

Διοικούσα Ἐπιτροπή :

Ἀναστ. Σ. Κώνστας, Ε. Γ. Σκυλακάκης, Γ. Μ. Δρίκος, Ι. Α. Κατράκης, Θ. Γ. Κευνισμτζέλης, Α. Γ. Δημητρίου, Θ. Α. Μαυριδέπουλος

### ΣΥΜΒΟΛΗ ΕΙΣ ΤΗΝ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗΝ ΕΞΕΤΑΣΙΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΤΟΜΑΤΑΣ

Ὑπὸ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΜΑΤΘΑΙΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγητοῦ τοῦ Πανεπιστημίου καὶ Δρ. ΚΩΝΣΤ. Γ. ΜΑΚΡΗ, Χημικοῦ

(Ἐκ τῶν Ἐργαστηρίων Ἀθηνῶν τοῦ Χημικοῦ καὶ Μικροβιολογικοῦ Ἰνστιτούτου)

Ἡ μελέτη τῶν ἐγχωρίων προϊόντων, παρὰ τὰς ἀξιολόγους ἐργασίας Ἑλλήνων ἐρευνητῶν, ἀπὸ τοῦς ὁποίους ἐπιστοποιήθησαν διαφοραὶ μεταξὺ τῶν ἐγχωρίων προϊόντων καὶ τῶν ἐξ ἄλλων χωρῶν, παρουσιάζει ἀκόμη κενά, τὰ ὅποια δύνανται νὰ προκαλέσουν ἀμφιβολίας διὰ τὴν ἀγνότητα τοῦ ἐξεταζομένου προϊόντος.

Περισσότερον ἑλλειπῆς παρουσιάζεται ἡ μικροσκοπικὴ ἔρευνα διὰ τὸν καθορισμὸν μορφολογικῶν στοιχείων, τὰ ὅποια νὰ παρουσιάζουν κατὰ τὴν ἐξέτασιν ἰδιαιτέραν σημασίαν.

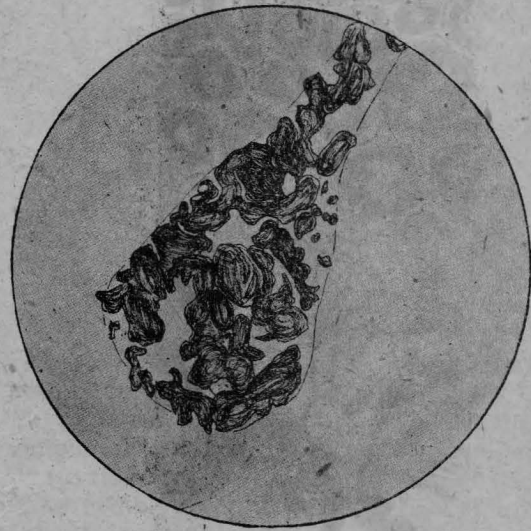
Καὶ ναὶ μὲν διὰ τὴν μικροσκοπικὴν ἔρευναν τοῦ εἴδους αὐτοῦ χρειάζεται σχετικὴ μόρφωσις καὶ ἡ ἀνάλογος πείρα, διὰ νὰ δύναται ἐκεῖνος ποῦ ἐξετάζει νὰ γνωματεύῃ μὲ βεβαιότητα, παρ' ὅλον τοῦτο ὅμως καὶ εἰς τὸν ἔμπειρον ἐρευνητὴν, εἶνε ὄχι μόνον χρήσιμος, ἀλλὰ καὶ ἀπαραίτητος ἡ διευκρίνησις καὶ ἡ περιγραφή καὶ αὐτῶν ἀκόμη τῶν μορφολογικῶν στοιχείων, ποῦ δι' ὅμοια προϊόντα ἄλλων χωρῶν ἢ δὲν ἀναφέρονται καθόλου ἢ σημειώνονται ὅτι ἔχουν πολὺ μικρὰν διαγνωστικὴν ἀξίαν.

Εἰς τὰς παρατηρήσεις αὐτὰς μᾶς ἔδωκε ἀφορμὴν ἡ πρὸ ἑνὸς χρόνου περίπου ἀμφισβήτησις τῆς ἀγνότητας εἰς προϊόντα τῆς ἐγχωρίου βιομηχανίας πελτέ τομάτας. Ἡ βιομηχανία αὐτῆ, καθὼς εἶνε γνωστὸν, ἀκμάζει εἰς τοματοφόρους περιοχὰς τῆς Ἀργολίδος καὶ τῆς Θήρας. Εἶνε μίᾳ ἀπὸ τὰς σημαντικὰς γεωργικὰς βιομηχανίας τῆς χώρας καὶ μεγάλα ποσὰ ἀπὸ τὰ προϊόντα τῆς ἐξάγονται εἰς τὸ ἐξωτερικόν. Εἰς τὴν περίπτωσιν ποῦ ἀναφερομέν διευτυπῶθη ἡ κατηγορία ὅτι γίνεται νοθεύα εἰς τὰ προϊόντα τῶν ἐργοστασίων τῶν με «ἐρυθρὰν κολοκύνθη» καὶ «ἄμυλον». Τὰ μορφολογικὰ εὐρήματα ποῦ ἔφεραν εἰς τὰ ἐσφαλμένα αὐτὰ συμπεράσματα ἦσαν :

- 1) Πολὺ λεπτοὶ κύλινδροι μὲ ὑαλίνην ἢ κοκκώδη ὄψιν, παραπλήσιοι μὲ ἐκείνους ποῦ συναντῶνται εἰς τὰ οὖρα νεφριτικῶν (εἰκ. 3 καὶ 4).
- 2) Σωμάτια μὲ κοκκινωπὸν χρῶμα καὶ μὲ ποικίλον σχῆμα.
- 3) Συγκροτήματα ἀπὸ ἀμυλοκόκκους διογκωμένους (εἰκ. 1).

Διὰ τὰ δύο πρῶτα εὐρήματα δὲν χρειάζεται

καμμία παρατήρησις, διότι οἱ Ἴταλοι ποῦ ἐμελέτησαν περισσότερο τὰ μορφολογικὰ στοιχεῖα



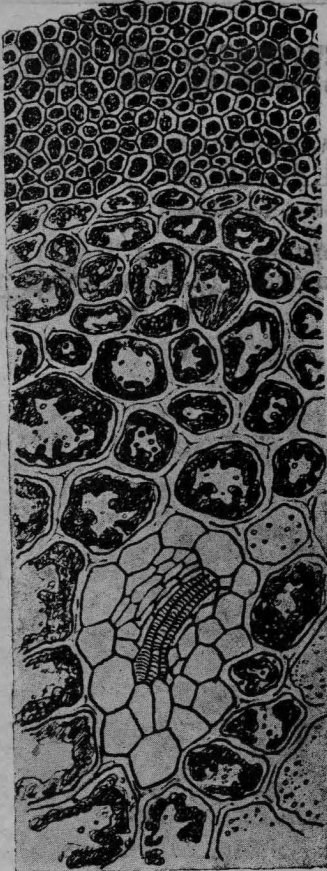
Εἰκὼν 1.

Συγκρότημα ἀπὸ διογκωμένους ἀμυλοκόκκους. Παρασκεύασμα ἀπὸ τὸ ὑπ' ἀριθ. 8494 1941 δεῖγμα τμήματος Ἀγορανομίας Ἀθηνῶν.

τῆς τομάτας καὶ τῶν παρασκευασμάτων τῆς, τὰ περιγράφουν μὲ πολλὴν ἀκρίβειαν, καθὼς φαίνεται καὶ ἀπὸ τὴν ἐπομένην σύντομον περιλήψιν.

**Μικροσκοπικὰ χαρακτηριστικά :** Ἡ ἐπιδερμὶς μὲ τὸ ὑπόδερμα, ποῦ σχηματίζουν τὴν κάψαν τοῦ καρποῦ, παρουσιάζουν στρογγυλωπά κύτταρα μὲ πολυγωνικὸν περίγραμμα καὶ στεφάνην μαργαριτοφόρον, χρώματος καθαροῦ κίτρινου εἰς τὴν ἐπιδερμίδα. Τὸ ὑπόδερμα ἔχει μεγαλύτερα κύτταρα. Εἰς τὴν σάρκα τοῦ καρποῦ τὰ κύτταρα εἶνε ἐπιμήκη καὶ διαπερνῶνται ἀπὸ τὰς δέσμας τῶν ἀγγείων, ποῦ εἶνε τὰ περισσότερα σπειροειδῆ καὶ ὀλιγώτερα δικτυωτά. Εἰς τὸν ἴστον ποῦ σχηματίζει ὁ σπογγώδης κεντρικὸς πλακοῦς περιέχονται, ἐκτὸς ἀπὸ τὴν χρωματικὴν οὐσίαν ποῦ συναντᾶται εἰς μάζας, ὅταν ἡ τομάτα δὲν ἔχει τελείως ὠρι-

μάσει, και πολλοί μικροί άμυλόκοκκοι. Είς τόν κεντρικόν ιστόν συναντῶνται άκόμη έκτός από τά άγγεία και στοιχεΐα σκληρωτικά. Τά κύτ-

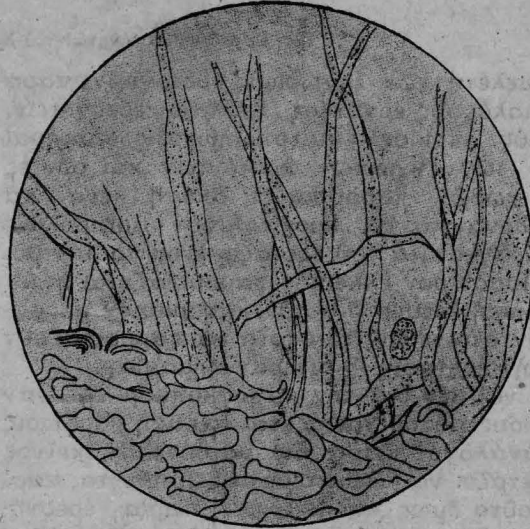


Εϊκὼν 2.  
Έγκαρσία τομή τομάτας  
κατά V. Bonnet(2).

ταρα είς τόν κεντρικόν ιστόν είνε μεγαλύτερα. Τά σπέρματα τής τομάτας παρουσιάζουν έπι-  
 δερμίδα από μεγάλα κύτταρα με πυκνά και κολ-  
 πώδη τοιχώματα, από τά όποΐα άναχωροϋν  
 πολυάριθμοι μακραι και λεπταί τρίχες, πού  
 όμοιάζουν ως ταινΐαι. Είς τούς συμπυκνωμέ-  
 νους όπους και τόν πολτόν τής τομάτας άπαν-  
 τῶνται, έκτός από τά κύτταρα τής μάξης από  
 τούς ίστους τοϋ μεσοκαρπίου, σπειροειδή και  
 δικτυωτά άγγεία, πολύ μικρά τεμάχια τής έπι-  
 δερμίδος και θραύσματα από τήν κάψα τοϋ  
 σπέρματος με τά έπιδερμικά κύτταρα και τās  
 τριχοειδεΐς προεκτάσεις των. Όταν έχουν κα-  
 τεργασθῆ και μη ώριμοι τομάται εύρίσκονται  
 και πολλά ἢ όλιγα κύτταρα τοϋ κεντρικοϋ ίστοϋ  
 με διογκωμένους άμυλοκόκκους. Όταν τά πα-  
 ρασκεύασματα τής τομάτας έχουν προσβληθῆ  
 από μήκυτας, κατά τήν μικροσκοπικήν έξέτασιν  
 παρατηροϋνται και νημάτια τών μηκύτων (').

Από τήν σύντομον αύτήν περιγραφῆν τών  
 μικροσκοπικών μορφολογικών στοιχείων τής  
 τομάτας και τών παρασκευασμάτων τής έξη-  
 γοϋνται εύκόλως και τά τρία εύρήματα, πού  
 έθεωρήθησαν ως βάσεις διά τόν χαρακτηρισμόν  
 τής νοθείας.

1) Οι λεπτότατοι κύλινδροι με τήν υαλώδη  
 ἢ κοκκώδη μορφήν των είνε τριχΐδια από τό  
 σπέρμα τής τομάτας (βλ. είκ. 3). Κατά τήν πα-



Εϊκὼν 3.  
Τριχΐδια τοϋ σπέρματος τής τομάτας.  
Παρασκεύασμα από πολλόν τομάτας θήρας.

ρασκευῆν τοϋ όπου τής τομάτας τά πτερύγια  
 τοϋ άτέρμοнос κοχλίου τών σχετικών μηχανη-  
 μάτων δέν σπάζουν τά σπέρματα, αλλά τά  
 άπομακρύνουν σχεδόν όλόκληρα, διά τόν λόγον  
 ακριβώς αύτόν δέν ύπάρχουν είς τόν πολτόν  
 τής τομάτας λιποσφαΐρια, ένῶ τά σπέρματα εί-  
 ναι έλαιοφόρα. Τά τριχΐδια δμως άποσπῶνται  
 κατά τό πλείστον και διά τοϋτο αύτά άποτε-  
 λοϋν κανονικόν εύρημα κατά τήν μικροσκοπικήν  
 έξέτασιν τής τομάτας.

2) Τά έρυθρά σωμάτια, τά όποΐα ένομίσθη-  
 σαν ότι προέρχονται από τόν πολτόν τής «έρυ-  
 θρας κολοκύνθης», όφείλονται είς τεμαχΐδια  
 από τήν έπιδερμίδα. Τό ποσόν αύτῶν έξαρτά-  
 ται από τήν ρύθμισιν τών μηχανημάτων πού  
 έκθλίβουν τήν τομάταν διά τήν παρασκευῆν  
 τοϋ όπου τής.

3) Τό άμυλον. Όσα έγράφησαν άνωτέρω  
 έχουν μόνον σκοπόν να συμπληρώσουν τήν περι-  
 γραφήν είς τήν μικροσκοπικήν έξέτασιν τής το-  
 μάτας και τών παρασκευασμάτων τής πού δέν  
 είναι πλήρης είς τήν Έλληνικήν βιβλιογραφΐαν.

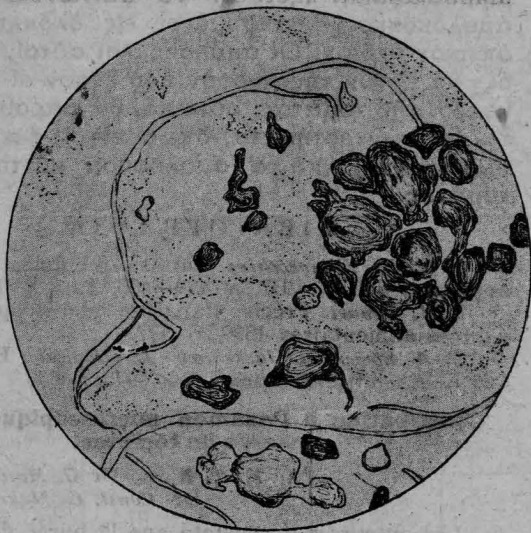
Εϊδικώτερα δμως διά τό άμυλον πρέπει  
 να γραφοϋν μερικαι παρατηρήσεις, πού είναι  
 και χρήσιμοι και άπαραΐτητοι διά να άποφεύ-



γωνται τὰ σφάλματα, ἀφοῦ καὶ ἡ ξένη βιβλιογραφία εἰς τὸ ζήτημα αὐτὸ δὲν δίδει τὴν σωστὴν καθοδήγησιν.

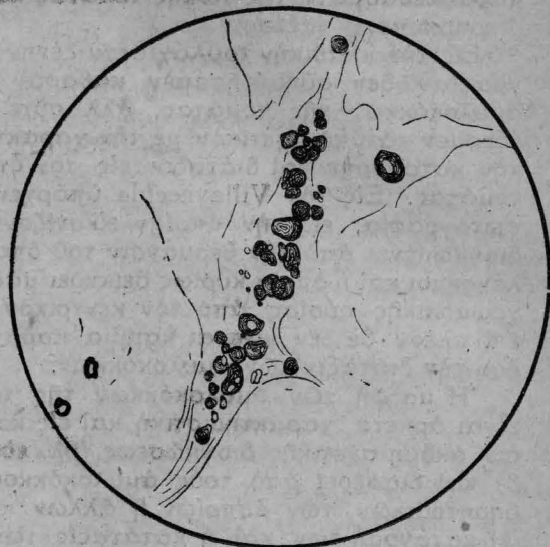
Τὸ ἄμυλον γράφουν (1) εὐρίσκεται εἰς πολλὰ

(βλέπε εἰκ. 4 καὶ 5). Οἱ ἀμυλόκοκκοι ἀνευρίσκονται πάντοτε καὶ εἰς τὰς τελείως ὠρίμους



Εἰκὼν 4.

Διογκωμένοι ἀμυλόκοκκοι. Παρασκευάσμα ἀπὸ κονσέρβαν ὀλοκλήρου τομάτας τοῦ ἐργοστασίου Δ. Νομικοῦ.



Εἰκὼν 6.

Συγκρότημα ἀμυλοκόκκων εἰς ἀμυλοκύτταρον ὠρίμου νωπῆς τομάτας Ἀττικῆς.

ἢ ὀλίγα ἀμυλοφόρα κύτταρα διογκωμένον, δταν ἔχουν κατεργασθῆ καὶ μὴ ὠριμοὶ τομάται. Τὸ



Εἰκὼν 5.

Συγκέντρωμα διογκωμένων ἀμυλοκόκκων. Παρασκευάσμα ἀπὸ πολλτὸν τομάτας Θῆρας.

ἄμυλον ὁμοῦ παρετηρήσαμεν διὰ τοῦ μικροσκοπίου εἰς παρασκευάσματα ἀπὸ τὸ ἐνδοκάρπιον διατηρημένης ἢ νωπῆς τομάτας, καθὼς καὶ εἰς τὸν πολλτὸν εἰς διαφόρους βαθμοὺς ὠριμότητος

τομάτας (εἰκ. 6), ὅπως ὁμοῦ εἶναι φυσικόν, εἰς μικρότερα ποσά.

Ἡ παρουσία τοῦ ἀμύλου ἀποδεικνύεται καὶ χημικῶς κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Windhausen (2). Ἡ ἀντίδρασις γίνεται μὲ διάλυμα ἰωδίου εἰς καλιϊοϊωδίδιον, εἰς τὸ διήθημα ποῦ λαμβάνεται ὅταν βρασθῆ μὲ νερὸ τὸ παρασκευάσμα τῆς τομάτας καὶ τὸ ἀφήσωμεν νὰ κρυώσῃ. Ἡ ἀναζήτησις αὐτῆ τοῦ ἀμύλου εἶναι τελικὰ ἄσκοπος καὶ ἡμπορεῖ νὰ ὀδηγήσῃ εἰς ἀμφιβολίαν καὶ εἰς πλάνην, ἀφοῦ δίδει πάντοτε θετικὸν ἀποτέλεσμα.

Τὴν ἀναζήτησιν τοῦ ἀμύλου εἰς τὸν πολλτὸν τῆς τομάτας ἀναφέρει καὶ ὁ Villavecchia (1) μὲ τὴν παρατήρησιν ὁμοῦ, ὅτι ἐφ' ὅσον ὁ πολλτὸς τῆς τομάτας ἔχει παρασκευασθῆ καὶ ἀπὸ ἄωρου τομάτας, ἡ ἀντίδρασις εἰμπορεῖ νὰ εἶναι θετικὴ, χωρὶς νὰ ἔχη προστεθῆ ξένον ἄμυλον. Αὐτὸ δὲν εἶναι καθόλου σωστὸν. Ἡ ἀντίδρασις εἶναι θετικὴ καὶ ὅταν ἀκόμη τὸ παρασκευάσμα τῆς τομάτας ἔγινε καὶ ἀπὸ πολλτὸν ὠρίμους καρπούς, ἀφοῦ, καθὼς ἐξακριβώσαμεν, ἀμυλόκοκκους περιέχουν καὶ οἱ ὠριμοὶ καρποί.

Ἡ μόνη λοιπὸν θετικὴ βάσις διὰ τὸν ἔλεγχον τοῦ ξένου ἀμύλου εἰς τὰ παρασκευάσματα τῆς τομάτας μένει ἡ μικροσκοπικὴ ἐξέτασις. Ἀκριβῶς ὁμοῦ διὰ τὸ ζήτημα αὐτὸ χρειάζονται μερικαὶ παρατηρήσεις: Οἱ Ἴταλοὶ γράφουν ὅτι οἱ ἀμυλόκοκκοι τῆς τομάτας ἔχουν μικρὰν διαγνωστικὴν σημασίαν. Αὐτὸ εἶναι ὀρθόν, ὅταν οἱ ἀμυλόκοκκοι εἶναι οἱ χαρακτηριστικοὶ τῆς τομάτας, ἔστω καὶ ἂν ἔχουν ὀλίγον διογκωθῆ, ἐπὶ πλεον δὲ παρουσιάζουν τὴν κατανο-

μην και την διάταξιν που δεικνύουν και εις τα παρασκευάσματα της νωπής τομάτας κατά την μικροσκοπικήν εξέτασιν.

Εις την κλασικήν τουλάχιστον ξένην βιβλιογραφίαν δεν συναντήσαμεν καθαρὰν εικόνα ἀμυλοκόκκων της τομάτας, ἀλλ' οὔτε ἀκόμη εὔρομεν κάτι τὸ σχετικὸν μετὰ τὴν χαρακτηριστικὴν κατανομήν καὶ διάταξιν εἰς τὸν ὄπον τῆς τομάτας. Εἰς τὸν Villavecchia ὑπάρχει μικροφωτογραφία, εἰς τὴν ὁποίαν εἰκονίζονται καὶ διογκωμένοι ἀπὸ τὴν θέρμανσιν τοῦ ὀποῦ ἀμυλόκοκκοι καὶ ἡ ὁποία κυρίως δεικνύει μάζας τῆς χρωματικῆς οὐσίας ἀπὸ τὸν κεντρικὸν ἴσθον, ἐπὶ πλέον δὲ δὲν γίνεται καμμία παρατήρησις διὰ τὴν διάταξιν τῶν ἀμυλοκόκκων.

Ἡ μορφή τῶν ἀμυλοκόκκων τῆς τομάτας εἶναι ἀρκετὰ χαρακτηριστικὴ καὶ εἰς κατάστασιν ἀκόμη σχετικῆς διογκώσεως (βλ. εἰκ. 4 καὶ 5) καὶ διαφέρει ἀπὸ τοὺς ἀμυλοκόκκους τῶν δημητριακῶν, τῶν ὀσπρίων ἢ ἄλλων καρπῶν. Ἡ κατανομή των καὶ ἡ κατάταξις των εἶναι ἐνδιαφέρουσα καὶ χαρακτηριστικὴ, διότι οἱ ἀμυλόκοκκοι εὐρίσκονται κατὰ τὸ πλεῖστον εἰς συγκεντρώματα, ὅπως προέρχονται ἀπὸ τὰ ἀμυλοφόρα κύτταρα τῆς τομάτας καὶ ὀλιγοὶ ἀπὸ αὐτοὺς δύνανται νὰ εὐρίσκωνται διεσπαρμένοι εἰς τὴν μάζαν τοῦ πολτοῦ.

**ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ.**—Ἀπὸ ὄσα γράφονται εἰς τὰ προηγούμενα γίνεται φανερόν:

1) Ὅτι τὸ ἄμυλον μικροσκοπικῶς καὶ χημικῶς εὐρίσκεται ὄχι μόνον εἰς τὴν μὴ ὄριμον τομάταν, ἀλλὰ καὶ εἰς τὴν πολὺ ὄριμον.

## ΤΟ ΧΛΩΡΙΟΝ ΕΝ ΤΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥῆ ΤΩΝ ΣΥΜΠΕΠΥΚΝΩΜΕΝΩΝ ΓΛΕΥΚΩΝ

Λαμβανομένου ὅμως ὑπ' ὄψιν, ὅτι αἱ διάφοροι μετρήσεις ἐπιτελοῦνται διὰ τοῦ ἀραιομέτρου Baumé (Bé) καὶ ὅτι τὸ εἰδικὸν βάρος ἐκφράζεται τῇ συναρτήσῃ τῶν βαθμῶν Bé διὰ τοῦ τύπου

$$D = \frac{144,4}{144,4 - B\acute{e}} \quad (\text{τύπος II}^{**})$$

καὶ ἀντικαθιστώντες τὴν τιμὴν ταύτην (τύπος II) τοῦ εἰδικοῦ βάρους εἰς τὸν τύπον I, ἔχομεν

(\*) Τὸ πρῶτον μέρος τῆς παρούσης μελέτης ἐδημοσιεύθη εἰς τὸ προηγούμενον τεύχος.

