

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή :

*Αναστ. Σ. Κώνστας, Γ. Μ. Δρίκος, Ι. Κ. Κατράκης, Θ. Γ. Κουγιουμτζέλης, Ε. Γ. Σκυλακάκης, Α. Γ. Δημητρίου, Θ. Λ. Μαυρειδόπουλος

ΕΡΕΥΝΑΙ ΑΠΟΣΤΑΞΕΩΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΛΙΓΝΙΤΩΝ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΟΣ ΤΗΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΕΩΣ ΑΥΤΩΝ ΕΝ ΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΦΩΤΑΕΡΙΟΥ

Υπό ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΜΑΡΟΥΓΚΑ

ΙΩΑΝΝΟΥ ΔΑΣΙΟΥ

Διευθυντοῦ Ἐργοστασίου Ἀερίοφωτος Ἀθηνῶν

καὶ Προϊσταμένου Χημείου καὶ Παραγωγῆς Ἐργοστασίου Ἀερίοφωτος Ἀθηνῶν

1. Σκοπὸς

Ἐπὶ τῷ σκοπῷ τῆς ἐξακριβώσεως τοῦ δυνατοῦ τῆς χρησιμοποίησεως Ἑλληνικῶν Λιγνιτῶν ἐν τῇ Βιομηχανίᾳ τῆς Παραγωγῆς Φωταερίου, ἐγένοντο ἐν τῷ Ἐργοστασίῳ Φωταερίου Ἀθηνῶν δοκιμαστικαὶ ἀποστάξεις Ἑλληνικῶν Λιγνιτῶν διαφόρων περιφερειῶν καὶ ἀναλύσεις τῶν ἐκ τῆς ἀποστάξεως προϊόντων.

Ἐκάστη δοκιμὴ περιέλαβε :

α) Πλήρη ἐργαστηριακὴν ἀνάλυσιν τοῦ πρὸς δοκιμὴν δείγματος Λιγνίτου.

β) Δοκιμαστικὴν ἀπόσταξιν τούτου.

γ) Πλήρη ἐργαστηριακὴν ἀνάλυσιν τοῦ παραχθέντος αερίου.

Διὰ τὴν διενέργειαν τοῦ πρώτου καὶ τρίτου μέρους τῆς δοκιμῆς, τὸ ἐν τῷ Ἐργοστασίῳ ἐγκατεστημένον Χημεῖον ἦτο ἐφωδιασμένον διὰ τῶν καταλλήλων ὀργάνων, καθ' ὅσον ὅμως ἀφορᾷ τὴν ἐκτέλεσιν τοῦ δευτέρου μέρους τῆς δοκιμῆς, παρέστη ἀνάγκη νὰ κατασκευασθῇ καὶ ἐγκατασταθῇ ἐν τῷ Χημείῳ ἐν μικρογραφίᾳ Πειραματικὸν Ἐργοστάσιον Παραγωγῆς Φωταερίου.

2. Περιγραφή, δοκιμασιῶν.

1. — Αἱ ἐργαστηριακαὶ ἀναλύσεις περιλαμβάνουσι τοὺς κάτωθι προσδιορισμοὺς :

α) Προσδιορισμὸς ὑγρασίας τοῦ καυσίμου.

Πρὸς τοῦτο λειοτριβεῖται καὶ ζυγίζεται δεῖγμα καυσίμου βάρους 100 γραμμαρίων, τὸ ὁποῖον τίθεται πρὸς ξήρανσιν ἐπὶ τετρώρων ἐντὸς πυριατηρίου εἰς θερμοκρασίαν 105° C, ἀκλούθως τὸ καύσιμον ζυγίζεται ἐκ νέου, ἢ δὲ διαφορά τοῦ μετὰ τὴν ξήρανσιν βάρους, ἀπὸ τοῦ ἀρχικοῦ τοιούτου, δίδει τὴν ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν περιεκτικότητά εἰς ὑγρασίαν τοῦ καυσίμου.

β) Προσδιορισμὸς πτητικῶν προϊόντων καὶ κῶκ τοῦ καυσίμου.

Πρὸς τοῦτο ζυγίζεται ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πορσελάνης ἐν γραμμάριον ξηροῦ καυσίμου

καὶ τίθεται πρὸς καυσίν ἐντὸς προθερμανθέντος κλιβάνου συστήματος Meker ἐπὶ 5 λεπτὰ τῆς ὥρας, ἀκλούθως δὲ μετὰ ψύξιν ἐντὸς ξηραντήρος ζυγίζεται τὸ ἐναπομείναν κῶκ.

Ἡ διαφορά βάρους μετὰ τὸ ἐναπομείναντος κῶκ καὶ τοῦ ἀρχικῶς ζυγισθέντος ἐνὸς γραμμαρίου καυσίμου δίδει τὴν περιεκτικότητά εἰς πτητικὰ προϊόντα.

γ) Προσδιορισμὸς τέφρας τοῦ καυσίμου.

Τὸ μετὰ τὴν καυσίν τοῦ ἐνὸς γραμμαρίου καυσίμου ἐναπομείναν κῶκ, τίθεται ἐκ νέου ἐντὸς τοῦ χωνευτηρίου ἐκ πορσελάνης τοῦ χρησιμοποιηθέντος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν πτητικῶν προϊόντων καὶ τοποθετεῖται ἐντὸς τοῦ ἰδίου κλιβάνου, συστήματος Meker πρὸς τελείαν καυσίν ἐπὶ ἐξάωρον. Ἀκλούθως ἀφαιρεῖται ἐκ τοῦ κλιβάνου, τίθεται ἐντὸς ξηραντήρος πρὸς ψύξιν καὶ ζυγίζεται. Τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ζυγίσεως δίδει τὴν ποσότητα τῆς τέφρας τῆς περιεχομένης εἰς τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν δεῖγμα καυσίμου.

δ) Προσδιορισμὸς μονίμου ἀνθρακος τοῦ καυσίμου.

Ἡ ἀφαίρεσις τῆς τέφρας ἀπὸ τοῦ εὐρεθέντος κῶκ δίδει τὴν περιεκτικότητά εἰς μόνιμον ἀνθρακα τοῦ καυσίμου.

ε) Προσδιορισμὸς θείου ἐν τῷ καυσίμῳ.

Ἀναμιγνύεται καλῶς ἐν γραμμάριον λειοτριβηθέντος καυσίμου μετὰ :

3	γραμμαρίων ἀνθρακικοῦ νατρίου
3	» » καλλίου
6	» » νιτρικοῦ »

τὸ δὲ μίγμα φέρεται ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ νικελίου καὶ συντήκεται ἐπὶ φλογὸς λύχνου Bunsen. Τὸ τήγμα εἶτα φέρεται ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως καὶ κατεργάζεται μετ' ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος μέχρι τελείας διαλύσεώς του. Τὸ διάλυμα ἀκλούθως ζέεται, τὸ δὲ θεῖον καθιζάνεται διὰ χλωριούχου βαρῦου ὑπὸ μορφῇ θεϊκοῦ βαρῦου, ὅπερ καὶ ζυγίζεται.

II. — Αἱ δοκιμαστικαὶ ἀποστάξεις ἐγένοντο ἐπὶ δείγματος τριακοσίων γραμμαρίων καυ.

σίμου, έντός μικρού κλιβάνου άποστάξεως, ή δέ κατεργασία του παραχθέντος άερίου συντελεσθή καθ' όμοιον τρόπον καθ' όν αύτη έκτελείται έν τῷ Έργοστασίῳ Φωταερίου. Πρὸς τοῦτο κατεσκευάσθη ὡς έλέχθη άνωτέρῳ καί έγκατεστάθη έν τῷ Χημείῳ τοῦ Έργοστασίου, έν μικρογραφία, ὀλόκληρον πειραματικόν Έργοστάσιον Παραγωγῆς Φωταερίου, περιλαμβάνον :

α) Μικρὸν κλιβανὸν άποστάξεως έκ πυριμάχων πλίνθων, συγκείμενον έκ σιδηροῦ άποστακτικοῦ κέρατος, θερμαινομένου διά φωταερίου.

β) Βαρέλιον (ΜΠΑΡΙΓΕ) ὑάλινον διά τήν έναπόθεισιν τῆς άμμωνίας καί μέρος τῆς παραγομένης λιθανθρακοπίσης.

γ) Ψυχραντήριον διά τήν ψύξιν τοῦ άερίου άποτελούμενον έκ χαλκίνης σπείρας περιεχομένης έντός κυλίνδρου έξ έλάσματος καί ψυχομένης δι' ὕδατος έξωτερικῶς.

δ) Μικρὸν ὑάλινον φανὸν Πελοῦζ, διά τήν καθίζησιν τῆς μῆ έναποτεθείσης εἰς τὸ βαρέλιον (ΜΠΑΡΙΓΕ) ποσότητος λιθανθρακοπίσης.

ε) Μικράν βούλφειον φιάλην χρησιμεύουσαν διά τήν έναπόθεισιν τῆς άμμωνίας.

στ) Σύστημα άποτελούμενον έκ τριῶν κυλίνδρων έξ έλάσματος, πεπληρωμένων δι' ὀξειδίου τοῦ σιδήρου, καί χρησιμεῖον διά τήν χημικὴν κάθαρσιν τοῦ άερίου καί άπαλλαγὴν αὐτοῦ άπό τοῦ ὕδροθειοῦ καί κυανίου.

ζ) Μικρὸν μετρητὴν άερίου άκριβείας, χρησιμεύοντα δι' τήν μέτρησιν τοῦ παραγομένου άερίου.

η) Μικρὸν δὲ έν τέλει άεριοφυλάκιον χωρητικότητος 150 λίτρων καί χρησιμεῖον διά τήν έναποθήκευσιν τοῦ κατὰ τήν άπόσταξιν παραγομένου άερίου.

III, Μεθ' έκάστην έργαστηριακὴν άπόσταξιν, έγένετο ἀνάλυσις τοῦ παραχθέντος άερίου καί έκατοστιαίος προσδιορισμὸς τῶν άποτελοῦντων αὐτὸ άερίων.

Ἡ ἀνάλυσις αὕτη περιελάμβανε τὰς κάτωθι εργασίας :

A. — Ὀγκομετρικὴ σύνθεσις τοῦ άερίου έκτελουμένη διά τῆς άερομετρικῆς συσκευῆς Β ΝΤΕ, πρὸς έπίτευξιν τῶν ἀκολουθῶν προσδιορισμῶν :

α) Προσδιορισμὸς περιεκτικότητος διοξειδίου τοῦ άνθρακος έν τῷ παραχθέντι άερίῳ. Ὁ προσδιορισμὸς οὔτος έγένετο δι' άπορροφήσεως τοῦ διοξειδίου τοῦ άνθρακος ὑπὸ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου (Na OH).

β) Προσδιορισμὸς περιεκτικότητος αἰθυλενικῶν παραγῶγων (C₂H₄) έν τῷ παραχθέντι άερίῳ. Ὁ προσδιορισμὸς οὔτος έγένετο δι' άπορροφήσεως τῶν αἰθυλενικῶν παραγῶγων ὑπὸ βρωμιούχου ὕδατος.

γ) Προσδιορισμὸς ὀξυγόνου (O₂) έν τῷ παραχθέντι άερίῳ.

Ὁ προσδιορισμὸς οὔτος έγένετο δι' άπορ-

ροφήσεως τοῦ ὀξυγόνου ὑπὸ μίγματος ἴσων μερῶν διαλυμάτων πυρογαλλόλης καί καυστικοῦ νατρίου.

δ) Προσδιορισμὸς μονοξειδίου τοῦ άνθρακος (CO) έν τῷ παραχθέντι άερίῳ.

Ὁ προσδιορισμὸς οὔτος έγένετο δι' άπορροφήσεως τοῦ μονοξειδίου τοῦ άνθρακος ὑπὸ ὑποχλωριούχου χαλκοῦ.

B. — Καθορισμὸς τῆς άνωτέρας θερμοαντικῆς ικανότητος τοῦ παραχθέντος άερίου.

Ὁ καθορισμὸς οὔτος έγένετο διά τοῦ εἰδικοῦ διά φωταερίου θερμοδομέτρου Junkers καί βασιζέται έπί τῆς καύσεως ένός ὠρισμένου ὄγκου άερίου ὅστις θερμαίνει τὸ διά τοῦ θερμοδομέτρου διερχόμενον ὕδωρ. Βάσει τοῦ καέντος ὄγκου άερίου καί κατόπιν μετρήσεως τοῦ ὄγκου καί τῆς διαφορῆς τῆς θερμοκρασίας τοῦ ὕδατος καθορίζεται ἡ άνωτέρα θερμοαντικὴ ικανότης τοῦ φωταερίου εἰς θερμοκρασίαν 0° Κελσίου καί εἰς πίεσιν 760 χιλιοστομέτρων Hg.

Γ. — Προσδιορισμὸς τοῦ εἰδικοῦ βάρους τοῦ παραχθέντος άερίου.

Ὁ προσδιορισμὸς οὔτος έγένετο διά τοῦ ὀργάνου Schillings ὅστις βραζέται έπί τοῦ νόμου τοῦ Barre de saint Venant, διαλαμβάνοντος ὅτι : «αἱ πυκνότητες τῶν άερίων εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὸ τετράγωνον τῶν χρόνων, τοὺς ὁποίους άπαιτοῦσιν ὅπως έκρεῦσῶσιν ἴσοι ὄγκοι τούτων διά μέσου τῆς ἴδιας μικρᾶς ὀπῆς καί ὑπὸ τήν αὐτὴν πίεσιν». Ἐπομένως εἰς ὠρισμένον ὄγκον φωταερίου άφίεται νὰ έκρεύσῃ διά μικρᾶς ὀπῆς τοῦ ὀργάνου Schillings καί μετρεῖται ὁ χρόνος διαφυγῆς. Ἀκολουθῶς ἴσος ὄγκος άέρος άφίεται έπίσης νὰ έκρεύσῃ καί μετρεῖται έκ νέου ὁ χρόνος τῆς έκροῆς, ὁ δὲ λόγος τῶν τετραγῶνων τῶν δύο τούτων χρόνων δίδει τήν πυκνότητα τοῦ φωταερίου ὡς

έξῆς :
$$D = \frac{t_1^2}{t_2^2}$$

ένθα : D = ἡ πυκνότης τοῦ έξεταζομένου φωταερίου.

t₁ = χρόνος διαφυγῆς φωταερίου.

t₂ = χρόνος διαφυγῆς άέρος.

3. — Έξετασθέντες λιγνίται.

Ἐπί τῇ βάσει τῶν κατὰ τὰ ὡς άνω προσδιορισμῶν έξητόσθησαν πλεῖστα ὅσα δείγματα τὰ χαρακτηριστικώτερα τῶν ὁποίων φέρονται εἰς τὸν συνημένον πίνακα λιγνιτῶν προερχόμενα έκ διαφόρων περιοχῶν τῆς χώρας μας.

4. — Ἀποτελέσματα δοκιμῶν.

α) Λιγνίτης Κωτύλης Ξάνθης (ὑπ' ἀριθ. 3, 4, 21 καί 22 έν τῷ πίνακι).

Ὁ λιγνίτης οὔτος, άμιγῆς, εἶναι ἀκατάλληλος πρὸς άπόσταξιν διά παραγωγὴν φωταερίου, καθότι ναί μέν εἶναι πλούσιος εἰς άέριον θερμοαντικῆς ικανότητος κυμαινομένης μεταξὺ

4900—5502 θερμίδων, αλλά και η εις θεϊον περιεκτικότης τοῦ καυσίμου (3,52—4,75%) καὶ τὰ εἰδικὸν τοῦ παραγόμενου ἀερίου βάρους (0,630—0,652) καθιστᾷ τοῦτο ἀκατάλληλον πρὸς ἀπόσταξιν.

Τοῦτο, διότι τὸ μὲν θεϊον δυσκόλως θὰ συγκρατηθῆ ὑπὸ τῆς ὑπαρχούσης ἐπιφανείας καθαριστικῶν κάδων τοῦ Ἔργουστασίου Φωταερίου Ἀθηνῶν, τὸ δὲ εἰδικὸν βάρους τοῦ ἀερίου καθιστᾷ τοῦτο δυσκίνητον ἐντὸς τοῦ ἐν τῇ πόλει δικτύου διανομῆς φωταερίου. Ἀντιθέτως ὅμως ὁ λιγνίτης οὗτος δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ πρὸς παραγωγὴν κῶκ.

Ἐὰν ὁ λιγνίτης οὗτος ἀναμιχθῆ μετὰ Ἀγγλικὸν γαιάνθρακος, σήματος ΛΑΜΠΤΟΝ καὶ ἀποσταχθῆ εἰς ἀναλογίαν:

25% Λιγνίτου Κωτύλης

75% Ἀγγλικὸν γαιάνθρακος ΛΑΜΠΤΟΝ

τὰ ἐπιτυγχανόμενα ἀποτελέσματα εἶναι ἀρκούντως ἱκανοποιητικά, διότι τότε τὸ μὲν θεϊον τοῦ μίγματος ἐλαττοῦται εἰς 2,1% καὶ κατὰ συνέπειαν δύναται νὰ συγκρατηθῆ ὑπὸ τῆς ἐπιφανείας τῶν καθαριστικῶν κάδων τοῦ Ἔργουστασίου τὸ δὲ εἰδικὸν βάρους τοῦ παραγόμενου ἀερίου κατέρχεται εἰς 0,498 ὧς ἐκ τούτου τὸ παραγόμενον ἐκ τοῦ μίγματος τούτου φωταερίου εἶναι κατὰλληλον πρὸς διανομὴν.

Ἡ θερμαντικὴ ἱκανότης τοῦ ἐκ τοῦ μίγματος παραγόμενου ἀερίου ἀνέρχεται εἰς 5530 θερμίδας, καὶ κατὰ συνέπειαν δέον νὰ ὑποβιβασθῆ εἰς τὴν κανονικὴν θερμαντικὴν ἱκανότητα τοῦ παρεχομένου εἰς τὴν πόλιν φωταερίου ἐκ 4850 θερμίδων, δι' ἀναλόγου προσμίξεως αὐτοῦ μεθ' ὕδαταερίου.

β) Λιγνίτης Καλαμῶν (ὑπ' ἀριθ. 5 ἐν τῷ πίνακι).

Ὁ λιγνίτης οὗτος εἶναι τελείως ἀκατάλληλος τόσο διὰ τὴν παραγωγὴν φωταερίου ὅσον καὶ διὰ τὴν παραγωγὴν κῶκ, καθότι ἡ περιεκτικότης του εἰς ὕγρασιαν (25%), τέφραν (14%) καὶ θεϊον (3,25%) εἶναι λίαν ἠύξημένη τὸ δὲ δι' αὐτοῦ παραγόμενον κῶκ δὲν συσσωματοῦται (δὲν δένει) ἵνα σχηματισθῆ τοὺς συνήθεις συμπαχεῖς ἀναμοιομόρφους ὄγκους. Ἐπίσης τὸ ἐκ τῆς ἀποστάξεως τοῦ παραγόμενου ἀερίου εἶναι πτωχὸν εἰς θερμαντικὴν ἱκανότητα (3765 θερμίδας) καὶ περιλαμβάνει μονοξειδιον τοῦ ἀνθρακος εἰς ὄριον μὴ ἀνεκτόν (18%).

γ) Λιγνίτης Κυπαρισσίας (ΣΤΟΑ) (ὑπ' ἀριθ. 6, 7 καὶ 8 ἐν τῷ πίνακι).

Ὁ λιγνίτης οὗτος ἀποσταζόμενος ἀμιγῆς εἶναι ἀκατάλληλος τόσο διὰ τὴν παραγωγὴν φωταερίου ὅσον καὶ διὰ τὴν παραγωγὴν κῶκ, τοῦτο δὲ διότι τὸ μὲν παραγόμενον ἀέριον εἶναι χαμηλῆς θερμαντικῆς ἱκανότητος καὶ μὲ μὴ ἀνεκτόν ὄριον μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος (15%), τὸ δὲ παραγόμενον κῶκ δὲν συσσωματοῦται.

