ θεικοῦ ὀξέος καθάρσις τῶν ὑδρογονωμένων ἐλαίων δὲν ἐπιτρέπει τὴν πλήρη ἀπομάκρυνσιν τῶν μεταλλῶν Cu καὶ Ni τῶν καταλυτῶν σχηματίζεται ἐνδιάμεσον στρώμα ἀποτελούμενον ἐκ γαλακτώματος ὁ κολλοειδῆς χαλκὸς καὶ αἱ ὀργανικαὶ ἀκαθαρσίαι προσροφούμεναι ἐπὶ τοῦ μετάλλου παίζουσι τὸν ρόλον τοῦ αἰτίου τοῦ γαλακτώματος.

Ἀποφεύγονται αἱ δυσκολίαι αὐταὶ ὅταν ἡ καθάρσις γίνεται παρουσίᾳ διχρωμικοῦ καλίου, τὸ ὅποιον ἀντιδρᾷ μὲ τὸ θεικὸν ὀξὺ καὶ ἐκλύει ἐλεύθερον ὀξυγόνον ὀξειδοῦν τὸν χαλκὸν καὶ διευκολῶνον οὕτω τὴν διάλυσιν αὐτοῦ εἰς τὸ ὀξὺ. Μὲ τὸν τρόπον αὐτὸν ἐπανακτᾶται συμπληρωματικὴ ποσότης λίπους καὶ ἐντελῶς διαυγὲς διάλυμα θεικοῦ χαλκοῦ καὶ νικελίου.

Ω

ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ἀπόψεις τινὲς τῆς φυσιολογίας τοῦ φυτοῦ τοῦ καπνοῦ. Ὑπὸ *W. W. Garner*. *J. Amer. Soc. Agron.* 31, 5, 459-471 (1939).—*Chimie et Industrie* 2, 163 (1940).

Τὰ τρία συνήθη στοιχεῖα ἄζωτον, φωσφόρος καὶ κάλι δὲν ἀποτελοῦν πλήρες λίπασμα διὰ τὴν καλ-

λιέργειαν τοῦ καπνοῦ, ἀπαιτοῦσαν, ἐκτὸς τοῦ βορίου, ἀσβέστιον, μαγνήσιον καὶ θεῖον. Ἄν ἐν μόνον ἐκ τῶν στοιχείων αὐτῶν ἔλλειψη, ἐμφανίζονται συχνὰ συμπτώματα ἐξασθενήσεως τοῦ καπνοῦ.

Ἄφ' ἑτέρου τὸ ἄζωτον παίζει ρόλον ἰδιαίτερον κυρίως ὅσον ἀφορᾷ τὴν σύνθεσιν τοῦ φύλλου· οὕτως, ὅταν ποικίλλουν αἱ χρησιμοποιούμεναι ποσότητες ἄζωτου, παρατηρεῖται μεταβολὴ ἀπὸ τοῦ ἐλαφροῦ τύπου καπνοῦ μέχρι τοῦ ἰσχυροῦ τύπου καπνοῦ, τῆς περιεκτικότητος εἰς νικοτίνην ἐξαρτωμένης κατὰ μέρος ἐκ τοῦ ἄζωτου.

Ω

ΖΥΜΟΧΗΜΕΙΑ

Ἡ διάσπασις τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος ὑπὸ τῶν βακτηρίων. Ὑπὸ *Μιχαὴλ Δέφνερ* καὶ *W. Franke*. *Liebig's Annalen der Chemie* 541, 85-117 (1939).

Εἰς προηγουμένην ἐργασίαν του ὁ Μ. Δέφνερ (*Χημικά Χρονικά*, Γ', 205 (1938)) ἀπέδειξεν, ὅτι ἡ ἀναερόβιος ζύμωσις τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος χωρεῖ κατ' ἀρχάς, διασπώμενον τούτου, πρὸς δεξαλοξικὸν καὶ δεξικὸν ὀξὺ. Ἐκ τοῦ δεξαλοξικοῦ ὀξέος σχηματίζεται δι' ἀναγωγῆς μὲν ἠλεκτρικὸν ὀξὺ, δι' ὀξειδώσεως δὲ δεξικὸν ὀξὺ καὶ CO_2 . Ἐκ τοῦ δεξαλοξικοῦ ὀξέος σχηματίζεται καὶ τὸ μυρμηκικὸν ὀξὺ.

Τὸ σχῆμα τοῦτο τῆς διασπάσεως τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος ἀπεδείχθη ὅτι ἰσχύει δι' ἓν εἶδος βακτηρίων μὴ καθορισθέντων, ἀπομονωθέντων ἐκ τῆς ζύμης.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν των οἱ συγγραφεῖς ἀποδεικνύουν, ὅτι τὸ βακτήριον τὸ προκαλοῦν τὴν ζύμωσιν ταύτην ἀνήκει εἰς τὴν δμάδα τῶν *Aerogenes* καὶ δι' ὅτι πρόκειται περὶ τοῦ *Bact. lactis aerogenes*.

Καὶ ἄλλα ὅμως βακτήρια ἐφ' ὅσον καλλιερῶνθαι ἐπὶ τροφικοῦ διαλύματος περιέχοντος ὡς κυρίαν C -πηγὴν τὸ κιτρικὸν ὀξὺ, ἀποκτοῦν τὴν ἰδιότητα νὰ διασπῶσι, τόσον ἀναερόβιος ὅσον καὶ ἀερόβιος, τὸ κιτρικὸν ὀξὺ καὶ ἀπουσίᾳ ἐνώσεως ἄζωτου. Οἱ συγγραφεῖς ἐπεκτείνουν τὴν ἰσχὺν τοῦ σχήματος Δέφνερ καὶ ἐπὶ ἄλλων βακτηρίων, ὡς καὶ διὰ τὸ *B. rycosyneum*, διὰ τὸ ὅποιον μέχρι τοῦδε ἐθεωρεῖτο ὡς βέβαιον, ὅτι ἡ διάσπασις τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος χωρεῖ πρὸς μυρμηκικὸν καὶ ἀκετονοδικαρβονικὸν ὀξὺ (*M. Δέφνερ*, *Χημ. Χρον.* Β', 145 (1937)). Οὗτοι ἀποδεικνύουν ἐπίσης ὅτι προκειμένου περὶ βακτηρίων δὲ ἰσχύει ἡ θεωρία τοῦ *Martius* (*Χημ. Χρον.* Β', 145 (1937)), ἥτις ἰσχύει μόνον προκειμένου περὶ ζωϊκῶν ὀργανισμῶν καὶ τῆς ζύμης.

Καὶ κατὰ τὴν ἀερόβιον διάσπασιν τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος χωρεῖ κατ' ἀρχάς ἡ διάσπασις τούτου πιθανῶς τατα πρὸς δεξαλοξικὸν καὶ δεξικὸν ὀξὺ.

Διὰ τὴν διάσπασιν τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος πρὸς δεξαλοξικὸν καὶ δεξικὸν ὀξὺ ὑπεύθυνον καθίσταται ἓν φάσμα ἀνάλογον πρὸς τὴν ἀλδολάσιν τοῦ *Meyerhof*.

Τὸ σχῆμα τοῦ Δέφνερ παραδέχονται ὅτι ἰσχύει προκειμένου περὶ τοῦ *Aerobakter indologenes* καὶ οἱ ἄμερικανοὶ *Brewer* καὶ *Werkman*.

Π. ΜΟΣΧΟΣ