36) Ὁ ἀριθμὸς 144,4 καλεῖται μέτρον τοῦ ὄργανου Baumé καὶ ἀποτελεῖ τὸν λόγον τοῦ ἐκτόπισματος τούτου μέχρι τοῦ 0, πρὸς τὸ ἐκτόπισμα μίᾳς διαίρεσεως τοῦ ὄργανου. Εἶναι διάφορον διὰ τὰ διάφορα ὄργανα, ποικίλον ἀναλόγως τοῦ κατασκευαστοῦ. Οὕτω τὸ ἀραιόμετρον κατασκευῆς Salleron-Dujardin ὅπερ καὶ παρ' ἡμῶν χρησιμοποιεῖται, ἔχει μέτρον ἴσον πρὸς 144,4, ἐνῶ τὰ γερμανικῆς κατασκευῆς ἔχουσι τὸ μέτρον ἴσον πρὸς 144,32.

2) Διὰ νὰ χαρακτηρισθῇ συντηρημένον παρασκευάσμα ὀποῦ ἢ πολτοῦ τομάτας ὅτι ἔχονοθευθῇ μετὰ πρόσθετον ἄμυλον, πρέπει κατὰ τὴν μικροσκοπικὴν εξέτασιν νὰ φαίνωνται πολλοὶ ἀμυλόκοκκοι διεσπαρμένοι εἰς ὀλόκληρον τὸ ὀπτικὸν πεδῖον. Οἱ ἀμυλόκοκκοι αὐτοὶ, φυσικῶς δὲν θὰ ἔχουν τὴν μορφήν που ἔχουν οἱ ἀμυλόκοκκοι τῆς τομάτας, οὔτε καὶ θὰ παρουσιάζωνται εἰς συγκροτήματα, ὅπως εἶναι ἐκεῖνα που προέρχονται ἀπὸ τὰ ἀμυλοφόρα κύτταρα τῆς τομάτας.

### BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1) G. Vit. Villavecchia: Trattato di chimica analitica applicata, vol 2, 1937, p. 479—480, Tav. XVI.

2) V. Bonnet: Précis d'analyse microscopique des denrées alimentaires 1890, p. 177.

3) A. Bömer - A. Juckenack - J. Tillmans: Handbuch der Lebensmittelchemie, 5 Bd 1938, s. 838.

### Contribution à l'examen microscopique de la conserve de tomates.

Par M. M. Prof. Dr G. Matthaiopoulos  
—Dr. Const. G. Makris.

Les auteurs ont constaté que la purée de tomates renferme toujours parmi les éléments du fruit des débris de graines (de longs poils) et de cellules contenant de graines d'amidon. La présence de graines d'amidon en groupes, provenant des cellules amylicées, a été constaté en quantités variables aussi parmi les tomates mûres et les tomates prématurées, mais à ces dernières en quantités considérables. La réaction donc de Windhausen pour la recherche d'amidon n'a aucune valeur dans le contrôle de la purée et du jus concentré de tomates. Seule l'examen microscopique est le critérium pour la recherche de la falsification de la conserve.

\*Υπὸ ΟΡΕΣΤΟΥ ΣΤΕΦΑΝΟΠΟΥΛΟΥ, Χημικῶν

τὸ ποσὸν τοῦ σακχάρου Σ συναρτήσῃ τοῦ βαθμοῦ Βέ, ἥτοι ὁ τύπος I λαμβάνει τὴν μορφήν

$$\Sigma = 1,6 \times 1000 \times \frac{144,4}{1,6 - 1} \frac{144,4 - B\acute{e}}{1,6 - 1} - 30 = \frac{1600 \times B\acute{e}}{86,64 - 0,6 B\acute{e}} - 30$$

(τύπος III)

Ὁ τύπος οὗτος δυνατόν νὰ ἐφαρμόζηται διὰ τὰ γαλλικὰ γλεύκη καὶ διὰ τὸ ποσὸν τοῦ σακχάρου ὅπερ δὲν ἴσονται πάντοτε πρὸς 30 καθ' ὅσον ἐξαρτᾶται κατὰ ποῖον καὶ ποσὸν τῆς ποικιλίας τῶν σταφυλῶν, τοῦ ἐδάφους, τῆς λιπάνσεως, τῶν καλλιεργητικῶν φροντίδων τῶν κλιματολογικῶν συνθηκῶν κλπ.

Προκειμένου δὲ περὶ σιρόπιον σταφίδος, εἶναι ὅλως διάφορον διότι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ νοηθῇ, ὅτι σιρόπιον 10 Βέ θὰ ἔχη τὸ αὐτὸ ποσὸν μὴ σακχάρου πρὸς σιρόπιον 20,30 καὶ 40 Βέ.

Ἐν τούτοις ὁ τύπος οὗτος ἴσχυσε μέχρι τοῦ λους Ὀκτωβρίου 1939, ὅτε ἐπεβλήθη ὁ διὰ τὸ



ἀναγκαστικοῦ νόμου 2050/1939 «φόρος καταναλώσεως ἐπὶ τῆς σταφιδίνης», ὅστις καὶ καταβάλλεται ἐπὶ τῆ εἰδικῆ ἀναμίξει (μετουσιώσει), βάσει τοῦ ἐνεχομένου σακχάρου τῶν σιροπιῶν.

Διὰ τὴν δικαίαν ὁμῶς ἐξεύρεσιν τοῦ ἐνεχομένου σακχάρου καὶ κατ' ἀκολουθίαν τοῦ καταβλητέου φόρου, ὁ ὡς ἄνω τύπος III δὲν ἦτο δυνατὸν νὰ ἰσχύσῃ λόγω τῶν προαναφερθέντων σφαλμάτων. Δηλαδή ἔδει νὰ ἐξευρεθῆ τύπος εἰς ὃν καὶ τὸ μὴ σάκχαρον νὰ αὐξομοιοῦται ἀναλόγως τῆς αὐξομοιώσεως τοῦ βαθμοῦ Βέ, τὰ δὲ ἐξαγόμενα τούτου νὰ πλησιάζωσι πρὸς τὰ διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ σακχάρου δι' ἀναλύσεων εὐρισκόμενα.

Πίναξ II

Ἐμφαίνων τὴν εἰς σάκχαρον περιεκτικότητα σιροπιῶν σταφίδος (γρ εἰς λίτρον)

Βαθμὸς Baumé εἰς 15° K	Ἰμπερτοσάκχαρον εὐρεθὲν δι' ἀναλύσεως 37)	Σάκχαρον ὑπολογισθὲν ἐκ τοῦ τύπου IV	Σάκχαρ. εὐρισκόμενον ἐκ τῶν πινάκων		
			Salleron	Γεωργικῆς Βιομηχαν.	Windisch
12,0	203 — 210,3	218,2	211	212,6	217,2
14,4	266,9 — 275	266,7	266	266	289,4
15,1	279 — 282,4	281,2	281,4	282	305,2
16,7	312,1 — 315,9	314,8	318,7	319,3	342,3
19,2	367,8 — 369,5	369,2	379,3	380,6	403,4
20,1	390,4 — 395,7	389,3	400,9	402	424,8
20,7	403,2 — 408,9	402,9	416,4	415,3	438,2
21,5	420,5 — 428,8	421,2	437,3	436,6	459,6
22,3	441 — 447,2	439,7	456,6	458	481,1
23,4	467,4 — 472,8	456,6	485,7	487,3	510,7
24,0	483,8 — 489,6	479,9	501,9	503,3	526,8

Βάσει διαφόρων προδιορισμῶν τοῦ ἐνεχομένου σακχάρου εἰς διάφορα σιρόπια σταφίδος δι' ἀναλύσεως καὶ τῆς προϋποθέσεως, ὅτι τὰ διαφόρου πυκνότητος σιρόπια τὰ προερχόμενα ἐκ τῆς ἐκχυλίσεως τῆς σταφίδος μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τῶν ὀξέων, δύνανται νὰ θεωρηθῶσιν, ὅτι διαφέρουσιν ἀλλήλων ἐκ τῆς ἐνεχομένης εἰς αὐτὰ διαφόρου ποσότητος ὕδατος, καθήρτισαμεν τὸν τύπον

$$\Sigma = \frac{1600 \times \text{Βέ}}{86,64 - 0,6 \text{ Βέ}} - \frac{258,8 \times \text{Βέ}}{144,4 - \text{Βέ}} \quad (\text{τύπος IV}),$$

ὡς καὶ τὸν βάσει τούτου πίνακα, ὅστις καὶ ἴσχυσε διὰ τῆς ὑπ' ἀριθ. 45621/21/12/1939 ἀποφάσεως τοῦ Ὑπουργοῦ τῶν Οἰκονομικῶν, διὰ

37) Ἐπίσημος μέθοδος καθορισθεῖσα ὑπὸ τοῦ Πρ. Διατάγματος 7/7/1928. Τὰ διάφορα δείγματα ληφθέντα διὰ ψυχρᾶς ἐκχυλίσεως σταφίδος ἤχθησαν εἰς τοὺς καθορισθέντας βαθμοὺς Βέ δι' ἀραιώσεως δι' ὕδατος ἢ τῆ προσθήκη πυκνοῦ σιροπιῦ σταφίδος.

τὴν ἐξεύρεσιν ἐκ τοῦ βαθμοῦ Βέ τοῦ εἰς τὸ γλεύκος ἐνεχομένου ποσοῦ σακχάρων, διὰ τὴν καταβολὴν τοῦ φόρου καταναλώσεως.

Πάντως δὲν πρέπει νὰ διαφεύγῃ ἡμᾶς, ὅτι τὸ ἀραιόμετρον Baumé δὲν εἶναι ὄργανον ἀκριβείας ὡς ὑφιστάμενον ἰσχυρὰν ἐπίδρασιν καὶ ἐκ τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως, ἀλλὰ ὄργανον, ὅπερ διευκολύνει μεγάλως τὰς σχετικὰς παραρήσεις.

VII. Συμπύκνωσις.

Ἡ συμπύκνωσις τοῦ γλεύκου (σιροπιῦ) δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ κατὰ τρεῖς διαφόρους τρόπους, ἦτοι :

- α) διὰ καταψύξεως
- β) διὰ φυσικοχημικῆς ἀφυδάτωσεως καὶ
- γ) διὰ βρασμοῦ (ἐξάτμισις).

α) Συμπύκνωσις διὰ καταψύξεως.

Ἡ τεχνικὴ τῆς μεθόδου ταύτης συνίσταται εἰς τὴν κατάψυξιν τοῦ γλεύκου εἰς  $-10^{\circ}$  ἕως  $-20^{\circ}$  K, ὑπὸ σύγχρονον ἀνακύκησιν πρὸς ἀποφυγὴν τῆς συσσωματώσεως αὐτοῦ. Ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ οὕτω ψυχθέντος γλεύκου σχηματίζονται κρύσταλλοι ὕδατος οἵτινες καὶ ἀποχωρίζονται τούτου διὰ φυγοκεντρήσεως. Δι' ἐπαναλήψεως τῆς κατεργασίας ταύτης τούλαχιστον τρεῖς εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθῆ σιρόπιον 25—27 Βέ κατ' ἀνώτατον ὄριον.

β) Φυσικοχημικὴ ἀφυδάτωσις.

Ἡ μέθοδος αὕτη βασίζεται εἰς τὴν ἐν χαμηλῇ θερμοκρασίᾳ (καὶ τῆς συνήθους ἔτι) ξήρανσιν γλεύκου ἀναμειγμένου μετὰ πυριτικού πηκτώματος.

Πρὸς τοῦτο ὅσον τὸ δυνατὸν καθαρὸν κολοειδῆς πυριτικὸν ὀξύ ἀναμιγνύεται μετὰ νεοποῦ ἢ τεθειωμένου γλεύκου.

Τὸ πυριτικὸν ὀξύ διογκούμενον σχηματίζει ἐν τῷ γλεύκει ζελατινώδη μάζαν (hydrogel) 38). Τὸ πυριτικὸν πηκτώμα ἐνούμενον μετὰ τοῦ ὕδατος τοῦ γλεύκου ἐκλύει θερμότητα, ἥτις ὑποβοηθεῖ εἰς τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ὕδατος.

Τοιοῦτοτρόπως ἐπιτυγχάνεται ἰσχυρὰ ἀποξηράνσις καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν ἔτι τῶν  $35^{\circ}$  K.

Μετὰ ταῦτα ἀποχωρίζεται τὸ γλεύκος τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος διὰ φυγοκεντρήσεως ἢ πιέσεως, τὸ οὕτω δὲ λαμβανόμενον γλεύκος δὲν δύναται νὰ ὑπερβῆ τὰ 30 Βέ.

γ) Συμπύκνωσις δι' ἐξάτμισεως.

Πρόκειται περὶ τῆς πλέον παραδεδεγμένης καὶ τῆς πλέον ἐν χρήσει μεθόδου.

Ἡ ἐξάτμισις ἐπιτελεῖται ἀναλόγως τοῦ ἐπιθυμητοῦ βαθμοῦ συμπυκνώσεως, ἢ τοῦ εἴδους τοῦ συμπυκνωτικοῦ μηχανήματος ὑπὸ τὴν συνήθη ἢ ἠλαττωμένην ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν.

38) Bulletin International du Vin, Août 1931 σ. 98.

Ἡ ανάπτυξις τῶν διαφόρων λεπτομερειῶν καὶ τοῦ τρόπου τῆς λειτουργίας τῶν συμπυκνωτικῶν μηχανημάτων, παρέλκει ὡς ἐκφεύγουσα τῆς παρουσίας μελέτης, ἄλλως τε ἐν σχετικῇ μελέτῃ ἡμῶν «περὶ συμπυκνώσεως τοῦ γλεύκου»<sup>39)</sup> ὑπεδεικνύομεν τὴν χρησιμοποίησιν τῶν ταχυσυμπυκνωτικῶν διὰ κενοῦ μηχανημάτων διὰ τὴν συμπύκνωσιν τοῦ γλεύκου, λόγῳ ἐξοικονομήσεως καυσίμου ὕλης καὶ βελτιώσεως τῆς ποιότητος τοῦ παραγομένου προϊόντος, καθ' ὅσον τὸ πρὸς συμπύκνωσιν γλεύκου παραμένει ἐν τῷ ταχυσυμπυκνωτικῷ μηχανήματι τὸ ἥμισυ τοῦ χρόνου, ὃν θ' ἀπῆτει ἡ συμπύκνωσις τῆς αὐτῆς ποσότητος γλεύκου καὶ τῶν αὐτῶν βαθμῶν ἐν κοινῷ συμπυκνωτικῷ μηχανήματι κενοῦ. Τοῦτο δέ, διότι κατὰ τὴν ταχεῖαν συμπύκνωσιν τὸ γλεύκος παρουσιάζει ἰδίαν κίνησιν καὶ κυλιόμενον ἐπὶ τῆς θερμαινόμενης ἐπιφανείας ταχύτερον ἐξατμίζεται.

Ὅθεν ἵνα ἀποφευχθῶσιν αἱ ἀλλοιώσεις κατὰ τὴν συμπύκνωσιν τῶν σιροπίων, δέον:

α) τὸ πρὸς συμπύκνωσιν σιρόπιον νὰ παραμένῃ ὅσον τὸ δυνατόν ὀλιγώτερον χρόνον ἐν τῷ συμπυκνωτῇ,

β) ἡ θερμοκρασία συμπυκνώσεως νὰ εἶναι ὅσον τὸ δυνατόν χαμηλῆ,

γ) ἡ κυκλοφορία τοῦ συμπυκνουμένου σιροπίου νὰ ᾖ ταχεῖα.

Ἡ προαναφερθεῖσα ἐργασία ἡμῶν μεγάλως συντέτεινεν, ὥστε τὸ πλεῖστον τῶν ἐργοστασίων σταφιδίνης νὰ ἐφωδιασθῇ διὰ ταχυσυμπυκνωτικῶν μηχανημάτων.

Οὕτω σήμερον λειτουργοῦσιν ἐν Ἑλλάδι περὶ τὰ 15 ἐργοστάσια κατασκευῆς σταφιδίνης, ἅτινα καὶ ἀπορροφοῦσι 22 ἑκατομμύρια ἐνετικῶν λίτρων, ἧτοι τὰ 12% τῆς ὅλης παραγωγῆς κορινθιακῆς σταφίδος.

Ἐπὶ πλέον ἐχρησιμοποιήθη καὶ τὸ τεθειωμένον γλεύκος εἰς τὴν παρασκευὴν τῆς σταφιδίνης, καὶ παρεσκευάσθησαν ἀπὸ Αὐγούστου 1941 μέχρι Δεκεμβρίου 1941, 450.000 χιλιόγραμμα σταφιδίνης ἀμπελιτῶν.

### Ἀπόδοσις

Ὡς γνωστόν, ἐν πάσῃ βιομηχανίᾳ αἱ βελτιώσεις τείνουσι κυρίως εἰς τὴν αὔξησιν καὶ βελτίωσιν τῆς ἀποδόσεως.

Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀπόδοσις δύναται νὰ εἶναι τὸ μὲν ποιοτικὴ τὸ δὲ ποσοτικὴ.

Καὶ διὰ μὲν τὴν ποιοτικὴν ἀπόδοσιν τῆς σταφιδίνης διεξοδικῶς πραγματευόμεθα ἐν ἰδίῳ τμήματι τῆς παρουσίας μελέτης, ἐνῶ διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀπόδοσιν κρίνομεν σκόπιμον νὰ διατρίψωμεν ἐνταῦθα.

Ὑπὸ τὸν ὄρον ἀπόδοσις νοοῦμεν τὸν λόγον τοῦ ποσοῦ τοῦ συμπυκνωμένου γλεύκου ἢ

39) Ὁρ. Στεφανοπούλου, Ἡ συμπύκνωσις τοῦ γλεύκου, περιοδικὸν Ἐργα 1932 σελ. 608-613.

τῆς σταφιδίνης τῆς ἐν τῇ πράξει λαμβανομένης ὡς πρὸς τὴν ποσότητα τῆς θεωρητικῆς ὑπολογιζομένης.

Ὁ λόγος οὗτος εἶναι πάντοτε μικρότερος τῆς μονάδος, τῆς διαφορᾶς ὀφειλομένης εἰς ἀπώλειαν ἐκ μηχανικῶν καὶ χημικῶν κατεργασιῶν.

Ἡ ἀπόδοσις δύναται νὰ καθορισθῇ βάσει τῆς ποσότητος τῶν ἐνεχομένων σακχάρων ἢ τῶν εἰδικῶν βαρῶν.

Παρ' ἡμῶν ἐπεκράτησεν ἡ ἔκφρασις τῆς ἀποδόσεως βάσει σακχάρων, ἧτις καὶ τυγχάνει ἀκριβεστέρα, κυρίως λόγῳ τῆς χρεωπιστώσεως τῆς σταφίδος, ἐπιτελουμένης βάσει τῆς εἰς σάκχαρον περιεκτικότητος ταύτης.

Οὕτως ἐὰν ὑποθέσωμεν, ὅτι  $\Lambda_1$  εἰσὶ τὰ λίτρα τοῦ ἀρχικοῦ γλεύκου ἢ δὲ εἰς σάκχαρον περιεκτικότητος τούτων  $\Sigma_1$  (γρ./λίτρον), τοῦ συμπυκνωμένου δὲ ὁ τελικὸς ὄγκος εἶναι  $\Lambda_2$  καὶ ἡ εἰς σάκχαρον περιεκτικότητος  $\Sigma_2$ , ἔχομεν ὡς ὀλικὸν ποσὸν σακχάρων τὸ γινόμενον  $\Lambda_1 \times \Sigma_1$ , ὡς ὀλικὸν δὲ ποσὸν ληφθῆν ἐκ τῆς συμπυκνώσεως τὸ γινόμενον  $\Lambda_2 \times \Sigma_2$ .

Κατ' ἀκολουθίαν ἡ ἀπόδοσις παρίσταται διὰ τοῦ τύπου  $A = \frac{\Lambda_2 \times \Sigma_2}{\Lambda_1 \times \Sigma_1}$  καὶ διὰ  $\Lambda_1 \cdot \Sigma_1 = 100$

ἔχομεν  $\frac{\Lambda_2 \Sigma_2}{100} = A \%$ .

Ἐὰν ὁμως τὴν ἀπόδοσιν θέλομεν νὰ ἐκφράσωμεν συναρτήσῃ τῶν εἰδικῶν βαρῶν τοῦ γλεύκου, τοῦ ἀρχικοῦ ἔστω  $\epsilon_1$  τοῦ τελικοῦ δὲ ἔστω  $\epsilon_2$ , καὶ ὅτι οὐδεμίαν ἀπώλειαν λαμβάνει χώραν πλὴν τῆς ἐξατμίσεως τοῦ ὕδατος ἦν καὶ καθορίζομεν ὡς  $Y$ , τότε ἔχομεν τὰς δύο ἐξισώσεις  $\Lambda_1 \epsilon_1 = \Lambda_2 \epsilon_2 + Y$  καὶ  $\Lambda_1 = \Lambda_2 + Y$  (I) ἐξ ὧν

προκύπτει ἡ ἀπόδοσις  $A_1 = \frac{\Lambda_2 (\epsilon_2 - 1)}{\Lambda_1 (\epsilon_1 - 1)}$  καὶ

$\Lambda_1 (\epsilon_1 - 1) = 100$  ἔχομεν  $A_1 = \frac{\Lambda_2 (\epsilon_2 - 1)}{100} = A_1 \%$

Πάντοτε παρατηρεῖται,  $A > A_1$ , δηλαδή, ἡ ἀπόδοσις συναρτήσῃ τῶν σακχάρων εἶναι πάντοτε μεγαλύτερα τῆς τῶν εἰδικῶν βαρῶν τοῦτο ἀποδοτέον εἰς τὸ ἐλεύθερον σακχάρων ξηρὸν ὑπόλειμμα (μὴ σάκχαρον)

Ἐὰν ὑποθεθῇ, ὅτι  $X$  λίτρα ἀρχικοῦ γλεύκου ἀποδίδουσιν ἐν λίτρον σταφιδίνης, τότε αἱ ἐξισώσεις (I) λαμβάνουσι τὴν μορφήν

$$X \cdot \epsilon_1 = \epsilon_2 + Y \text{ καὶ } X = 1 + Y \text{ (II)}$$

ἐξ ὧν προκύπτει  $X = \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_1 - 1}$  ἔνθα ὁ λόγος οὗτος

δηλοῖ ὅτι τὸ ἀρχικὸν γλεύκος συνεπυκνώθη  $X$  φορές. Καλεῖται δὲ ὁ ἀριθμὸς  $X$  συντελεστῆς συμπυκνώσεως.

Αἱ ἐξισώσεις (II) παρέχουσιν εὐκόλως τὸ κατὰ τὴν συμπύκνωσιν ἐξατμιζόμενον ὕδωρ, δηλαδή  $X = 1 + Y$  ὅθεν  $Y = X - 1$ . Ἐὰν τὴν τιμὴν ταύτην θέσωμεν εἰς τὴν πρώτην τῶν ἐξισώ-



σεων (II) ἔχομεν,  $X \cdot \epsilon_1 = \epsilon_2 + (X-1)$  ἐξ ὧν  
 $X-1 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 - 1}$  δεδομένου δέ, ὅτι  $Y = X-1$

ἔχομεν  $Y = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1 - 1}$  ἤτοι τὸ ποσὸν τοῦ κατὰ  
 τὴν συμπύκνωσιν ἐξατμιζομένου ὕδατος.

Τὸ ποσὸν τοῦτο τοῦ ὕδατος ἐξευρίσκομεν  
 βάσει τῆς εἰς σάκχαρον περιεκτικότητος ἀρχι-  
 κοῦ καὶ τελικοῦ σιροπίου (γρ. ἐπὶ 100 γρ. σιρο-  
 πίου)  $Y = 100 (1 - \frac{\Sigma_1}{\Sigma_2})$ .