Ἀντιθέτως ὁ λιγνίτης οὗτος ἀπασταζόμενος ἐν ἀναμίξει μετὰ Ἀγγλικὸν γαιάνθρακος, σήματος ΛΑΜΠΤΟΝ καὶ εἰς ἀναλογίαν:

25% Λιγνίτου Κυπαρισσίας

75% Ἀγγλικὸν γαιάνθρακος ΛΑΜΠΤΟΝ

δίδει λίαν ἱκανοποιητικά ἀποτελέσματα διότι τόσο τὸ παραγόμενον ἀέριον ὅσον καὶ τὸ κῶκ εἶναι καλῆς ποιότητος ὡς ἐμφαίνεται ἐν τῷ συνημμένῳ πίνακι.

Καθ' ὅσον ἀφορᾷ τοὺς λιγνίτας Κυπαρισσίας Κοκκινάκη καὶ τοὺς ἀναμίκτους, οὗτοι παρουσιάζουν ἀκόμη δυσμενέστερα ἀποτελέσματα τῶν προηγουμένων.

δ) Λιγνίτης Περιστερίου (ὑπ' ἀριθ. 14, 15, 16, 17, 39 καὶ 40 ἐν τῷ πίνακι).

Ὁ λιγνίτης οὗτος ἀποσταζόμενος ἀμιγῆς ἢ ἐν ἀναμίξει μετ' Ἀγγλικὸν γαιάνθρακος φωταερίου εἶναι ἀκατάλληλος τόσο διὰ τὴν παραγωγὴν φωταερίου ὅσον καὶ διὰ τὴν παραγωγὴν κῶκ. Ἡ ἠύξημένη περιεκτικότης αὐτοῦ εἰς ὕγρασιαν 26—31% καθιστᾷ τοῦτον οἰκονομικῶς ἀσύμφορον. Ὡσαύτως τὸ ἐξ αὐτοῦ παραγόμενον ἀέριον εἶναι λίαν τοξικόν, λόγω τῆς μεγάλης αὐτοῦ περιεκτικότητος εἰς μονοξειδιον τοῦ ἀνθρακος.

ε) Λιγνίτης Ραφίνας (ὑπ' ἀριθ. 18 ἐν τῷ πίνακι).

Ὁ λιγνίτης οὗτος εἶναι ἐπίσης τελείως ἀκατάλληλος διὰ τὴν παραγωγὴν φωταερίου ἢ κῶκ, καθότι ἡ περιεκτικότης του εἰς ὕγρασιαν (34%) εἶναι λίαν ἠύξημένη.

Τὸ ἐξ ἀποστάξεως παραγόμενον ἀέριον εἶναι λίαν πτωχὸν εἰς θερμαντικὴν ἱκανότητα (3549 θερμίδας) καὶ βαρύτατον (εἰδικὸν βάρους 0,646) εἰς τρόπον ὥστε νὰ καθισταται δυσχερῆς ἡ κυκλοφορία αὐτοῦ ἐντὸς τοῦ δικτύου διανομῆς φωταερίου τῆς πόλεως.

Ὡσαύτως ἡ περιεκτικότης του εἰς μονοξειδιον τοῦ ἀνθρακος εἶναι ἐξόχως ἠύξημένη (17,6%) καὶ καθιστᾷ τὸ ἀέριον λίαν δηλητηριώδες.

Τὸ ἐξ αὐτοῦ παραγόμενον κῶκ δὲν συσσωμανοῦται καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν εἶναι ἐμπορεύσιμον.

στ) Λιγνίτης Ἀγίου Βασιλείου (Κορίνθου) (ὑπ' ἀριθ. 19 καὶ 25 ἐν τῷ πίνακι).

Ὁμοίως ὁ λιγνίτης οὗτος δὲν εἶναι ἐκμεταλλεύσιμος εἰς τὴν βιομηχανίαν τοῦ φωταερίου, καθότι αἱ περιεκτικότητές του εἰς ὕγρασιον 19—34% καὶ τέφραν 26,2—30,6% εἶναι λίαν ἠύξημένα.

Τὸ ἐκ τῆς ἀποστάξεως ἀμιγῆς λιγνίτου παραγόμενον ἀέριον, εἶναι πτωχότατον εἰς θερμαντικὴν ἱκανότητα (2785—2810 θερμίδες), τὸ δὲ εἰδικὸν αὐτοῦ βάρους εἶναι λίαν ἠύξημένον (0,742—0,746).

Τὸ ἐξ αὐτοῦ παραγόμενον κῶκ δὲν συσσωματοῦται εἰς συνήθεις ἀνομοιομόρφους ὄγκους, καὶ κατὰ συνέπειαν δὲν εἶναι ἐμπορεύσιμον.

ζ) Λιγνίτης Ὠρωποῦ (ὑπ' ἀριθ. 20 καὶ 42 ἐν τῷ πίνακι).

Ὁ λιγνίτης ἐν τέλει οὗτος εἶναι ἀκατάλληλος διὰ τὴν βιομηχανίαν παραγωγῆς φωταε-

ΕΡΕΥΝΑΙ ΑΠΟΣΤΑΞΕΩΣ & ΑΝΑ

I ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΙ ΦΥΣΙ

ΕΚΤΕΛΕΣΘΕΙΣΑΙ ΕΝ ΤΩ ΕΡΓΩΣ

ΑΝ. ΑΡΙΘ. ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΙΣ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (ἐπί υγροῦ)					ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (ἐπί ξηροῦ)					
		Υγρασία %	Πτηνικά ύλαι %	Κώκ %	Τέφρα %	Μόνιμος άνθραξ %	Θεῖον %	Πτηνικά ύλαι %	Κώκ %	Τέφρα %	Μόνιμος άνθραξ %	Θεῖον %
1	Γαϊάνθ. Ἀγγλ. σήμα Τ Λάμπτον	2	31.20	66.70	8.30	58.40	1.60	39.90	68.15	8.50	59.60	1.65
2	Γαϊάνθραξ Ἀγγλ. Βερ. Ουαλλίας	4	29.95	66.05	8.26	57.80	2.01	30.90	69.10	12.70	56.40	2.10
3	Διγνίτης Κωτύλης Ξάνθης (ἐπιφ.)	3	26.06	69.90	39.10	30.80	4.75	27.90	72.10	40.30	31.80	4.90
4	Διγνίτης Κωτύλης Ξάνθης (βάθους)	4	28.15	67.85	25.80	40.04	4.30	29.30	70.70	26.90	43.80	4.50
5	Διγνίτης Καλαμών	22	32.30	46.70	14.70	31.00	3.25	41.40	58.60	18.85	39.75	4.20
6	Διγνίτης Κυπαρισσίας (Στοά)	4	39.70	56.20	19.30	36.90	3.60	41.40	58.60	20.10	38.50	3.95
7	Ἄνω Διγνίτ. 25% Λάμπτον 75%	4 3	33.00	62.70	10.90	51.75	2.30	34.50	65.50	11.40	54.10	2.40
8	Ἄνω Διγνίτ. 35% Λάμπτον 65%	4, 65	33.45	61.85	12.10	49.75	2.40	35.10	64.90	12.70	52.29	2.51
9	Διγν. Κυπαρισ. (ἐρ. Κοκκινάκη)	12	35.50	52.50	19.30	33.10	3.15	40.35	59.65	22.00	37.65	3.61
10	Ἄνω Διγν. 25% - Λάμπτον 75%	6	31.50	62.50	11.45	51.00	2.60	33.50	66.50	12.20	54.30	2.20
11	Διγνίτης Κυπαρισσίας (ἀνάμικτ.)	9	33.00	57.98	25.70	32.20	3.40	36.30	63.70	28.30	35.40	3.70
12	Ἄνω Διγ. 25% Λάμπτον 75%	5	31.37	63.65	12.77	50.87	2.10	33.00	67.05	13.45	33.55	2.20
13	Ἄνω Διγ. 35% Λάμπτον 65%	6	31.60	62.40	14.50	48.40	2.20	33.60	66.40	15.20	51.00	2.36
14	Διγνίτης Περιστερίου	26	31.95	42.00	7.60	34.40	2.20	43.20	56.80	10.30	46.50	3.00
15	Διγ. Περιστ. 25% Λάμπτον 75%	9, 5	30.95	61.55	8.40	51.15	1.75	34.20	65.80	9.30	56.50	1.94
16	Διγ. Περιστ. 20% Λάμπτον 80%	6	31.85	62.13	8.46	53.67	1.88	33.90	66.10	9.00	57.10	2.00
17	Διγ. Περιστ. 15% Λάμπτον 85%	5	31.97	65.45	8.70	56.75	1.83	33.20	66.80	8.80	58.00	1.87
18	Διγνίτης Ραφίνας	34	32.70	33.30	9.40	24.00	2.10	40.60	50.40	14.20	36.20	3.20
19	Διγν. Ἀγ. Βασιλείου (Κορίνθου)	34	24.90	43.10	26.20	16.90	1.90	54.70	65.30	39.70	25.60	2.90
20	Διγν. Ὠρωπέυ (περιδ. Μπώνου)	24	30.40	45.60	13.60	32.00	1.97	40.00	60.00	17.90	42.10	2.60
21	Διγνίτης Κωτύλης - Ξάνθης	2	33.10	64.90	13.20	51.50	3.52	33.90	66.10	13.50	52.60	3.60
22	Διγ. Κω-ύλ. 25% Λάμπτον 75%	2	33.80	66.20	9.60	56.60	2.10	32.40	67.60	9.75	57.35	2.20
23	Διγν. Ὠρωπέυ (Δημητρακοπούλ)	20	36.80	43.20	9.50	33.70	2.40	46.10	53.90	11.90	42.00	2.90
24	Διγνίτ. Κοκοχωρίου (Αἰγυαλείας)	29	32.00	39.00	16.20	22.80	2.00	45.10	54.90	22.80	32.10	2.90
25	Διγν. Ἀγ. Βασιλείου (Κορίνθου)	19	28.40	52.70	30.60	21.10	2.40	35.10	64.90	37.80	26.10	3.00
26	Διγνίτης Μεγάρων (Διγν. Μαρ.)	40	23.50	36.50	12.60	31.20	1.70	39.20	60.80	21.00	39.80	2.85
27	Διγνίτης Ζαρίδης	9	40.00	51.00	13.60	37.40	2.27	43.90	56.10	15.00	41.10	2.50
28	Ἴδιος ἄλλ' ἀποσταξ. εἰς χαμ. θερμ.	9	40.00	51.00	13.60	37.40	2.27	43.90	56.10	15.00	41.10	2.50
29	Διγ. Ζορίδης 20% Λάμπτον 80%	5	31.70	63.30	10.10	53.20	2.00	33.40	66.60	10.60	56.00	2.10
30	Διγνίτ. Ἀλεξίλεως (Δρακοπούλ.)	7	33.70	59.30	22.10	37.20	3.20	36.30	63.70	23.80	39.90	3.20
31	Διγ. Ἀλλίλεως 20% Λάμπτ. 80%	4	30.70	65.30	11.80	53.50	2.00	31.70	68.30	10.50	53.20	2.00
32	Διγν. Τριπέλ. Ν. Παναγοπούλου	33	34.30	32.70	11.20	21.50	2.14	51.15	48.80	16.70	32.10	3.20
33	Διγνίτ. Πελασγίας (Ε. Δεκανίδης)	20	30.80	49.20	16.90	32.30	3.00	38.50	61.50	21.20	40.30	3.80
34	Ἄθωντος Ἀλεξανδρουπόλεως	9	30.60	60.50	14.90	45.50	4.00	33.60	66.40	16.40	50.00	4.50
35	Διγν. Ἄθωντος 20% Λάμπτ. 80%	5	29.50	55.50	9.90	55.60	2.00	31.10	68.90	10.50	58.40	2.20
36	Διγνίτης Σελίνου Κρήτης	3	32.00	38.00	19.80	18.20	1.70	45.65	54.35	28.35	26.00	2.15
37	Διγν. Πύργου Ἡλείας Α. Ἀντύπα	24	25.30	50.70	19.90	30.80	1.59	33.30	66.70	26.20	40.50	2.10
38	Διγνίτης Καλογρέζας	16	31.20	52.80	19.10	33.70	1.70	37.20	62.80	22.70	40.10	2.00
39	Διγνίτης Περιστερίου (χονδρός)	31	27.05	42.00	5.00	37.00	2.00	39.10	60.90	7.00	53.90	2.80
40	Διγνίτης Περιστερίου (ψιλός)	30	26.50	43.50	8.30	35.20	1.86	37.80	62.20	11.80	50.40	2.66
41	Διγνίτης Κόμης	20	46.50	33.50	1.00	32.50	2.60	53.10	41.90	5.00	36.90	2.60
42	Διγνίτης Ὠρωπέυ	18	34.80	53.20	16.00	37.20	2.10	39.50	60.50	18.10	42.40	2.40

ΛΥΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΛΙΓΝΙΤΩΝ

ΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

ΤΑΣΙΩ, ΔΕΡΙΟΦΟΤΟΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΘΕΡΜΙΔΕΣ κατά Gokal		ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΟΚΙΜΗ ΠΑΡΑΧΘΕΝΤΟΣ ΑΕ- ΡΙΟΥ ΑΝΑ 100 ΧΙΛΙΟΓΡΑΜΜΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ				ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΕΡΙΟΥ					
Επί ύγρου	Επί ξηρού	Παραχθέν αέριον εις 0° C 760 χιλμ	Κώκ	Όψις Κώκ και ποιότης	CO ₂	C _n H _{2n}	O ₂	CO	Ανοξεία θερ- μαγνικαί ήκαν, εις CO C H 760 χιλμ πίεσιν	Ειδικόν βάρος	
7715	7885	28.1	71.3	Λευκόφαιον συμπαγές	1.4	5.6	2.8	6.2	5600	0.453	
7170	7495	25.7	65.0	Μέλαν με λευκά στίγματα, συμπαγές	4.0	5.2	2.5	10.7	5353	0.472	
4215	4365	20.9	75.0	Λευκόφαιον μάλλον εϋθραυστον	2.8	7.4	6.8	6.0	4900	0.652	
5670	5935	21.9	72.6	Λευκόφαιον μάλλον εϋθραυστον	2.6	5.5	5.0	6.9	5006	0.642	
4100	5425	26.5	45.6	Δέν δένει κώκ	6.5	3.3	3.8	18.0	3765	0.760	
4990	5225	23.0	57.3	» » »	7.0	5.4	2.6	15.4	5075	0.670	
6960	7300	26.5	64.0	Τεφρόχρουν μάλλον εϋθραυστον	4.0	4.3	3.9	9.2	5485	0.540	
6730	7085	25.6	65.3	Τεφρόχρουν λίαν εϋθραυστον	4.6	3.9	3.4	8.7	5407	0.536	
4415	5100	24.3	57.3	Δέν δένει κώκ	8.3	3.7	1.8	16.2	4773	0.712	
6825	7300	26.0	62.6	Λευκόφαιον λίαν εϋθραυστον	3.3	4.8	2.4	8.4	5321	0.620	
4485	4990	25.8	56.3	Δέν δένει κώκ	8.5	3.7	3.0	17.5	4360	0.485	
6800	7190	26.5	70.0	Λευκόφαιον συμπαγές	3.4	5.2	3.1	9.0	5190	0.472	
6450	6900	26.0	70.6	Λευκόφαιον μάλλον εϋθραυστον	4.0	4.6	2.9	10.2	4938	0.480	
4580	6405	32.3	31.3	Δέν δένει κώκ	10.5	3.3	1.8	23.2	3794	0.812	
6790	7570	27.8	60.0	Βαθύ λευκόφαιον αρκετά συμπαγές	6.2	4.6	2.0	17.6	5017	0.620	
7175	7675	27.1	72.0	Λευκόφαιον συμπαγές	4.5	5.2	3.1	14.2	5090	0.537	
7355	7775	27.9	70.0	Λευκόφαιον μεταλλικόν συμπαγές	3.9	5.3	2.9	12.4	5121	0.522	
2900	4705	27.5	33.3	Δέν δένει κώκ	12.4	2.3	2.9	17.6	3519	0.646	
2180	3310	19.0	43.1	» » »	17.0	2.8	4.5	14.2	2785	0.746	
4270	5812	26.0	42.0	» » »	16.0	2.7	3.1	19.0	2987	0.592	
7005	7160	27.4	71.0	Λευκόφαιον συμπαγές	3.1	6.2	2.5	11.0	5502	0.630	
7545	7715	26.8	70.0	Λευκόφαιον συμπαγές	1.9	5.7	2.8	8.1	5530	0.498	
4479	5745	32.1	41.0	Δέν δένει κώκ	12.2	2.6	2.3	17.6	3294	0.589	
2815	4210	29.0	31.0	» » »	17.5	3.1	2.6	14.1	3017	0.800	
2750	3540	23.0	49.0	» » »	16.5	2.8	4.3	14.1	2810	0.742	
3055	5495	25.0	22.0	» » »	11.8	2.0	3.5	18.3	3300	0.700	
5010	5569	32.0	52.0	Δέν δένει κώκ. Ευλάνθραξ	11.3	2.9	1.8	20.3	4560	0.721	
5010	5569	23.0	61.0	Δέν δένει κώκ	11.5	3.0	1.7	16.2	4857	0.746	
7230	7645	28.6	59.6	Λευκόφαιον αρκετά συμπαγές	9.1	6.7	2.0	13.2	5485	0.593	
5060	5445	23.9	61.6	Δέν δένει κώκ	11.0	5.2	2.0	16.4	5010	0.701	
7024	7340	26.0	70.0	Λευκόφαιον αρκετά συμπαγές	9.7	4.3	2.6	9.2	5320	0.618	
2419	3905	25.6	26.0	Δέν δένει κώκ	13.1	2.5	1.9	17.4	3300	0.809	
4305	5335	36.3	38.3	» » »	12.3	2.8	2.0	16.9	3732	0.790	
6120	6785	25.3	55.0	» » »	10.4	4.3	1.7	21.2	4910	0.712	
7285	7700	25.0	70.0	Συμπαγές	5.8	5.0	2.4	11.9	5385	0.529	
1950	3049	33.3	24.6	Δέν δένει κώκ	19.0	2.3	3.1	24.6	2712	0.864	
4089	5565	32.3	42.6	» » »	14.4	2.3	2.5	36.4	3055	0.808	
4540	5520	28.6	43.3	» » »	12.4	2.3	2.8	21.7	4129	0.682	
4855	7310	33.3	40.0	» » »	15.4	2.4	2.0	25.4	3920	0.854	
4615	6850	29.0	42.0	» » »	12.3	2.1	2.5	22.7	3837	0.862	
		33.0	30.0	» » »	16.8	2.6	2.3	30.0	3880	0.898	
		26.0	40.9	» » »	15.7	2.8	3.2	18.6	2939	0.600	
		27.0	40.0	» » »	12.5	3.1	2.3	20.9	4020	0.772	

ρίου, δεδομένου ότι η επί τοις εκατόν περιεκτικότητα του εις ύγρασίαν (18—24%) ως και η εις τέφραν τοιαύτην είναι ηξημένα, τὸ δὲ ἐκ τῆς ἀποστάξεως τοῦ λιγνίτου τούτου παραγόμενον ἀέριον εἶναι λιαν πτωχὸν εἰς θερμαντικήν ἰκανότητα (2939—2987 θερμίδες).

Τὸ ἐξ αὐτοῦ παραγόμενον κῶκ δὲν συσσωμάτῳται, καὶ ἐπομένως δὲν εἶναι ἐμπορεύσιμον.

Κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον ἐξεταζόμενοι οἱ ὑπόλοιποι λιγνίται οἱ ἀναφερόμενοι ἐν τῷ συνημμένῳ πίνακι παρουσιάζονται οὗτοι ὡσαύτως ἀκατάλληλοι τόσο διὰ τὴν παραγωγὴν φωταερίου ὅσον καὶ διὰ τὴν παραγωγὴν κῶκ.

5.—Συμπέρασμα

Ἐκ τῶν ὡς ἀνωτέρω ἐκτεθέντων καταφαίνεται ὅτι ὁ πλέον κατάλληλος λιγνίτης ὅστις δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ εἰς τὴν βιομηχανίαν παραγωγῆς φωταερίου εἶναι ὁ λιγνίτης Κωτύλης—Ξάνθης ὅστις διὰ μὲν τὴν παραγωγὴν κῶκ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἀποσταζόμενος ἀμιγῆς, διὰ δὲ τὴν παραγωγὴν φωταερίου, ἀναμιγνυόμενος μετ' Ἀγγλικῶν γαιάνθρακος παραγωγῆς φωταερίου σήματος ΛΑΜΠΤΟΝ, ἢ ἄλλου τινὸς τῆς αὐτῆς περιπτώσεως ποιότητος εἰς ἀναλογία: 25% Λιγνίτου Κωτύλης, 75% Ἀγγλικῶν γαιάνθρακος φωταερίου.

ΤΟ ΔΑΦΝΕΛΑΙΟΝ, ΜΙΑ ΑΝΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΤΟΣ ΠΗΓΗ ΠΛΟΥΤΟΥ ΔΙΑ ΤΗΝ ΕΘΝΙΚΗΝ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΝ

ὑπό Δρος ΑΠΟΣΤ. ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗ καὶ ΙΩΑΝ ΠΑΤΣΟΥΡΙΔΗ Χημικοῦ
Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεωργίας «Νικόλαος Κανελλόπουλος»

Ἡ δάφνη, ἡ εὐγενὴς ἡ τοῦ Ἀπόλλωνος (Laurus Nobilis) δεινῶδης θάμνος τῆς οἰκογενείας τῶν δαφνοειδῶν (Lauraceae) εἶναι εὐρύτατα διαδεδομένη εἰς τὰς περὶ τὴν Μεσόγειον καὶ ἐν τῇ ἑγγύς Ἀνατολῇ χώρας. Ἐν Ἑλλάδι ἀπαντᾷ σποραδικῶς μὲν αὐτοφυῆς ἐντὸς δασῶν καὶ πλησίον ρυακίων, σχηματίζουσα δὲ μικρὰ δάση, ἐκτενεῖς καλλιέργειας ἢ κήπους εἰς Φθιώτιδα, Μακεδονίαν, νῆσον Θάσον, Ἁγιον Ὀρος καὶ ἀλλαχοῦ. Ἐκ τῶν ἐλαιωδῶν καρπῶν τῆς δάφνης οἱ μοναχοὶ τοῦ Ἁγίου Ὀρους καὶ τῆς νήσου Θάσου, παρασκευάζουν τὸ δαφνέλαιον τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται αὐτούσιον ἢ ὑπὸ μορφῆν ἀλοιφῶν του δι' ἐντριβὰς κατὰ τῶν ρευματισμῶν διὰ τὴν περιποίησιν τῆς κόμης, πρὸς καταπολέμησιν δερματικῶν ἀσθενειῶν, πρὸς ἀπομάκρυνσιν ἐνοχλητικῶν ἐντόμων δι' ἐπαλείψεως γυμνῶν μερῶν τοῦ σώματος καὶ εἰς τὴν κτηνιατρικήν.

Ἐκ τῶν γειτονικῶν χωρῶν τῆς Ἑλλάδος, δαφνέλαιον παράγεται εἰς τὴν Δαλματίαν, Κύπρον, Παλαιστίνην, Συρίαν καὶ εἰς τὴν Μικρὰν Ἀσίαν, ὅπου ὁ τουρκικὸς πλυθυσμὸς παράγει μὲ πρωτόγονα μέσα δαφνέλαιον, χρησιμοποιούμενον (σὺν τοῖς ἄλλοις) διὰ τὴν περιποίησιν τῆς κόμης τῶν γυναικῶν. Εἰς τὰ Δωδεκάνησα ὁ δαφνόσπορος συλλέγεται συστηματικῶς ὑπὸ τῶν Ἰταλῶν πρὸς παραγωγὴν δαφνελαίου, εἰς δὲ τὴν Ἰταλίαν γίνεται συστηματικὴ καλλιέργεια τῆς δάφνης διὰ τὸν αὐτὸν σκοπὸν, ἰδίως εἰς τὴν περιοχὴν τῆς Λίμνης Garda (Lago di Garda) ἔνθα τὸ ἔλαιον ἀποχωρίζεται διὰ βρασμοῦ ἀκολούθως δὲ δι' ἐκθλίψεως τῶν καρπῶν(1). Ἡ ποιότης τοῦ οὕτω παραγομένου ἐλαίου εἶ-

ναι ἀρίστη, πλὴν ὅμως ἡ ἐφαρμοζομένη μέθοδος ὑστερεῖ εἰς ἀπόδοσιν καθ' ὅτι τὰ ὑπολείματα τῆς ἐκθλίψεως περιέχουν εἰσέτι 8—9 ο/ο ἐλαίου.

Παραγωγή, σύστασις καὶ ιδιότητες τοῦ δαφνελαίου.

Οἱ ὄριμοι καρποὶ τῆς δάφνης, μεγέθους σταφυλῶν, ἀποτελοῦνται κατὰ 28 ο/ο τοῦ βάρους τῶν ἐκ φλοιοῦ καὶ σαρκὸς κατὰ δὲ 78 ο/ο ἐκ πυρήνος, ἡ δὲ σύστασις τῶν ἔχει κατὰ τὸν S. Fachini (1) ὡς ἑξῆς:

ἔλαιον	πρωτε-	ἐκχόλ. φυτικ.	τέφρα P ₂ O ₅
ο/ο	ο/ο	ο/ο	ο/ο
Φλοιός καὶ σὰρξ	27,0	26,15	7,0
Πυρῆν	10,4	25,0	3,5
	12,9	5,4	42,0
	7,2	0,9	1,3

Ἡ περιεκτικότης τῶν καρπῶν εἰς ἔλαιον ποικίλει ἀναλόγως τῆς περιοχῆς προελεύσεως. Οὕτω ὁ S. Fachini (1) ἐξηκρίβωσεν εἰς Ἰταλικά δείγματα δαφνοσπόρου περιεκτικότητα 17—24,7 ο/ο, ὁ δὲ L. Rosenthaler (2) εἰς διάφορα δείγματα δαφνοσπόρου περιεκτικότητα κυμαινόμενην μεταξὺ 17,44 ἕως 34,98 ο/ο, κατὰ μέσον δὲ ὄρον 23,3 ο/ο.

Τὸ δαφνέλαιον ἔχει πρασινωπὴν ἢ κιτρινωπράσινον χροιάν, γεῦσιν πικράν, εὐχάριστον ὀσμὴν, εἶναι ἡμίρυστον, ἔνεκα τούτου δὲ ἀποκαλεῖται εἰς τὴν βιβλιογραφίαν «λίπος ἢ βούτυρον δάφνης» (Lorbeerfett, Lorbeerbutter). Γενικῶς αἱ ιδιότητες αὐτοῦ εἶναι μίγμα τῶν ιδιοτήτων τῶν δύο ἐλαίων ἐξ ὧν ἀποτελεῖται, δηλ. τοῦ ἐλαίου τῆς σαρκὸς καὶ τοῦ ἐλαίου τοῦ πυρήνος. Τὸ ἔλαιον τῆς σαρκὸς εἶναι κιτρινόπρασινον, ρευστόν, καὶ ἔχει τὴν χαρακτηριστικὴν

όσμη φύλλων δάφνης, το έλαιον του πυρήνος είναι κιτρινωπόν, έχει σύστασιν βουτύρου και ή όσμή του είναι όλιγώτερον διαπεραστική. Η χημική συστασις των δύο ως άνω ελαίων δεν είναι πολύ διάφορος άλλήλων (4), περιέχουν δέ άμφότερα τά έλαια 40 ο)ο ως έγγιστα λαυρινικόν όξύ (5). Αί σταθεραί του δαφνελαίου έχουν ως έξης (3) :

	Δαφνέλαιον	Λιπαρά όξέα δαφνελαίου
Δείκτης διαθλάσεως	1.4736	—
Ειδικόν βάρος	0.9322-0.9530	—
Σημείον πήξεως	24-25° C	14,3-15,1
Σημείον τήξεως	32-40° C	—
Αριθ. σαπωνοποιήσεως	197-210	—
» Ιωδίου	66-82	81,6-82
» R.M.	1.5-5.9	—
» Helmer	83.5-86.8	—

Εκτός των ως άνω συστατικών, το δαφνέλαιον περιέχει, αναλόγως της μεθόδου παραγωγής, μέχρι 3ο)ο αιθέριον έλαιον (6) (7) (8) επίσης μυριστινικόν όξύ (9), καθώς και μικρά ποσά έστέρων του όξεικού όξέος (10), μυρικιλικής άλκοόλης (11) και στερινών (12).

Τό δαφνέλαιον σαπωνοποιείται εύκόλως, τοίτο δέ καταφαίνεται άκ της περιεκτικότητας αυτού εις λαυρινικόν και μυριστινικόν όξύ. Τά όξέα αυτά, οί κυρίως άντιπροσωπευτικοί τύποι της ομάδος των λιπαρών όξέων, με σχετικώς μικρόν αριθμόν άτόμων άνθρακος, είναι τά κύρια συστατικά του φοινικελαίου και κοκολλίπους και σαπωνοποιούνται έν ψυχρῶ οί δέ έξ αυτών σάπωνες προστίθενται εις σάπωνάς έξ άλλων λιπών προς αύξησιν της διαλυτότητός των και της Ικανότητος αυτών προς άφρισμόν (13). Ο έκ δαφνελαίου σάπων είναι λιαν εύδιάλυτος, δίδει άφρόν μικράς διαρκείας και είναι κατάλληλος διά την καταπολέμησιν δερματικών άσθενειών (1) (14). Έκ των συστατικών του έλαιου ό έστήρ του λαυρινικού όξέος σαπωνοποιείται έν ψυχρῶ και είναι κατάλληλος διά την έν ψυχρῶ παρασκευήν σαπώνων άνευ έξαλατώσεως, ό δέ έξ αυτού σάπων είναι εύδιάλυτος (13) και έχει μεγάλην Ικανότητα άφρισμού.

Έφαρμογαί του δαφνελαίου :

Χρησιμοποιείται εις εύρειαν κλίμακα διά την παρασκευήν φαρμακευτικών, καλλυντικών και κοινών σαπώνων (1) (13) (14) (15) (16) ως βάσις διά την παρασκευήν άλοιφών (7), εις την φαρμακευτικήν (16), εις την βιομηχανίαν άρωμάτων και καλλυντικών ειδών, διά την παρασκευήν μυόχαρτου, ως γεωργικόν φάρμακον προς καταπολέμησιν διαφόρων βλάβερών έντόμων (μελίγκρα μαλακόσωμα έντομα (17)). Επίσης κατόπιν σουλφουρώσεως ως και υπό μορφήν παραγώγων των λιπαρών όξέων του (λιπαράί άλκοόλαι, σουλφουρωμένοι λιπαράί άλκοόλαι), εις τας βιομηχανίας του χάρτου,

ελαστικού, ύφαντουργίας και βιρσοδεψίας (15) Χρησιμοποιείται επίσης ως βρώσιμον. λίπος κατόπιν άφαιρέσεως της πικράς του γεύσεως διά κατεργασίας με άτμόν ή με μεθυλικήν άλκοόλην (18). Το ούτω έξευγενισθέν έλαιον μετατρέπεται δι' έλαφράς ύδρογονώσεως εις άβλαβές, στερεόν λίπος, καλώς άφομοιούμενον και άνώτερον του κοκολλίπους και του φοινικελαίου, ως έκ της μεγαλειτέρας του περιεκτικότητος εις μεγαλομοριακά άκόρεστα λιπαρά όξέα.

Πορίσματα πειραμάτων επί καρπών δάφνης περιοχής Αθηνών.

Βιομηχανική έξαγωγή δαφνελαίου :

Έξητάσθησαν αί κάτωθι δυνατότητες παραλαβής του έλαιου έκ των ώρίμων καρπών της δάφνης : 1) Διά βρασμού και έκθλίψεως, 2) δι' έκχυλίσεως με διαφόρους οργανικούς διαλύτες και 3) διά συνδυασμού των ως άνω δύο μεθόδων προς τόν σκοπόν παραλαβής διαφόρων ποιότητων δαφνελαίου. Προϋπόθεσις διά την καλήν παραλαβήν του έλαιου και εις τας τρείς ως άνω περιπτώσεις είναι ή επιμελημένη άλεσις των καρπών, καθ' ότι όχι μόνον ό φλοιός του καρπού είναι άδιαπότιστος υπό του ύδατος και των οργανικών ύγρων, αλλά και άπλη θλάσις του καρπού δεν είναι άρκετή διά μίαν Ικανοποιητικήν βιομηχανικήν άπόδοσιν.

1) Έξαγωγή του έλαιου διά βρασμού και έκθλίψεως : Κατά την μέθοδον ταύτην οί άλεσμένοι καρποί βράζονται με ύδωρ και δι' έκθλίψεως εις πιεστήριον λαμβάνεται τό μεγαλύτερον ποσοστόν δαφνελαίου. Η μέθοδος αύτη έχει μέν μικράν βιομηχανικήν άπόδοσιν, πλην όμως έχει τό πλεονέκτημα ότι δίδει έλαιον άρίστης ποιότητος, επί πλέον δέ επιτρέπει την χωριστήν παραλαβήν του αιθερίου έλαιου της δάφνης. Είναι δηλαδή δυνατόν δι' ύγροποιήσεως των ύδρατμών των παραγομένων κατά τόν βρασμόν των καρπών με ύδωρ, να συλλεγῆ ποσότης αιθερίου έλαιου.

Η έν τῶ έργαστηρίῳ με χειροκίνητον πιεστήριον πραγματοποιηθεΐσα άπόδοσις άνήλθεν εις 60ο)ο της όλικής ποσότητος του εις τόν καρπόν ένεχομένου έλαιου. Είναι φυσικόν ότι διά χρησιμοποίησεως ύδραυλικού πιεστηρίου ή βιομηχανική άπόδοσις εις έλαιον δύναται να βελτιωθῆ σημαντικῶς. Η άπόδοσις των καρπών εις αιθέριον άνήλθεν εις 0,7ο)ο.

2) Η έκχύλισις των καρπών : Διά τό πλείστον των οργανικών διαλυτικών μέσων προξήρανσις των καρπών είναι άπαραίτητος, καθ' ότι ή φυσική ύγρασία των καρπών (30—31ο)ο έμποδίζει την καλήν διαπότισίν των υπό του διαλύτου. Διά τόν τετραχλωριοϋχον άνθρακα και τό τριχλωραιθυλένιον, δεν απαιτείται ούδεμία προξήρανσις των καρπών, ούτως ώστε διά

της χρησιμοποιήσεως ενός εκ των δύο τούτων διαλύτων επιτυγχάνεται σημαντική άπλοποίησις της όλης εργασίας. Είς την περίπτωσιν όμως ταύτην τὸ παραγόμενον ἔλαιον δὲν εἶναι πολὺ καθαρὸν καὶ τὸ χρῶμα του εἶναι κιτρινωπὸν ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ καθαρότατον πρασινωπὸν ἔλαιον τὸ παραλαμβάνομενον μετὰ πετρελαϊκὸν αἰθέρα, βενζίνη, διθειοῦχον ἄνθρακα. προφανῶς λόγω τῆς μεγάλης διαλυτικῆς ικανότητος τοῦ τετραχλωριούχου ἄνθρακος καὶ τοῦ τριχλωραιθινελλίου καὶ δι' ἄλλας οὐσίας (στερίναι).

Τὸ δι' ἐκχύλισεως παραλαμβανόμενον ἔλαιον περιέχει φυσικὰ ὅλην τὴν ποσότητα τοῦ εἰς τὸν καρπὸν περιεχομένου αἰθερίου ἔλαιου. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐκτελεσθεισῶν ἐκχυλίσεων ἔχουν ὡς ἑξῆς :

κλείεται λόγω τῆς περιεκτικότητος τῶν εἰς τοξικὰ συστατικά, γεύσεως πικροτάτης. Ἐκ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως τῶν ὑπολειμμάτων :

τέφρα 3,2 ο/ο
ὄργανικὸν ἄζωτον 1,9 ο/ο
 P_2O_5 0,05 ο/ο
 K_2O 1,12 ο/ο
(ἅπαντα ἐπὶ ξηρᾶς οὐσίας)

προκύπτει ὅτι ταῦτα θὰ ἠδύναντο γὰρ χρησιμοποιηθῶν ὡς ἔχουν διὰ λίπασμα. Δύνανται ὅμως νὰ χρησιμεύσουν ὡς ἄριστον καύσιμον. Εἰς τὴν περίπτωσιν δὲ ταύτην ἡ προκύπτουσα τέφρα περιέχει τὰ κάτωθι πολυτιμώτατα συστατικά :

K_2O = 35,2 ο/ο
 P_2O_5 = 1,7 ο/ο
καὶ εἶναι καταλληλοτάτη ὕλη διὰ τὴν κατα-

Προετοιμασία τῶν καρπῶν πρὸς ἐκχύλισιν	Διαλύτης	Ἀπόδοσιν εἰς ἔλαιον (ἐπὶ ο/ο φυσικοῦ δείγματος)
Ἄνευ προξηράνσεως	Ἀπλὴ θλάσις	8,2
»	»	9,8
»	Ἐπιμελημένη ἄλεσις	11,2
Προξήρασις	»	21,0
Ἄνευ προξηράνσεως	»	23,0
	Διθειοῦχος ἄνθραξ	
	Πετρελαϊκὸς αἰθήρ	
	»	
	»	
	Τετραχλωρ. ἄνθραξ	

3) Βρασμός, ἐκθλίψις τῶν καρπῶν καὶ ἀκολούθως ἐκχύλισις τῶν ὑπολειμμάτων : Τὸ κατὰ τὴν μέθοδον 1. ὑπόλειμμα τῆς ἐκθλίψεως ξηραίνεται ἐνδεχομένως καὶ ἐκχυλίζεται κατὰ τὴν μέθοδον 2. Ὁ τρόπος οὗτος τῆς εργασίας ἐπιτρέπει τὴν παραλαβὴν τριῶν ποιοτήτων δαφνελαίου, δηλαδή: 1) τοῦ αἰθερίου ἔλαιου, 2) τοῦ διὰ τῆς ἐκθλίψεως συλλεγομένου καθαροῦ δαφνελαίου, καταλληλοτάτου διὰ φαρμακευτικοὺς σκοποὺς καὶ 3) τοῦ διὰ τῆς ἐκχυλίσεως τῶν ὑπολειμμάτων παραλαμβανόμενου δαφνελαίου δυναμένου νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ σαπωνοποίησιν καὶ παραγωγὴν σουλφουρομένων ἐλαίων.

Δοκιμαὶ παραγωγῆς σάπωνος ἐκ δαφνελαίου : Ἐκ τοῦ κατὰ τὴν μέθοδον 2. ἐξαχθέντος ἔλαιου (ἀριθ. σοπωνοποιήσεως 201), πορροσκευάσθησαν σάπωνες ἀρίστης ποιότητος, μετὰ καὶ ἄνευ ἐξαλατώσεως. Σημαντικὸν μέρος τοῦ αἰθερίου ἔλαιου τῆς δάφνης ἀπωλέσθη κατὰ τὴν σαπωνοποίησιν, παρ' ὅλον τοῦτο δὲ οἱ παράχθέντες σάπωνες εἶχον εὐχάριστον ἄρωμα δάφνης. Δι' εἰδικὰς περιπτώσεις δι' ἃς ἀπαιτεῖται μεγαλυτέρα περιεκτικότης εἰς αἰθέριον ἔλαιον, ὡς π.χ. διὰ φαρμακευτικοὺς σάπωνας, σκόπιμον εἶναι νὰ ἀποχωρίζεται τὸ αἰθέριον ἔλαιον διὰ μεθ' ὕδρατμων ἀποστάξεως, τοῦτο δὲ νὰ προστίθεται εἰς τὴν ψυχθεῖσαν ὀλίγον σαπωνόμαζαν μετὰ τὸ πέρας τῆς σαπωνοποιήσεως.

Βιομηχανικὴ χρησιμοποίησις τῶν ὑπολειμμάτων τῆς ἐκχύλισεως : Ἡ χρησιμοποίησις τῶν ὑπολειμμάτων ὡς τροφή τῶν κτηνῶν ἀπο-

σκευὴν λιπάσματος ἢ διὰ παρασκευὴν ἄνθρακικῆς ποτάσης. Σημειωτέον ὅτι μόνον τὰ 61ο/ο τοῦ ἐν τῇ τέφρᾳ ἐνεχομένου K_2O εὐρίσκονται ὑπὸ ὕδατοδιαλυτὴν μορφήν, τῶν ὑπολοίπων 39ο/ο ἀντιστοιχοῦν πρὸς ἐνώσεις τοῦ καλίου μετὰ πυριτικοῦ ὀξέος καὶ σιδηραργιλίου ἀδιαλύτων εἰς ὕδωρ καὶ διαλυτῶν εἰς ὕδροχλωρικὸν ὄξύ.

Συμπέρασμα

Ἐκ τῶν ὡς ἄνω ἐκτεθέντων προκύπτει ὅτι ἡ συστηματικὴ καλλιέργεια τῆς δάφνης ἐν Ἑλλάδι δύναται νὰ δώσῃ εἰς τοὺς καλλιεργητὰς σημαντικὸν καὶ εὐκόλον κέρδος διὰ τῆς συλλογῆς τῶν καρπῶν καὶ παραδόσεως αὐτῶν εἰς τόπους συγκεντρώσεως. Πολλαπλασιαζομένη εὐχερῶς ἡ δάφνη διὰ σπορᾶς δὲν ἔχει ἀνάγκην ἄλλης τινὸς περιποιήσεως ἢ μὴ προφυλάξεως ἀπὸ τὸν ἐτήσιον ἀκρωτηριασμόν τῆς κατὰ τὴν ἡμέραν τῆς ἐορτῆς τῶν Βαῖων. Ἐπὶ πλέον ἡ φύτευσις τῆς δάφνης εἰς ἐδάφη ἀποψιλωμένα ἀπὸ τὴν βλάστησιν, δύναται νὰ ἀποτρέψῃ τὸν σοβαρώτατον κίνδυνόν τῆς ἐπιφανειακῆς διαβρώσεως τοῦ ἐδάφους (19), ὅστις ἀπειλεῖ νὰ καταστρέψῃ τὰ χωράφια τῆς Ἑλλάδος. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον ἡ δάφνη εἶναι καταλληλοτάτη ὡς ἐκ τῆς μεγάλης διεισδύσεως τῶν ριζῶν τῆς εἰς τὸ ἔδαφος εἰς βάθος καὶ πλάτος.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) S. Fachini C. 1920 IV σελ. 326.
- 2) L. Rosenthaler C. 1936 IA σελ. 1049.

- 3) Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette. σελ. 600 J. Springer. Berlin 1924.
- 4) Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV. σελ. 439 J. Springer, Berlin 1933.
- 5) Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV. σελ. 435 J. Springer, Berlin 1933.
- 6) Heftar Schönfeld, chem. Technologie der Fette u. Fettprodukte, Bd. I. σελ. 85. J. Springer, Berlin 1937.
- 7) Ellmer C. 1939 I 4402.
- 8) Τσακαλώτου, Χημ. "Ερευναί και Μελέται Β. 523.
- 9) Handbuch der Pflanzenanalyse J. Springer, Wien 1932, Bd. II 511.
- 10) Handbuch der Pflanzenanalyse J. Springer, Wien 1932, Bd. II 499.
- 11) Handbuch der Pflanzenanalyse J. Springer, Wien 1932, II 251.
- 12) Handbuch der Pflanzenanalyse J. Springer, Wien 1932, II 760.
- 13) Heftar Schönfeld, Bd. IV σελ. 222.
- 14) O. Lange, chem. techn. Vorschriften Bd. III. σελ. 357.
- 15) Putambecker C. 1939 I A. S. 1097.
- 16) Ullman Bd. 5 σελ. 241.
- 17) " " " 5 σελ. 146.
- 18) R. Paal. C. 1921 IV. 144.
- 19) "Η διάβρωση των έδαφών που καταστρέφει τα χωρία της Ελλάδος. Έκδοσις 'Ινστιτούτου Χημείας και Γεωργίας «Ν. Κανελλόπουλος».

Lorbeeröl, eine unausgenützte Reichtumsquelle für die griechische Nationalwirtschaft.

Von Dr. Ing. Ap. Papayannis u. Ioh. Patsouridis, Chemiker, Institut für Chemie u. Landwirtschaft «N. Kanellopoulos, Piräus».

Der edle Lorbeerbaum, heimisch in Vorderasien u. den Mittelmeerländern, ist auch in Griechenland sehr verbreitet. In manchen Gegenden wird aus den fettigen Beeren, das Lorbeeröl in primitiver Weise gewonnen, welches zu Einreibungen bei Rheuma, Hautkrankheiten, in der Tierheilkunde oder zum Fernhalten von Insekten dient u. bisher den Rahmen einer lokalen Bedeutung nicht überschritten hat. Die reifen Beeren setzen sich aus 72 Gew. % Kerne u. aus 28 Gew. % Fruchtmasse zusammen u. enthalten 17—34,98% im Mittel 23,3% Oel von halbfester Konsistenz, grünlicher bis gelblichgrünlicher Farbe, eigentümlich angenehmem Geruch u. bitterem Geschmack. Seine Verwendung erstreckt sich, ausser den obengenannten Fällen, auch auf die Bereitung von einfachen, Parfüm—u. Medizinalseifen, von medizinischen u. kosmetischen Salben, von Insektivertilgungsmitteln und schliesslich von Fettalkohol— und Sulfonierungsprodukten, für welche

eine grosse Nachfrage seitens der Leder—, Textil—, Papier—, u. Kautschuk-Industrie besteht.

Laboratoriumsversuche zur Gewinnung von Lorbeeröl aus Lorbeeren der Athener Gegend führten zu folgenden drei Gewinnungsmethoden, die je nach den Qualitäts— oder Ausbeuteansprüchen von Fall zu Fall angewendet werden können:

1) Durch Kochen mit Wasser u. nachfolgendes Auspressen der Beeren. Diese Methode lässt zwar an Ausbeute viel zu wünschen übrig, gibt aber die allerbeste Qualität von Lorbeeröl, ausserdem gestattet sie die getrennte Gewinnung des ätherischen Oeles durch Kondensation der Wasserdämpfe beim Kochen der Beeren. (Ausbeute bis 0,7 %).

2) Durch Extrahieren der gemahlten Beeren mit organischen Lösungsmitteln wobei meistens eine Vortrocknung der Beeren (30—31% Feuchtigkeit in frischem Zustand) notwendig ist. Beim Trichloräthylen u. Tetrachlorkohlenstoff ist keine Vortrocknung der Beeren notwendig, das gewonnene Oel jedoch ist dunkler u. gelblicher gefärbt, wegen der grösseren Lösungs-fähigkeit dieser zwei Lösungsmittel auch für andere Stoffe (Sterine).

3) Diese Methode stellt eine Kombination der zwei vorhergehenden, indem der nach 1) abfallende Pressrückstand einer Extraktion unterworfen wird. Man erzielt auf diese Weise 3 Qualitäten von Oel: a) das ätherische Lorbeeröl b) das reine Pressöl u. c) das Extraktionsöl welche alle einer gesonderten Verwendung zugeführt werden.

Versuchsweise hergestellte Seifen wiesen sehr gute Eigenschaften auf, u. hatten, obwohl der grösste Teil des Gehaltes an ätherischem Oel beim Verseifen verloren geht, einen angenehmen, durchdringenden Geruch. Wo ein grösserer Gehalt an ätherischem Oel gewünscht wird kann man der fertigen, etwas abgekühlten Seifenmasse das nach 1) hergestellte ätherische Oel hinzufügen.

Die Verwertung der Extraktionsrückstände als Futtermittel kommt, wegen des Vorhandenseins giftiger Bestandteile mit äusserst bitterem Geschmack nicht in Betracht. Die Rückstände können als Brennstoff verwendet werden u. ihre Asche mit 35,2% K₂O u. 1,7% P₂O₅ als Düngemittel verwendet werden (1,9% organischer Stickstoff).

Der systematische Anbau von Lorbeerbäumen zwecks Sammlung von Lorbeeren, kann dem griechischen Bauer eine gute Gewinnmöglichkeit geben, ausserdem kann er wirksam die Anstrengungen des Landes die drohende Gefahr der Abspülung der Böden zu bekämpfen unterstützen.

ΝΕΟΣ ΤΡΟΠΟΣ ΦΡΥΞΕΩΣ ΑΡΓΥΡΟΥΧΟΥ ΓΑΛΗΝΙΤΟΥ

Υπό ΛΕΑΝΔΡΟΥ Π. ΝΙΚΟΛΑΪΔΟΥ

Χαρακτηριστικά καλής φρύξεως γαληνίτου είναι, ή κατά τὸ δυνατόν τελειότερα ἀποθείωσις τοῦ μεταλλεύματος, ἡ ἐλάττωσις ἀπωλειῶν εἰς μολύβδον, ἡ ἀποφυγὴ σχηματισμοῦ μεταλλικοῦ μολύβδου καὶ ἡ λήψις φρύγματος συνεκτικοῦ, ἀλλὰ ταυτοχρόνως καὶ παρώδους, ὥστε νὰ εἶναι πρόσφορον πρὸς περαιτέρω ἀναγωγὴν.

Οἱ πλείστοι τῶν ἐν χρῆσει τρόπων φρύξεως βασιζονται ἐπὶ τῆς μεθόδου Huntington Heberlein ἢ παραλλαγῶν ταύτης, καὶ ἔχουν ὡς κοινὸν χαρακτηριστικόν, τὴν ἐφαρμογὴν μεταλλακτῆρων περιεκτικότητος ἐνὸς μέχρις εἴκοσι τόννων, εἰς τοὺς ὁποίους ἡ προσφύσεσις τοῦ ἀέρος καὶ ἡ πρόδος τῆς ἀντιδράσεως γίνονται ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω. Ἡ τοιαύτη ἀποθείωσις τοῦ μεταλλεύματος εἶναι καλή, ἐμφανίζει ὅμως τὰ ἐξῆς μειονεκτήματα ὑπερβολικὴν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας, ὀφειλομένην εἰς τὸ μέγα πάχος τοῦ ὑπὸ κατεργασίαν μεταλλεύματος, ἐπιφέρουσαν δ' ἀπώλειαν μολύβδου δι' ἐξατμίσεως καὶ σχηματισμὸν μάζης συμπαγοῦς, ἀνεπίδεκτον καλῆς ἀναγωγῆς· δευτερογενεῖς ἐσωθερμικὰς ἀντιδράσεις, ἀποληγούσας εἰς σχηματισμὸν

ἄλλοις τὸ πλεονέκτημα τῆς συνεχοῦς λειτουργίας. Παρὰ ταῦτα, αἱ συσκευαὶ αὗται δὲν ἔσχον εὐρείαν χρησιμοποίησιν λόγῳ τῆς μεγάλης δαπάνης ἐγκαταστάσεως, τῶν δαπανῶν συντηρήσεων τῶν μηχανῶν καὶ τῆς ἀπαιτουμένης μεγάλης κινητηρίου δυνάμεως, τὰ πλείστα δὲ τῶν μεταλλουργιῶν ἐξακολουθοῦσι καὶ νῦν χρησιμοποιοῦντα μεταλλακτῆρας.

Εἰς τὰ μεταλλουργεῖα τῆς Βάλιας μᾶς ἐδόθη ἡ εὐκαιρία λεπτομεροῦς μελέτης τοῦ ὄλου ζητήματος τῆς φρύξεως γαληνίτου. Τὰ ὄρυχία ταῦτα κεῖνται περὶ τὰ 50 χλμ. δυτικῶς τῆς πόλεως Βαλικεσέρ τῆς Μικρᾶς Ἀσίας, ἥτις εὐρίσκειται ἐπὶ τῆς σιδηροδρομικῆς γραμμῆς Πανόρμου—Σμύρνης. Πρόκειται περὶ πλουσιωτάτων κοιτασμάτων γαληνίτου, πάχους 2—5 μέτρων, μεταξύ ἀνδραιοῦ καὶ ἀσβεστολιθικοῦ πετρώματος, ἀναλόγων πρὸς τὰ κοιτάσματα τοῦ Λαυρίου. Ἡ ἔτησίαι ἐξόρυξις ἀνήρχετο εἰς 120.000—150.000 τόννους. Τὸ μέταλλευμα ἐμπλουτιζόμενον ἐκαμινεύετο ὡς κατωτέρω ἐκτίθεται, παρήγοντο δ' ἔτησίως 12000—13000 τόννους καθαρῶ ἀργυρούχου μολύβδου, ἥτοι

ΠΙΝΑΞ I.—Φρύξις κατὰ τὴν παλαιὰν μέθοδον, εἰς δύο στάδια, τὸ β' ἐν μεταλλακτῆρι.

	Ἐκατοστιαία σύστασις προϊόντος											Ἐπὶ 100 χγρ. ἀφρόκτου				
	PbS	PbSO ₄	PbO	CaO	CaSO ₄	CaCO ₃	SiO ₂	ZnS	ZnO	FeS ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Pb Συνολικῶς	S Συνολικῶς	Ἀπόλεια Pb	Συνολικὴ ἐπιθείωσις
*Αφρόκτον, ξηρὸν	31.54	—	—	2.95	—	7.54	12.85	11.65	—	12.27	10.68	5.81	27.31	14.62	—	—
Πεφρυγμένον, α'	13.20	14.19	6.68	4.55	3.47	2.36	13.33	4.91	5.82	3.51	11.20	11.98	26.57	7.38	0.74	49.5
Πεφρυγμένον, β'	6.97	7.18	16.42	2.30	10.81	1.17	13.28	4.50	6.30	—	10.81	15.03	25.11	5.46	2.20	62.6

μεταλλικοῦ μολύβδου, ὅστις καὶ ἂν ἐτι δὲν ἐξατμισθῆ κατὰ τὴν φρύξιν, ἐξατμίζεται εἰς τὰ ὑψηλότερα στρώματα τῆς καμίνου ἀναγωγῆς, ἐπαυξανομένης οὕτω τῆς ἀπωλείας μολύβδου μετὰ τῶν καπνῶν ταύτης· τέλος τὴν ἀνάγκην συχνῆς ἀναμοχλεύσεως τοῦ ὑπὸ φρύξιν μεταλλεύματος πρὸς πλήρωσιν τῶν διὰ τοῦ προσφυσομένου ἀέρος δημιουργουμένων κενῶν, καὶ τὴν ἀνάγκην μακροῦ καὶ ἐπιπόνου θρυματισμοῦ τῆς πεφρυγμένης μάζης, ἐργασιῶν συνεπαγομένων αὐξήσιν τῶν περιπτώσεων μολυβδιάσεως τῶν εἰδικῶν ἐργασιῶν.

Τὰ μειονεκτήματα τῆς ἐν μεταλλακτῆρι φρύξεως ἀποφεύγονται διὰ τῶν μεθόδων Dwight Lloyd, καὶ von Schlippenbach, καθ' ἃς ἐφαρμόζονται συσκευαὶ φρύξεως μετὰ κινητοῦ δαπέδου καὶ ἀπορροφήσεως τοῦ ἀέρος ἐκ τῶν ἄνω πρὸς τὰ κάτω διὰ μέσου στρώματος μεταλλεύματος μὴ ὑπερβαίνοντος τὰ 0,25μ., ἔχουσι δὲ πρὸς τοῖς

πλέον τοῦ 10]ο τῆς παγκοσμίου παραγωγῆς.

Ἡ φρύξις διεξήγετο εἰς δύο στάδια ἥτοι εἰς προκαταρκτικὴν φρύξιν ἐφ' ὀριζοντίων, διατρήτων χυτοσιδηρῶν πλακῶν, δι' ἀπορροφήσεως ἀέρος καὶ ἐναύσεως τοῦ ὀρυκτοῦ διὰ κινητοῦ πιραῦνου καὶ τελικὴν τοιαύτην, ἐντὸς μεταλλακτῆρων κωνικῶν, περιεκτικότητος 5 τόννων ἐκάστου. Ἡμερησίως παρήγετο ποσότης 130—140 τόννων φρύγματος, περιέχοντος 5,50]ο S. Αἱ ἀπώλειαι μολύβδου ἀνήρχοντο εἰς 2,20]ο Pb, ὡς λεπτομερέστερον ἐκ τοῦ πίνακος I καταφαίνεται.

Ἐκ σειρᾶς ἀναλύσεων γενομένων μετὰ τὴν προκαταρκτικὴν φρύξιν, εἶχομεν σχηματίσει τὴν γνώμην, ὅτι ἡ ἀτελής ἀποθείωσις ὀφείλετο εἰς τὸν σχηματισμὸν μεγάλης ποσότητος θειικοῦ μολύβδου, δι' ἐξωθερμικῆς ἀντιδράσεως, προκαλούσης τοπικὰς συντήξεις, τὰς ὁποίας εἰς τινα σημεῖα ἐνέτεινε ἢ διὰ τοῦ κινητοῦ

ΠΙΝΑΞ II.—Φρύξις ως εις πίνακα I, τὰ μετάλλευμα όμως είναι πλουσιώτερον εις SiO₂

	Έκατοστιαία σύστασις προϊόντος											Επί 100 χγρ. άφρύκτου				
	PbS	PbSO ₄	PbO	CaO	CaSO ₄	CaCO ₃	SiO ₂	ZnS	ZnO	FeS ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Pb Συνολικός	S Συνολικός	Απόλειμα Pb	Συνολική άποθείωσις
*Αφρυκτον, Ξηρόν Πεφρυγμένον, β'	28.59 6.64	— 5.51	— 15.85	3.13 4.16	— 7.29	7.53 1.41	17.68 19.04	10.81 4.12	— 6.03	12.05 —	10.23 10.93	5.52 14.27	24.75 22.81	13.84 4.27	— 1.94	— 69.1

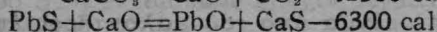
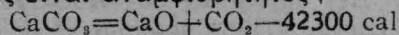
ΠΙΝΑΞ III.—Έπίδρασις του CaO και CaSO₄.