Καὶ ταῦτα μὲν σχετικῶς πρὸς τὴν ἀπόδοσιν  
 τῶν σιροπίων.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν ὅμως τῆς ἀποδόσεως  
 τῆς σταφίδος, λαμβάνεται ὡς βάσις

α) ὅτι τὸ ἐνετικὸν χιλιόλιτρον σταφίδος ἰσοῦ-  
 ται πρὸς 480 χιλιόγραμμα καὶ

β) ὅτι ἡ εἰς σάκχαρον περιεκτικότης τῆς στα-  
 φίδος εἶναι 62%.

Ἀξιομείωσις τῆς εἰς σάκχαρον περιεκτικό-  
 τητος συνεπάγεται ἀξιομείωσιν τῆς τιμῆς δια-  
 θέσεως ταύτης.

### ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟΝ

#### Ἀντικατάστασις τοῦ θειώδους ὀξέος διὰ χλωρίου.

Παρὰ τὴν ἀύξουσαν κατανάλωσιν τῆς στα-  
 φίδινης καὶ τὴν χρησιμοποίησιν ἀποσμητικῶν  
 ἔτι φυτικῶν ἀνθράκων, ἐν τούτοις διετήρησεν  
 αὕτη τὴν ἰδιάζουσαν δυσάρεστον μεταλλικὴν  
 γεῦσιν καὶ μετάγευσιν (γανίλλα), ὡς καὶ τὴν  
 δυσάρεστον αὐτῆς ὄσμην.

Τὰ μειονεκτήματα ταῦτα καταφαίνονται ἔτι  
 μᾶλλον κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῆς σταφιδί-  
 νης εἰς τὰ διάφορα ἀφεψήματα ἀντὶ σακχάρως.

Οὕτω ἀφέψημα καφέ μετὰ σταφιδίνης ἀπο-  
 δίδει ἀποκρουστικὴν γεῦσιν καὶ ὄσμην ὡς ἀπὸ  
 πτώματινης, ἐνῶ τὸ τοῦ τεῖτου ἀποδίδει ἀηδὴ  
 ὄσμην καὶ δυσάρεστον γλυφιζουσαν μεταλλικὴν  
 γεῦσιν.

Τὰ μειονεκτήματα ταῦτα ἀμβλύνονται, ὅταν  
 ἐν τῇ κατεργασίᾳ τῆς σταφίδος πρὸς σταφιδί-  
 νην δὲν ἤθελε γίνεαι χρῆσις θειώδους ὀξέος.

Τοιαύτην κατεργασίαν ἐπετύχομεν διὰ τῆς  
 ἐκχυλίσεως σταφίδος δι' ὕδατος θερμοκρασίας  
 περίξ τῶν 10° K. Ἀλλὰ ἡ τοιαύτη ἐκχύλισις μό-  
 νον ἐργαστηριακὸν ἐνδιαφέρον παρουσιάζει,  
 λόγῳ τῆς μικρᾶς περιεκτικότητος τῶν λαμβανο-  
 μένων σιροπίων εἰς σάκχαρον, τοῦ μακροῦ χρό-  
 νου διὰ τὴν ἐπίτευξιν τῆς ἐκχυλίσεως καὶ τῆς  
 δαπάνης διὰ τὴν συγκράτησιν ὀλοκλήρου τῆς  
 συστοιχίας ἐκχυλίσεως ὑπὸ ψύξιν πρὸς ἀποφυ-  
 γὴν ζυμώσεως.

Ἐδοκιμάσθη μετὰ ταῦτα ἡ ἀποθείωσις τῶν  
 τεθειωμένων σιροπίων πρὸ τῆς εἰσαγωγῆς αὐ-  
 τῶν εἰς τὸ συμπυκνωτικὸν μηχανήμα κενοῦ, διὰ

τῶν κοινῶν ἀποθειωτήρων, ἐν τούτοις καὶ ἡ  
 ἀποθείωσις αὕτη, παρὰ τὴν ὑψηλὴν θερμοκρα-  
 σίαν ἣν κτᾶται τὸ γλεύκος (75—100° K)<sup>40)</sup> δὲν  
 ἔδωκε καλὰ ἀποτελέσματα, καθ' ὅσον μέρος  
 τοῦ θειώδους ὀξέος παρέμεινεν ἐν τῷ γλεύκει.

Κατὰ τὴν διὰ μηχανημάτων κενοῦ συμπύ-  
 κνωσιν ἐκφεύγουσι μόνον τὰ 70—75% τῆς ἀρ-  
 χικῶς ἐνεχομένης ποσότητος θειώδους ὀξέος.

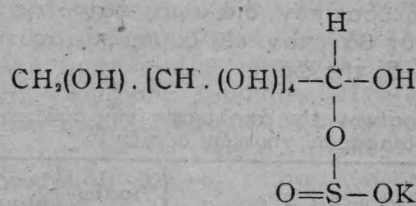
Τοῦτο φαίνεται ἐκ πρώτης ὄψεως παράδο-  
 ξον ἐν τούτοις πολλοὶ παράγοντες συντελοῦσιν  
 εἰς τὴν ἐν τῷ γλεύκει συγκράτησιν αὐτοῦ.

Τὸ θειῶδες ὀξύ τὸσον τὸ ἐλεύθερον ὅσον  
 καὶ τὸ ἠνωμένον ὑπὸ μορφὴν ἀλάτων σχηματί-  
 ζει ἐνώσεις σταθερὰς μετὰ διαφόρων συστατι-  
 κῶν τοῦ γλεύκους.

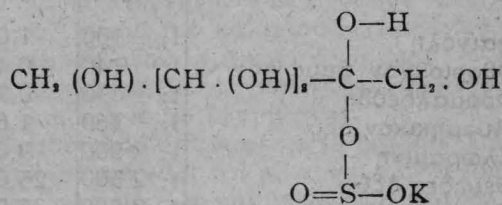
Εἰς τὰς ἐνώσεις δὲ ταύτας ὀφείλεται ἡ μὴ  
 πλήρης ἀποθείωσις, παρὰ τὴν σημαντικὴν αὐ-  
 ξησιν τῆς θερμοκρασίας τούτου.

Αἱ ἐνώσεις αὗται εἰσὶν αἱ διὰ προσθήκης  
 τῶν μονοσακχάρων τοῦ γλεύκους μετὰ τοῦ  
 ὀξίνου θειώδους καλίου.

Ἡ μετὰ τῆς γλυκόζης τοιαύτη ἐνώσις ἔχει  
 τὸν τύπον



ἐνῶ τῆς μετὰ τῆς φρουκτόζης ὁ τύπος εἶναι :



Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως μετὰ θειώδους  
 ὀξέος καὶ μονοσακχάρων γλεύκους, ἐξαρτᾶται ἐκ  
 τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς ποιότητος αὐτῶν<sup>41)</sup>.

Ἄλλως τε ἔχει διαπιστωθῆ ὅτι μετὰ εἰκοσι-  
 τετράωρον ἀπὸ τῆς θειώσεως τοῦ γλεύκους τὸ  
 μείζον μέρος τοῦ θειώδους ὀξέος εὐρίσκεται  
 ἠνωμένον, παραμένει δὲ ἐλεύθερον μόνον τὸ  
 δέκατον περίπου τῆς εἰσαχθείσης ποσότητος<sup>42)</sup>.

Ἡ δι' ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου ἢ διὰ γαλα-  
 κτώματος ἀσβέστου ἐξουδετέρωσις τῶν σιρο-  
 πίων ὑποβοηθεῖ ἔτι μᾶλλον τὸν σχηματισμὸν

40) Ἴδε καὶ Barbet: Jus de Raisin, Paris σ. 13-14  
 καὶ L. Benvegnin—E. Capt.: Les moutés concentrés,  
 Lausanne 1933

41) Kager: Revue de viticulture 1901 σελ. 146 καὶ  
 Moreau—Vinet: Annales des fals. et fraudes 1927 σ.  
 316 καὶ 1928 σ. 130.

42) E. Dupont—J. Ventre: L'acide sulfureux en  
 vinification, Montpellier 1906 καὶ J. Ventre: Traité de  
 vinification, Montpellier 1930 τ. I' σ. 112.

των προμνημονευθεισών ενώσεων και τοῦτο, διότι διὰ τῆς ἐξουδετερώσεως τὸ ὄξινον τρυγικὸν κάλι μετατρέπεται εἰς τρυγικὸν ἀσβέστιον καὶ οὐδέτερον τρυγικὸν κάλι, τὸ τελευταῖον δὲ διὰ τοῦθειώδους ὀξέος διασπώμενον σχηματίζει ὄξινονθειώδες κάλι καὶ ὄξινον τρυγικὸν κάλι, ἐνῶ συγχρόνως ἡ ὀξέτης τοῦ γλεύκου ἐλαττοῦται καὶ ὑποβοηθεῖ οὕτω καὶ αὐτὴ τὴν ἔνωσιν τῶν μονοσακχάρων τοῦ σιροπίου μετὰ τοῦ σχηματιζομένου ὀξίνουθειώδους καλίου.

Τὰ μειονεκτήματα ταῦτα τῆς σταφιδίνης ἀπεδώκαμεν εἰς τὴν ὑπαρξιν τῶν μνημονευθεισῶν ενώσεων τῶν μονοσακχάρων μετὰ τοῦ ὀξίνουθειώδους καλίου.

Ἐπεζητήθη λοιπὸν ἡ ἐξεύρεσις οὐσίας τινὸς δι' ἧς τοῦλάχιστον θ' ἀπεφεύγετο ἡ ζύμωσις τῶν σιροπίων, ἥτοι ἡ διὰ ταύτης ἀντικατάστασις τοῦθειώδους ὀξέος.

Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτο ἐμελετήθη ὁ κατωτέρω πίναξ τῶν Lüers καὶ Weinfurter<sup>43)</sup>, ὅστις δίδει τὴν ἀπολυμαντικὴν δύναμιν διαφόρων οὐσιῶν.

Ὁ πίναξ οὗτος ἐβασίσθη ἐπὶ τῆς φαινόλης, ἧς ἡ ἀπολυμαντικὴ δύναμις καθωρίσθη ὡς μονάδα, δηλαδὴ ὕδατικὸν διάλυμα φαινόλης 1% προκαλεῖ τὸν θάνατον εἰς ζυμομήκτας μετὰ πάροδον 3—5' τῆς ὥρας.

Πίναξ ἐμφαινῶν τὴν ἀπολυμαντικὴν δύναμιν διαφόρων χημικῶν οὐσιῶν.

	Οὐσία	Ἀραιώσεις	Ἀπολυμαντικὴ δύναμις
1	Φαινόλη	1: 100	1,0
2	Φθοριοῦχον ἀμμώνιον	1: 40	0,4
3	Φορμαλδεϋδῆ	1: 90	0,9
4	Μυρμηκικὸν ὀξύ	1: 160	1,6
5	Χλωραμίνη	1: 900	9,0
6	Θειώδες ὀξύ	1: 2.500	25,0
7	Σαλικυλικὸν ὀξύ	1: 3.500	35,0
8	Χλωράσβεστος	1: 3.500	35,0
9	Χλώριον	1: 6.500	65,0
10	Διχλωριοῦχος ὑδράργυρος	1:11.000	110,0
11	Carolit (χλωράσβεστος καθαρὰ ἐνέχουσα 70% ἐνεργὸν χλώριον)	1:12.000	120,0

Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου προκύπτει, ὅτι μείζονα ἀπολυμαντικὴν δύναμιν μετὰ τὸθειώδες ὀξύ<sup>44)</sup> παρουσιάζει τὸσαλικυλικὸν ὀξύ, τοῦτο

43) Wochenschrift f. Brauerei 1926.

44) Εἶναι γνωστὸν ὅτι οἱ διάφοροι μικροοργανισμοὶ εἰσὶ πλέον εὐπαθεῖς ἔναντι τοῦ SO<sub>2</sub> ὅταν τοῦτο εὐρίσκειται εἰς ὕδωρ παρ' ὅτι ἐὰν εὐρίσκειται ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀναλογίαν εἰς γλεύκος δηλαδὴ εἰς τὸ ὕδωρ ἐνέχει τὸ μέγιστον τῆς δράσεώς του ἐνῶ ἐν γλεύκει ἡ παρουσία τῶν σακχάρων μειοῖ τὴν ἀντισηπτικὴν τούτου δύναμιν.

ὅμως δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐν προκειμένῳ, καθ' ὅσον δὲν δύναται ν' ἀπομακρυνθῇ τῆς σταφιδίνης, ἔτι δὲ ἡ χρῆσις αὐτοῦ ἀπαγορεύεται ἐν τοῖς τροφίμοις. Περαιτέρω ἀκολουθεῖ ἡ κοινὴ χλωράσβεστος καὶ τέλος τὸ χλώριον, καθ' ὅσον δὲν δύναται νὰ γίνῃ λόγος περὶ χρησιμοποίησεως διχλωριοῦχου ὑδραργύρου.

Κατ' ἀκολουθίαν προκύπτει ἐκ τοῦ πίνακος, ὅτι ἡ μὲν χλωράσβεστος εἰς ἀραιώσιν ἐν ὕδατι 1: 3.500, τὸ δὲ χλώριον 1: 6.500 παρουσιάζουσι τὴν αὐτὴν ἀπολυμαντικὴν δύναμιν, ἥτοι τοῦ ὕδατικοῦ διαλύματος φαινόλης 1% ἐν ᾧ θανатоῦνται οἱ ζυμομήκτες ἐντὸς χρονικοῦ διαστήματος 3—5' τῆς ὥρας.

Οὕτω ἤχθημεν εἰς τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ χλωρίου καὶ τῶν παραγῶν τούτου, τῶν δυναμένων νὰ ἀποδώσωσι χλώριον ἢ ὑποχλωρίδες ὀξύ ὡς ἀντιζυμωτικὸν ἐν τῇ παρασκευῇ τῆς σταφιδίνης, καὶ οὕτως ἐπετεύχθη ἡ ἀντικατάστασις τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου διὰ χλωρίου.

Καὶ ἤδη ἄς ἐξετάσωμεν τὴν ἐνέργειαν τοῦ χλωρίου ἐπὶ τῶν μικροοργανισμῶν.

Ἡ ἐνέργεια τοῦ χλωρίου ἐπὶ τῶν μικροοργανισμῶν εἶναι χημικὴ, ὀξειδωτικὴ καὶ μάλιστα ἀπολυμαντικὴ<sup>45)</sup> ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν τοῦθειώδους ὀξέος, ἥτις εἶναι ἀντισηπτικὴ (ἀνασταλτικὴ)<sup>46)</sup> εἰς τὸ γλεύκος.

Κατόπιν τῶν ἀνωτέρω προέβημεν εἰς ἐργαστηριακὴν ἐσκακάρωσιν τῆς σταφίδος δι' ὕδατος ἐνέχοντος κατὰ λίτρον 0,1 ἕως 0,2 γρ. χλωρίου.

Ἐκ τῶν ληφθέντων σιροπίων ἄλλα μὲν ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὴν παρασκευὴν σταφιδίνης ἄλλα ἐφυλάχθησαν, ληφθείσης προνοίας ὅπως μὴ μολυνθῶσι καὶ τέλος ἄλλα ἰσχυρῶς ἀερισθέντα καὶ δι' ὕδατος ἀραιωθέντα ὑπεβλήθησαν εἰς ζύμωσιν ἐνσπερματισθέντα διὰ πιεστής ζύμης ἀρτοποιίας.

Ἡ παραχθεῖσα σταφιδίνη οὐδὲν τῶν μειονεκτημάτων τῆς διὰ τῶν ἄλλων μεθόδων παραγομένης παρουσίασε.

Τὰ δείγματα ἅτινα ἐφυλάχθησαν (Μάιος 1940) μετὰ πάροδον ἔτους οὐδεμίαν ἀλλοίωσιν παρουσίασαν, ἐν ἀντιθέσει πρὸς δύο δείγματα, ἅτινα παρέμειναν ἀκάλυπτα καὶ παρουσίασαν ἐπιφανειακὴν εὐρωτίαν, οὐχὶ ὅμως ἀλκοολικὴν ζύμωσιν.

Τέλος τὰ ὑποβληθέντα εἰς ζύμωσιν ἐζυμώθησαν καλῶς δεδομένου ὅτι τὸ εἰδικὸν βάρος αὐτῶν κατῆλθε κάτω τῆς μονάδος, ὃ δὲ διὰ τοῦ μικροσκοπίου ἔλεγχος ἀπέδειξε ζύμωσιν ἐλευθέραν μολύνσεων.

Τὰ διεξαχθέντα ὡς ἄνω πειράματα ἔπεισαν ἡμᾶς, ὅτι τὰ μειονεκτήματα τῆς σταφιδίνης ὠφείλοντο τῷ ὄντι εἰς τὴν ὑπαρξιν τοῦθειώ-

45) A. Jörgensen: Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie 1940 σ. 85.

46) N. Μιχαηλίδου, Μικροβιολογία, Ἀθῆναι 1937 Τ. 1 σ. 57—66.



δους όξέος, περαιτέρω δέ ότι είναι δυνατή ή έκσακχάρωσις τής σταφίδος δι' ύδατος κεχλωριωμένου και ότι τά εκ ταύτης λαμβανόμενα σιρόπια είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθώσι κατά βούλησιν, είτε εις την παρασκευήν σταφιδίνης, είτε εις την παρασκευήν οίνων, δεδομένου ότι έν τή οίνοποιία επίζητείται όπως τό άντισηπτικόν μέσον έπενεργεί κυρίως επί των μικροοργανισμών, χωρίς όμως να καθιστά και τό μέσον έν φ' εύρίσκονται οί μικροοργανισμοί άσηπτικόν.

Διά τόν τελευταίον τούτον λόγον δέν εύρεν έφαρμογήν έν τή οίνοποιία τό σαλικυλικόν όξύ, καθ' όσον καθιστά τό μέσον έν φ' εύρίσκεται άσηπτικόν, ήτοι γλευκος ένέχον σαλικυλικόν όξύ δέν δύναται να ζυμωθή.

Μετά τήν μνημονευθεΐσαν έπιτυχή έργαστηριακήν παρασκευήν σταφιδίνης, προέβημεν εις βιομηχανικήν δοκιμήν έν μεγάλω, έν τω έν Μοσχάτω έργοστασίω σταφιδίνης Κ. Παρησάκη χρησιμοποιήσαντες άντί χλωρίου ύδατικόν διάλυμα χλωρασβέστου, όποτε έλήφθησαν στείρα μικροβίων σιρόπια και έλεύθερα όσμυρών ούσιών.

Η άνίχνευσις έλευθέρου χλωρίου έν τω σιροπίω απέβη άρνητική και τούτο διότι τό χλώριον, δρών διά τού άρτιγενούς όξυγόνου, μεταπίπτει εις χλωριοϋχον κάλιον.

Αλλά και ή εκ τούτου αύξησις των χλωριούχων ούδόλωσ μεταβάλλει την σύστασιν τού σιροπίου, δεδομένου ότι τό χλωριοϋχον κάλιον των κανονικών γλευκων ποικίλει μεταξύ 0,1—1 gr. κατά λίτρον.

Η ληφθεΐσα σταφιδίνη διά την περαιτέρω κατεργασίαν των σιροπίων τούτων ήτο άσμος και εύχαρίστου γεύσεως. Διεπιστώσαμεν προσέτι ότι ή χρήςις χλωρίου δέν έπιδρά επί τής βιομηχανικής άποδόσεως τής σταφιδίνης.

Η έξέτασις τής διά χλωρίου παρασκευασθείσης βιομηχανικής σταφιδίνης έδωκεν ήμίν τά κάτωθι άποτελέσματα.

#### α) Οργανοληπτική δοκιμασία.

Προϊόν άσμον γλυκείας γεύσεως μη παρουσιάζον την μεταλλικήν γλοιφίζουσαν γεύσιν τής διά θειώδους όξέος παραγομένης σταφιδίνης.

#### β) Χημική ανάλυσις.

Είδικόν βάρος εις 15° K	1,410
Ίμβερτοςάκχαρον %	71,8
Όξύτης εις όξινον τρυγικόν κάλι	0,85 %
Ανόργανοι ούσιαι	1,24 %

### ΜΕΡΟΣ ΤΕΤΑΡΤΟΝ

#### Τό χλώριον ως άποχρωστικόν.

Διά τής ως άνω χρήσεως τού χλωρίου (άντιζυμωτικόν) άνεμένομεν και άποχρωστικήν αύτου δράσιν, άλλ' αύτη ήτο μηδαμινή.

Ός εκ τούτου έπενόησαμεν την διοχέτευσιν χλωρίου εις τά εκ τής έκσακχαρώσεως τής σταφίδος λαμβανόμενα σιρόπια.

Αλλά τίς ή περαιτέρω δράσις τού χλωρίου έν τω σιροπίω ;

Ούδαμου έν τή σχετική βιβλιογραφία άνευρομέν τι περί χρησιμοποίησεως τού χλωρίου εις σιρόπιον εκ μονοσακχάρων. Έν σχετικαίς διατριβαίς αναγράφεται ή διά χλωρίου χημική κάθαρσις τού χυμού τού καλαμοσακχάρου, ήτις και άπετέλεσε πρόβλημα παλαιόν <sup>47)</sup>.

Διά τού χλωρίου τά έν τω χυμω τού καλαμοσακχάρου εύρισκόμενα κολλοειδή συστατικά, συμπεριλαμβανομένων των κομμεωδών και πηκτικικών ύλών, σχεδόν τελείως κατακρημνίζονται, ίδίως λόγω τού σχηματιζομένου ύδροχλωρικού όξέος. Αλλά τούτο κατορθούται όταν ό χυμός, διά τής διοχετεύσεως τού χλωρίου, άποκτήση όξύτητα ίσην πρός pH=3—3,5.

Η όξύτης όμως αύτη προκαλεί μερικην ίμβερτοποίησιν τής ένεχομένης σακχαρόζης, προσέτι δέ διά τής έξουδετερώσεως τού σχηματιζομένου ύδροχλωρικού όξέος έπαυξάνεται ή περιεκτικότητα τού χυμού εις άλατα, άτινα όμου μετά των μονοσακχάρων μειούσι την εις κρυσταλλικήν σακχαρόζην άπόδοσιν τού χυμού. Προσέτι θερμανσίς σιροπίου ένέχοντος εισέτι χλώριον προκαλεί σχηματισμόν χρωστικών.

Διά τούς άνω λόγους ή διά χλωρίου κάθαρσις τού χυμού τού καλαμοσακχάρου έγκατελείφθη.

Μεταγενεστέρως ό Ίάπων χημικός Ochi <sup>48)</sup> έπενόησε βελτιωμένην πως μέθοδον έπεξεργασίας τού χυμού τού καλαμοσακχάρου διά χλωρίου και ένεργου φυτικού άνθρακος άλλ' έν τούτοις και ή μέθοδος αύτη δέν ήδυνήθη να εύρη βιομηχανικήν έφαρμογήν.

Βραδύτερον επαναφέρει τό ζήτημα τούτο ό Dartois <sup>49)</sup> φρονών, ότι είναι δυνατή ή χρησιμοποίησις χλωρίου ως και ύποχλωριωδών αλάτων έν τή χημική καθάρσει χυμού σακχαρόζης.

Τέλος ό Pedro Sanchez λαμβάνει προνόμιον εύρεσιτεχνίας <sup>50)</sup> διά την χημικήν καθάρσιν χυμού σακχαρόζης δι' ύπερφωσφορικού άσβεστίου έν συνδυασμω μετά ύποχλωριώδους άσβεστίου.

Έν τή πράξει κατά την εισαγωγήν άερίου χλωρίου έντός σιροπίου σταφίδος άνευρίσκομεν έν αύτω έλεύθερον χλώριον ως και τά προϊόντα τής έπιδράσεως τούτου επί ύδατος παρουσία αλάτων καλίου, ήτοι άλατα ύδροχλωρικού και ύποχλωριώδους όξέος.



47) Hlasiwetz — Habermann B. 3. 48 και Craik : J. Soc. Chem Ind. 43,171.

48) Z. Ver. D. Zuckerind τόμ. 76 (1926) σ. 725 και τόμ. 77 (1927) σ. 119.

49) Sucrerie Belge 57 (1938) σ. 270.

50) Αμερικανικόν προνόμιον, 1983156 (1934), 2091 690 (1936) D.R.P. 652539 (1938).

Περαιτέρω τὸ ὑποχλωριώδες ἄλας διασπᾶται πρὸς χλωριούχον ἄλας ἐλευθερουμένου ὀξυγόνου, εἰς τὴν ὀξειδωτικὴν δὲ ταύτην δρᾷσιν δέον νὰ ἀποδοθῆ ἢ ἀντισηπτικὴ, ἀπολυμαντικὴ καὶ ἀποχρωστικὴ ἰκανότης τοῦ χλωρίου.

Οὕτω διὰ τῆς διοχετεύσεως χλωρίου εἰς γλεῦκος προερχόμενον ἐκ μελανῶν σταφυλῶν Νεμέας (cépage teinturiés) (δειγμα IV) ἐπετεύχθη ἀποχρωματισμὸς ἐκ τοῦ ἐρυθρομέλανος εἰς τὸ ἀνοικτὸν κιτρινέρυθρον. Ἡ εἰς σάκχαρον περιεκτικότης τούτου παρὰ τὴν χλωρίωσιν δὲν μετεβλήθη, μόνον ἡ ὀγκομετρούμενη ὀξύτης τούτου ἀπὸ 4,5 γρ. τρυγικοῦ ὀξέος εἰς λίτρον ἠξήθη εἰς 13,7.

Ἡ διοχέτευσις χλωρίου εἰς τὰ σιρόπια σταφίδος χροιάς καστανεύθρου ἀπεχρωμάτισε ταῦτα καὶ ἡ χροιά τούτων μετεβλήθη εἰς κιτρινόλευκον. Ἡ εἰς σάκχαρον περιεκτικότης τῶν ἐν λόγω σιροπίων δὲν μετεβλήθη, ἠῤῥησαν μόνον ἡ ὀλικὴ ὀξύτης καὶ τὰ χλωριούχα.

Τὰ κατειργασμένα διὰ χλωρίου σιρόπια μετὰ παραμονὴν ἐν ἡρεμίᾳ ἀποθέτουσιν ἴζημα καὶ διαυγάζουσι.

Ἀναλύσεις σιροπίων  
πρὸ τῆς χλωρίωσης καὶ μετ' αὐτήν.

Γ λ ε ῦ κ ο ς	Ἀρχικόν	Χλωριωθέν	Χλωριωθέν καὶ κατειργασμένον δι' ἐνεργοῦ φυτικού ἄνθρακος 5%
I. Ἐκ ξηρᾶς σταφίδος Εἰδικὸν βᾶρος εἰς 15° K Ἰμβερτοσάκχαρον Ἄξύτης	1.2090 495,9 1,3	1.2095 492,6 9,2	
II. Ἐκ ξηρᾶς σταφίδος Εἰδικὸν βᾶρος εἰς 15° K Ἰμβερτοσάκχαρον Ἄξύτης	1.1730 410,8 0,4	1.1730 407,3 6,8	
III. Ἐκ ξηρᾶς σταφίδος Εἰδικὸν βᾶρος εἰς 15° K Ἰμβερτοσάκχαρον Ἄξύτης Χλωριούχα—NaCl	1.1450 338,2 2,6 0,63	1.1445 328,7 9,9 7,11	1.1435 235,7 9,0 6,36
IV. Μέλαν Νεμέας Εἰδικὸν βᾶρος εἰς 15° K Ἰμβερτοσάκχαρον Ἄξύτης	1.088 189,3 4,5	1.088 189,3 13,7	

Ἰμβερτοσάκχαρον = γραμμ. εἰς λίτρον  
Ἄξύτης = » τρυγικοῦ ὀξέος εἰς λίτρ.  
Χλωριούχα = » NaCl εἰς λίτρον

Ἐπὶ πλέον παρατηρήσαμεν, ὅτι ἡ χρῆσις τοῦ χλωρίου ἐπαυξάνει τὴν ἀπόδοσιν εἰς τρυγικὰ ἄλατα. Τοῦτο ἀποδίδομεν εἰς τὸ σχηματιζόμενον ὑδροχλωρικὸν ὀξύ, καθ' ὅσον σὺν τῇ προσθήκῃ τοῦ γαλακτώματος ἀσβέστου σχηματίζεται τρυγικὸν ἀσβέστιον καὶ χλωριούχον κάλιον, ἐνῶ ἄνευ τοῦ χλωρίου ἐκ τοῦ ἐν τῷ σιροπίῳ ὑπάρχοντος ὀξίνου τρυγικοῦ καλίου σχηματίζεται τρυγικὸν ἀσβέστιον καὶ οὐδέτερον τρυγικὸν κάλιον διαλυτόν. Τέλος διὰ τῆς διοχετεύσεως τοῦ χλωρίου ἐντὸς τοῦ σιροπίου τῆς σταφίδος διὰ λίαν λεπτοπόρων σωμάτων (Chamberlain Filter) ἐπιτυγχάνομεν ταχύτερον τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα μὲ ἀσυγκρίτως μικροτέραν κατανάλωσιν χλωρίου καὶ ἄνευ αὐξήσεως σημαντικῆς τῆς ὀξύτητος καὶ τῶν χλωριούχων. Τοῦτο ἀποδοτέον εἰς τὴν δρᾷσιν τῶν ἀερίων ἐν λεπτῷ διαμερισμῷ<sup>51)</sup>.

Τοιοῦτοτρόπως ἡ διοχέτευομένη ποσότης χλωρίου διὰ τῶν κηρίων Chamberlain πρὸς ἀποχρωματισμὸν μειοῦται εἰς τὸ ὄγδοον ἢ δέκατον τῆς προαναφερθείσης ἤτοι κυμαίνεται μεταξύ 0,7—1,2 γρ. κατὰ λίτρον ἀναλόγως τῶν ἐνεχόμενων χρωστικῶν.

Ὅτι παρατηρήθη κατὰ τὴν θέρμανσιν χυμοῦ σακχαρόζης ἐνέχοντος χλωρίον ἤτοι σχηματισμὸς χρωστικῶν, τοῦτ' αὐτὸ παρατηρεῖται καὶ ἐν τοῖς σιροπίοις τῆς σταφίδος κατὰ τὴν συμπύκνωσιν.

Προφανῶς τὸ ὑπάρχον χλωρίον καὶ ὑποχλωριώδες ὀξύ ἀλλοιοῦσι τὰ ἐνεχόμενα σάκχαρα κατὰ τὴν θέρμανσιν, ἐνῶ ἐν συνήθει θερμοκρασία παρόμοιον τι δὲν παρατηρεῖται ὡς ἄλλως τε διεπιστώθη ἀνωτέρω διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν σακχάρων πρὸ τῆς διοχετεύσεως χλωρίου καὶ μετ' αὐτήν.

Πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ἀλλοιώσεως ταύτης (ὀξειδωσις) κατειργάσθημεν σιρόπιον σταφίδος κεχλωριωμένον (δειγμα III) δι' ἐνεργοῦ φυτικοῦ ἄνθρακος καὶ ἐν ἀναλογία 5%, ἐν τούτοις μετὰ τὴν συμπύκνωσιν ἀπέκτα ἰσχυρὰν χρῶσιν καὶ μάλιστα βαθυτέραν τῆς ἀρχικῆς, δηλαδὴ τῆς πρὸ τῆς εἰσαγωγῆς τοῦ χλωρίου καὶ παρὰ τὴν προστεθεῖσαν ποσότητα ἐνεργοῦ ἄνθρακος.

Κατ' ἀκολουθίαν ἔδει ἡ θέρμανσις τῶν κεχλωριωμένων σιροπίων νὰ γίνῃ μετὰ τὴν ἀπελευθέρωσιν αὐτῶν ἐκ τῆς περισσεύσεως τοῦ χλωρίου καὶ τοῦ ὑποχλωριώδους ὀξέος.

Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον μετ' ἐπιτυχίας ἐχρησιμοποίησαμεν διάλυμα θειοθεικοῦ νατρίου, ὡς ἐπίσης ἰσχυρὸν ἀερισμὸν.

Τὰ καλύτερα ὅμως ἀποτελέσματα ἔσχομεν ἐκ τῆς χρησιμοποίησεως ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου.

Τοιοῦτοτρόπως διακρίνομεν δύο περιπτώσεις εἰς τὴν διὰ χλωρίου κατειργασίαν τῶν σιροπίων τῆς σταφίδος, ἀναλόγως τῆς ποσότητος τοῦ

51) Πρὸβλ. Κ. Ζέγγελη: Sur l'action des gaz extrêmement divisés. Comptes-Rendus de l'Ac. des Sciences τ. 170 σ. 1058 καὶ τ. 171, σ. 167.

Αἰθέρωσις 0,127 Ν x 11. ὀξυμ.



χρησιμοποιούμενου χλωρίου και του τρόπου της χρησιμοποιήσεως αυτού.

Κατά την πρώτην περίπτωσιν ή χρήσις του χλωρίου επιτελείται εις ελαχίστην αναλογίαν διοχετευομένου εις τὸ πρὸς ἐκχύλισιν ὕδωρ, ὁπότε ή δρασίς αὐτοῦ εἶναι ἀντισηπτική, κατὰ τήν δευτέραν περίπτωσιν διοχετεύεται ἐντὸς τοῦ σιροπιῦ ὁπότε δρᾷ και ἀποχρωστικῶς.

Ὅθεν διὰ τῆς χρήσεως τοῦ χλωρίου ή τῶν ὑποχλωριωδῶν ἀλάτων ἐπιτυγχάνεται ἐν προκειμένῳ

α) ή ἀντικατάστασις τοῦ θειώδους ὀξέος ἐν τῇ ἐκσακχάρωσι τῆς σταφίδος.

β) ή συγκράτησις τῶν σιροπιῶν τῆς σταφιδόζυμῶτων.

γ) ή ἀπόσμησις και ή βελτίωσις τῆς γεύσεως τῶν σιροπιῶν.

δ) ή αὔξησις τῆς εἰς τρυγικόν ἀσβέστιον ἀποδόσεως τῶν σιροπιῶν τῆς σταφίδος.

ε) ή καταστροφή τοῦ μεγίστου μέρους τῶν χρωστικῶν, και

ς) ή αὔξησις ἀποδόσεως τοῦ σιροπιῦ λόγω τοῦ ὅτι ἀποφεύγεται ή ὑπὸ τῶν ἀποχρωστικῶν ἀνθράκων συγκράτησις σιροπιῦ.

## ΜΕΡΟΣ ΠΕΜΠΤΟΝ

### Ἀποθειώσεις τεθειωμένων γλευκῶν διὰ χλωρίου.

Εἶναι γνωστόν, ὅτι κατὰ τήν τελευταίαν δεκαπενταετίαν μεγάλα ποσά γλεύκουσ συγκρατοῦνται δι' ἰσχυρῶν δόσεων θειώδους ὀξέος ἀζύμωτα.

Τοιοιουτρόπως κατὰ πάσας τὰς ἐποχὰς τοῦ ἔτους εἶναι δυνατόν νά ὑπάρχωσι γλεύκη, ἅτινα δύνανται κατὰ τὰς ἀπαιτήσεις τῶν ἐξωτερικῶν ἀγορῶν, ἀποθειούμενα νά χρησιμεύσωσιν εἰς τήν κατασκευήν διαφόρων τύπων οἴνων.

Ἡ ἀποθειώσις τῶν γλευκῶν ἐπιτελεῖται δι' αὔξησεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ πρὸς ἀποθειώσιν γλεύκουσ εἰς 70—100° Κ, δι' εἰδικῶν μηχανμάτων ἀποθειωτήρων καλουμένων<sup>53)</sup>.

Ἡμεῖς ἐχρησιμοποίησαμεν μετ' ἐπιτυχίας τὸ χλώριον ἐν προκειμένῳ.

Διὰ τῆς χρήσεως τοῦ χλωρίου ἐπιτυγχάνεται ή δι' ὀξειδώσεως τοῦ θειώδους ὀξέος ἀποθειώσις τοῦ γλεύκουσ.

Ἡ διὰ χλωρίου ἀποθειώσις δύναται νά εἶναι πλήρης ἐν ἀντιθέσει πρὸς τήν δι' ἀποθειωτικῶν συσκευῶν ἐπιτυγχανομένην, καθ' ὅσον κατὰ τήν τελευταίαν ταύτην παραμένει πάντοτε θειώδες.

Εἶναι δυνατόν ὁμως ή ἀποθειώσις νά προχωρήσῃ μέχρι τοῦ ἐπιθυμητοῦ βαθμοῦ, ὥστε νά παραμένῃ πάντοτε μικρά ποσότης θειώδους ὀξέουσ.

Τοιοιουτρόπως εἶναι δυνατόν ν' ἀποθειώσωμεν διὰ χλωρίου τεθειωμένον γλεύκος, και ἐάν μὲν τοῦτο προορίζεται διὰ παρασκευῆν σταφιδίνης, ὀξειδοῦται διὰ χλωρίου πλήρως τὸ ἐνεχόμενον ἐν αὐτῷ θειώδες ὀξύ, τὰ δὲ ἐκ ταύτης σχηματιζόμενα ἄλατα τοῦ ὕδροχλωρικοῦ και θειϊκοῦ ὀξέουσ ἀποτίθενται κατὰ μεγαλείτερον μέρος κατὰ τήν συμπύκνωσιν<sup>53)</sup>, ἐκτὸς ἐάν ἤθελε χρησιμοποιηθῆ δι' οἴνοποίησιν, ὁπότε ἀποθειοῦται μερικῶς διὰ χλωρίου μόνον τὸ πέμπτον τῆς πρὸς ζύμωσιν ποσότητος ἧτοι τὸ ἀναλογοῦν διὰ τήν μητρικὴν ζύμην, τήν ἀνάπτυξιν τῆς ζύμης και τήν προζύμωσιν, καθ' ὅσον προΐούσης τῆς ζυμώσεως ἐνδείκνυται ή τροφοδότησις ταύτης διὰ θειωμένου γλεύκουσ δεδομένου ὅτι τὸ ἐν αὐτῷ θειώδες ὀξύ ἐκδιώκεται διὰ τοῦ ἐκ τῆς ζυμώσεως ἐκλυομένου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακοσ.

Τήν διὰ χλωρίου ἀποθειώσιν τεθειωμένων γλευκῶν προοριζομένων δι' οἴνοποίησιν ἐφαρμοσὰς τῇ ὑποδείξει ἡμῶν εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα ὁ συνάδελφος κ. Φ. Φωτιάδης διεπίστωσε οικονομικά και ποιοτικά ὠφελήματα τῆς μεθόδου ἡμῶν ταύτης.

Πάντως ἐκ τῆς τοιαύτης κατεργασίας οὐδεμία ἀλλοίωσις παρατηρεῖται, δεδομένου, ὅτι τὸ χλώριον εὑρίσκει ὡς πρῶτον ἀποδέκτην τὸ θειώδες ὀξύ, ή δὲ αὔξησις τῶν θειϊκῶν ἀλάτων ἐκ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ θειώδους ὀξέουσ ποικίλει κατὰ τὰς παρατηρήσεις ἡμῶν, μεταξύ 0,2—0,5 κατὰ λίτρον οἴνου.

Οὕτω τὸ χλώριον δύναται μετ' ἐπιτυχίας νά χρησιμοποιηθῆ διὰ τήν ὀξειδωσιν τοῦ θειώδους ὀξέουσ τῶν τεθειωμένων γλευκῶν, ὁπότε ταῦτα ή ὑποβάλλονται εἰς ζύμωσιν ἐλεύθερα θειώδους ὀξέουσ και μικροοργανισμῶν, ἠ ὕφίστανται κατεργασίαν διὰ τήν παρασκευῆν σταφιδίνης καλύτερας ποιότητος.

Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω πλεονεκτημάτων και τῆς παρασκευῆς ἀόσμου και εὐχαρίστου τήν γεῦσιν σταφιδίνης, ή χρήσις τοῦ χλωρίου παρῴσιαζει και οικονομικόν ἐνδιαφέρον ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς ἄλλας δύο μεθόδους παρασκευῆς σταφιδίνης, δεδομένου μάλιστα, ὅτι ή μικρὰ κατανάλωσις τοῦ χλωρίου παρ' ἡμῖν παρεμποδίζει τήν ἀνάπτυξιν τῆς βιομηχανίας τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διασπάσεως τῶν χλωραλκαλιῶν, ἐξ ἧς λαμβάνεται ὡς δευτερεῦον προΐον τὸ χλώριον.

### Τὰ κυριώτερα σημεῖα τῆς ἐργασίας ταύτης

1) Μετὰ τήν ἱστορικὴν ἀνασκόπησιν περιγράφομεν τὰς διαφόρους κατεργασίας τοῦ πρὸς συμπύκνωσιν γλεύκουσ σταφυλῶν και σταφίδουσ. Ὑποδεικνύομεν τήν μεγάλην σημασίαν, ἣν

53) Βιομηχανικὴ ἐφαρμογὴ ἐπιτυχῆς ἐν τῷ ἐργοστασίῳ τῆς Α.Ε. ΖΑΑΕ Χημικὰ Ἐργοστάσια ἐν Πειραιεὶ καθ' ἣν παρήχθη σταφιδίνη ἐλεύθερα θειώδους ὀξέουσ ἐκ τεθειωμένων γλευκῶν.

ἔχει ἡ διαύγασις τῶν γλευκῶν τῶν προοριζομένων διὰ τὴν συμπύκνωσιν, ὡς καὶ τὴν χρῆσιν τοῦ χλωρίου ἐν τῇ κατεργασίᾳ ταύτῃ.

II) Ἐνῶ διεθνῶς ἀναγνωρίζεται ὡς δυνατὴ καὶ ἐφαρμόζεται μόνον ἡ δι' ἀνθρακικοῦ ἀσβεστοῦ μερικὴ ἐξουδετέρωσις τῆς ὀξύτητος τῶν διαφόρων γλευκῶν, πρῶτοι ἡμεῖς ὑπεδείξαμεν καὶ ἐφηρμόσαμεν καὶ ἐν τῇ βιομηχανίᾳ ἔτι τὴν διὰ γαλακτώματος ἀσβέστου ἐξουδετέρωσιν τῶν διὰ συμπύκνωσιν προοριζομένων γλευκῶν ἐπιτυγχανομένης οὕτω πλήρους ἐξουδετερώσεως, ἐνῶ δι' ἀνθρακικοῦ ἀσβεστοῦ ἡ πλήρης ἐξουδετέρωσις εἶναι ἀδύνατος.

III) Ἐξεύρομεν τύπον, βάσει δὲ τούτου πίνακα διὰ τὴν ταχεῖαν ἐξεύρεσιν τῆς εἰς σάκχαρον περιεκτικότητος σιροπίων, προερχομένων ἐκ τῆς ἐκχυλίσεως σταφίδος, βάσει τοῦ βαθμοῦ Βέ.

Ὁ ὕψ' ἡμῶν καθορισθεὶς τύπος εἶδει ἐξαγόμενα πολὺ πλησιάζοντα πρὸς τὰ ἐκ τῶν ἀναλύσεων εὐρισκόμενα ἐν σχέσει πρὸς ἄλλους τύπους καὶ πίνακας, δι' ὃ καὶ ἀνεγνωρίσθη καὶ ἐφαρμόζεται ὑπὸ τοῦ Κράτους.

IV) Προτείνεται τὸ πρῶτον ἡ διὰ χλωρίου ἀντικατάστασις τοῦ θειώδους ὀξέος ἐν τῇ ἐκσακχαρώσει τῆς σταφίδος.

V) Ἡ μέθοδος αὕτη παρουσιάζει σημαντικὰ πλεονεκτήματα, καθ' ὅσον δι' αὐτῆς καθίσταται δυνατὴ, 1) ἡ διὰ χλωρίου συγκράτησις τοῦ γλεύκου καὶ τῶν σιροπίων ἀζυμῶτων 2) ἡ ἀπόσμησις καὶ βελτίωσις τῆς γεύσεως τῶν σιροπίων πλὴν τούτων ἔτυχεν αὕτη βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς.

VI) Προτείνεται τὸ πρῶτον ὁ διὰ χλωρίου ἀποχρωματισμὸς τοῦ γλεύκου καὶ τῶν σιροπίων τῆς σταφίδος, ἐπιτυγχανομένης οὕτω καλυτέρας ἀποδόσεως, καθ' ὅσον ἀποφεύγεται ἡ ἀπώλεια τοῦ σιροπίου τοῦ συγκρατουμένου ὑπὸ τῶν ἀποχρωστικῶν ἀνθράκων, ἀύξάνεται δὲ καὶ ἡ εἰς τρυγικὰ ἄλατα ἀπόδοσις αὐτῶν.

VII) Ὑποδεικνύεται τὸ πρῶτον ἡ διὰ χλωρίου ἀποθειώσεως τῶν θεθειωμένων γλευκῶν διὰ τῆς νέας ταύτης μεθόδου, ἥτις εἶναι κατὰ πολὺ εὐχερεστέρα καὶ οἰκονομικώτερα τῆς διὰ ἀποθειωτικῶν συσκευῶν ἀποθειώσεως, ἐπιτυγχάνεται κατὰ βούλησιν μερικὴ ἢ καὶ πλήρης ἀποθειώσις. Ἡ μέθοδος αὕτη ἔτυχε καὶ βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Σ. Γαλανοῦ: Ἡ χρησιμοποίησις τῆς σταφίδος, Γεωργικὸν Δελτίον 1930.
- 2) Σ. Γαλανοῦ: Ἐπίτομος Χημεῖα Τροφίμων καὶ Εὐφραντικῶν 1933.
- 3) Γ. Ματθαίου: Ὁργανικὴ Χημεῖα 1917.
- 4) Ε. Ἐμμανουήλ: Χημεῖα Τροφίμων καὶ Ποτῶν 1922.
- 5) Θ. Σταθοπούλου: Βρωματοχημεῖα 1926.
- 6) Δαμβέργη-Κομνηνοῦ: Ὁδηγὸς πρὸς ἐξέτασιν ἐδωείμων καὶ ποτῶν 1901.
- 7) Φ. Φωτιάδου: Οἰνολογία 1931.
- 8) Ι. Ζαγανιάρη: Οἰνοποιία 1931.

- 9) Σ. Σταματιάδου: Ἐγγ. Οἰνοποιίας 1899.
- 10) Ὁρ. Στεφανοπούλου: Περὶ τῆς βιομηχανίας τῶν οἴνων ἐν Ἑλλάδι 1932.
- 11) Ὁρ. Στεφανοπούλου: Ἡ συμπύκνωσις τοῦ γλεύκου, περιοδικὸν Ἔργα 1932.
- 12) Ὁρ. Στεφανοπούλου: Ἡ θρεπτικὴ ἀξία τῆς σταφίδος, Σταφιδικὸν Δελτίον 1935.
- 13) Ι. καὶ Ὁρ. Στεφανοπούλου: Τὸ τεχνητὸν ψῦχος 1932.
- 14) Ν. Ρουσοπούλου: Περὶ τῶν βάσεων τοῦ κατὰ προσέγγισιν προσδιορισμοῦ τοῦ σακχάρου εἰς τὰ γλεύκη διὰ πυκνομέτρου καὶ πινάκων Salleron. Ἔργα 1932.
- 15) Θ. Κούλα: Συστατικὰ καὶ χρησιμότης κορινθιακῆς σταφίδος 1938.
- 16) C. Heide: Der Wein 1922.
- 17) F. Goldschmidt: Der Wein 1925.
- 18) J. Ventre: Traité de vinification 1930.
- 19) J. Fabre: Traité Encyclopédique des vins 1929.
- 20) C. Mariller: Le contrôle chimique en distillerie 1939.
- 21) A. Jörgensen: Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie 1940.
- 22) L. Rous: La diffusion 1904.
- 23) P. Mouillefert: Les vignobles et les vins de France et de l'Étranger.
- 24) F. Lafar: Technische Mycologie.
- 25) J. Barbet: La vinerie.  
Bulletin International du Vin.  
Revue de viticulture.  
Journal des Economistes.  
Progrès Agricole et Viticole.  
Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie.

#### *Le rôle du chlore dans le traitement industriel des moûts concentrés.*

Par Orestis Stephanopoulos

Avant d'entrer en matière propre de son sujet, l'auteur, sous titre d'introduction à sa thèse, fait l'historique des moûts concentrés en Grèce depuis Aristote jusqu'à nos jours et décrit la technique appliquée dans leur préparation. Il se borne tout particulièrement sur les moûts provenant du raisin sec de Corinthe et expose ses recherches personnelles sur ceux-ci, ainsi que des méthodes inventées par lui et qui sont en application déjà industrielle. Sa méthode de neutralisation de l'acidité des moûts par le lait de chaux, sans apporter aucune alteration aux moûts, constitue le premier pas dans ses investigations relatives.