	Pb μεταλλ.	Έκατοστιαία σύστασις προϊόντος							Αναφερόμενα εις 100 χγρ. άφρύκτου					
		PbS	PbSO ₄	PbO	CaO	CaSO ₄	SiO ₂	Pb Συνολικός	S Συνολικός	S εις ενώσεις Pb	Απόλειμα Pb	Αποθειώ- σις ενώ- σεων Pb	Συνολική άποθείωσις	
CaO	20°C	—	75.4	—	—	20.5	—	2.3	65.3	10.1	10.1	—	—	—
	700°C	—	30.1	12.6	28.7	11.3	9.3	2.1	64.9	8.0	5.7	0.4	43.5	20.8
	850°C	—	8.7	6.6	49.9	9.7	20.9	2.0	64.6	7.5	2.1	0.7	79.2	25.7
	1150°C	0.4	5.8	4.2	55.4	10.6	19.8	2.1	64.6	6.4	1.4	0.7	86.1	36.6
CaSO ₄	20°C	—	75.2	—	—	1.6	19.4	2.1	65.1	14.7	10.1	—	—	—
	700°C	—	27.6	25.0	22.5	1.1	20.0	2.0	64.7	11.6	6.7	0.4	33.6	21.1
	850°C	—	15.9	22.1	36.4	0.5	21.3	2.0	64.4	9.7	4.6	0.7	54.4	34.0
	1150°C	0.4	11.7	9.5	53.4	2.6	18.2	2.2	64.0	6.6	2.5	1.1	75.2	55.1

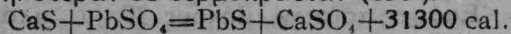
πυραύνου έναυσις· αί συντήξεις αὐται παρημπο-
δίζον άκολουθως την έπαφήν μεταξύ άέρος και
μεταλλεύματος. Ταυτοχρόνως παρατηρήσαμεν,
ότι ή ποσότης του σχηματιζομένου θειϊκού μο-
λύβδου, ήτο αισθητώς μικροτέρα (δρα πίνακα II),
όσάκις τὸ μετάλλευμα περιείχε SiO₂ άνωτερον
του συνήθους, και ή άποθειώσις τότε ήτο πλη-
ρεστέρα.

Κατόπιν τούτου, προέβημεν εις έργαστηρια-
κήν μελέτην της έπίδρασεως του CaO, CaSO₄,
και SiO₂ επί της άποθειώσεως του γαληνίτου,
τ' άποτελέσματα της οποίας παραθέτομεν εις
τους πίνακας III—IV, παρατηροῦντες συναφώς
τά έξης:

α) Η χημική έπίδρασις της άσβέστου ως
άκολουθως είναι άναμφισβήτητος:

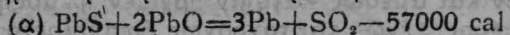


εις ύψηλοτέραν δέ θερμοκρασίαν (850°):



άντιδρασις εις την όποιαν και κυρίως όφείλεται
ή παρατηρουμένη έλάττωσις της ποσότητος του
PbSO₄.

β) Ανύψωσις της θερμοκρασίας εις 1150°C
προκαλεί μερικήν διάσπασιν του PbSO₄, κατά
τά λοιπά όμως είναι άνευ έπίδρασεως επί της
άποθειώσεως, ένφ άντιθέτως προκαλεί τόν
σχηματισμόν μεταλλικοῦ μολύβδου.

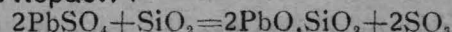


Η έπίσης δυνατή άντίδρασις:

$\text{PbS} + 3\text{PbSO}_4 = 4\text{PbO} + 4\text{SO}_2 - 187800 \text{ cal}$
φαίνεται ήμιν άπίθανος υπό τας δεδομένας πει-
ραματικας συνθήκας, ιδία ένεκα της έλλείψεως
περισείας PbSO₄.

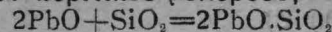
γ) Η χημική έπίδρασις του CaSO₄ μόνοι,
είναι άσήμαντος. Η παρατηρουμένη καλλιτέρα
άποθειώσις εις τους 1150°C, όφείλεται άπο-
κλειστικώς εις την διάσπασιν του PbSO₄ άφ-
ένος και την παράτασιν του χρόνου όξειδω-
σεως άφ' έτέρου, συνεπαγομένη σχηματισμόν
μεταλλικοῦ μολύβδου, ως και προηγουμένων.

δ) Μικρά είναι έπίσης ή έπίδρασις του SiO₂
εις θερμοκρασίας κάτω των 1000°C. Εις άνω-
τέραν όμως θερμοκρασίαν (1030°C), έχομεν
πλήν της μερικης διασπάσεως του PbSO₄, και
την άντίδρασιν:



καταφανή έκ των έκλυομένων λευκών άτμών
του SO₂ ως και ιδιαιτέρως παρατηρήσαμεν. Η
παρουσία SiO₂ παρεμποδίζει έπίσης τόν σχη-
ματισμόν μεταλλικοῦ μολύβδου, ήτοι τας άντι-
δράσεις (α) και (β).

ε) Τὸ φρύγμα παρουσιάζει συνεκτικότητα,
και άν έτι ή θερμοκρασία της φρύξεως δέν ύ-
περέβη τους 800°C. Τούτο δ' όφείλεται εις τόν
σχηματισμόν πυριτικοῦ μολύβδου,



Έάν όμως ύπάρχη μεγάλη περίσσεια SiO₂, τὸ
φρύγμα καθίσταται συμπαγές, άκατάλληλον
δὲ τότε πρὸς μεταγενεστέραν καλήν άναγω-

ΠΙΝΑΞ IV.—Επίδρασις του SiO₂ και SiO₃ εν περισσειά.

		Εκατοστιαία σύστασις προϊόντος							Αναφερόμενα εις 100 χγρ. αφρύκτου					
		Μεταλλ. Pb	PbS	PbSO ₄	PbO	CaO	CaSO ₄	SiO ₂	Pb Συνολικός	S Συνολικός	S εις ενώσεις Pb	Απόλειμα Pb	Αποθείωσις ενώσεων Pb	Συνολική αποθείωσις
SiO ₂	20°C	—	75.8	—	—	1.1	—	21.2	65.6	10.2	10.2	—	—	—
	700°C	—	26.6	25.0	24.5	0.5	0.9	20.4	64.9	6.6	6.4	0.7	37.2	35.3
	850°C	—	14.7	21.6	39.8	0.9	0.3	21.1	64.6	4.4	4.3	1.0	57.8	56.8
	1150°C	—	10.2	3.5	60.8	1.0	—	22.3	63.9	1.6	1.6	1.7	84.3	84.3
SiO ₂ εν περισσειά	20°C	—	54.6	—	—	0.7	—	43.3	47.3	7.3	7.3	—	—	—
	700°C	—	18.8	18.5	18.0	0.3	0.7	42.1	46.8	4.7	4.6	0.5	36.9	35.6
	850°C	—	15.1	16.3	23.7	0.6	0.1	42.8	46.7	3.7	3.7	0.6	49.3	49.3
	1150°C	—	13.1	6.4	34.1	0.7	—	44.2	46.4	2.4	2.4	0.9	67.1	67.1

γην, ενώ ταυτόχροτως ή αποθείωσις είναι άτελεστέρα, και τοϋτο όφείλεται εις τον σχηματισμόν όξεινων πυριτικών ενώσεων, διαλυουσών τον γαληνίτην ή έτερα συνυπάρχοντα θειούχα μέταλλα.

Εν συνεχεία, έμελετήσαμεν την επίδρασιν ήν άσκει επί της φρύξεως του γαληνίτου, ή ταυτόχρονος παρουσία CaSO₄ και SiO₂. Εις τον πίνακα V δίδομεν τ' αποτελέσματα μιας των δοκιμών τούτων, μη άφιστάμενα των προηγουμένων διαπιστώσεων ήμων. Εν αντίθεσει όμως προς την περίπτωσην της εισαγωγής του CaSO₄ μόνου— εν τώ μεταλλεύματι, ή ταυτόχρονος ύπαρξις CaSO₄ και SiO₂ είναι σημαντική καθό

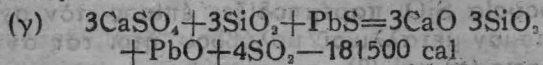
μειναι εις βιομηχανικήν κλίμακα, έδωσαν, δια μετάλλευμα περιέχον περί τα 22 ο/ο Pb, 0,35—0,40, της αναλογίας ταύτης ούσης άνεξαρτήτου της παρουσίας έτέρων όξειδίων (Fe₂O₃) εν τώ μίγματι. Οϋτω, κατελήξαμεν εις τον άκόλουθον νέον τρόπον κατεργασίας.

Εις τό έκάστοτε βάσει των χημικών αναλύσεων του πλυντηρίου παρασκευαζόμενον μίγμα διαφόρων κατηγοριών μεταλλευμάτων, προσετίθετο θεικόν και άνθρακικόδν άσβέστιον εν αναλογία 1 : 2, προσέτι δε σιδηρόπυρίτης πλούσιος εις SiO₂, οϋτως ώστε να πραγματοποιήται ή αναλογία CaO : SiO₂=0,4 και μικρά (2—3%) ποσότης ύδατος. Κινητή γέφυρα μετά γεράνου με-

ΠΙΝΑΞ V.—Ταυτόχρονος επίδρασις του CaSO₄ και SiO₂.

		Εκατοστιαία σύστασις προϊόντος							Αναφερόμενα εις 100 χγρ. αφρύκτου					
		Μεταλλ. Pb	PbS	PbSO ₄	PbO	CaO	CaSO ₄	SiO ₂	Pb Συνολικός	S Συνολικός	S εις ενώσεις Pb	Απόλειμα Pb	Αποθείωσις ενώσεων Pb	Συνολική αποθείωσις
CaSO ₄ + SiO ₂	20°C	—	54.2	—	—	1.0	17.3	25.6	46.9	11.4	7.3	—	—	—
	700°C	—	14.7	11.5	31.5	5.4	7.5	27.2	46.7	4.5	2.9	0.2	60.3	60.5
	850°C	—	5.1	6.0	47.2	7.8	2.7	28.7	46.6	1.8	1.2	0.3	83.5	84.2
	1150°C	0.1	3.4	2.5	51.5	9.0	0.5	29.6	46.4	0.7	0.6	0.5	91.7	93.8

σον δι' αϋτών συντελείται εις ταπεινάς θερμοκρασίας, (700°) ή ισχυρώς έσωθερμική αντίδρασις



δι' ής αφ' ενός μόν προλαμβάνονται συντήξεις λόγω άποτόμων τοπικών ύψώσεων της θερμοκρασίας, αφ' έτέρου δέ, παρακώλυεται ό σχηματισμός όξεινων πυριτικών ενώσεων του μόλυβδου (800° C).

Κατόπιν των διαπιστώσεων τούτων, προέβημεν εις προσδιορισμόν της εϋνοϊκώτερας αναλογίας CaO : SiO₂. Αι δοκιμαί αϋται γενό-

τέφερε τό μίγμα από του μαλακίτηρος επί των έσχαρών φρύξεως

Εκάστη τούτων, μήκους 30 μ., πλάτους 2 μ. και ύψους 0,12μ. ήδράζετο επί άεροστεγούς σιδηρού ύποβάθρου, διηρημένου εις πέντε διαμερίσματα ύψους 0,80 μ., έκαστον των όποιων έπεκοινωνει μετά του μύζητηρος. Το δάπεδον των έσχαρών συνέκειτο έκ χυτοσιδηρών πλακών 0,30 X 1,00 X 0,3 φερουσών όπας 8 χι/λστών δια την μύζησιν.

Τό μίγμα ήπλοϋτο όμοιομόρφως επί των έσχαρών και άμέσως κατόπιν ήρχιζεν ή μύζησις του άέρος, ενώ ταυτόχροτως διεσπείρετο επί του μεταλλεύματος λεπτόν στρώμα διαπύρου

σιδηροπυρίτου, πυρωθέντος έντος καμίνων μετ' όρόφων τύπου Maletra (3,60×2,20 μ.×2,20 μ.), έγκατεστημένων έντος της αιθούσης φρύξεως. Ήνεαυσις έγένετο τοιουτοτρόπως όμοιομόρφως και εξέλιπον αι τοπικαι υπερθερμάνσεις αι προκαλούμεναι υπό των πυραύνων. Μετά τó πέρας της φρύξεως, συνεχίζετο ή άπορρόφησης άερος επί ήμισιαν περίπου ώραν, μεθ' ό τó φρύγμα

Bulletin Amer. Inst. Mining Eng. V, 1916.
Transactions A.I.M.E. LV, 744.
Metall und Erz XLX 2,3.
Hofman, General Metallurgy, London 1913.
Hofman, Metallurgy of Lead, London, 1928.
Prost, Métallurgie de Métaux autres que le fer, Liège, 1924.

par L. P. Nicolaidis

ΠΙΝΑΞ VI.—Φρύξεις κατά την νέαν μέθοδον, εις έν στάδιον, άνευ μεταλλακτήρος.

	Έκατοστιαία σύστασις προϊόντος											*Επί 100 χγρ. άφρύκτου				
	PbS	PbSO ₄	PbO	CaO	CaSO ₄	CaCO ₃	SiO ₂	ZnS	ZnO	FeS ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Pb Συνολικός	S Συνολικός	*Απόλειμα Pb	Συνολική άποθείωσις
*Αφρύκτον, ξηρόν Πεφρυγμένον.	26.22 3.89	— 4.29	— 19.45	2.31 6.84	3.84 3.08	7.68 1.51	20.76 23.26	9.23 2.85	— 6.03	11.54 —	9.06 11.74	5.38 12.68	22.70 12.02	12.73 2.38	— 0.68	— 81.3

έτεμαχίζετο εύκόλως δια περονών, έτοιμον καθ' όλα προς άναγωγήν.

Διά της παρ' ήμών έφαρμοσθείσης τοιαύτης μεθόδου φρύξεως έπετεύχθη άποθείωσις μέχρι 2,4% S, και έλάττωσις των άπωλειών εις μόλυβδον μέχρι 0,7% Pb (δρα πίνακα VI). Οι μεταλλακτήρες κατηργήθησαν, και ή παραγωγή φρύγματος ηύξήθη κατά 60%, μετ' αναλόγου έλαττώσεως 11 έργατικών ώρων ανά τόννον φρύγματος και 36%, κινητηρίου δυνάμεως. Τέλος, ή φυσική κατάστασις του φρύγματος ήτο άσυγκρίτως άνωτέρα ή πρότερον, ως κατεφάνη και έκ της καλλιτέρας πορείας της άναγωγής.

Την άτελη (άνευ υπερόγκων άπωλειών εις μόλυβδον άποθείωσιν κατά τας μεθόδους Carmichael-Bradford και Savelsberg, ή πρώτη των όποιων βασίζεται επί προσμίξεως CaSO₄, ή δέ δευτέρα επί προσμίξεως CaCO₃, άποδίδομεν εις τó γεγονός ότι άμφότεροι χρησιμοποιούν μεταλλακτήρας έν οίς ή έπίδρασις των προσμίξεων είναι κατά μέγα μέρος καταδεδικασμένη έκ των προτέρων. Άλλ' έπιπροσέτιως σημειοδύμεν, ότι μεγάλην σημασίαν δια την πλήρη άποθείωσιν του γαληνίτου έχει ή ποσότης του SiO₂ έν τώ προς φρύξιν μίγματι ως και ή αντίδρασις (γ).

Έν τέλει άναφέρομεν, ότι ή προσθήκη του CaSO₄ κατ' ούδέν παράβλάπτει την κάλην πορείαν της μετέπειτα άναγωγής, και άν έτι τοιούτο δέν μετατραπή όλοσχερώς εις πυριτικόν άσβέστιον. Πράγματι, πλην της δι' άνθρακος άναγωγής, συντελουμένης εις τούς 800°C, έχομεν εις έτι ύψηλοτέραν θερμοκρασίαν (1100°):

$CaSO_4 + 2Fe_2O_3 = CaO \cdot 2Fe_2O_3 + SO_2 + O$
ώς άποδεικνύεται και έκ της έξετάσεως των σκωριών άναγωγής, αίτινες ούδέποτε εύρέθησαν περιέχουσαι θειϊκόν άλας.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Metallurgie VIII, 228.
Zeitschrift für anorg. Chemie 91, 212

RÉSUMÉ

Nouvelle méthode pour le grillage de galène argentifère.

Le trait commun à toutes les méthodes de grillage de la galène, basées sur le procédé Huntington Heberlein, est l'usage du convertisseur, soit dès le début, soit après le grillage préliminaire, usage comportant tous les inconvénients dus à une élévation exagérée de la température. D'un autre côté, les opérations de grillage sans convertisseur, preconisées par Dwight Lloyd, Schlippenbach et autres, présentent l'inconvénient d'une grosse dépense de première installation et de notables frais d'entretien et de force motrice.

Après une série d'essais entrepris aux usines de Balia, pendant lesquels nous avons étudié l'influence qu'ont sur le grillage de la galène le CaO, le CaSO₄ et surtout la silice, nous avons mis sur pied une méthode de grillage en un seul stade, sur grilles fixes à vent aspiré, sans convertisseur. La méthode consiste à mélanger le minerai venant de la laverie avec autant de calcaire, de gypse et de la pyrite siliceuse, pour que le rapport CaO : SiO₂ atteigne environ 0,4. Le mélange, humecté d'eau, est ensuite étendu sur les grilles et la réaction entamée par de la pyrite portée au rouge dans un four Malétra.

Le minerai traité de cette façon, était poreux et aggloméré; il avait une teneur d'environ 2,4% de S total; les pertes en plomb ne dépassaient pas 0,7%. Une économie sérieuse en main d'œuvre et force motrice et une augmentation de la capacité de production en sont résultées. Enfin, les cas de saturnisme parmi le personnel ont été réduits au tiers. De plus, le grillé se prêtait à une réduction facile, comportant peu de pertes par volatilisation et les scories de fusion étaient exemptes de sulfate.

ΟΙ α- ΚΑΙ β- ΦΩΣΦΟΡΟΓΛΥΚΟΖΙΤΑΙ ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΦΩΣΦΑΤΑΣΩΝ

III. ΝΕΑ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΖΩΓΓΩΝ ΦΩΣΦΑΤΑΣΩΝ

ΥΠΟ ΔΡΟΣ Κ. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΥ ΚΑΙ Κ. ΓΡΑΝΑΦΙΔΟΥ

*Εκ του Βιοχημικού Εργαστηρίου του Θεραπευτηρίου «ΕΥΑΓΓΕΛΙΣΜΟΣ», Διευθυντής: Καθηγητής Γ. ΙΩΑΚΕΙΜΟΓΛΟΥ

Διά τὸν ἄμεσον προσδιορισμὸν τῶν πλείστων ἐνζύμων οὐδεμίαν μέθοδον διαθέτομεν μέχρι σήμερον. Οὐχ' ἦτιον ὁμως δεδομένου ὅτι ἡ ταχύτης ὑδρολύσεως ἐνὸς ὑποστρώματος ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν πυκνότητα τοῦ ἐνζύμου, εὐκόλως ἐξάγεται ὅτι διὰ τοῦ καθορισμοῦ τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς πυκνότητος τοῦ ὑποστρώματος ἢ καὶ διὰ προσδιορισμοῦ τῶν προϊόντων διασπάσεως δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν σαφῆ ἰδέαν περὶ τῆς πυκνότητος τοῦ ἐνζύμου ἐντὸς ἐνὸς διαλύματος ἢ ἐκχυλίσματος.

Τοῦτο ἰσχύει καὶ διὰ τὰς φωσφατάσας. Πολλοὶ μέθοδοι ἔχουν προταθῆ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τούτων (1-4). Αὗται διαφέρουν μεταξὺ τῶν εἴτε εἰς τὴν τεχνικὴν (1, 2, 3) εἴτε εἰς τὴν χρησιμοποίησιν ὡς ὑποστρωμάτων διαφόρων φωσφορικῶν ἐστέρων (4) τόσον τῆς ἀλειφατικῆς σειρᾶς ὅσον τῆς ἀρωματικῆς καὶ τῆς λιπαρῶν φωσφορικῶν τοιαύτης (5).

Εἰς ὅλας τὰς μεθόδους ταύτας χρησιμοποιοῦνται χρωματομετρικοὶ προσδιορισμοί. Οὕτως, εἰς τὴν πλέον ἐν χρήσει μέθοδον τῆς ὑδρολύσεως τῶν γλυκερινοφωσφορικῶν ἐστέρων προσδιορίζονται τὰ ἐλευθερούμενα ἀνόργανα φωσφορικά, ἐνῶ εἰς τὴν ἀρκετὰ ἐπίσης διαδεδομένην μέθοδον τῶν King καὶ Armstrong (6) ἢ ὅποια χρησιμοποίησε ὡς ὑπόστρωμα φαινυλοφωσφορικὸν ἐστὲρα προσδιορίζεται χρωματομετρικῶς ἡ ἐλευθερούμενη φαινόλη.