Une formule très ingénieuse et pratique indiquée par l'auteur, concernant la détermination approximative en sucre contenu dans le jus du raisin sec, a été aussi estimée comme devant rendre des services pratiques dans le contrôle de l'Etat et comme telle a été reconnue officiellement.

Après cette introduction, l'auteur entre dans sa thèse principale qui se relate à sa méthode de substitution de l'acide sulfureux au chlore dans la diffusion du raisin sec et l'obtention dans la suite des sirops propres destinés à être utilisés dans la préparation du moût concentré. Cette méthode a conduit à des résultats très



satisfaisants tant en laboratoire qu'en industrie.

Des investigations dirigées dans cette voie ont abouti à faire disparaître, par l'utilisation du chlore, les matières colorantes et le goût approprié et désagréable des sirops du raisin

sec de Corinthe et cela sans aucune altération du sucre y contenu.

Enfin, l'auteur décrit en détail sa méthode de désulfuration de moûts sulfités par le chlore qui est destiné à servir précieusement l'industriel des moûts concentrés ainsi que le vinificateur.

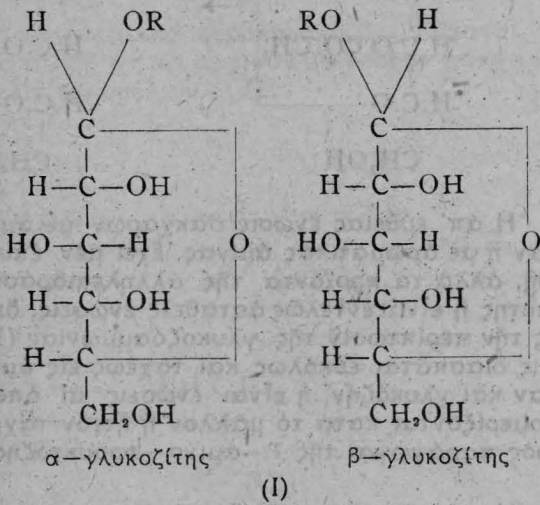
## ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΑΚΧΑΡΩΝ ΜΕΤΑ ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ - ΝΕΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΕΩΣ Ν-ΓΛΥΚΟΖΙΤΩΝ<sup>1)</sup>

Υπό Δρος Φ. Ε. ΣΠΥΡ. Α. ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΥ

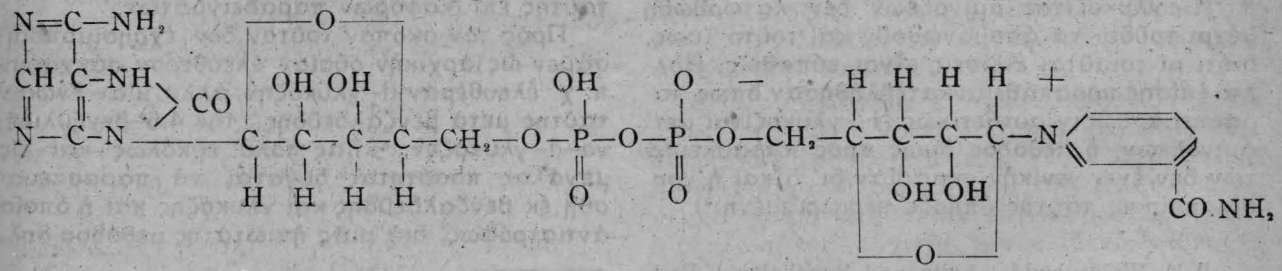
(Εκ τοῦ Ἐργαστηρίου Ὄργανικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν)

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ὡς γνωστόν, τὸ μέγιστον μέρος τῶν εἰς τὴν φύσιν ἀνευρισκομένων ὕδατανθράκων (σακχαρῶν) δὲν εὐρίσκεται εἰς ἐλευθέραν μορφήν, ἀλλὰ ἠνωμένον εἴτε μεθ' ἑαυτῶν, εἴτε μετ' ἄλλων ὑδροξυλιωμένων ὀργανικῶν ἐνώσεων ὑπὸ μορφήν γλυκοζιτῶν. Ἀναλόγως τῆς διαφορᾶς τῆς στερεοχημικῆς διατάξεως εἰς τὸ 1-ἄτομον τοῦ ἀνθρακός, διακρίνομεν α καὶ β γλυκοζίτας (I)



(ἐνθα ROH δύνανται νὰ εἶναι ἀλκοόλαι, φαινόλαι ἰδίως δὲ ἕτερα σάκχαρα).

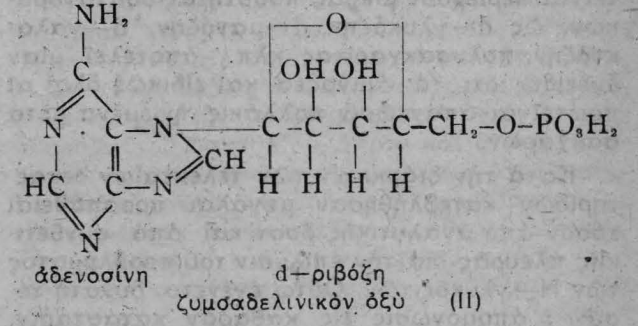


1) Διδακτορική διατριβή ἐγκριθεῖσα ὑπὸ τῆς Φυσικομαθηματικῆς Σχολῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. Περίληψις τῆς ἐργασίας ταύτης κατετέθη εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν πρὸς ἀνακοίνωσιν ὑπὸ τοῦ κ. Λ. Ζέρβα καὶ ἐμοῦ.

Τοιαῦται γλυκοζιτικαὶ ἐνώσεις ὀλιγώτερον διαδεδομένα εἰς τὴν φύσιν, ἀλλ' ἐξ ἴσου μεγάλην βιολογικὴν σημασίαν ἔχουσαι, εἶναι οἱ θειογλυκοζίται (S-γλυκοζίται), ἰδίως δὲ οἱ ἀζωγλυκοζίται (N-γλυκοζίται).

Ἡ σημασία καὶ ἡ ἔρευνα τῶν N-γλυκοζιτῶν ἀπέκτησε μεγαλυτέραν σπουδαιότητα, ἀφ' ἧς κατέστη γνωστόν, ὅτι ὀργανικαὶ ἐνώσεις, ὡς π. χ. αἱ πουρίναι, εὐρίσκονται ἐν τῇ φύσει πολλάκις ὑπὸ μορφήν N-γλυκοζιτῶν εἰς τὰς νουκλεοτίδας, ἰδίως δὲ εἰς τὰ ὀνομαζόμενα νουκλεϊνικὰ ὀξέα, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν συστατικὸν παντὸς ζωικοῦ καὶ φυτικοῦ κυττάρου.

Μία τοιαύτη νουκλεοτίδη εἶναι π. χ. ὁ φωσφορικὸς ἐστὴρ τοῦ ζυμοαδελινικοῦ ὀξέος (II).



Τὸ συμπύραμα τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως, ἢ σὺζυμάση ἢ ἄλλα ἐνδιάμεσα φυράματα, τὰ ὁποῖα καταλύουν πολλὰς ὀξειδοαναγωγικὰς ἀντιδράσεις, εἶναι ἐπίσης N-γλυκοζίται (III).

Είς τās πλείστας τών περιπτώσεων τούτων, ως σάκχαρον άπαντῆ συνηνωμένον κυρίως ἡ d-ριβόζη καὶ διῆ ὑπὸ τὴν μορφήν φωσφορικοῦ ἑστέρος. Ὅλαι αἱ παρομοίας φύσεως τοιαῦται οὐσαί, ως γλυκοζίται, ὑδρολύνονται συνήθως πρὸς ἐλεύθερον σάκχαρον καὶ τὴν ἀντίστοιχον ἀμινο- ἢ ἱμῖνο-ἔνωσιν τῇ ἐπιδράσει ὀξέων καὶ μάλιστα πολὺ εὐκολώτερον παρ' ὅτι οἱ ἀντίστοιχοι O-γλυκοζίται. Ἀφ' ἑτέρου ὑπάρχουν εἰδικά φυράματα τὰ ὁποῖα καταλύουν τὴν ὑδρόλυσιν τοιούτων N-γλυκοζιτῶν εἰς ἓνα pH, κατὰ τὸ ὁποῖον οἱ N-γλυκοζίται ἀπουσία φυραμάτων εἶναι σταθεροί.

Ἡ σημασία τῶν N-γλυκοζιτῶν, ἐγένετο ἀκόμη σπουδαιότερά, ὅταν ὠρισμένοι ἐνδείξεις ἠνάγκασαν μερικοὺς ἐρευνητὰς νὰ θέσουν ὑπὸ συζήτησιν τὸ ἐρώτημα, ἐάν ἐνώσεις σακχάρων καὶ ἀμινοξέων ὑπὸ τὴν μορφήν N-γλυκοζιτῶν παίζουν ἓνα οἰονδήποτε ρόλον κατὰ τὴν ἐναλλαγὴν τῆς ὕλης ἢ γενικῶς εἰς βιολογικὰς ἀντιδράσεις. Οὕτω π.χ. ὁ ὑποβιβασμὸς τῆς ταχύτητος τῆς φυραματικῆς διασπάσεως τῶν πεπτιδίων παρουσία ἐλευθέρου σταφυλοσακχάρου ἐξηγήθη ως μία ἐνδείξις ὅτι ἡ ἐλευθέρα ἀμινομάς ἐνοῦται γλυκοζιτικῶς μετὰ τὸ σάκχαρον, ὅποτε ἐλλείψει ἐλευθέρου ἀμινομάδος τὸ φύραμα δὲν εἶναι ἱκανὸν νὰ ἀναπτύξη τὰς καταλυτικὰς του ἰδιότητάς <sup>1)</sup>.

Ἐπίσης τὸ γεγονός ὅτι σχεδὸν ὅλαι αἱ πρωτεῖναι περιέχουν μικρὰς ποσότητας ὕδατανθράκων, ως d-γλυκόζη, d-μανόζη, d-γαλακτόζη, πολυσακχαρίτας κλπ., ἀποτελεῖ μίαν ἐνδειξιν ὅτι τὰ ἀμινοξέα καὶ εἰδικῶς ὅλαι αἱ πρωτεῖναι ἀπαντῶσιν πολλάκις ἠνωμένα μετὰ σακχάρων.

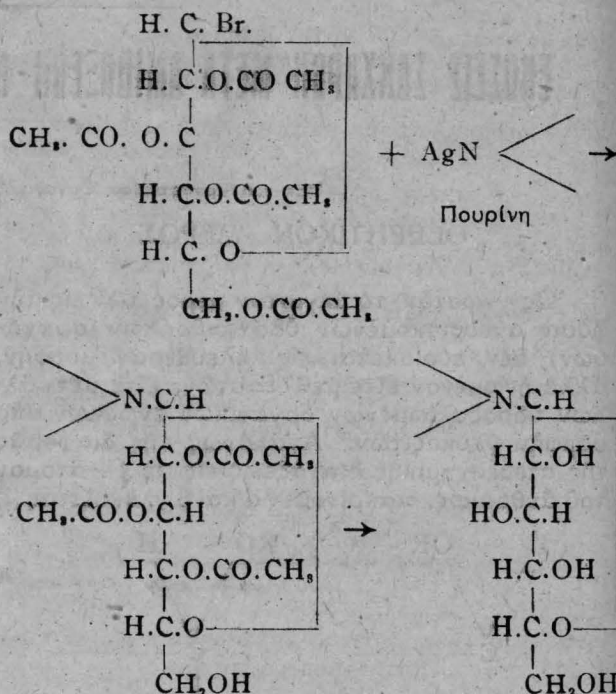
Κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν τελευταίων δεκαετηρίδων κατεβλήθησαν μεγάλα προσπάθειαι τὸσον ἀπὸ ἀναλυτικῆς ὅσον καὶ ἀπὸ συνθετικῆς πλευρᾶς διὰ τὴν ἐπίλυσιν τοῦ προβλήματος τῶν N-γλυκοζιτῶν. Οὕτω ἐγένετο δυνατὴ τὸσον ἡ ἀπομόνωσις εἰς καθαρὰν κατάστασιν, ὅσον καὶ ἡ ἐξερεύνησις τοῦ συντακτικοῦ καὶ στερεοχημικοῦ τύπου διαφόρων N-γλυκοζιτῶν, οἱ ὁποῖοι ὅμως, ως ἀνεφέρθη, περιέχουν ως ἄγλυκον κυρίως πουρίνας.

N-γλυκοζίται ἀμινοξέων δὲν κατωρθώθη μέχρι τοῦδε νὰ ἀπομονωθοῦν καὶ τοῦτο ἴσως, διότι αἱ τοιαῦται ἐνώσεις εἶναι εὐπαθεῖς. Πολλὰ ἐπίσης προσπάθειαι κατεβλήθησαν ὅπως παρασκευασθῶσιν συνθετικῶς N-γλυκοζίται μετὰ ἀμινοξέων, ἡ μέθοδος ὅμως πρὸς παρασκευὴν τῶν δὲν ἔχει γενικὴν σημασίαν δι' ὅ καὶ ἡ χρησιμοποίησις ταύτης ὑπῆρξε περιορισμένη <sup>2)</sup>.

1) E. Waldschmidt-Leitz und Rauchalles: Berichte 61, 645 (1928). — L. Zervas: Eiweissstoffe, εἰς Lehrbuch der physiologischen Chemie herausgegeben von Prof. Flaschenträger. Zürich. 1941.

2) H. von Euler und K. Zeile: Liebigs Annalen 487, 163 (1931).

Προκειμένου π.χ. περὶ N-γλυκοζιτῶν οἱ ὁποῖοι ως N-ἄγλυκον περιέχουν ἑτεροκυκλικὰς ἐνώσεις (π.χ. πουρίνας), ἀκολουθεῖται ἡ μέθοδος τοῦ E. Fischer κατὰ τὴν ὁποῖαν τὸ ἀκετυλιωμένον 1-ἀλογονοσάκχαρον ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ μετ' ἀργύρου ἁλατος τῆς πουρίνης.



Ἡ ἀπ' εὐθείας ἐνωσις σακχάρων μετὰ ἀμμωνίαν ἢ μετὰ ἀρωματικὰς ἀμίνου, ἔχει μὲν ἐπιτευχθῆ, ἀλλὰ τὰ προϊόντα τῆς ἀλληλεπιδράσεως ταύτης ἢ εἶναι ἐντελῶς ἀσταθεῖς ἐνώσεις, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς γλυκοζοαμμωνίας (IV), ἢ τις διασπᾶται εὐκόλως καὶ ταχέως εἰς ἀμμωνίαν καὶ γλυκόζη, ἢ εἶναι ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι ἰσομερίζονται κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ταχέως πρὸς παράγωγα τῆς 1-ἀμινο-φρουκτόζης <sup>3)</sup>.

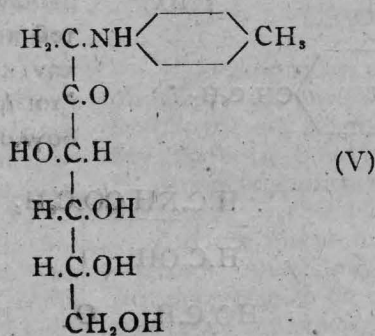
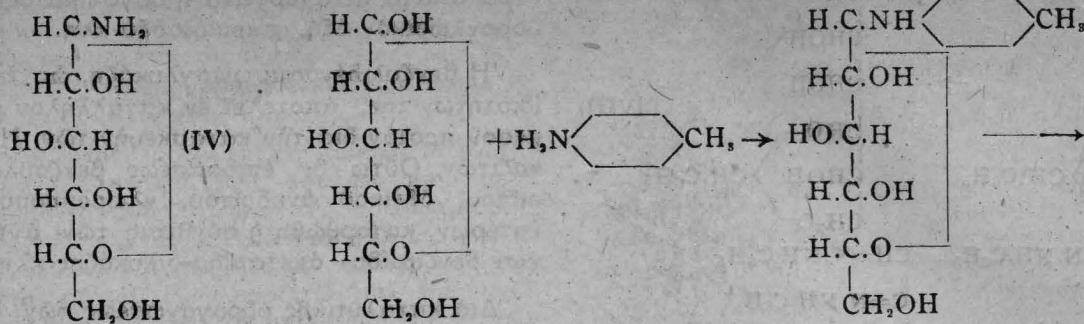
Ἡ παρούσα διατριβὴ ἔχει ως ἀντικείμενον ἐρεύνης τὴν ἀνεύρεσιν μιᾶς νέας μεθόδου παρασκευῆς N-γλυκοζιτῶν καὶ τὴν ἐφαρμογὴν ταύτης ἐπὶ διαφόρων παραδειγμάτων.

Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον δὲν ἐχρησιμοποίησαμεν ὡς ἀρχικὴν οὐσίαν ἐλεύθερον σάκχαρον π.χ. ἐλευθέραν d-γλυκόζη, ἀλλὰ μίαν ἐνωσιν ταύτης μετὰ βενζαλδεύδης, τὴν 4,6-βενζυλιδένο-d-γλυκόζη, <sup>4)</sup> ἢ τις πολὺ εὐκόλως καὶ εἰς μεγάλας ποσότητας δύναται νὰ παρασκευασθῆ ἐκ βενζαλδεύδης καὶ γλυκόζης καὶ ἡ ὁποῖα ἀντιστρόφως, διὰ μιᾶς ἠπιωτάτης μεθόδου δηλ.

3) F. Micheel: Chemie der Zucker und Polysaccharide. Leipzig 1939 (σελίς 183) R. Kühn und F. Weygand: Berichte 70, 769 (1940). F. Weygand: Berichte 72, 1663 (1939).

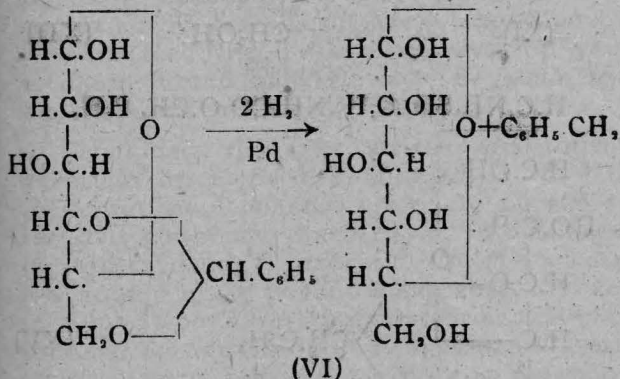
4) L. Zervas: Berichte 64, 2289 (1931).





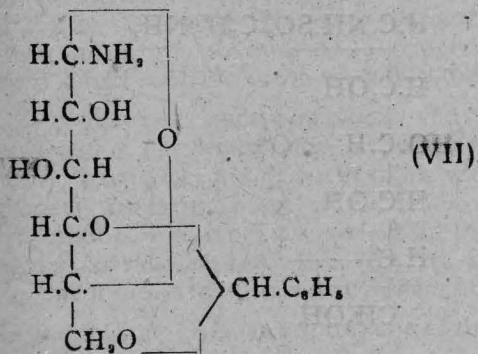
διὰ καταλυτικής υδρογόνωσης, δύναται νὰ διασπασθῆ εἰς τὸ ἀρχικὸν ἐλεύθερον σάκχαρον καὶ εἰς τολουόλιον (VI).

εἰς τὸν σχηματισμὸν τῆς σταθερᾶς ἐνώσεως 4,6-βενζυλιδένο-d-ἀμμωνιογλυκόζης (VII).



Ἡ βενζυλιδένο-γλυκόζη ἀντιδρᾷ, ὡς ἀνεύρομεν, πολὺ εὐκόλως μὲ ἀμίνιας, σχηματιζομένων σταθερῶν N-παραγῶγων. Οὕτω ἐπίδρασις ὑδατικοῦ διαλύματος ἀμμωνίας ἢ ἀλκοολικοῦ τοιοῦτου, ὄπερ δρᾷ ταχύτερον, εἰς 50°-60° ἄγει

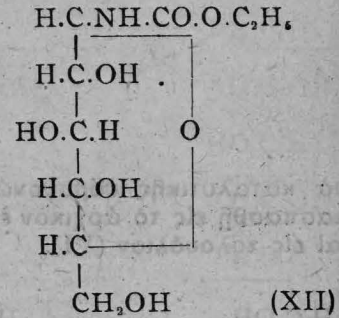
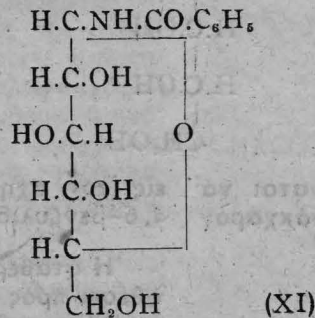
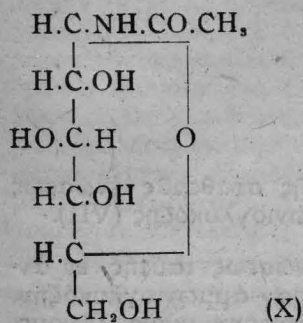
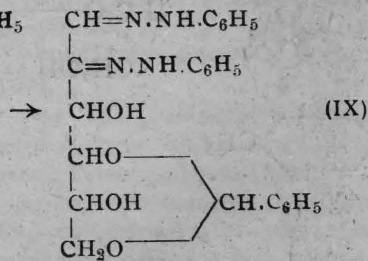
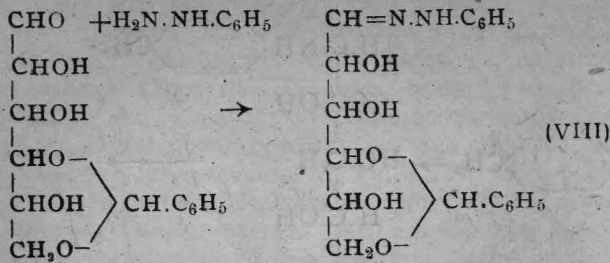
Ἡ σταθερότης τῆς ἐνώσεως ταύτης, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ἐλευθέρην ἀμμωνιογλυκόζην, ὀφείλεται πιθανῶς εἰς στερεοχημικοὺς λόγους. Ἡ συγκρότησις ἐνὸς δευτέρου 6-μελοῦς δακτυλίου εἰς τὰς θέσεις 4-6 τοῦ σακχάρου ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν σταθεροποίησιν τοῦ ἑτέρου γλυκοζιτικοῦ δακτυλίου, ὁπότε καὶ ὁ N-γλυκοζιτικός δεσμὸς ὑφίσταται δυσκόλως ὑδρόλυσιν. Τὸ ὅλον τοῦτο συγκρότημα, στερεοχημικῶς ἐξεταζόμενον, εἶναι σχεδὸν ἐλεύθερον τάσεως. Τὴν ἀπόδειξιν τοῦ συντακτικοῦ τύπου τῆς οὕτω λαμβανομένης ἐνώσεως ἀπεδείξαμεν ὡς ἑξῆς :



α) Δι' ὑδρόλυσεως μὲ ἀραιὰ ὀξέα ἀποσπᾶται ἀμμωνία πρᾶγμα τὸ ὁποῖον θὰ ἦτο ἀδύνατον ἂν ἡ ἀμμωνία εἶχε ἀντικαταστήσῃ ἐν ἑκτῶν εἰς θέσιν 2,3,4,5,6 ὑδροξυλίων τῆς βενζυλιδένο-γλυκόζης. Ἐνώσεις τοιαύτης φύσεως ὡς π.χ. ἡ d-γλυκοζαμίνη δὲν δεικνύουν τοιαύτην ὑδρολυτικὴν διάσπασιν.

β) Δι' ἐπίδρασεως φαινυλοϋδραζίνης εἰς στοιχειομετρικὰς ποσότητας καὶ χαμηλᾶς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ἐνώσεως (VII) λαμβάνεται ἡ γνωστὴ φαινυλοϋδραζόνη, τῆς βενζυλιδένο-γλυκόζης, μὲ περίσσειαν δὲ φαινυλοϋδραζίνης, ἢ ὀξαζόνη τῆς ἀρχικῆς βενζυλιδένο-γλυκόζης (VIII καὶ IX).