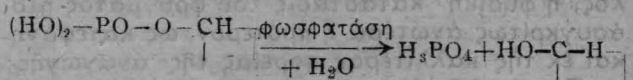
Οἱ χρωματομετρικοὶ ὁμως προσδιορισμοὶ ὑπὸ κείνται εἰς πλείστα λάθη ὑποκειμενικά καὶ μὴ, ἐνῶ συγχρόνως δίδουν ἀσαφῆ ἀποτελέσματα καὶ συνήθως μὴ ἀναπαραγώγιμα. Ἔνεκα τῶν λόγων τούτων ὁ ἐκτελεστὴς καταφεύγει εἰς πολλοὺς συγχρόνως προσδιορισμοὺς ἐκ τῶν ὁποίων ἐξάγει τὸν μέσον ὄρον.

Εὐκόλως, λοιπόν, ἐννοεῖ τις ποίαν σημασίαν θὰ εἶχεν ἡ ἀντικατάστασις τῶν χρωματομετρι-

κῶν μεθόδων ἀναλύσεως, δι' ὀγκομετρικῶν τοιούτων, ἐνθα τὰ ὑποκειμενικά λάθη δὲν ὑπάρχουν, τὰ δὲ λάθη τῆς ἀναλύσεως εἶναι πολὺ μικρά.

Κατωτέρω ἐκτίθεται μέθοδος ὀγκομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν φωσφατάσων πάσης προελεύσεως. Αὕτη στηρίζεται εἰς τὴν χρησιμοποίησιν νέας σειρᾶς ὑποστρωμάτων, τῶν φωσφορογλυκοζιτῶν, ὅπως τοῦ β-d γλυκοζο-1-φωσφορικοῦ, τῶν d-μαννοζο-1-φωσφορικῶν καὶ τῶν d-γαλακτοζο-1-φωσφορικῶν ἐστέρων (6).

Τὰ ὑποστρώματα ταῦτα καὶ ἰδιαιτέρως ὁ β-d γλυκοζο-1-φωσφορικός καὶ β-d-μαννοζο-1-φωσφορικός ἐστὴρ, τὰ ὅποια ἔχουν μελετηθῆ, διασπῶνται παρουσία φωσφατάσων εἰς σάκχαρον καὶ φωσφορικὸν ὀξύ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν



Μέτρον συνεπῶς τῆς ἐνεργείας τοῦ ἐνζύμου εἶναι τὸ ποσὸν τοῦ ἐλευθερουμένου σακχάρου τὸ ὅποιον δύναται νὰ προσδιορισθῆ δι' οἰασδήποτε τῶν ἐν χρήσει μεθόδων.

Ἡ νέα προτεινομένη μέθοδος, καταλλήλας χρησιμοποιουμένη καὶ τροποποιουμένη φρονούμεν ὅτι δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ καὶ διὰ ὑπερμικρομετρικὸν ἐνζυματικὸν ἱστοχημικὸν προσδιορισμὸν τῶν φωσφατάσων διὰ χρησιμοποίησεως τῆς ὑπερμικρομετρικῆς μεθόδου τῶν Linderstöm-Lang καὶ H. Holter (7). Προσδιορισμοῦ τοῦ σακχάρου. (7α)

Ἡ σταθερότης, τὸ ἀναπαραγώγιμον καὶ ὁ ἀνὰ πᾶσαν στιγμὴν δυνατὸς ἔλεγχος τῶν ἀποτελεσμάτων πείθει περὶ τῆς ἀξίας τῆς νέας μεθόδου.

Τὰ νέα ὑποστρώματα δὲν ὑφίστανται οὐδεμίαν ἄλλην ἐνζυματικὴν διάσπασιν (8) ἐν ἀν-

1) Jenner, Kay Brit. J. Exper. Path. 13,22,1932

2) A. Bodansky J. Biol. Chem. 101,53,1933-120, 167,1937.

3) Bamann-Riedel: Z. Physiol. Chem. 229,125,1937.

4) King, Armstrong Cannad. Med. Assoc. J. 31, 376,1934.

5) Jacobssohn K. Jacobssohn I. C. Rend. Soc. Biol. 105,93,1931.

6) Κ. Παναγόπουλος Διατριβὴ ἐπὶ διδακτορία Ἀθῆναι 1940

7) Linderström-Lang-H. Holter: Ergebn. Enzym. 3,309,1934.

7α) R. Vanossi, R. Ferramola Bioch. Zet. 288,370, 1936.

8) Κ. Παναγόπουλος: Πρακτικά Ἀκαδ. Ἀθηνῶν 1942.

αντιθέσει πρὸς τὸν ἑστέρα Cori ὁ ὁποῖος μετατρέπεται εἰς ἑστέρα Robison⁽⁹⁾.

Εἰδικώτερον διὰ τὰς φωσφατάσας τοῦ αἵματος προτιμώτερον εἶναι τὸ β-d-μαννοζο-1-φωσφορικὸν νάτριον διότι κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν δίδει β-d-μαννόζη, ἡ ὁποία δὲν ὑφίσταται ἄλλην διάσπασιν ἀπὸ τὰ ἔνζυμα τοῦ αἵματος. Οὐχ ἦττον ὁμοίως καὶ β-d-γλυκοζο-1-φωσφορικὸν νάτριον εἶνε κατάλληλον διὰ τὴν μελέτην ταύτην διότι κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν δίδει β-d-γλυκόζη καὶ ναί μὲν τὸ σάκχαρον τοῦτο δὲν χρησιμοποιεῖται ἀπὸ τὸν ὄργανισμόν, ἀλλὰ παρουσιάζει ὕδατος μετατρέπεται εἰς β-d-γλυκόζη ἢ τὴν κατ' ἐξοχὴν χρησιμοποιουμένην μορφήν σακχάρου. Ἡ μετατροπὴ αὕτη γίνεται μὲ πολὺ μικρὰν ταχύτητα. Κατὰ τὸ χρονικὸν διάστημα, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς φωσφατάσης, ἡ σχηματιζομένη β-d-γλυκόζη δὲν ὑφίσταται οὐδεμίαν ἀνιχνεύσιμον μετατροπὴν (Πίναξ II).

Ἡ νέα μέθοδος εἶναι πρακτικὴ, ἀκριβὴς καὶ ἐφαρμόσιμος διὰ διαφόρους φωσφατάσας, σιτηρίζεται δὲ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐλευθέρου σακχάρου ἀπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἔνζυμου ἐπὶ ἑνὸς οἰουδήποτε β-φωσφορογλυκοζίνου, εἰς χρόνον 60', 120' καὶ 180' καὶ εἰς θερμοκρασίαν 37°. Ὁ χρόνος τῶν 180' προεκρίθη διὰ λόγους συγκρίσεως, καίτοι καὶ εἰς χρόνον 60' ἡ διάσπασις εἶνε ἀρκούντως μεγάλη.

Περὶληψις τῶν μετρήσεων καὶ τῶν ἐκ τούτων ἐξαγομένων συμπερασμάτων ἐκτίθεται κατωτέρω.

Πειραματικὸν μέρος

ὑποστρώματα: Διὰ τὰς διασπάσεις ταύτας ἐχρησιμοποίηθησαν ὡς ὑποστρώματα: α) τὸ β-d-γλυκοζο-1-φωσφορικὸν νάτριον καὶ τὸ β-d-μαννοζο-1-φωσφορικὸν νάτριον. Ὁ τρόπος τῆς παρασκευῆς καὶ ἡ μελέτη τῶν ἰδιοτήτων τούτων εἶνε ἀντικείμενον ἄλλης μελέτης (6). β) τὸ β-γλυκερινοφωσφορικὸν νάτριον προελεύσεως ἐργαστησίων Merck.

Ἡ πυκνότης τῶν ὑποστρωμάτων τούτων ἦτο τοιαύτη, ὥστε μετὰ τὴν ἐπάσιν ἡ διάσπασις νὰ μὴ ὑπερβαίῃ τὰ 15% τοῦ ὑποστρώματος, εὑρέθη δὲ ὡς κατάλληλος ἡ πυκνότης 0.016 Mol. εἰς τὸ σύνολον ἐνζυματικὸν μίγμα.

Ἡ αὐτοδιάσπασις, μηδενικὴ ἄλλωστε, τῶν ὑποστρωμάτων καὶ δὴ μόνον τοῦ β-γλυκερινοφωσφορικῶν νατρίου ἠλέγχετο διὰ παραμονῆς τούτου μὲ τὸ κανονιστικὸν διάλυμα εἰς παράλληλον τυφλὸν πείραμα. Οὐδεμίαν ὁμοίως παρατηρεῖται διάσπασις εἰς τὸ pH τοῦτο καὶ κατὰ τὸ ἄνω μέγιστον χρονικὸν διάστημα.

Κανονιστικὸν διάλυμα: Τὸ pH τοῦ συστήματος ρυθμίζεται μὲ τὸ κανονιστικὸν διάλυμα

νατριούχου Βερονάλης Michaelis⁽¹⁰⁾ εἰς τὸ ἐκάστοτε ἐπιθυμητὸν pH.

Ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν δέον νὰ τονισθῇ ὅτι χρησιμοποιεῖται τῶν 37° ἄφ' ἑνὸς μὲν διὰ τεχνικοὺς λόγους καὶ πρὸς σύγκρισιν μὲ τὰς ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν διδομένας τιμὰς, ἄφ' ἑτέρου δὲ διότι εἰς τὴν θερμοκρασίαν ταύτην ἡ ταχύτης εἶνε ἀρκετὰ μεγάλη, ἀπέχει δὲ ἀρκετὰ ἀπὸ τὴν βελτίστην θερμοκρασίαν τῆς δράσεως τοῦ ἔνζυμου διὰ τὸ ὁποῖον ἔχει εὑρεθῇ ὅτι αὕτη εἶναι μεταξύ 42° καὶ 44°. Ἄνω τῆς θερμοκρασίας ταύτης ἀρχεται ἀπότομος καὶ μὴ ἀντιστρεπτὴ ἀδρανοποίησις τῶν φωσφοτασῶν⁽¹¹⁾.

Περιγραφή τῆς μεθόδου

Ἀντιδραστήρια: Διαλύματα ὑποστρωμάτων:

1) 2,25 g. β-d-γλυκοζο-1-φωσφορικῶν ἢ β-d-μαννοζο-1-φωσφορικῶν Βαρίου διαλύονται ἐν τὸς 50 κ. ἐ. ψυχροῦ ὕδατος ἀπεσταγμένου.

Προστίθενται 15 κ. ἐ. διαλύματος θειικοῦ νατρίου 15% καὶ ἀναμιγνύονται καλῶς. Τὸ σχηματισθὲν ἴζημα θειικοῦ βαρίου ἀπομακρύνεται διὰ διηθήσεως, πλύνεται τρίς μὲ θερμὸν ὕδωρ 20 κ. ἐ., συλλέγονται τὰ ὑγρά τῆς διηθήσεως καὶ συμπληροῦνται 100 κ. ἐ. προστίθενται κατόπιν 2 κ. ἐ. τολουολίου, 1 κ. ἐ. τοῦ διαλύματος=9.00 mg σακχάρου.

2) Κανονιστικὸν διάλυμα Michaelis pH 8.9.9.1

3) Ὅλα τὰ διαλύματα τὰ χρησιμοποιούμενα διὰ μίαν οἰανδήποτε μέθοδον προσδιορισμοῦ τοῦ σακχάρου (ἡμεῖς ἐχρησιμοποίησαμεν τὴν μέθοδον Hagedorn-Jensen).

Ἐκτελέσεις: Ἐντὸς λεπτοτοίχου σωληναρίου διαστάσεων 90 X 30 m.m. φέρονται 2,9 κ. ἐ. κανονιστικῶν διαλύματος καὶ 1 κ. ἐ. ὑποστρώματος 0,05 M, καὶ 0.1 κ. ἐ. 1.5 M. MgCl₂, ἀναμιγνύονται καλῶς καὶ τίθενται εἰς κλίβανον 37° ἐπὶ 5'. προστίθενται κατόπιν 1 κ. ἐ. φυραματικοῦ ἐκχυλίσματος, προθερμαθέντος εἰς 57° ἐπὶ 2'. Ἀναμιγνύονται καλῶς καὶ λαμβάνεται ἀμέσως δείγμα 1 κ. ἐ. διὰ τὸν ἀρχικὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐνυπάρχοντος σακχάρου. Τὸ μίγμα τίθεται εἰς κλίβανον 37° ἐπὶ 1, 2 καὶ 3 ὥρας ἀκριβῶς, μετὰ πάροδον τῶν ὁποίων λαμβάνεται ἀμέσως δείγμα 1 κ. ἐ. διὰ προσδιορισμὸν τοῦ ὅλικοῦ σακχάρου (ἀρχικὸν + ἐλευθερωθὲν κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν). Τυφλὸν πείραμα ἐπανειλημμένως ἐκτελεσθὲν μὲ ἀδρανοποιηθὲν εἰς 65° ἔνζυμον, οὐδεμίαν διάσπασιν παρουσιάζει.

ὑπολογισμός: Ἡ διαφορὰ β-α, ἔνθα α=ἀρχικῶς ἐνυπάρχον σακχαρόν καὶ β ὄλικόν σακχαρόν μετὰ τὴν ἐπάσιν εἶνε τὸ μέτρον τῆς φυραματικῆς ἐνεργείας τῶν 1 κ. ἐ. ἀλλὰ τοῦ

10) L. Michaelis Biochem. Zeit. 234, 139, 1931 ἀναφέρεται εἰς Γ. Ἰωακείμογλου Στοιχειώδεις μέθοδοι προσδιορισμοῦ τοῦ pH ἔκδοσις 2α, Ἀθήναι 1939.

11) Κ. Παναγόπουλος, Χημ. Χρονικά, 7 Α' 40, 1942.

9) Cori, Colowick, Cori J. Biol. Chem., 124:545, 1938.

το περιέχει 0,2 κ.έ. ένζυμου. Αναγόμενον τουτο εις τὰ 100 κ.έ. δίδει τὰς μονάδας φωσφατάσης. Ως τοιαύτη χαρακτηρίζεται τὸ ποσὸν τοῦ ένζυμου τὸ ένυπάρχον εις 100 κ.έ. ένζυματικοῦ έκχυλίσματος (αἵματος κ.τ.λ.) τὸ ὁποῖον ὑπὸ τὰς βελτίστας συνθήκας pH καὶ θερμοκρασίας καὶ έντὸς 3ώρου ἐλευθερώνει 1 mg. σακχάρου.

Παράδειγμα: Ἔστω ὅτι κατηναλώθησαν 1.75 κ.έ. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/200 ΣΔ=1000, ἐκ τῶν πινάκων εὐρίσκεται πυκνότης σακχάρου 43χλ%. Δεδομένου ὅμως ὅτι ὁ πίναξ ἔχει ὑπολογισθῆ με ποσότητα 0.1 κ.έ., ένφ ἡμεῖς ἐλάβομεν 1 κ.έ. ἔπεται ὅτι ἡ πυκνότης τοῦ σακχάρου θὰ εἶχε 4,3χλ% ἢ 0.043 mg. κατὰ κ.έ. καὶ εις

λῆς τοῦ ένδιαμέσως σχηματιζομένου φωσφορικοῦ μαγνησίου καὶ ἀμμωνιομαγνησίου.

Προσδιορισμὸς εις τὸ αἷμα: Λόγω τῆς ἀνασταλτικῆς δράσεως, τὴν ὁποῖαν ἐξασκοῦν τὰ ὀξαλικά καὶ φθοριοῦχα ἄλατα⁽¹²⁾ χρησιμοποιεῖται ἀποκλειστικῶς ὀρός. Μετὰ τὴν λήψιν τοῦ αἵματος, ἀπομακρύνεται ὁ πλακοὺς διὰ φυγοκεντρώσεως ὁ ὀρός δέον νὰ παραμείνῃ εις ψυγεῖον ἐπὶ 24—48 ὥρας πρὸς αὐτόλυσιν, ἐάν δὲ εἶναι ἀναγκαῖον νὰ παραμείνῃ ἐπὶ περισσότερον χρονικὸν διάστημα, δέον νὰ προστεθοῦν 2 κ.έ. τολουολίου. Κατὰ τὸ χρονικὸν διάστημα τῆς παραμονῆς εις ψυγεῖον παρατηρεῖται αὐξήσις κατὰ 10—15% (πίναξ I).

Παραλλήλως πρὸς ἕκαστον προσδιορισμὸν,

Π Ι Ν Α Ξ Ι.

Αὐξήσις φωσφατασικῆς ἐνεργείας μετὰ τὴν παραμονὴν εις ψυγεῖον 2^h—3^h.

Ἐνζυμον	ὀρός ἢ ὀπὸς ὀργάνου ἢ φωσφατάσης	1 κ.έ.
Ἐπόστρωμα	0,05 Mol	1 κ.έ.
Κανονιστικὸν Michaelis	pH9	2,9 κ.έ.
MgCl ₂	1,5 Mol	0,1 κ.έ.
T=37°	=180°	

Τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται εις 100 κ.έ. ένζυμου.

Ἐνζυμον	Ἐποστρώματα	pH	0 ^h	12 ^h	24 ^h	48 ^h
ὀρός	β-γλυκερινοφωσφορικόν	9	3.43	3.48	3.9	4.0
	β-γλυκοζο-1-φωσφορικός	9	22.1	23.1	25.6	25.9
	β-μαννοζο-1-φωσφορικός	9	22.5	22.5	24.9	25.2
ὀπὸς νεφροῦ	β-γλυκερινοφωσφορικός	9	18.7	19.1	20.6	21.2
	β-γλυκοζο-1-φωσφορικός	9	118.5	122.5	122.6	127
	β-μαννοζο-1-φωσφορικός	9	122.5	—	124	—
Φωσφατάτη νεφροῦ	φωσφορικά νεφροῦ	—	15.8	19.3	21.4	22
	γλυκοζο-1-φωσφορικός	9	67.8	—	68.5	—
	μαννοζο-1-φωσφορικός	9	66.3	—	66.5	—
ὀστοῦ	γλυκοζο-1-φωσφορικός	9	52.5	—	51	—
	μαννοζο-1-φωσφορικός	9	56.4	—	54.3	—

τὸ σύνολον φυραματικὸν μίγμα θὰ εἶνε 0.043X5—0.215 mg. ἀλλὰ ἡ ἀναγωγικότης αὐτῆ προέρχεται ἐξ 1 κ.έ. έκχυλίσματος. Ἄρα 1 κ.έ. έκχυλίσματος περιέχει ἀρχικὸν σάκχαρον 0.215 mg. Μετὰ ἐπάσιν εὐρίσκεται σάκχαρον κατὰ κ.έ. = 0.072 καὶ διὰ τὸ σύνολον 0.072 X 5 = 0.360 δι' έν κ.έ. δὲ καθαροῦ ένζυμου θὰ ἔχωμεν

$$\frac{180}{37} = t_{180} - t_{37} = (0,360 - 0,215) \times 100 = 0,145 \times 100 = 14,5$$

μονάδες φωσφατάσης ἐκπεφρασμέναι εις σάκχαρον.

Ἐκτὸς τοῦ γενικοῦ τούτου τρόπου ἠκολοθήθησαν καὶ ἄλλοι τρόποι ἐργασίας, ἕκαστος τῶν ὁποίων ἐκτιθεταί ἰδιαιτέρως. Εἰς τὰ πειράματα, ἐνθα προσετέθησαν MgCl₂ καὶ ἐχρησιμοποιήθη ὡς ὑπόστρωμα τὸ β-γλυκερινοφωσφορικὸν ὀξύ, οἱ προσδιορισμοὶ ἐγένοντο εις τὸ σύνολον φυραματικὸν μίγμα λόγω τῆς ἀποβο-

δέον νὰ ἐκτελεῖται καὶ τυφλὸν πείραμα ἀνεῦ ὑποστρώματος τοῦτο ἔχει σημασίαν διὰ τὴν φωσφατάσιν τῶν ἐρυθρῶν καὶ τῶν διαφόρων ἰσθῶν⁽¹³⁾, οἱ ὁποῖοι περιέχουν καὶ φωσφορικούς ἐστέρας καὶ γλυκογόνον καὶ φωσφορυλάσιν· εἶνε λοιπὸν δυνατόν νὰ ἔχωμεν λάθη ἐξ ὕδρολύσεως ἄλλων ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι δίδουν φωσφορικά καὶ ἀνάγοντα σάκχαρα.

Προσδιορισμὸς εις τμήματα ἰσθῶν: Γνωστὸν βάρος ἰστοῦ λειοτριβεῖται κατ' ἀρχάς, μετὰ ψύξιν δι' ὑγροῦ ἀέρος ἢ CO₂ προστίθεται κατόπιν ὕδωρ μέχρις ὅτου φθάσει εις πυκνότητα 5%, προστίθεται 1 κ.έ. τολουολίου καὶ ἀφίεται εις τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου ἐπὶ 24ωρον, διηθεῖται δι' ἠθμοῦ καὶ προσδιορίζεται

12) Beljanti, Ercoli, Contardi Biochem. J. 29 842, 1492.1935.

13) Engelhard - Ljubimowa Biochem. Zeit. 227 16.1930.

ή φωσφατάση εις 1 κ.έ. του ούτω παρασκευα-
σθέντος έκχυλισματος.

**Προσδιορισμός εις ένζυματικά παρασκευά-
σματα:** Μετά την καθ' οίονδηποτε τρόπον
άπομόνωσιν του ένζυμου, διαλύεται 1 gr.
τούτου εις 100 κ.έ. ύδατος, προσδιορίζεται τὸ
ὄλικόν ἄζωτον ἀφ' ἑνός καὶ ἡ φωσφατασικὴ
ένέργεια ἀφ' ἑτέρου ὡς ἀνωτέρω. Διὰ τῆς μεθό-
δου ταύτης δυνάμεθα νά παρακολουθήσωμεν
τὸν τυχόν ἐπιχειρούμενον καθορισμὸν τοῦ έν-
ζυμου.

Όλα τὰ παρασκευάσματα δέον νά τίθενται

Ἡ ἐμφάνεται ἡ ἀπόκλισις ἀπὸ σειρὰν προσδιο-
ρισμῶν εἶναι πολὺ μικρά, ἐν ἀντιθέσει πρὸς
τὰς ἄλλας μεθόδους ἔνθα ἡ ἀπόκλισις εἶναι
πολὺ μεγάλη. Τοῦτο καταφαίνεται καὶ ἐκ τοῦ
προσδιορισμοῦ τῶν φωσφορικῶν καὶ σακχάρου
καὶ ἐκ τῆς συνθέσεως $C_6H_{12}O_6 : P$.

Ἐνταῦθα παρατηρεῖται ὅτι κατὰ τὴν διά-
σπασιν τῶν φωσφορογλυκοζιτῶν τὸ ποσὸν τοῦ
 $C_6H_{12}O_6$ πρὸς τὸ P ἦτοι ἡ σχέσηις $C_6H_{12}O_6 : P$,
ἣτις θεωρητικῶς εἶνε 5,8 καὶ ἐδῶ εὐρίσκεται
εἰς τὰ αὐτὰ ὄρια· τοῦτο βεβαίως συμβαίνει εἰς
τὸν ὄρον καὶ τὰ καθαρὰ έκχυλισματα, ἐν ἀν-

ΠΙΝΑΞ ΙΙ

Ἀκρίβεια τῆς μεθόδου. Πειραματικαὶ συνθήκαι
Ἐνζυμον 1 κ.έ.
Ὑπόστρωμα 0.05 1 κ.έ.
Κανονιστικὸν Michaelis 2,9 κ.έ. pH = 9.0
T = 37° T = 180' 0.1 MgCl₂, M.1.5

Τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται εἰς
τὸ σύνολον φυματικῶν μίγμα.

	Αὐξ. Ἀριθ.	β - Ἐστῆρ			β - μαννοζο - 1 - ἔστῆρ			β - γλυκερινο- φωσφορικὸς ἔστῆρ
		Σακχαρον mg	Pmg	$C_6H_{12}O_6$ P	Σάκχαρον mg	Pmg	$C_6H_{12}O_6$ P	P mg
Όρος	1	0.136	0.025	5.5	0.14	0.027	5.2	0.020
	—	0.136	0.027	5.6	0.144	—	—	0.025
	—	0.138	0.025	5.6	0.138	0.024	5.7	0.020
	2	0.310	0.055	5.6	0.350	0.055	6.3	—
	—	0.314	0.052	5.8	0.350	0.059	5.9	0.048
	3	0.405	—	—	0.400	0.066	6.0	0.053
	—	0.405	—	—	0.400	—	—	0.044
	—	0.405	—	—	0.405	—	—	0.049
	4	0.272	0.050	5.4	0.268	0.047	—	—
	—	0.269	0.055	5.6	0.268	0.053	—	0.047
—	0.269	0.049	5.3	0.274	0.051	—	0.047	
Φωσφατάση νεφροῦ	1	0.616	0.101	6.0	0.640	0.127	5.0	0.115
	—	0.616	0.110	5.6	—	—	—	0.115
	—	0.616	0.104	5.9	0.644	—	—	0.105
	2	0.750	0.142	5.3	0.79	0.130	6.0	—
	—	0.759	0.140	5.4	0.794	0.136	5.8	0.114
	—	0.759	0.148	5.2	—	—	—	0.126
Φωσφατάση ὀστοῦ	1	0.425	0.074	5.7	—	—	—	0.063
	—	0.428	0.0.1	5.7	—	—	—	0.069
	—	0.428	0.069	6.1	—	—	—	—
	2	0.329	0.054	6.0	0.331	0.033	6.2	—
	—	0.320	0.059	5.4	0.34	0.053	6.2	0.050
	—	0.325	0.059	5.5	—	—	—	0.047

πρὸς ἔλεγχον τῆς φωσφατάσης τοῦλάχιστον
24' ἀπὸ τῆς παρασκευῆς των, διότι ὅπως ὁ
πίναξ I δεικνύει, ἐπέρχεται μία αὐξησης τῆς
φωσφατασικῆς ἐνεργείας.

Τὸ φαινόμενον τοῦτο παρατηρήθη ὑπὸ τοῦ
Bodansky ὀφείλεται δέ, ὡς ὁ ἴδιος ἔδειξεν, εἰς
τὴν ἐνεργοποίησιν τοῦ ένζυμου ἀπὸ τὰ κατὰ
τὴν αὐτόλυσιν σχηματιζόμενα ὀμινοξέα.

Ἀκρίβεια τῆς μεθόδου

Ἡ ἀκρίβεια τῆς ἀνωτέρω μεθόδου εἶναι ἀ-
ξιοσημείωτος, ὡς δὲ ἐκ τοῦ ἀνωτέρω Πίνακος

τιθέσει πρὸς τοὺς ὀπούς τῶν ἰσῶν ἔνθα τό-
σον τὰ φωσφορικὰ ὄσον καὶ τὸ σάκχαρον εὐ-
ρίσκονται εἰς ποιὰν τινα ἀσυμφωνίαν.

Κινητικὴ τῆς ὑδρολύσεως
τῶν φωσφορογλυκοζιτῶν

Σχετικῶς μετὰ τὴν κινητικὴν τῆς ὑδρολύσεως
τῶν φωσφορικῶν ἑστέρων ὑπὸ τῶν φωσφατα-
σῶν, ἔχουν ἀρκετὰ δημοσιευθῆ κατὰ τὰ τελευ-
ταῖα ἔτη (15, 16). Αἱ ὑφ' ἡμῶν γενομένα μετρή-

15) O Bodansky J. Biol Chem 114. 273. 1936. 120
555. 1936.

νευ
την
ων
ορι-
λά-
η ἔξ
ουν

νω-
με-
εται
ότη-
ἀφί
ἐπί
εται

842,
227

σεις διά την δράσιν διαφόρων φωσφατασών έναντι διαφόρων υποστρωμάτων δεικνύουν ότι οι φωσφορογλυκοζίται υδρολύονται σχετικώς ταχύτερον των γλυκερινοπαραγωγών.

Επίδρασις του pH επί της ταχύτητος υδρολύσεως: Το βέλτιστον pH διά τας φωσφατάσας, τας ενίαυθα μελετωμένας, είνε μεταξυ 8—9,2 δι' όλα τὰ ύφ' ήμων χρησιμοποιούμενα υποστρώματα (11).

Διάσπασις συναρτήσει του χρόνου: Διά τόν προσδιορισμόν τών φωσφατασών, είνε εξαιρετικώς ενδιαφέρον νά μετρηθῆ ή άρχική

σταται πειράματα με ένζυμον άραιωθέν εις τό τριπλάσιόν και μετά 24 ώρας όποτε έχομεν την αυτήν υδρόλυσιν. Τουτό μας δεικνύει ότι ό χρόνος δέον άπαραιτήτως νά είναι δσον τό δυνατόν μικρός.

Ως εφάινεται εκ μετρήσεων που έγινοντο προς τόν σκοπόν τουτόν εκ τών υποστρωμάτων οι φωσφορογλυκοζίται διασπώνται με σχετικώς μεγαλειέραν ταχύτητα του β-γλυκερινοφωσφορικού. Η ταχύτης πίπτει κατά την πορείαν, της αντίδράσεως, ούτως ώστε είναι προτιμώτερον νά καθορισθ τις τούς

ΠΙΝΑΞ ΙΙΙ

Ταχύτης υδρολύσεως συναρτήσει του χρόνου.

Τα άποτελέσματα εκφράζονται εις τό δλον μίγμα.
 *Ενζυμον ή όρδς 2 κ.έ.
 *Υπόστρωμα 0.05 Mol 2 κ.έ.
 Κανονιστικόν διάλυμα 5,8 κ.έ. pH=9
 0.5 Mol MgSO₄ 0,2 κ.έ.
 T=38° = σάκχαρον = 18 P=311

	Χρόνος	β - Φωσφορογλυκοζίτης			β - Φωσφορομοννοζίτης			β - Γλυκερινοφωσφορικός έστήρ		
		Σάκχαρον mg	Διάσπασις %	K×10 ³	Σάκχαρον mg	Διάσπασις %	K×10 ³	P mg	Διάσπασις %	K×10 ³
Όρδς	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	0.230	1.3	0.428	0.218	1.21	0.409	0.0312	1.09	0.385
	60	0.398	2.2	0.355	0.324	1.81	0.302	0.0687	2.21	0.373
	120	0.714	4.0	0.334	0.698	3.88	0.320	0.1005	3.24	0.274
	240	1.235	6.8	0.296	1.123	6.22	0.281	0.1710	5.52	0.237
Φωσφατάση νεφροῦ	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	0.725	4.03	1.371	0.690	3.83	1.32	0.112	3.61	1.226
	60	1.225	6.80	1.173	1.120	6.22	1.095	0.187	6.00	1.032
	120	2.170	12.10	1.075	1.970	11.00	0.985	0.335	10.81	0.953
	180	2.802	16.7	1.00	2.790	15.50	0.935	0.463	15.00	0.902
240	3.578	19.9	0.94	3.602	20.01	0.930	0.583	18.9	0.873	
Φωσφατάση δατοῦ	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	0.454	2.52	0.855	0.429	2.38	0.802	0.0637	2.06	0.694
	60	0.787	4.38	0.745	0.780	4.22	0.719	0.1325	4.28	0.729
	120	1.267	7.04	0.612	1.432	7.95	0.707	0.1926	6.21	0.534
	180	1.853	10.3	0.604	1.785	9.93	0.581	0.285	0.24	0.539
240	2.775	15.4	0.697	2.675	14.94	0.706	0.3820	12.44	0.555	

*Η τιμή του K υπολογίζεται εκ της εξισώσεως $K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x}$

ταχύτης της υδρολύσεως. Διά την μέτρησιν ταύτην ελήφθησαν ύπ' όψιν όλοι οι συντελεσται οι καθορίζοντες την δράσιν τών έν λόγω ένζύμων, ώς αυται εκτίθενται ύπό του Bodansky (6) και έχρησιμοποιήθησαν όλαι αι προϋποθέσεις διά τόν προσδιορισμόν της ταχύτητος της αντίδράσεως ταύτης. Εκ τών κάτωθι εκθεμένου πίνακος ΙΙΙ εμφάινεται ότι εις ουδεμίαν περίπτωσιν έχομεν διάσπασιν πέραν τών 15% και εις τό χρονικόν διάστημα τών 3 ώρων. Τουτό επιτρέπει νά κρίνη τις περι της ποσότητος του ένζύμου. Σαφέστερον καθι-

χρόνους διά μίαν σταθεράν διάσπασιν, παρά νά μετρήσθ τις την παρατηρηθείσαν υδρόλυσιν εις ένα δοθέντα χρόνον.

Εάν λοιπόν έμετρατο ή υδρόλυσις εις χρόνον μεγάλον, έστω 12ωρον, ή άλλαγή εις τό άραιωμένο και μη δέν θα ήτο σταθερά, δέν θα ήτο λοιπόν δυνατόν νά έχομεν σαφή εικόνα της πυκνότητος του ένζύμου. Δι' αυτόν άκριβώς τόν λόγον χρησιμοποιείται ή μέθοδος τών άρχικών ταχυτήτων, διά της όποιας δυνατόν νά έχομεν άκριβή άποτελέσματα, ό δε χρόνος έξυπονοείται ότι δσον μικρότερος είνε τόσον άκριβέστερος καθίσταται και ό προσδιορισμός.

16) A. Jacobsen Biochem. Zeit 267. 89. 1933.

Εκ της διερευνήσεως του πίνακος III εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ταχύτης υδρολύσεως εις τον όρον ακολουθεί σαφώς την μονομοριακήν εξίσωσιν, ενώ εις τα άλλα καθαρά σκευάσματα παρουσιάζει αίσθητην πτώσιν. Τοῦτο κατά την αντίληψίν μας όφείλεται εις τό ότι εις τον όρον ή ανασταλτική δράσις των σχηματιζομένων φωσφορικών αλάτων είνε πολύ μικροτέρα λόγω της ταύτοχρόνου παρουσίας και Mg⁺⁺.

Είς τον κατωτέρω έκτιθέμενον πίνακα IV εμφάνιεται ότι ή διάσπασις των φωσφορογλυκοζιτών από ένζυμον ενεργοποιθέν διά Mg είνε περίπου ή αύτή με την διάσπασιν του β-γλυ-

Ταχύτης υδρολύσεως της πυκνότητος των υποστρωμάτων.

Υπολόγισμός της σταθεράς Michaelis.

Η αξία ενός υποστρώματος είναι τόσον μεγαλύτερα όσον υπάρχει σχετική ειδικότης του ένζυμου πρός τοῦτο και όσον ταχύτερον υδρολύεται τό υποστρώμα από τό ένζυμον, ούτως ώστε να δύναται να παρακολουθήση τις την διάσπασιν με μικρά ποσά ένζυμου και εις μικρόν χρονικόν διάστημα.

Βεβαίως ή ειδικότης ενός ένζυμου έναντι γνωστής συστάσεως και στερεοχημικῆς διατά-

ΠΙΝΑΞ IV

Επίδρασις Mg⁺⁺ επί της υδρολύσεως.

Ένζυμον 2 κ. έ.
Υπόστρωμα 0,05 M 2 κ. έ.
Κανονιστικόν 5 κ. έ. pH=9.1
MgCl₂ 0,5 M=

Παραμονή επί 3ωρον εις 37°

Τά αποτελέσματα εκφράζονται εις τό σύνολον μίγμα.

	Τελική πυκνότης MgCl ₂	β. φωσφορογλυκοζίτης		β-Φωσφορομαννοζίτης		β-γλυκερινοφωσφορικός έσθης	
		Σάκχαρον mg	Ένεργοποιήσις %	Σάκχαρον mg	Ένεργοποιήσις %	Pmg	Ένεργοποιήσις
Όρος	0	0.793	—	0.845	—	0.1367	—
	M/200	1.239	+56	1.453	+71	0.245	+78
	M/100	1.142	+44	1.225	+44	0.2014	+50
	M/50	0.974	+22	1.012	+20	0.1582	+15
	M/20	0.871	+10	0.902	+7	0.1500	+8
	M/10	0.782	-1	0.780	-8	0.121	-2
Φωσφατάση νεφροῦ	0	2.392	—	2.403	—	0.382	—
	M/200	3.657	+52	3.642	+52	0.620	+63
	M/100	2.912	+20	2.878	+21	0.573	+50
	M/50	2.430	+3	2.400	0	0.400	+8
Φωσφατάση οστοῦ	0	1.012	—	1.012	—	0.154	—
	M/200	1.573	+57	1.570	+56	0.272	+75
	M/100	1.605	+68	1.695	+68	0.224	+44
	M/50	1.472	+46	1.232	+23	0.183	+18

κεροφωσφορικού. Την αύτην ελάττωσιν επίσης παρουσιάζει και ή διάσπασις των νέων τούτων υποστρωμάτων παρουσία φωσφορικών με την του β-γλυκεροφωσφορικού έστέρας.

Ένταῦθα καταφαίνεται ότι ή ενεργοποίησις υπό του Mg⁺⁺ είναι περίπου του αύτου ανεξάρτητος του υποστρώματος όπως πολλοί υποστηρίζουν.

Πολλοί επίσης υποστηρίσουν ότι ή δράσις του Mg⁺⁺ όφείλεται εις την κατακρήμνισιν, την όποιαν έπιφέρει εις τά φωσφορικά άλατα. Τοῦτο, κατά την αντίληψίν μας, τυγχάνει εν μέρει όρθόν, διότι ή παραλλήλως ηύξημένη παρουσία φωσφορικών άπαιτεί και αντίστοιχον αύξησιν της πυκνότητος του Mg⁺⁺ διά να έπιτευχθῆ τό αύτό αποτέλεσμα. Ούχ' ήτιον όμως τό Ca⁺⁺ θα έπρεπε να έξασκῆ και τοῦτο έπιταχυντικήν δοσάσιν τοιοῦτόν τι όμως δέν καταρθώσαμεν να έκαληθεύσωμεν παρά τας καταβληθείσας προσπάθειάς.

Ξεως υποστρώματος παίζει σπουδαίον ρόλον. Διά τας φωσφατάσας δέν υπάρχει ειδικότης έναντι ώρισμένου υποστρώματος παρά μόνον έναντι της ρίζης O-P-O (OH)₂ σχετική δέ ειδικότης έναντι του άλκυλιου. Ένεκα τοῦτου οι φωσφορογλυκοζίται υδρολύονται ύφ' δλων σχεδόν των φωσφατάσων πλην όμως και με την αύτην ταχύτητα. Η ειδικότης αύτη προϋποθέτει ένωσιν μεταξύ ένζυμου και υποστρώματος ή υπόθεσις αύτη έκτεθεισα υπό των Michaelis και Menten είναι γενικώς παραδεκτῆ από τους ένζυμολόγους. Οίως άνω έρευνηται παραδέχονται ότι ή ένωσις ένζυμου υποστρώματος (F. S.) διίσταται, συμφώνως πρός τον νόμον της δράσεως των μαζών. Τό μη διασπασθέν τιμημα (F. S.) είναι εις σταθεράν σχέσιν πρός τά

$$(F.) \text{ και } (S.) \text{ ήτοι } \epsilon \chi \omicron \mu \epsilon \nu \text{ τήν } \epsilon \xi \iota \sigma \omega \sigma \iota \nu \frac{(F) \cdot (S)}{(FS)} = K_m.$$

Η σταθερά Km παριστά την σταθεράν διά.