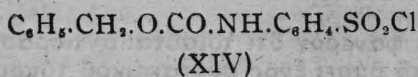
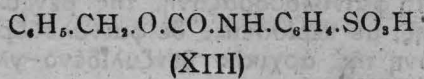
Εἶναι φανερόν ὅτι τοιαῦται ἀντιδράσεις μόνον ἐπὶ τῇ βάσει ἐνὸς συντακτικοῦ τύπου, ὡς ὁ τύπος (IX) παριστᾷ, δύναται νὰ ἐξηγηθοῦν. Ὡς ἀμίνη ἢ ἄνω ἐνωσις (IX), σχηματίζει στα-



Οί συνθετικοί ούτοι γλυκοζίται δέν ανά γουν, τό φελίγγειον ύγρόν,

Ἡ τελευταία αὐτή ἔνωσις εἶναι ὁ πρῶτος ἀντιπρόσωπος τῶν ἀπὸ φαρμακολογικῆς ἀπόψεως δραστικῶν οὐρεθανῶν ὑπὸ γλυκοζιτικῆν μορφήν. Κατεβάλομεν προσπαθείας ὅπως καὶ ἕτερα ἀμίδια, βιολογικῶς ἢ φαρμακολογικῶς δραστικά, συζευχθῶσιν με γλυκόζην, εἰδικῶς δὲ τὰ κατὰ τὴν τελευταίαν πενταετίαν τόσον ἀπὸ ἐπιστημονικῆς ὅσον καὶ ἀπὸ χημικοθεραπευτικῆς ἀπόψεως μεγίστην σπουδαιότητα ἔχοντα σουλφαμίδια.

Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτόν, σουλφανιλικὸν ὀξύ ἐκαρβοβενζοξυλιώθη, ἢ δὲ προκύπτουσα ἔνωσις (XIII) μετετράπη εἰς χλωρίδιον (XIV), τὸ ὁποῖον μετὰ τῆς 4, 6-βενζυλιδένο-ἀμμωνιογλυκόζης

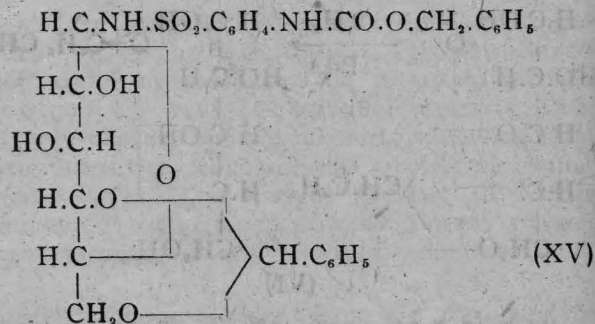


συνεζεύχθη πρὸς τὴν ἔνωσιν (XV).

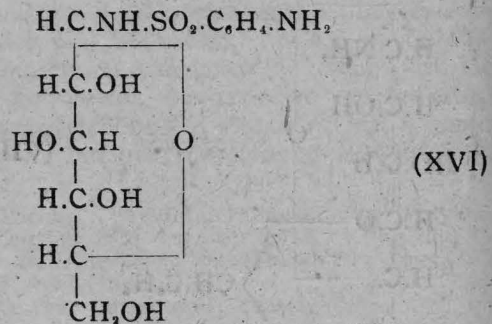
θερὰ ἄλατα με ἀνόργανα ἢ ὀργανικά ὀξέα, ὡς ὕδροχλωρικὸν ὀξύ, πικρικὸν ὀξύ κλπ.

Ἡ βενζυλιδένοαμμωνιογλυκόζη, ὡς ἐκ τῶν ἰδιοτήτων τῆς, ἀποτελεῖ ἕν κατάλληλον ἐνδιάμεσον προϊόν διὰ τὴν κατασκευὴν τῶν N-γλυκοζιτῶν. Οὕτω δι' ἐπιδράσεως βενζοϋλοχλωριδίου, ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου, χλωρομηρμυκικῶν ἑστέρων, κατορθώθη ἡ σύνθεσις τῶν ἀντιστοιχῶν βενζαμίδο-, ἀκεταμίδο-γλυκόζης κλπ.

Διὰ καταλυτικῆς ὕδρογονώσεως τῶν ἐνδιάμεσων τούτων προϊόντων παρουσιάζει μέλανος τοῦ παλλαδίου, ἐλήφθησαν εἰς καθαρῶς χημικῆν κατάστασιν οἱ ἀντιστοιχοὶ N-γλυκοζίται ἤτοι ἡ N-ἀκεταμίδογλυκόζη (X), ἡ N-βενζαμίδογλυκόζη (XI), ὡς καὶ ἡ οὐρεθάνη (XII).



Διὰ καταλυτικῆς ὕδρογονώσεως τοῦ προκύψαντος προϊόντος ἐσχηματίσθη ὁ ἐλεύθερος N-γλυκοζίτης (XVI) ἐκ τοῦ ὁποῖου δυστυχῶς πολὺ





μικράς ποσότητας ηδυνήθημεν να παρασκευάσωμεν και ως εκ τούτου δέν κατέστη δυνατή ή υπό ειδικών μελέτη της επίδράσεως της ένώσεως ταύτης επί πνευμονιοκόκκων, γονοκόκκων, βακίλλων φυματιώσεως κλπ.

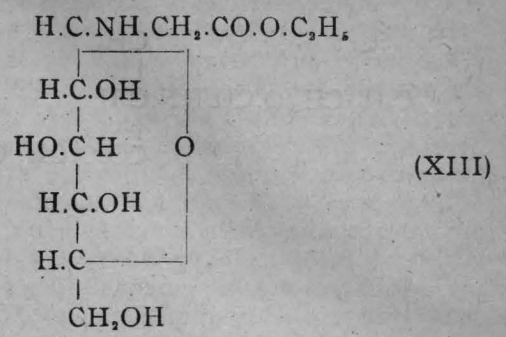
Διά πρώτην φοράν επιτυχάνεται κατά την μέθοδον ταύτην σύζευξις σουλφαμιδίου μετά σακχάρου τή μεσολαβήσει της σουλφαμιδικής ομάδος του πρώτου. Είναι εύλογόν να αναμένη τις, ότι διά της συζεύξεως ταύτης και του σχηματισμού του Ν-γλυκοζίτου θα επιτευχθί και ή ελάττωσις των τοξικών ιδιοτήτων των σουλφαμιδίων, αί όποιαί ως γνωστόν, άποτελοθν τόν μόνον μειονέκτημά κατά την θεραπευτικήν των χρήσιν.

Έκ της πορείας των άνω συνθετικών πειραμάτων, άποδεικνύεται ή σύνταξις των γλυκοζιτών Χ, ΧΙ, ΧΙΙ κλπ. τούς όποιους περιεγράψαμεν άνωτέρω. Μόνον ή στερεοχημική διάταξις εις τό 1-άτομον άνθρακος παραμένει άγνωστος. Η πορεία δηλαδή της συνθέσεως δέν δύναται να δώση άπάντησιν εις τό έρώτημα εάν οί τύποι Χ, ΧΙ, ΧΙΙ έχουν α- ή β-γλυκοζιτικήν διάταξιν. Ως εκ τούτου προσεπαθήσαμεν να λύσωμεν τό πρόβλημα τούτο τή βοηθεία φυραμάτων, ως ή α-γλυκοζιδάση και β-γλυκοζιδάση (έμουλσίνη) τά όποια, ως γνωστόν, έχουν ισχυρώς άνεπτυγμένην στερεοχημικήν έκλεκτικότητα και δι ή α-γλυκοζιδάση διασπᾶ μόνον α-γλυκοζίτας (της d-γλυκόζης), ένφ ή β-γλυκοζιδάση διασπᾶ άποκλειστικώς β-γλυκοζίτας (της d-γλυκόζης).

Πειράματα πρός την κατεύθυνσιν ταύτην απέδειξαν ότι τόσον αί α-δσον και αί β-γλυκοζιδάσαι δέν υδρολύνουν παντελώς ούδένα εκ των άναγραφέντων γλυκοζιτών. Τό πρόβλημα της στερεοχημικής διατάξεως των Ν-γλυκοζιτών παραμένει ως εκ τούτου έκκρεμές, άν και τό πιθανώτερον είναι ότι πρόκειται περι β-γλυκοζιτών. Τό άποτέλεσμα των φυραματικών πειραμάτων καταδεικνύει όμως διά πρώτην φοράν τό διά την χημείαν των φυραμάτων σημαντικόν γεγονός ότι: ή έκλεκτικότης της α-και β-γλυκοζιδάσης δέν έχει μόνον σχέσιν με την στερεοχημικήν διάταξιν εις τό 1-άτομον του άνθρακος, αλλά επεκτείνεται και εις την σύνταξιν του άγλύκου. Με άλλους λόγους ή α-γλυκοζιδάση διασπᾶ μόνον α-Ο-γλυκοζίτας ή δε β-γλυκοζιδάση μόνον β-Ο-γλυκοζίτας, άμφότεραι δε επ' ούδενι λόγω α-ή β-γλυκοζίτας.

Τήν ως άνω περιγραφείσαν νέαν μέθοδον συνθέσεως Ν-γλυκοζιτών έχρησιμοποίησαμεν επίσης επιτυχώς πρός συνθετικήν παρασκευήν ένώσεων σακχάρων μετ' άμινοξέων και μάλιστα τοιούτων άμινοξέων, τά όποια άποτελοθν συστατικά των πρωτεϊνών. Έν τή βιβλιογραφία περιγράφεται μία τοιαύτη ένωσις και δι ή Ν-γλυκοζίτης (XIII), παρασκευασθείς υπό του

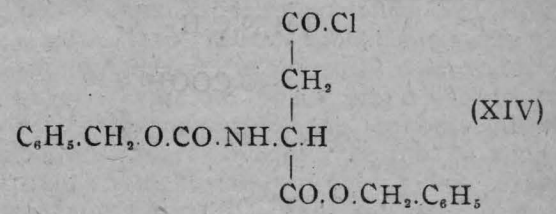
Euler δι' επίδράσεως έστέρους της γλυκοκόλλης επί d-γλυκόζης <sup>5)</sup>).



Η ένωσις αύτη είναι άνάλογος πρός την άμμωνιογλυκόζην (VII) και υδρολύεται εύκόλως δι' ύδατος εις τά συστατικά της ως εκ τούτου δέν κατέστη δυνατόν να ληφθί ή έλεύθερος Ν-γλυκοζίτης μετά την σαπωνοποίησιν του άνω έστέρους.

Διά της ήμετέρας μεθόδου έπετεύχθη ή γλυκοζιτική συνένωσις d-γλυκόζης μετά της l-άσπαραγίνης, ό δε σχηματισθείς Ν-γλυκοζίτης άποτελεί τόν πρώτον άντιπρόσωπον μιάς κρυσταλλικής, σταθεράς ένώσεως σακχάρων μετά άμινοξέου.

Η σύνθεσις του γλυκοζίτου τούτου ήκολούθησε τās εξής φάσεις. Δι' επίδράσεως Ν-καρβοβενζόξυ-β-άσπαραγινικού α-βενζυλεστέρου (XIV) επί 4,6-βενζυλιδένο-άμμωνιογλυκόζης

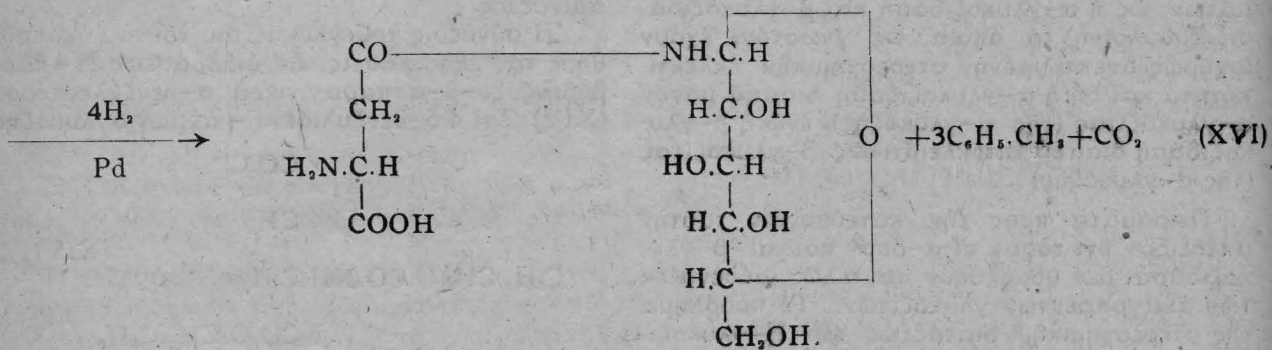
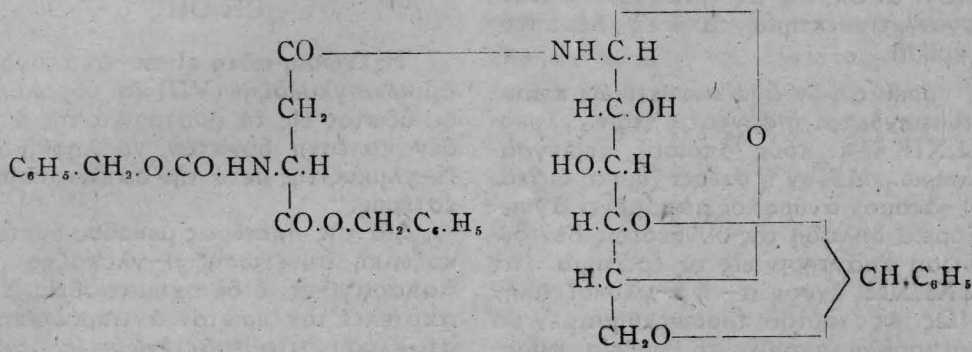
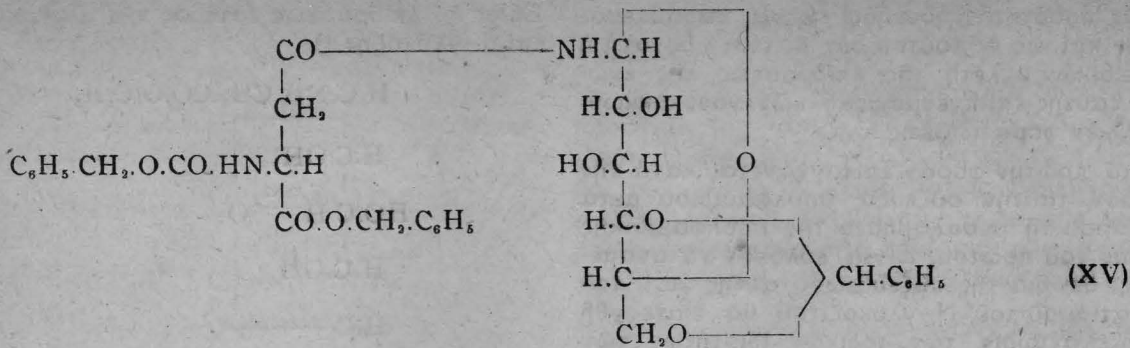


(VII) ελήφθη τό κρυσταλλικόν προϊόν (XV).

Τό τελευταίον τούτο προϊόν υδρογονούται καταλυτικώς παρουσία μέλανος του παλλαδίου, όπότε τόσον ή βενζυλιδενική όμάς, όσον και αί βενζυλικαί τοιαύται, άποσπώνται υπό μορφήν τολουολίου, τό δε έναπουένον παράγωγον του έλευθέρου καρβαμινικού όξέου, άποδίδον διοξειδιον του άνθρακος, μετατρέπεται άμέσως εις ένα έλεύθερον γλυκοζίτην της l-άσπαραγίνης (XVI).

Ως και εις την περίπτωση των άναφερθέντων άκεταμίδο-, βενζαμίδο-γλυκοζιτών, ούτω και ένταύθα ή σύνταξις του νέου τούτου γλυκοζιτου είναι άπολύτως έξηκριβωμένη εκ της πορείας την όποιαν ήκολουθήσαμεν διά την σύνθεσιν αύτου. Άγνωστος όμως παραμένει, όπως και εις τούς άλλους γλυκοζίτας, ή στερεοχημική διάταξις εις τό 1-άτομον του άνθρακος της d-γλυκόζης.

5) H. von Euler und K. Zeile: Liebigs Annalen 487, 163, (1931).



Β-γλυκοζιδάση (έμουλσίνη) ως και α-γλυκοζιδάση (εις την περίπτωσιν ταύτην ἐγένετο χρῆσις ζύμης ἥτις, ὡς γνωστόν, περιέχει μεγάλας ποσότητας α-γλυκοζιδάσης), δὲν ἔχουν καμμίαν ἐπίδρασιν καὶ ἐπὶ τοῦ γλυκοζίτου τούτου.

Ἡ ἐκλεκτικότης τῶν φυραμάτων τούτων ἀποδεικνύεται ἅπαξ ἔτι καὶ ἐπὶ τοῦ γλυκοζίτου τούτου.

Ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ καὶ ἄλλων τοιούτων Ν-γλυκοζιτῶν, δηλ. ἐνώσεων σακχάρων μετ' ἀμινοξέων, τὴν ὁποίαν ἔχομεν ἤδη ἀρχίσει, θὰ μᾶς ἐπιτρέψῃ ὅπως προβῶμεν εἰς συστηματικὴν μελέτην διὰ τὴν τύχην τοιούτων ἐνώσεων κατὰ τὴν λειτουργίαν τῆς ἐναλλαγῆς τῆς ὕλης. Πρέπει ἀσφαλῶς νὰ ὑπάρχουν εἰδικὰ φυράματα ὑδρολύοντα τὰς ἐνώσεις αὐτάς, ὡς ἀποδεικνύει τὸ γεγονός ὅτι αἱ πρωτεῖναι περιέχουν πάντοτε μικρὰς ἢ μεγάλας ποσότητας σακχάρων χημικῶς συνδεδεμένας με' αὐτάς. Ἡ ἀνεύρεσις ὁμῶς καὶ ἡ σπουδὴ τῆς συντακτικῆς καὶ στερεοχημικῆς ἐκλεκτικότητος τοιούτων

φυραμάτων ἔχει ὡς προϋπόθεσιν τὴν ὕπαρξιν καταλλήλων καὶ πολυαρίθμων ὑποστρωμάτων (Substratum), ἢ συνθετικὴ παρασκευὴ τῶν ὁποίων ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὡς ἄνω μεθόδου εἶναι μόνον ζήτημα χρόνου.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

##### 1-ἀμῖνο-4,6-βενζυλιδένο-d-γλυκόζη (VI).

Ἐντὸς φιαλιδίου κλείοντος ἀεροστεγῶς καὶ ἀνθεκτικοῦ εἰς πίεσιν 3-4 ἀτμοσφαιρῶν, φέρονται 60 c. cm. ἀπολύτου μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ὑπὸ ψῦξιν (ψυκτικὸν μίγμα), διαβιβάζεται ἀέριος, ξηρὰ ἀμμωνία μέχρι κορεσμοῦ. Μετὰ τὴν προσθήκην 10 gr. 4,6-βενζυλιδένο-d-γλυκόζης \*) θερμαίνονται τὸ φιαλίδιον ἐντὸς ὑδρολούτρου θερμοκρασίας 55°-60° ἔνθα ἡ οὐσία

1) I. Zervas: Berichte 64, 2289 (1931).



κατ' ἀρχάς μὲν διαλύεται, μετὰ τρεῖς δὲ περὶ-  
που ὥρας κατακρημνίζεται ἢ νέα τοιαύτη ὡς  
δυσδιάλυτος εἰς τὴν ἀλκοόλην. Τὸ φιαλίδιον  
ἀκολούθως ψύχεται εἰς 0°, διηθεῖται, τὸ περιε-  
χόμενον πλύνεται δι' ὀλίγης μεθυλικῆς ἀλκοό-  
λης, εἶτα δι' ὀλίγου αἰθέρου καὶ ξηραίνεται  
ἐντὸς ξηραντήρου περιέχοντος ἀσβεστοχλωρί-  
διον καὶ καυστικὸν κάλιον. Ἀνακρυσταλλω-  
μένη ἐκ μεθυλικῆς ἀλκοόλης ἢ οὐσία λαμβάνε-  
ται ὑπὸ μορφῆν βελονῶν σημ. τήξεως 165°—169°  
Ἀπόδοσις 5,4 gr. ἦτοι 54%.

#### Ἀνάλυσις N:

32,681 mg. οὐσίας ἔδωσαν 1,6 c. cm. ἀζώτου  
(t=24°, 755,7 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N (267,2) Θεωρ. : N% = 5,24.  
Εὐρ. : 5,42.

#### Ἀπαμίνωσις τῆς ἀμίνου—βενζυλιδένο—γλυ- κόζης.

0,5 gr. 1—ἀμίνου—4,6—βενζυλιδένο—d—γλυ-  
κόζης διελύθησαν ἐν ψυχρῷ εἰς 2 c. cm. N/1  
ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἀκολούθως προσετέθησαν  
0,14 gr. νιτρώδους νατρίου. Ὑπὸ ἔκλυσιν ἀζώ-  
του καταπίπτει ἢ 4,6—βενζυλιδένο—d—γλυ-  
κόζη, ἢ ὅποια μετὰ ἀνακρυστάλλωσιν ἐξ ὕδα-  
τος τήκεται εἰς 180° περίπου.

Μίγμα τῆς οὐτῶ ληφθείσης οὐσίας μετὰ κα-  
θαρᾶς βενζυλιδένο—γλυκόζης δὲν παρουσιάζει  
ὑποβιβασμὸν σημ. τήξεως.

#### Ἀντιδράσεις διὰ τῆς φαινυλοϋδραζίνης.

Ὁξαζόνη τῆς 1—ἀμίνου—βενζυλιδένο—γλυ-  
κόζης. 0,47 gr. 1—ἀμίνου—4,6—βενζυλιδένο d  
—γλυκόζης μετὰ 5c. cm. ὕδατος καὶ 3,3c. cm.  
ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ 1c. cm. φαινυλοϋδραζίνης  
ἐτέθησαν εἰς φιάλην ὑπεράνω ζέοντος ὕδατος.  
Κατ' ἀρχάς ἐσχηματίσθη ἢ δυσδιάλυτος φαι-  
νυλοϋδραζόνη, ἢ ὅποια μετ' ὀλίγον διελύθη καὶ  
μετὰ παρέλευσιν 10' ἤρχισε ἐν θερμῷ νὰ κατα-  
πίπτει ἢ ὀξαζόνη. Διηθεῖται ἐν θερμῷ καὶ πλύ-  
νεται διὰ διαλύματος ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ ὕδα-  
τος. Σημ. τήξεως 177°. Ἀνακρυστάλλωσις ἐξ  
ἀπολύτου ἀλκοόλης ἔδωσε κρυσταλλικὰς (χρυ-  
σιζούσας) βελόνας μὲ σημ. τήξεως 210°, δηλ.  
τὴν ὀξαζόνην τῆς βενζυλιδένο—γλυκόζης<sup>7)</sup>.

Φαινύλ—ὑδραζόνη τῆς 1—ἀμίνου—βενζυλιδέ-  
νο—γλυκόζης. 0,6 gr. 1—ἀμίνου—4,6—βενζυλι-  
δένο—d—γλυκόζης διαλύονται εἰς 16,6 c. cm.  
παγωμένου ὕδατος περιέχοντος 3,3c. cm. ὀξει-  
κοῦ ὀξέος, προστίθενται δὲ κατόπιν 0,2c. cm.  
φαινυλοϋδραζίνης. Ἀνακρυσταλλοῦμεν ἀπὸ  
ἀπόλυτον ἀλκοόλην (ἀποφεύγοντες τὴν παρα-  
τεταμένην θέρμανσιν!). Ἐλήφθησαν οὕτω ἄ-  
χροοὶ κρύσταλλοι εἰς βελόνας μὲ σημ. τήξεως  
178° ἀντὶ 181°, ὡς ἀναφέρει ἢ βιβλιογραφία<sup>7)</sup>.

#### 1 ἀκεταμίδου—d—γλυκόζης (X)

1—ἀκεταμίδου—4,6—βενζυλιδένο—d—γλυ-  
κόζης. Εἰς τὸ αἰώρημα 2 gr. 1—ἀμίνου—4,6—  
βενζυλιδένο—d—γλυκόζης ἐντὸς 5c. cm. ἀνύ-  
δρου πυριδίνης προστίθενται ὑπὸ ἀνατάραξιν  
καὶ ψύξιν (0°) 0,75c. cm. ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου εἰς  
2—3 δόσεις. Ἀφίνομεν τὴν φιάλην ἐπὶ τινα χρό-  
νον εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν διὰ τὴν ἀντί-  
δρασιν, ὅτε καταπίπτει οὐσία κρυσταλλική.  
Ταύτην διηθοῦμεν, πλύνομεν δι' ὀλίγης ψυχρᾶς  
ἀλκοόλης καὶ ξηραίνομεν. Ἀνακρυστάλλωσις  
ἀπὸ μεθυλικῆν ἀλκοόλην ἔδωσε 1,6 gr. (80%  
τοῦ θεωρητικοῦ) βελόνας, αἱ ὅποια θερμαινό-  
μεναι ἀρχίζουσι νὰ ἀποσυντίθενται περὶ τοὺς  
240° καὶ τήκονται περὶ τοὺς 252°. Ἡ οὐσία εἶ-  
ναι δυσδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ, διαλυτὴ εἰς τὴν  
ἀλκοόλην καὶ τὸν ὀξεικὸν αἰθυλεστέρα. Ἡ πα-  
ρασκευὴ τῆς ἐνώσεως ταύτης παρουσιάζει δυ-  
σκολίαν τινὰ κατὰ τοῦτο, διότι εἰς τὸ μῆριον  
τῆς ἀρχικῆς ἐνώσεως ὑπάρχουσι δύο ἐλεύθερα  
ὑδροξύλια. τὰ ὅποια δύνανται νὰ προσλάβουσι  
ἐπίσης ἀκυλομάδας, μολονότι ἢ ἀκυλίωσις τῆς  
ἀμινομάδος εἶναι κατὰ πολὺ εὐκολωτέρα. Ὡς  
ἐκ τούτου εἶναι πρακτικώτερον ὅπως ἢ ἀρχικὴ  
οὐσία ἀκυλιωθῆ πλήρως, κατόπιν δὲ δι' ἥπιας  
σαπωνοποιήσεως ἀπομακρυνθοῦν τὰ O—ἀκύλια  
ὁπότε λαμβάνεται ἢ N—ἀκεταμίδου—ἐνώσις εἰς  
καθαράν κατάστασιν.

1—ἀκεταμίδου—2,3—διακετύλου—4,6—βεν-  
ζυλιδένο—d—γλυκόζης. 10,7 gr. 1—ἀμίνου—4,6—  
βενζυλιδένο—d—γλυκόζης, φέρονται ἐντὸς φιά-  
λης μὲ 40c. cm. ἀνύδρου πυριδίνης καὶ ψύχον-  
ται εἰς 0°. Μετὰ ταῦτα προστίθενται 20c. cm.  
ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου (περίσσεια), ἀναταράσσον-  
ται μέχρι τελείας διαλύσεως καὶ ἀφίνονται εἰς  
τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἐπ' ἀρκετὸν διὰ τὴν  
ἀντίδρασιν. Μετὰ δίωρον παραμονὴν προστί-  
θενται τεμάχια πάγου καὶ ὀλίγον κατ' ὀλίγον  
παγωμένον ὕδωρ. Καταπίπτει τότε ἄφθονος  
κρυσταλλικὴ μάζα, ταύτην διηθοῦμεν, πλύνομεν  
δι' ὕδατος, ξηραίνομεν καὶ ἀνακρυσταλλοῦμεν  
ἐξ ἀλκοόλης. Ἀπόδοσις 11,8 gr. (75% τοῦ θε-  
ωρητικοῦ) βελόνας, σημ. τήξεως 255°.

14 gr. τῆς οὐσίας ταύτης προσετέθησαν εἰς  
50c. cm. διὰ ξηρᾶς ἀμμωνίας εἰς 0° κεκορεσμένης  
μεθυλικῆς ἀλκοόλης. Μετὰ 24 ὥρας κατέπεσε ἢ  
1—ἀκεταμίδου—ἐνώσις, ἢ ὅποια διηθεῖται. Ἐκ  
τῶν ἀλμολοῖπων μετὰ ἀπόσταξιν ἐν κενῷ ἐλή-  
φθη στερεὰ ποσότης τῆς οὐσίας. Ἀπόδοσις 75%,  
βελόνας, σημ. τήξεως 247°.

Καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις πρὸς (X). 4,6 gr. 1—  
ἀκεταμίδου—4,6—βενζυλιδένο—d—γλυκόζης δι-  
αλελυμένα ἐντὸς τῆς ἀπαιτουμένης ποσότητος  
ἀλκοόλης καὶ 6c. cm. ὀξεικοῦ ὀξέος, ὑδρογο-  
νῶθησαν καταλυτικῶς παρουσίᾳ μέλανος τοῦ  
παλλαδίου ὅπερ παρεσκευάσθη κατὰ τὴν μέθο-  
δον Wieland-Putnoky<sup>8)</sup>. Εἰς διάστημα 2 ὥρων

8) Wieland-Putnoky: Berichte 45, 489 (1912) καὶ  
52, 1576 (1919).

7) L. Zervas: Berichte 64, 2289 (1931).

(XVI)

αρχίν  
ιάτων  
ποίων  
μόνον

(VI)

ος καὶ  
, φέ-  
ρόλης  
ίζεται  
Μετὰ  
—γλυ-  
ὑδρο-  
οὐσία

παρελήφθησαν υπέρ τὰ 700 c. cm. υδρογόνου ( $t=20^{\circ}$ , 759mm.), δηλαδή  $2H_2$  κατά γραμμομόριον ουσίας. Μετά τὸ πέρασ τῆς υδρογονώσεως, τὸ διάλυμα διηθήθη εἰς ὀλίγον ὕδωρ καὶ ἀπεστάχθη ἐν κενῷ ( $30^{\circ}-35^{\circ}$ ) τὸ ὑπόλειμμα διελύθη εἰς ὀλίγον ὕδωρ καὶ ἀπεστάχθη ἐκ νέου πρὸς ἐκδίωξιν τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος. Δι' ἀνακρυστάλλωσέως δι' ὀλίγου θερμοῦ ὕδατος λαμβάνονται 2,8 gr. πρίσματα, σημ. τήξεως  $255^{\circ}$ .

**Ἀνάλυσις C, H καὶ N:**

26,322mg. οὐσ. ἔδωσαν 2,8ccm. ἀζώτου ( $t=25^{\circ}$ , 759,8mm.).  
4,658mg » » 7,450mg.  $CO_2$ , 2800mg.  $H_2O$   
 $C_8H_{15}O_6N$  (221,1) Θεωρ. C% $=43,43$  H% $=6,78$  N% $=6,33$   
Εὐρ. 43,64 6,73 6,49

**1—Βενζαμίδο—d—γλυκόζη (XII)**

**1—βενζαμίδο—4,6—βενζυλιδένο—d—γλυκόζη.** 7,8 gr. 1 ἀμίνιο—4,6—βενζυλιδένο—d—γλυκόζης φέρονται μετὰ 23 c.cm. ἀνύδρου πυριδίνης εἰς φιάλην καὶ ψύχονται διὰ ψυκτικοῦ μίγματος. Μετά ταῦτα προστίθενται εἰς δόσεις ἀνά 0,5 c.cm., ἐν ὄλῳ 3. 5c.cm. βενζοϋλοχλωριδίου. Μετά ἡμῶρον παραμονὴν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, ρίπτομεν τεμάχια πάγου ὑπὸ ἀνατάραξιν καὶ ὀλίγον κατ' ὀλίγον παγωμένον ὕδωρ. Οὕτω κατέπεσε οὐσία λευκὴ καὶ κρυσταλλικὴ. Ταύτην διηθοῦμεν καὶ πλύνομεν δι' ὀλίγου ὕδατος ὁμοίως παγωμένου. Ἀνακρυσταλλοῦμεν ταύτην ἀπὸ αἰθυλικῆν ἀλκοόλην μετὰ κυβικῶν τινῶν ὀξεικοῦ ὀξέος, πλύνομεν δι' ὕδατος καὶ εἴτα δι' αἰθέρος καὶ ξηραίνομεν. Ἀπόδοσις 6 gr., βελόναι, σημ. τήξεως  $250^{\circ}$ .

**Καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις πρὸς (XI).** 1,75 gr. τῆς ὡς ἄνω περιγραφείσης οὐσίας διελύθησαν εἰς τὴν ἀναγκαίαν ποσότητα ὀξεικοῦ ὀξέος προστεθέντων ὀλίγων κυβ. ἐκατ. ἀπολύτου μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ υδρογονώθησαν καταλυτικῶς παρουσίᾳ μέλανος τοῦ παλλαδίου κατὰ τὴν ἄνω περιγραφείσαν μέθοδον. Μετὰ τρεῖς ὥρας περίπου ἡ ὑδρογόνωσις ἐπερατώθη καταναλωθέντων 225 c.cm. υδρογόνου ( $t=15^{\circ}$ , 750,8 mm). Τὸ διάλυμα διηθήθη καὶ ἀπεστάχθη ἐν κενῷ μέχρι ξηροῦ εἰς θερμοκρασίαν οὐχὶ ἀνωτέραν τῶν  $40^{\circ}$ . Τὸ κρυσταλλικὸν ὑπόλειμμα διηθήθη, θερμανθὲν ἐλαφρῶς, εἰς μεθυλικῆν ἀλκοόλην καὶ ἀπεστάχθη ἐκ νέου. Μετὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν ἐκ μεθυλικῆς ἀλκοόλης ἐλήφθησαν 1,3gr. βελόνων σημ. τήξεως  $229^{\circ}$ .

**Ἀνάλυσις C, H καὶ N.**

32,682mg οὐσ. ἔδωσαν 2,69ccm ἀζώτου ( $t=22^{\circ}$ , 758,7mm).  
5,458mg » » 10,690mg  $CO_2$ , 2,860mg  $H_2O$   
 $C_{12}H_{17}O_6N$  (271,1) Θεωρ. C% $=55,12$ , H% $=6,00$ , N% $=4,96$   
Εὐρ. 55,22 6,06 4,80

**1—καρβοαιθίδου—ἀμινογλυκόζη (XII)**

(Οὐρεθάνο—γλυκόζη)

**1—καρβοαιθιανοξὺν—ἀμίνιο—4,6—βενζυλιδένο—d—γλυκόζη.** 10gr. 1—ἀμίνιο—4,6—βενζυλιδέ-

νο—d—γλυκόζης φέρονται μετὰ 30c. cm. ἀνύδρου πυριδίνης ἐντὸς φιάλης σφαιρικῆς ψυχομένης ἐξωτερικῶς διὰ ψυκτικοῦ μίγματος μέχρι  $0^{\circ}$ . Μετά ταῦτα προστίθενται εἰς 3 δόσεις 4gr. χλωρανθρακικοῦ αἰθυλεστέρος. Μετὰ τὴν παραμονὴν ἐπὶ δύο ὥρας εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν προστίθεται βραδέως ψυχρὸν ὕδωρ, ἐπότε καταπίπτει κρυσταλλικὴ μάζα (βελόναι). Ἀκολούθως ἐγένετο διήθησις, ἔκπλυσις δι' ὀλίγου ψυχροῦ ὕδατος καὶ κατόπιν διὰ ψυχρᾶς ἀλκοόλης. Μετὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν ἀπὸ μεθυλικῆν ἀλκοόλην, ἐλήφθησαν 9 gr. σημ. τήξεως  $190^{\circ}$ .

**Καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις πρὸς (XII).** Ὑποβάλλομεν τὴν ὡς ἄνω ἔνωσιν εἰς καταλυτικὴν ὑδρογόνωσιν χρησιμοποιοῦντες ὡς καταλύτην παλλάδιον. Οὕτω 2 gr. οὐσίας διαλύονται εἰς τὴν ἀπαιτουμένην ποσότητα ἀλκοόλης καὶ προστίθενται 2c. cm. ὀξεικοῦ ὀξέος. Μετὰ 2 περίπου ὥρας ἡ ὑδρογόνωσις ἔχει περατωθῆ καταναλωθέντων 280c. cm. ( $t=17^{\circ}$ , 758, 7mm.). Τὸ μετὰ τὴν διήθησιν τοῦ καταλύτου ληφθὲν διάλυμα ὑποβάλλομεν εἰς ἀπόσταξιν ἐν κενῷ μέχρι ξηροῦ καὶ εἰς θερμοκρασίαν οὐχὶ ἀνωτέραν τῶν  $40^{\circ}$ . Ἐκ τῆς ἀποστάξεως παρελήφθη σιρόπιον, τὸ ὁποῖον δι' ἐπανειλημμένων διαλύσεων καὶ ἀποστάξεων μετ' ἀλκοόλης διετηρεῖτο ὑπὸ τὴν ὡς ἄνω μορφήν. Τέλος διαλύεται εἰς ἀλκοόλην καὶ κατακρημνίζεται δι' αἰθέρος, βοηθουμένης τῆς κατακρημνίσεως δι' ἐλαχίστης τριβῆς. Οὕτω παρελήφθησαν κρύσταλλοι (βελόναι). Μετὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν ἐξ ὀξεικοῦ αἰθυλεστέρος, τῆ προσθήκῃ ὀλίγων σταγόνων αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, ἡ οὐσία τήκεται εἰς  $160^{\circ}$ . Ἀπόδοσις 1,5 gr.

**Ἀπόδοσις C, H καὶ N:**

28,623mg. οὐσ. ἔδωσαν 2,66ccm ἀζώτου ( $t=25^{\circ}$ , 759,2mm).  
4,268mg. » » 7,398mg.  $CO_2$ , 2880mg.  $H_2O$   
 $C_9H_{17}O_7N$  (251,1) Θεωρ. C% $=42,68$  H% $=7,11$  N% $=5,50$   
Εὐρ. 42,44 7,22 5,71

**Πειράματα πρὸς σύνθεσιν**

**1—γλυκόζο—οὐρίας.**

Ἐλήφθησαν 2 gr. 1—ἀμίνιο—4,6—βενζυλιδένο—d—γλυκόζης καὶ προσετέθησαν 7,8c. cm. N/1 ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ψυχροῦ. Ἡ οὐσία ἐντὸς ὀλίγου δι' ἀνακινήσεως διελύθη καὶ προσετέθησαν 0,6 gr. κυανικοῦ καλίου. Μετ' ὀλίγον ἤρχισε νὰ καταπίπτῃ ἄχρους οὐσία ὑπὸ μορφήν μαστίχης, ἥτις ὁμῶς κρυσταλλοῦται διὰ πλύσεως μετ' ψυχρὸν ὕδωρ. Δι' ἀνακρυστάλλωσέως ἐξ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης παρελήφθησαν βελόναι (1,45 gr.), σημ. τήξεως  $183^{\circ}-184^{\circ}$ .

**Καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις.** 1,75 gr. οὐσίας, διαλελυμένης εἰς μεθυλικῆν ἀλκοόλην, υδρογονώθησαν καταλυτικῶς παρουσίᾳ μέλανος τοῦ παλλαδίου, προστεθέντων ὀλίγων ι.υβ. ἐκ. ὕδατος καὶ 3c. cm. ὀξεικοῦ ὀξέος. Ἐντὸς δύο ὥρων ἡ ὑδρογόνωσις ἔχει περατωθῆ καταναλωθέντων τῶν ἀπαιτουμένων κυβ. ἐκ. υδρογόνου, ἥτοι



438,7 c. cm. ( $t=31^{\circ}$ , 753,5 mm.). 'Ακολουθως διηθήθη και το διήθημα υπεβλήθη εις απόστα ξιν έν κενῷ και εις θερμοκρασίαν κατωτέραν τῶν  $40^{\circ}$ .

Παρά τὰς μεγάλας προσπαθείας ὅπως λάβωμεν οὐσίαν κρυσταλλικήν, τοῦτο δὲν ἐπετεύχθη. Ὡς ἐκ τούτου προέβημεν εις ἀκετυλίωσιν τῆς οὐσίας, ἣτις ἐλήφθη εις κατάστασιν σιροπιώδη. Ἐντὸς τῆς οὐσίας προστίθενται 8 c. cm. ἀνύδρου πυριδίνης και 10 c. cm. ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου και ἀφίεται τὸ ὄλον εις τὴν συνήθη θερμοκρασίαν διὰ τὴν ἀντίδρασιν. Μετὰ ταῦτα τὸ περιεχόμενον χύνεται ἐντὸς παγωμένου ὕδατος, ἐξουδετερώνεται ἢ πυριδίνη δι' ὀξεικοῦ ὀξέος, ἐκχυλίζεται δι' ὀξεικοῦ αἰθυλεστέρος, τὸ ἐκχύλισμα πλύνεται δι' ὕδατος, εἶτα δι' ἀραιοῦ θειϊκοῦ ὀξέος, πλύνεται ἐκ νέου δι' ὕδατος, κατόπιν διὰ πυκνῆς διαλύσεως δισανθρακικοῦ καλίου και τέλος δι' ὕδατος. Ἡ οὕτω ληφθεῖσα στιβάς τοῦ ὀξεικοῦ αἰθυλεστέρος διηθεῖται διὰ ξηροῦ και πτηχωτοῦ ἠθμοῦ, ξηραίνεται δι' ἀβεστοχλωριδίου και ἀποστάζεται ἐν κενῷ. Τῇ προσθήκῃ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης ἐλήφθησαν βελόναι (0,15 gr.), αἱ ὁποῖαι μετὰ τὴν ἀνακρυστάλωσιν ἐτήκοντο εις  $215^{\circ}$ .

Κατὰ τὴν στοιχειακὴν ἀνάλυσιν εὑρέθη, ὅτι ἡ οὐσία περιέχει 49,65% C, 5,63% H, και μόλις 2,7% N. ἐνῶ διὰ τὴν γλυκοζουρίαν ὑπολογίζεται περιεκτικότης εις C 46,15% εις H 5,64% και εις N 7,17%. Προφανῶς ἡ σύνθεσις ἔλαβε διαφορετικὴν πορείαν, αἱ μικραὶ ὁμως ἀποδόσεις δὲν μᾶς ἐπέτρεψαν ἐπὶ τοῦ παρόντος ὅπως καθορίσωμεν τὸν συντακτικὸν τύπον τῆς νέας ταύτης οὐσίας.

#### 1—σουλφανιλαμίδο—d—γλυκόζη (XVI)

**Καρβοβενζόξυ—σουλφανιλικὸν νάτριον.** 9,75 gr. τοῦ μετὰ νατρίου ἄλατος τῆς σουλφανιλίνης διελύθησαν εις 25—30 c. cm. ὕδατος εις τὴν συνήθη θερμοκρασίαν εις τρόπον ὥστε νὰ σχηματισθῇ διάλυμα 2n. Μετὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ἄλατος προστίθεται ἀνάλογος ποσότης καρβοβενζοξυχλωριδίου, ἦτοι 8,5—9 gr. και περί τὰ 30 c. cm. καυστικοῦ νατρίου. Ἡ προσθήκη τοῦ χλωριδίου και τοῦ ἀλκάλειος γίνεται εις δόσεις και εις τὰς ἀντιστοιχοὺς πάντοτε ποσότητας, μεθ' ἐκάστην δὲ προσθήκην ἐπακολουθεῖ ἰσχυρὰ ἀνατάραξις. Ἐλήφθη ἡ φροντίς νὰ προστίθεται πάντοτε πρῶτον τὸ ἄλκαλι, ἢ δὲ ἀντίδρασις νὰ εἶναι πάντοτε ἀλκαλικὴ καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος. Μετὰ πολὺωρον παραμονὴν τοῦ μίγματος εις συνήθη θερμοκρασίαν, ἀλλὰ ὑπὸ συνεχῆ ἀνατάραξιν διηθεῖται τοῦτο, πλύνεται δι' ὀλίγης ψυχρᾶς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης και εἶτα δι' αἰθέρος. Ἀκολουθως ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ αἰθυλικὴν ἀλκοόλην. Ἀποδόσεις 7,5 gr., ἄχροα πρίσματα.

#### 'Ανάλυσις N.

64,742 mg οὐσ. ἔδωσαν 2,65 c. cm. ἀζώτου ( $t=21^{\circ}$ , 758 mm).  
C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NSNa (329) Θεωρ. N% = 4,47  
Εὐρ. 4,62

**Καρβοβενζόξυ—σουλφανίλο—χλωρίδιον (XIV).** 5 gr. τοῦ μετὰ νατρίου ἄλατος τῆς ὡς ἄνω ἐνώσεως διελύθησαν ἐν θερμῷ εις 10 c. cm. ἀπεσταγμένου ὕδατος και προσετέθησαν 50 c. cm. ἀκετόνης και 10 c. cm. ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος. Μετ' ὀλίγον διηθήθη τὸ ἀποβληθὲν νατριοχλωρίδιον, τὸ δὲ διήθημα ἀπεστάχθη ἐν κενῷ εις θερμοκρασίαν  $30^{\circ}$ — $35^{\circ}$ . Εἰς τὸ ὑπόλειμμα προστίθεται ἐπανειλημμένως ἀπόλυτος ἀκετόνη, πρὸς τελείαν ξήρανσιν ἀφ' ἐνός και πρὸς τελείαν ἀπομάκρυνσιν τοῦ μὴ ἀντιδράσαντος ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος ἀφ' ἑτέρου. Τὸ οὕτω παρασκευασθὲν ἐλεύθερον ὀξύ, τοῦ ὁποῖου τὸ βᾶρος εἶναι περίπου 4 gr., φέρεται μετὰ 10 c. cm. ἀνύδρου χλωροφορμίου εις φιαλίδιον μετὰ ἀβεστοχλωριδίου και προστίθενται ὑπὸ ψύξιν 0,35 gr. πενταχλωριοφωσφόρου. Μετὰ τὴν ἀντίδρασιν ἐγένετο ταχέως διήθησις και ἀπόσταξις ἐν κενῷ εις συνήθη θερμοκρασίαν μέχρι ξηροῦ. Τὸ ἀποβληθὲν χλωρίδιον ἀνεκρυσταλλώθη ἐξ ὀλίγου ἀνύδρου χλωροφορμίου τῇ προσθήκῃ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος.

**1—καρβοβενζόξυ—σουλφανίλο—1—ἀμίνο—d—γλυκόζη (XV).** 1 gr. 1—ἀμίνο—d—γλυκόζης φέρεται ἐντὸς 10 c. cm. ἀνύδρου χλωροφορμίου ὑπὸ ψύξιν, προστίθενται δὲ 1,3 gr. τοῦ ἄνω περιγραφέντος και προσφάτως παρασκευασθέντος χλωριδίου. Τὸ μίγμα ἀνακινεῖται συνεχῶς μέχρι διαλύσεως τῶν δύο οὐσιῶν και ἀκολουθως ἀφίεται εις τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἐπὶ δίωρον διὰ τὴν ἀντίδρασιν. Ἀκολουθως τὸ ὑγρὸν χύνεται ἐντὸς παγωμένου ὕδατος, τὸ ὁποῖον περιέχει ὀλίγον ὀξεικὸν ὀξύ. Τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως παραλαμβάνεται δι' ἐκχυλίσεως μετὰ ὀξεικοῦ αἰθυλεστέρος ἐντὸς διαχωριστικῆς χροάνης. Τὸ ἐκχύλισμα πλύνεται δι' ἀραιοῦ θειϊκοῦ ὀξέος, εἶτα δις δι' ὀλίγου ὕδατος, κατόπιν διηθεῖται διὰ ξηροῦ ἠθμοῦ και ὑποβάλλεται εις ἀπόσταξιν ἐν κενῷ και εις  $30^{\circ}$ — $35^{\circ}$ . Τὸ ἕναπομείναν σιροπιώδες ὑγρὸν, κατακρημνίζεται δι' ὕδατος. Οὕτω λαμβάνονται 0,5 gr. τεφροχρόου και ἀμόρφου οὐσίας, ἢ ὁποῖα διαλύεται εὐκόλως εις ἀλκοόλην, ἀκετόνην και ἀλκάλια. Ἡ οὐσία θερμοινομένη ἀποσυντίθεται περί τοὺς  $220^{\circ}$ .

#### 'Ανάλυσις N.

38,690 mg οὐσ. ἔδωσαν 1,95 cc cm ἀζώτου ( $t=22^{\circ}$ , 758,6 mm).  
C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S (469,2) Θεωρ. N% = 5,03  
Εὐρ. 5,26

#### 1—ἀσπαραγίνο—d—γλυκόζη (XVI).

**4,6—βενζυλιδένο—1—ἀμινογλυκόζο—N—καρβοβενζόξυ—α—ἀσπαραγινικὸς βενζυλεστέρ.** 15 gr. N—καρβοβενζόξυ—α—ἀσπαραγινικοῦ

βενζυλεστέρος <sup>9)</sup>, διελύθησαν εις 60c. cm. άνύδρου αιθέρος έντός φιάλης μετά σωλήνος άσβε στοχλωριδίου και υπό ισχυράν ψύξιν (-5°), προσετέθησαν ταχέως εις ταυτα 10 gr. πενταχλωριοφωσφόρου υπό διαρκή ψύξιν και άνατάραξιν. Όταν το διάλυμα κατέστη διαυγές, συνεπικνώθη έν κενώ εις συνήθη θερμοκρασίαν και υπό προφύλαξιν έκ της άτμοσφαιρικής ύγρασίας. Μετά την συμπύκνωσιν, τό υπόλειμμα έξεπλύθη 2—3 φορές δι' άνύδρου πετρελαϊκού αιθέρος πρὸς άπομάκρυνσιν τοῦ όξυχλωριούχου φωσφόρου, όπερ ψυχθέν παρέσχε κρυστάλλους έκ χλωριδίου. Μετά ταυτα τίθενται 11,8gr. 1 άμίνου—4,6 βενζυλιδένου—d—γλυκόζης μετά 75c. cm. άνύδρου πυριδίνης έν φιάλη καλῶς κλειομένη, ήτις περιέχει τό άνω παρασκευασθέν χλωρίδιον, ταχέως, και μετά την σφράγισιν της φιάλης, άνακινείται ζωηρῶς, ψυχομένης έξωτερικῶς ταύτης. Μετά πάροδον ώρων τινων προστίθεται παγωμένον ύδωρ υπό συνεχή άνάδευσιν και προσθήκην όλίγου όξει κοῦ όξέος, κατόπιν δὲ παραλαμβάνεται ή ούσία δι' έκχυλίσεως με όξεικόν αιθυλεστέρα. Η στιβάς τοῦ όξεικοῦ αιθυλεστέρος πλύνεται δι' άραιοῦ θειϊκοῦ όξέος (1:3), κατόπιν διὰ κεκορεσμένου διαλύματος δισανθρακικοῦ καλλίου και κατόπιν δις δι' ύδατος άπεσταγμένου, άκολούθως δὲ διηθείται διὰ ξηροῦ ήθμοῦ και τέλος άποστάζεται έν κενῷ μέχρι ξηροῦ. Τό στερεόν υπόλειμμα πλύνεται διὰ ξηρῶς άλκοόλης και τέλος άνακρυσταλλοῦται εις την άναγκαίαν ποσότητα άλκοόλης. Έν ψυχρῷ άποτίθενται οὔτω κρύσταλλοι (βελόναι), σημ. τήξεως 209°. Άπόδοσις 1,6 gr.

#### Άνάλυσις Ν.

29,385mg οὔσ. έδωσαν 1,29ccm άζώτου (t=26°, 756,3mm).  
C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (606,2) Θεωρ. N<sup>o</sup>/<sub>o</sub>=4,61  
Εῦρ. 4,83

**Καταλυτική ύδρογόνωσις πρὸς (XVI).** 1,6 gr. οὔσιος διαλελυμένης έντός άλκοόλης, όλίγου ύδατος και 0,5c. cm. όξεικοῦ όξέος, ύδρογονώθησαν καταλυτικῶς παρουσία μέλανος τοῦ παλλαδίου. Κατ' άρχάς ή συσκευή άφέθη άνοικτή, μέχρις ότου έπαυσεν ή έκκυσσις CO<sub>2</sub>. Κατόπιν αὔτη έκλείσθη, ή δὲ ύδρογόνωσις έξηκολούθησε μέχρις ότου δέν προσελαμβάνετο πλέον ύδρογόνον. Τό έκ τοῦ παλλαδίου ληφθέν διάλυμα άπεστάχθη κατόπιν έν κενῷ μέχρι ξηροῦ και εις θερμοκρασίαν οὔχι άνωτέραν τῶν 35° εις δὲ τό υπόλειμμα προσετέθη επανειλημμένως ύδωρ, τό όποιον άπεστάχθη έκ νέου. Τό υπόλειμμα διελύθη εις όλίγον ύδωρ. Τή προσθήκη άλκοόλης άπεβλήθησαν άχροα πρίσματα σημ. τήξεως 225°. Άπόδοσις 0,65 gr.

#### Άνάλυσις C, H και Ν.

28,322mg οὔσ. έδωσαν 0,77ccm άζώτου (t=29°, 757,8mm).  
5,125mg > > 7,100mg CO<sub>2</sub>, 2840mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (294,1) Θεωρ. C<sup>o</sup>/<sub>o</sub>=38,46, H<sup>o</sup>/<sub>o</sub> 6,41, N<sup>o</sup>/<sub>o</sub>=8,97  
Εῦρ. 38,22 6,32 9,03

9) Bergman und L. Zervas: Berichte 65, 1192 (1932).

Έκ της ώς άνω άναλύσεως προκύπτει, ότι ή έν λόγω ένωσις περικλείει και ένα μόριον κρυσταλλικοῦ ύδατος. Συνεικῶς τό μ. β. της ένώσεως ταύτης είναι:



**Ειδική στροφική ικανότης.** 0,1 gr. οὔσιος διελύθησαν εις 5c. cm. ύδατος.

$$\left[ \alpha \right]_D^{20} = \frac{\alpha \times 100}{1 \times c} = \frac{-0,25 \times 100}{1 \times 2} = -12,5^\circ \text{ ένθα}$$

α = παρατηρηθεῖσα στροφική ικανότης

l = μήκος σωλήνος εις δεκάμετρα

c = συγκέντρωσις

$$\left[ \alpha \right]_D = \text{ειδική στροφική ικανότης}$$

#### Φυραματική ύδρόλυσις.

Τά φυραματικά διαλύματα της α— και β—γλυκοζιδάσης παρεσκευάσθησαν συμφώνως με τά άναγραφόμενα έν τη βιβλιογραφία<sup>10)</sup> ήλέγχθη δὲ ή καταλυτική αὔτων δράσις επί α—γλυκοζιτών και β—γλυκοζιτών. Διὰ τά ήμέτερα πειράματα 1/100 Mol οὔσιος διελύθη εις 5c. cm. ύδατος, προσετέθη ρυθμιστής τοῦ pH=6, είτα δὲ 5c. cm. φυραματικοῦ διαλύματος. Η πρόοδος της φυραματικής ύδρολύσεως ήλέγχθη διὰ τιτλοδοτήσεως τοῦ έλευθερουμένου σακχάρου. Άπαντες οί συνθετικοί Ν—γλυκοζίται, άκεταμιδο—, βενζαμιδο—γλυκόζη ώς και άσπαραγίνο—γλυκόζη δέν προσβάλλονται υπό τῶν ώς άνω φυραμάτων, καθότι δέν έλευθεροῦται οὔτε ίχνος σακχάρου.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- 1) Περιγράφεται μία νέα μέθοδος παρασκευής Ν-γλυκοζιτών.
- 2) Τή βοήθεια της μεθόδου ταύτης παρεσκευάσθησαν εις κρυσταλλικήν κατάστασιν, τό πρώτον, διάφοροι Ν γλυκοζίται, ώς άκεταμιδογλυκόζη, βενζαμιδογλυκόζη, ώς και τά από φαρμακολογικής άπόψεως πιθανῶς ενδιαφέροντα ούρεθάνη και σουλφαμίδια. Έπίσης κατορθώθη ή συνθετική ήλέγχθη διὰ Ν—γλυκοζίτου της l(-)άσπαραγίνης.
- 3) Η φυραματική συμπεριφορά τῶν συνθετικῶν παρασκευασμάτων άποδεικνύει, ότι τά συνήθη ύδρολυτικά φυράματα α— και β—γλυκοζιδάση δέν καταλύουν την ύδρόλυσιν τῶν συνθετικῶν Ν-γλυκοζιτών.
- 4) Έπιστοποιήθη και άπεδείχθη, τό πρώτον, ότι ή ειδικεύσις τῶν δύο τούτων φυραμάτων είναι τόσον έκλεκτική ώστε έπεκτείνεται και επί τοῦ άγλύκου.

10) W. Grassman und Bertho, Biochemisches Praktikum. Leipzig (1936).



*Verbindungen von Zuckern mit Aminosäuren.  
Über eine neue Methode zur Synthese von  
N-Glucosiden.*

ZUSAMMENFASSUNG

1) Es wird eine neue Methode zur Darstellung von N-Glucosiden beschrieben. Durch Umsetzung von Benzyliden-glucose mit Ammoniak erhält man 4,6-Benzal-1-aminoglucose, die durch Acylierung

ausschliessende Abhydrierung des Benzalrestes N-Glykoside liefert.

2) Auf diesem Wege sind N-Acetamido- und N-Benzamido-glucose wie auch N-Glykoside von Urethan, Sulfanilamid, sowie 1(-) Asparagin erhalten worden.

3) Die erhaltenen N-Glykoside werden durch a- und b-Glykosidase nicht hydrolysiert.

Die chemische Struktur des Aglykons hat einen Einfluss auf die Spezifität der obigen Fermente.

## ΤΟ ΒΟΡΙΟΝ ΚΑΙ Η ΓΕΩΡΓΙΑ

Υπό ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΔΟΣΙΟΥ

Από παλαιότατους χρόνους είχε παρατηρηθή, ότι μερικοί περιοχαί ησαν προνομιοῦχοι δι' ὀρισμένας καλλιέργειας, ἐνῶ εἰς ἄλλα μέρη, ὄλαι αἱ προσπάθειαι πρὸς ἀπόκτησιν ἐκλεκτῶν προϊόντων ἀπέβαινον ἄκαρποι. Ἐπίσης παρετηρήθη ὅτι εἰς πολλοὺς βοσκοτόπους τὰ πρόβατα ἦσαν ἐπιρρεπῆ εἰς καταστρεπτικὰς ἐπιδημίας, χωρὶς νὰ ἤμποροῦν νὰ κατανοήσουν τὴν αἰτίαν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον δὲν συνέβαινεν ἄλλοῦ.

Εἰς ὄλα τὰ στόματα φέρνται τὰ πορτοκάλια τῆς Κρήτης, τῆς Ἄρτας, τῶν Καλαμῶν, ἡ σταφίς τῆς Κορίνθου, τὰ βατικιώτικα κρομμύδια, τὰ μουλκέικα πεπόνια κτλ. Ἐπέρασεν ὁμως πολὺς καιρὸς πρὶν ἢ ἀνασυρθῆ, ἔστω καὶ μίαν γωνίαν τοῦ πέπλου ποῦ ἐσκέπαζε τὸ μέγα αὐτὸ μυστήριον τῶν χωμάτων.

Μόλις τώρα, ἡ τελευταία δεκαετία, πρὶν ἀρχίσουν οἱ σημερινοὶ καταστρεπτικοὶ πόλεμοι, ἐνεφάνισε κάπως, κατόπιν ἑκατοντάδων πειραματικῶν ἐργασιῶν, τὴν ἐξαιρετικὴν ἐπίδρασιν μερικῶν παραγόντων εἰς τὴν ἀνάπτυξιν, τὴν ὑγείαν καὶ ἀπόδοσιν τῶν φυτῶν.

Οἱ παράγοντες αὐτοὶ εἶναι μερικά στοιχεῖα, ποῦ παρουσιάζονται εἰς ἴχνη καὶ τὰ ὁποῖα θὰ ὀνομάσωμεν ἰχνοστοιχεῖα. Αὐτὰ εἶναι πρὸς τὸ παρὸν καὶ κατὰ προσεγγίζουσαν σειρὰν σημασίας καὶ μελέτης, τὰ ἑξῆς: Β, Se, As, Cu, Co, Ni, Zn, V, Ba, Mo. Μεταξὺ τούτων ἀπεδείχθη ὅτι τὸ Co εἰς τὸ ἔδαφος ἦτο τὸ προλαμβάνον τὰς προμνημονευθείσας ἐπιζωοτίας.

Περισσότερον ἀπὸ ὄλα ἔχει μελετηθῆ τὸ βόριον, εἰς τὸ ὁποῖον θὰ ἀφιερῶσωμεν τὰς ἐπομένους ὀλίγας γραμμὰς.

Τὸ στοιχεῖον αὐτὸ εἶναι πολὺ περισσότερο διαδεδομένον ἀφ' ὅτι προχείρως νομίζεται. Ἀναλύσεις γενόμεναι (1939) ἐπὶ 24 δειγμάτων χώματος ἐκ Γαλλίας, Ἰταλίας, Δανίας, Σερβίας, Αἰγύπτου καὶ Σουδάν ἔδωκαν κατὰ χιλδόγραμμον 7 — 50 mg. Β. Εἰς τὰ περισσότερα ὁμως 10—30 mg. Οἱ προσδιορισμοὶ αὐτοὶ ἔγιναν κατόπιν συντήξεως μὲ ἐξαπλάσιον Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ἐπομένως ἐμφανίζουν τὴν ὀλικὴν περιεκτικότητά τῶν χωμάτων εἰς Β, τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται συνήθως ὡς τουρμαλίνης καὶ εἶναι ὑπὸ τὴν μορφήν αὐτὴν δυσπρόσιτον εἰς τὰς ρίζας. Κυρίως

ἐνδιαφέρει τὸ διαλυτὸν εἰς ὕδωρ ἢ ἀραιότατα ὀξέα Β, τὸ ὁποῖον παραλαμβάνεται διὰ ἀναδέυσεως τοῦ χώματος μὲ ὕδωρ καὶ ἀποπλύσεως αὐτοῦ. Πρὸς προσδιορισμὸν τούτου δυνάμεθα νὰ μεταχειρισθῶμεν τὴν μέθοδον Περτέση<sup>1)</sup> ἢ τὴν διὰ κινιλιζαρίνης μέθοδον τοῦ K.C. Berger καὶ E. Truog<sup>2)</sup>.

Τὸ Β ἀπορροφᾶται ἀπὸ τὰ φυτὰ καὶ συχνὰ ἀπαντᾶ εἰς τοὺς ἴστους εἰς πυκνότητα 0,000025.

Αἱ σπουδαιότεραι ἐφαρμογαὶ τὰς ὁποίας ἔχω ὑπ' ὄψιν μου εἶνε αἱ ἑξῆς:

**Καπνός.** Ἡ παρουσία Β εἶναι ἀπαραίτητος (Mc Murtray, 1938) διὰ τὴν καπνοκαλλιέργειαν ἄλλως ἐμφανίζεται μαρασμὸς τοῦ φυτοῦ. Προσθήκη 2 Kg βορίου κατὰ στρέμμα εἰς καλλιέργειαν καπνοῦ τύπου Ἐάνθης εἰς Salerno, ἔδωκεν ἐλάττωσιν νικωτίνης καὶ βελτίωσιν ποιότητος σιγαρέττων (Leone, 1939).

**Μῆλα.** Ἡ χρῆσις τοῦ Β φαίνεται νὰ ἔχη γενηκευθῆ ἐκεῖ ὅπου συστηματικῶς καλλιεργοῦνται τὰ μῆλα διότι προλαμβάνει ριζικῶς ὀρισμένας καὶ λαν συνήθεις ἀσθενείας τοῦ καρποῦ. Τὸ παρεχόμενον ποσὸν φερομένου βόρακος κυμαίνεται ἀπὸ 50—250 g κατὰ δένδρον ἑτησίως. Ἐχρησιμοποίηθησαν καὶ ἐνέσεις 2,5—5 g. κατὰ κορμόν. Ἡ χρῆσις Β συντελεῖ εἰς τὴν καλὴν διατήρησιν τῶν καρπῶν.

**Κωνοειδεῖς ρίζαι.** Τὸ Β εἶναι ἀπαραίτητον εἰς τὴν καλλιέργειαν τῶν τεύτλων ἐν γένει, τῆς ρέβας καὶ τοῦ καρρότου. Προλαμβάνει ριζικῶς τὴν κεντρικὴν σῆψιν καὶ χρησιμοποιεῖται ἤδη ἀπὸ ἐτῶν συστηματικῶς.

**Πορτοκάλια.** Ἐλλειψὶς ἐπαρκοῦς Β ἐμφανίζει σκληροῦς καὶ ἀχύμους καρπούς. Ἡ προσθήκη 25—1000 g βόρακος κατὰ δένδρον ἐπιβραδύνει μὲν κάπως τὴν ὄρμανσιν, τὰ καθιστᾶ ὁμως ψιλόφλουδα, αὐξάνει τὴν ἀναλογίαν τοῦ χυμοῦ καὶ τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα τούτου.

**Ψυχανθῆ.** Αὐτὰ ἐν γένει, ὅπως τὰ κουκιά, τὰ φασόλια, ὁ βίκος, τὰ μπιζέλια, φαίνονται ἰδιαιτέρως εὐαίσθητα εἰς τὴν ἔλλειψιν Β. Εἰς τὰ κουκιά μάλιστα τὰ συμπτώματα τῆς ἀνεπαρ-

1) Πρακτικά Α' Πανελ. Χημ. Συνεδρίου 1939 σ. 17.

2) Ind. and Eng. Chemistry, Analytical Edition, Οκτώβριος 1939 σελ. 540.

κείας αυτής είναι τόσο καταφανή και ταχεία, ώστε έπροτάθησαν ίνα χρησιμοποιούνται ως δείκται έπαρκους παρουσίας Β εις τὸ έδαφος. 'Από άλλην οικογένειαν φυτῶν έπροτάθη ως τοιοῦτος δείκτης ὁ ήλιανθος. 'Από τὰ ψυχανθη ή φακή δέν φαίνεται νά έχη ανάγκην Β.

**Τομάτες.** Τὸ Β συντελεῖ αποτελεσματικῶς εις τήν καλύτεραν διατήρησιν τῶν καρπῶν.

**Κουνουπίδι.** Τὸ Β προλαμβάνει τὸ κιτρίνισμα τῶν κουνουπιδίων και συντελεῖ εις τήν κανονικήν των ανάπτυξιν. 'Εχρειάσθησαν 700—3000 g κατά στρέμμα.

**Σέλινα, Μαρούλια.** Καί έδῶ φαίνεται άπαραίτητος ή παρουσία Β.

**'Οπωροφόρα.** 'Αχλαδιές έβελτίωσαν πολὺ τοὺς καρπούς των κατόπιν ενέσεων διαλύματος  $MnBO_3$ .

**Λινάρι.** 'Επανελημμένα πειράματα έν Ρωσία (1937—38) απέδειξαν ὅτι μικρά προσθήκη Β (0,35—0,7 Kg) κατά δεκάδα στρεμμάτων έβελτίωσαν αισθητῶς τήν ποιότητα και τὸ ποσὸν τῶν ίνῶν. 'Υπολογίζουν τήν γεωργικήν αὐτήν ανάγκην εις 1200—2400 τόννους ὕδροβορακίτου έτησίως.

**Δημητριακά.** Τὰ σιτηρά δέν φαίνεται νά παρουσιάζουν ανάγκην Β και ή παρουσία του εις σχετικῶς μεγάλην αναλογίαν δύναται νά άποβή έπιβλαβής. Τοῦτο έχει σημασίαν προκειμένου περι άμειψισποράς μετά τὰ τεύτλα.

'Η φυσιολογική ενεργεια τοῦ Β εις τὰ φυτά δέν έχει ακόμη μελετηθῆ έπαρκῶς. Μόνον μεμονωμένα παρατηρήσεις ὑπάρχουν.

Τοιοιουτρόπως φαίνεται ὅτι παρουσία πολλοῦ Ca (άσβέστωμα τῶν γαιῶν) παρακωλύει τήν άπορρόφησιν τοῦ Β. 'Αντιθέτως ὑπερβολικὸν άσβέστωμα ήμπορεῖ νά διορθωθῆ άν προσθέσωμεν Β.

'Η αναγκαιότης τῆς παρουσίας έπαρκους Β εις πλείστας καλλιέργειας έδημιούργησε τὸ ζήτημα ὅτι δέν πρέπει νά έπιζητεῖται ὁ καθαρισμὸς τῶν χημικῶν λιπασμάτων άπό τοῦ Β, τὸ ὅποῖον περιέχουν εις χρήσιμον ποσότητα.

'Εκ πειραμάτων γενομένων έπί φύτρων βάμβακος άπεδείχθη ὅτι τὸ Β αὐξάνει τὸ pH τῶν

χυμῶν τῶν φυτῶν. 'Εκτὸς τῆς μεταβολῆς αὐτῆς ή έλλειψις Β αὐξάνει τήν εις ὕδατάνθρακος περιεκτικότητα αὐτῶν. 'Οπωροσάκχαρον, τοῦ ὁποῖου ή παρουσία δέν έξεδηλώθη εις τὰ έχοντα Β φυτά, ένεφανίζετο έντατικῶς εις τὰ ὑποφέροντα έλλειψιν Β. 'Η στέρησις Β προκαλεῖ αὐξήσιν τοῦ άμμωνιακοῦ άζώτου εις βάρος τοῦ νιτρικοῦ. Είναι οὕτω φανερόν ὅτι άνευ έπαρκους Β προκύπτουν διαταραχαί εις τὸν μεταβολισμόν, περιλαμβάνουσαι έλάττωσιν τῆς ὀξειδώσεως τῶν σακχάρων, έλάττωσιν τῆς άμίνώσεως τῶν παραγῶγων τῶν ὕδατανθράκων και παρακώλυσιν παραγωγῆς πρωτεϊνικῶν ενώσεων πρὸς σύστασιν ὕγιους πρωτοπλάσματος<sup>3)</sup>.

Τὸ νίτρον τῆς Χιλῆς φαίνεται δραστικώτερον τοῦ συνθετικοῦ, λόγω άκριβῶς παρουσίας Β και J. 'Εδοκιμάσθη με έπιτυχίαν ή προσθήκη τῶν στοιχείων τούτων εις τὸ συνθετικὸν προϊόν.

'Ο συλβίνης 'Αλσατίας περιέχει 0,2—0,3% Β και είναι λυσιτελέστερος τοῦ καθαρισμένου, εις τὸν ὅποῖον ή περιεκτικότης ὑποβιβάζεται εις 0,02%.

'Ανάλογοι σκέψεις έγένοντο διά φωσφορικά λιπάσματα.

Εις τήν πρόσφατον και έκτεταμένην εργασίαν, διά τήν σημασίαν τοῦ Β εις τήν καλλιέργειαν, παρουσιάζεται δυστυχῶς ὡς έπί τὸ πλεῖστον μία σημαντική έλλειψις.

Οἱ περισσότεροι τῶν έρευνητῶν παρέλειψαν νά παραθέσουν τήν ὀλικήν και εις διαλυτὸν Β περιεκτικότητα τῶν έδαφῶν, έπί τῶν ὁποίων έπειραματίσθησαν. Τοιοιουτρόπως παρατηροῦνται μεγάλαί άποκλίσεις εις τὰ ποσά τοῦ εισαχθέντος Β, άποκλίσεις μὴ συνάδουσαι πρὸς τὰ γενικῶς στενά ὄρια μεταξύ ὠφελίμου και βλαβερῶς ποσότητος Β.

Εις τὸν τόπον μας, ὅπου τὸ θέμα παραμένει ακόμη άνέπαφον, έλπίζομεν ὅτι έξ αὐτῆς ταύτης τῆς άρχῆς αἱ σχετικαί μελέται θά γίνουιν με ὀλην τήν άπαιτουμένην, διά χρήσιμα δεδομένα, συστηματικότητα.

3) C. H. Waldleigh 1939.

## ΠΑΡΟΡΑΜΑΤΑ

Εις τήν μελέτην «'Επίδρασις μεγάλων δόσεων ινσουλίνης έπί τῆς ανταλλαγῆς τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος» τήν δημοσιευθεῖσαν εις τὸ φύλλον 7—12 τοῦ του τόμου, έγένοντο τὰ κάτωθι τυπογραφικά λάθη:

1) Εις τήν σελ. 48, στίχος 18 εκ τῶν κάτω, αντί Co—καρβοξυλάση νά γραφῆ «καρβοξυλάση».

2) Εις τήν σελ. 49, στίχος 7 εκ τῶν κάτω, αντί  $NaHCO_3$  νά γραφῆ « $NaHSO_3$ ».