σπασιν και η αντίθετος της $K_m = \frac{1}{K_m} = \frac{(FS)}{(F)(S)}$ παριστά την χημική συγγένειαν του ένζυμου προς το υπόστρωμα. Η ταχύτης συνεπώς διασπάσεως εξαρτάται από την ιδιότητα του ένδιαμέσου ένζυμου υποστρώματος συμπλόκου και της χημικής συγγενείας του ένζυμου προς το υπόστρωμα και τα προϊόντα διασπάσεως. Οι Michaelis και Menten εις τους οποίους οφείλεται η ανάπτυξις της θεωρίας ταύτης εδρον ότι η ταχύτης υδρολύσεως αυξάνει με την πυκνότητα τούτου μέχρις ενός όριου, πέραν του οποίου η διάσπασις παραμένει σταθερά. (11)

Έκ της άνω εξισώσεως δυνάμεθα να υπολογίσωμεν την τιμήν του K_m , διότι επιλύοντες την εξισώσιν αυτήν ως προς K_m έχομεν

$$K_m = [S] \left(\frac{V_{max}}{V} - 1 \right)$$

Έχοντες ύπ' όψιν την πειραματικώς εύρισκομένην τιμήν του V_{max} και την εις αυτήν αντίστοιχουσαν πυκνότητα (S) δυνάμεθα να εύρωμεν την τιμήν του K_m , η όποια χαρακτηρίζει την άξιαν ενός υποστρώματος εις μίαν ένζυματικήν αντίδρασιν.

Την τιμήν ταύτην δυνάμεθα και γραφικώς

Π Ι Ν Α Ξ V

Ταχύτης υδρολύσεως συναρτήσεσι της πυκνότητος των υποστρωμάτων.

Ένζυμον η όρδος Γ κ.έ.
Υπόστρωμα 0,05 M χ κ.έ.
Κανονιστικόν pH9 4 κ.έ.
MgCl₂ M/20 1 κ.έ.
H₂O = 10 κ.έ.

Παραμονή εις τον κλιβανον 36° επί τριώνων.

Υποστρώματα	κ. έ.	Ps	Φωσφατ. νεφροϋ	Φωσφατ. όστοϋ	Όρδος
β-φωσφορογλυκοζίτης	0.03	3.82	0.31	0.22	0.072
	0.075	3.43	0.475	0.31	0.093
	0.150	3.22	0.48	0.47	0.171
	0.300	2.82	0.93	0.76	0.232
	0.600	2.52	1.14	0.89	0.235
	1.000	2.30	1.47	0.94	0.205
	3.000	1.82	1.40	0.89	0.157
	4.000	1.70	1.27	0.77	0.157
β-φωσφορομαννοζίτης	0.03	3.82	0.35	0.22	0.07
	0.15	3.22	0.42	0.31	0.07
	0.30	2.82	0.90	0.76	0.17
	1.00	2.30	1.40	0.88	0.22
	4.00	1.70	1.22	0.72	0.20
	β-γλυκερινοφωσφορικός έσθης	0.03	3.82	0.064	0.031
0.075		3.43	0.068	0.031	0.01
0.15		3.22	0.114	0.079	0.03
0.30		2.82	0.157	0.112	0.03
0.60		2.52	0.183	0.127	0.03
1.00		2.30	0.187	0.127	0.03
3.00		1.82	1.180	0.104	0.02
4.00		1.70	0.152	0.092	0.02

Ο τύπος ό δίδων την σχέσιν των ταχυτήτων την πυκνότητα των υποστρωμάτων είναι

$$\frac{V}{V_{max}} = \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

ένθα V αρχική ταχύτης, V_{max} —μεγίστη ταχύτης, μετά προσθήκην υποστρώματος πυκνότητος (S) και K_m —σταθερά διασπάσεως, του συμπλόκου και χαρακτηρίζεται ως σταθερά του Michaelis, η τιμή $1/K_m$ παριστά το μέτρον της χημικής συγγενείας του ένζυμου προς το υπόστρωμα.

17. Michaelis-Menten Biochem. Zeit. 49.333.1913.

να εύρωμεν συμφώνως προς τον Lineweaver και Burk (18) εάν θεωρήσωμεν

$$\frac{V}{V_{max}} = 0.5 \text{ τότε } K_m = [S]$$

$$\text{και } \log K_m = +\log (S)$$

ώστε η σταθερά διάσπασις του συμπλόκου είναι αναλογος προς την πυκνότητα του υποστρώματος εάν δε έχωμεν $K_m = \frac{1}{K_m}$ τότε $\log K_m = -\log(S)$ ήτοι η ταχύτης υδρολύσεως εξαρτάται από τον άρνητικόν λογάριθμον της πυ-

18. Lineweaver-Burk J. Am. chem. soc. 56 658.1934.

κνότητος Ps. 'Η τιμή συνεπώς του Km θα είναι ή παράμετρος της καμπύλης έχουσης τετμημένην την τιμήν $\frac{V}{V_{max}}$ και τεταγμένην το $-\log (S)=Ps$.

Προκειμένου συνεπώς να υπολογίσωμεν την τιμήν του Km από τα πειραματικά δεδομένα θα έχωμεν

$$\log [S] = \log Km - \log \left(\frac{V_{max}}{V} - 1 \right)$$

ή τιμή αυτή της Km δίδεται, βεβαίως, με την προϋπόθεσιν ότι δέν υπάρχουν μεγάλα ποσά άνοργάνων φωσφορικών αλάτων εις το ύδρολυτικόν σύστημα.

Χρησιμοποιούντες τα άποτελέσματα του πίνακος V δυνάμεθα να παρασκευάσωμεν την καμπύλην της κυμάνσεως της άρχικης ταχύτητος συναρτήσει της πυκνότητος του ύποστρώματος την όποιαν θέτομεν ως τετμημένη. 'Η τιμή της τετμημένης εις την όποιαν άντιστοιχεί το μέσον της, εις την τεταγμένην, έκτιθεμένης μεγίστης ταχύτητος δεικνύει την άπόλυτον τιμήν της σταθεράς διασπάσεως Km ή όποια έπιτρέπει τόν ύπολογισμόν της άντιθέτου της σταθεράς της ειδικής συγγενείας Km.

Δυσκοιλία τις παρατηρείται εις την εξέηγησιν των καμπυλών τούτων ως προς τόν ύπολογισμόν της μεγίστης άρχικης ταχύτητος. Έάν εις τινας περιπτώσεις, όπου ή σταθερά διασπάσεως έχει μικράν τιμήν είναι εύκολον να ληφθῆ με μέσην πυκνότητα ύποστρώματος ή ζώνη της σταθερότητος των άρχικών ταχυτήτων, εις άλλας όμως όπου ή τιμή του Km είναι πολύ μεγάλη δέν δυνάμεθα να έχωμεν ζώνην σταθερότητος, διότι εις μίαν άρισμένην πυκνότητα ύποστρώματος τοϋτο δρῶ άνασταλτικώς και τροποποιεί τας φυσικάς συνθήκας του πειράματος (γλιότης, ηύξημένη όσμωτική πίεσις) όπως π.χ. εις την λιπάσση ένθα λαμβάνονται αι ένώσεις ένζύμου ύποστρώματος πλέον πολύπλοκοι. (FS₂) ή (F₂S), αι όποια ύδρολύονται πλέον άργά (19).

Εις την περίπτωση ταύτην ή άρχική ταχύτης πίπτει έφ' όσον έξακολουθει να αύξάνη το ύπόστρωμα και ή καμπύλη λαμβάνει εις τα άνωτέρω τμήματά της κλίσιν. Πρέπει λοιπόν άφοδ εύρωμεν την ζώνην σταθερότητος ή optima άρχικήν ταχύτητα, την όποιαν θα θεωρήσωμεν και ως μεγίστην άρχικήν ταχύτητα δι' έπεκτάσεως και προβολής του μεγίστου σημείου επί της τετμημένης, να εύρωμεν την σταθεράν.

Εις τα πειράματά μας έχρησιμοποιήσαμεν σταθερόν ποσόν ένζύμου άντιστοιχόν εις 0,1 mg ξηροϋ ή έν. κ.έ. όροϋ, εις το όποιον προσετέθησαν ποικίλουςαι ποσότητες β—φωσ-

φορογλυκοζίτου, φωσφορμαννοζίτου και γλυκερινοφωσφορικού έστέρος.

Αί σταθεραί της ύδρολύσεως ύπολογισθεισαι έκ καμπυλών επί τη βάσει των μετρήσεών μας άναγράφονται εις τόν πίνακα VI.

ΠΙΝΑΞ VI

Σταθεραί της ύδρολύσεως

	φωσφα τάση νεφροϋ	φωσφα τάση όστοϋ	όρος
β.—φωσφορογλυκοζίτης βελτίστη άρχική ταχύτης εις σάκχαρον mg. Λογαριθμ. τιμή Km.	1.47 3.01	0.94 2.98	0.23 3.15
β.—φωσφορμαννοζίτης βελτίστη άρχική ταχύτης εις σάκχαρον mg. Λογαριθμ. τιμή Km.	1.40 3.00	0.88 3.00	0.22 3.08
β.—γλυκερινοφωσφορικός έστήρ βελτίστη άρχική ταχύτης P mg.	0.187	0.127	0.035

*'Η εξέτασις του πίνακος VI μας δεικνύει ότι ή χημική συγγένεια των τριών ύποστρωμάτων εινε ή αυτή και εις τα τρία ένζυματικά παρασκευάσματα. Τοϋτο μας έπιτρέπει διά μίαν επί πλέον φοράν να πιστοποιήσωμεν ότι έν και το αυτό φειραματικόν σύστημα ίσοδυνάμων φωσφατασών διασπῶ τους έρευνωμένους έστέρας μη ύπορχούσης έκλεκτικῆς φωσφατάσης προς τοϋτο δεύτερον συμπέρασμα εινε ότι ή χημική συγγένεια είναι ή αυτή, όπερ προϋποθέτει ότι σχεδόν με την αυτήν ταχύτητα δέον να διασπῶνται και τα τρία ύποστρώματα. 'Η τιμή του Km σημαίνει, ότι, διά πυκνότητα ύποστρώματος Ps = 3.00, άντιστοιχόντος προς σάκχαρον, το ήμισυ του όλου ένεργου ένζύμου εινε ήνωμένον με το ύπόστρωμα. Εις μεγαλειτέραν πυκνότητα ύποστρώματος ή ένωσις (ένζυμον ύπόστρωμα) αύξάνει μέχρι της στιγμῆς (S) = 10^{-2,30} Mol προς 1,47 mg σάκχαρον όποτε όλον το ένζυμον εινε πρακτικώς ήνωμένων με το ύπόστρωμα.

'Η τοιαύτη έκφρασις έπιτρέπει όχι μόνον να δηλώσωμεν την χημικήν συγγένειαν μεταξύ ένζύμου και ύποστρώματος άλλ' ακόμη και την ποσοτικήν έκφρασιν της επίδράσεως των προϊόντων ύδρολύσεως επί της δράσεως του ένζύμου. Εις όλίγα πειράματα, τα όποια έξετελέσαμεν, εύρέθη ότι ή α—β—γλυκόζη και ή γλυκερίνη οϋδεμίαν έξασκοδν επίδρασιν επί του ένζύμου. 'Αντιθέτως ή προσθήκη φωσφορικού έξασκει έντονον άναστολήν (πίναξ VII) επί της ύδρολύσεως. Τοϋτο συμφωνεί προς τας άπόψεις του Haldane. (20)

19) G. M. Schwab, E. Bamann, P. Lävrenz, Z. Physiol. Chem. 215.121.1933.

20) Haldane: Enzymes, σελ. 45 1930 Λονδίνον.

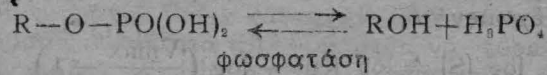
ver
εί·
πο·
log
αρ·
πυ·
1934.

Έκ των αποτελεσμάτων τούτων εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ελάττωσις της σταθερᾶς ταχύτητος ὅπως ἐμφαίνεται εἰς ἄλλον πίνακα III ὀφείλεται εἰς τὴν ἀνασταλτικὴν δρᾶσιν τῶν φωσφορικῶν· τοῦτο καταδεικνύεται κυρίως εἰς τὸν πίνακα VII.

Ἐκ τοῦ ἀνωτέρω πίνακος VII σαφῶς καταδεικνύεται ὅτι ἡ παρουσία γλυκόζης ἢ γλυκερίνης εἰς τὸ ἐνζυματικὸν μίγμα οὐδεμίαν ἢ ἐλαχίστην ἐπίδρασιν ἐξασκοῦν ἐπὶ τῶν φωσφατα-

ὑποστωμάτων, ἢ αὐτὴ ποσότης φωσφορικῶν ἐξασκεῖ περίπου τὴν ἴδιαν ἀναστολήν. Αὐξανομένης ὁμοῦς τῆς πυκνότητος τοῦ ὑποστρώματος ἢ ἀναστολῆ ἔκ τῶν φωσφορικῶν ἐλαττοῦται ἐν μέρει.

Γνωστοῦ ὄντος ὅτι ἡ ἐνζυματικὴ ἀντίδρασις εἶναι:



ΠΙΝΑΞ VII

Ἐπίδρασις προϊόντων ὑδρολύσεως ἐπὶ τῶν φωσφατασῶν.

Παραμονὴ εἰς κλίβανον 36° ἐπὶ τριῶρον.

Τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται εἰς τὸ σύνολον ἐνζυματικὸν μίγμα.

Ἐνζυμον ἢ ὄρος 1 κ. ἔ.

ὑποστρώματα 0.05M 1 κ. ἔ.

Κανονιστικὸν διάλυμα 5 κ. ἔ.

MgCl₂ M/20 1 κ. ἔ.

KH₂PO₄

H₂O 10 κ. ἔ.

	Προσθήκη			β. δ. φωσφορογλυκοζίτης		β-γλυκερινοφωσφορικός ἔστηρ	
	Γλυκόζη 1 c.c.= =1,8 mg	Γλυκερίνη 1 c.c.= =0,92 mg	KH ₂ PO ₄ 1 c.c.=0,31 mgP	Σάκχαρον mg	Ἀναστολή ο/ο		
Φωσφατάση νεφροῦ 180	—	—	—	1.32	—	0.201	—
	0.5	—	—	1.35	—	0.183	9
	1.0	—	—	1.34	—	0.215	—
	—	1.0	—	1.37	—	0.198	1
	—	—	0.5	0.93	29	0.142	30
	—	—	1.0	0.68	51	0.082	55
	—	—	1.5	0.62	54	0.090	56
	0.5	—	0.5	0.73	45	0.142	30
	—	0.5	1.5	0.88	33	0.106	48
	—	—	—	0.98	—	0.151	—
Φωσφατάση ὄστιοῦ 180	1.0	—	—	0.91	—	0.151	—
	—	1.0	—	0.99	—	0.159	—
	—	—	0.5	0.64	35	0.108	34
	—	—	1.0	0.52	46	0.081	48
	—	—	1.5	0.48	55	0.072	53
	0.5	—	0.5	0.52	46	0.064	58
	—	0.5	0.5	0.46	58	0.056	61
	Ὅρος	—	—	0.285	—	0.053	—
	0.5	—	—	0.298	—	0.054	—
	—	0.5	—	0.284	—	0.050	—
—	—	0.5	0.202	29	0.027	50	
0.5	—	0.5	0.158	44	0.021	60	
—	0.5	0.5	0.193	32	0.029	48	

σῶν. Δύναται συνεπῶς ἡ μέθοδος νὰ ἐφαρμοσθῇ εἰς κάθε ὑγρὸν ἔστω καὶ σακχαροῦχον, ὅπως τὸ αἷμα ἢ τὸ γάλα ἢ καὶ τὰ οὖρα, διότι ἀκόμη καὶ 50—πλασία ποσότης γλυκόζης προστιθεμένη, μόλις κατὰ 10-15% ἀναστολὴν ἐπιφέρει.

Ἄλλὰ τοιαύτη πυκνότης σακχάρου οὐδέποτε ἀπαντᾶται εἰς τὸ αἷμα. Ἀντιθέτως συμβαίνει μὲ τὰ φωσφορικά, τὰ ὁποῖα ἐξασκοῦν ἐκσεσημασμένην ἐπίδρασιν, ἥτις εἶνε ἀνάλογος πρὸς τὴν πυκνότητα τῶν φωσφορικῶν. Ὁ πίναξ VII δεικνύει ὅτι ἡ ἐπερχομένη ἀναστολὴ εἶνε ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ ὑποστρώματος, διότι ἐπὶ τῆς αὐτῆς πυκνότητος διαφόρων

Τὰ κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν σχηματιζόμενα προϊόντα θὰ πρέπη νὰ δροῦν ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως πρὸς ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ὁπότε ἄνω ταύτης ἀρχίζει ἡ συνθετικὴ δρᾶσις τοῦ ἐνζύμου, οὐχ' ἤτιον τὰ φωσφορικά ἐξασκοῦν εἰδικὴν ἐκλεκτικὴν ἀνασταλτικὴν δρᾶσιν ἐπὶ τῶν φωσφατασῶν. Οὕτω ὁ Hommerberg⁽²¹⁾ εὗρε πλήρη ἀναστολὴν τῆς νεφρικής φωσφατάσης. Ὁ Erdmann⁽²²⁾ εὗρεν ὅτι διὰ τῆς προσθήκης ἰόντων Mg ἀναστέλλεται ἡ δρᾶσις αὕτη τῶν φωσφορικῶν. Ὁ Jacobsen⁽²³⁾ ὁμοῦς

21) Hommerberg Z. Physiol. Chem. 185.123.1929.

22) Erdmann Z. Physiolog. Chem. 177.221.1928.

23) Jacobsen Biochem. Zeit. 249.21.1932. 267.89.1933.

θεωρών ότι τα φωσφορικά* σχηματίζουν ένωσιν προς τὸ ένζυμον απέδειξεν ὅτι ἡ διὰ τῶν φωσφορικῶν ἀναστολή τῶν φωσφατασῶν εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ταχύτητα τῆς ὑδρολύσεως. Κατὰ τὰς ἐρεῦνας τοῦ Jacobsen ἀπεδείχθη ὅτι ἡ ἀνασταλτικὴ δρᾶσις τῶν φωσφορικῶν εἶναι ἀφ' ἑνὸς ἀπόλυτος, συνεπῶς ἀνεξάρτητος τῆς πυκνότητος τῶν ὑποστρωμάτων, ἀφ' ἑτέρου δὲ σχετικὴ, ἐξαρτωμένη ἀπὸ τὴν σχέσιν S : P. Ὡς ἐκ τούτου μόνον σύμπτωσις δύναται νὰ θεωρηθῆ ἂν ἡ διάσπασις, εἰς γνωστὰς πυκνότητας, ἀκόλουθεῖ τὴν μονομοριακὴν ἔκφρασιν. Τοῦτο βεβαίως εἶναι βασικώτατον ἐπιχείρημα διὰ τὴν χρησιμοποίησιν μικροῦ χρόνου διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ένζύμων.

λούσας ποσότητας ένζύμου, προσετέθη σταθερὸν ποσὸν φωσφορικῶν, δυνάμεθα νὰ ἐξαγάγωμεν τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα :

α) Καὶ διὰ τὰς τρεῖς ἐρευνητέας φωσφατάσας τὰ γλυκοζο—1—καὶ μαννοζο—1—φωσφορικά ἄλατα διασπῶνται σχετικῶς ταχύτερον τοῦ γλυκερινοφωσφορικοῦ ἑστέρος.

β) Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως ἐκφραζομένη ἀπὸ τὴν σταθερὰν Κ ἐλαττοῦται αἰσθητικῶς, ὅταν ἡ διάσπασις ὑπερβαίη τὰ 25%, ὀφειλομένη πιθανῶς εἰς τὴν ἀνασταλτικὴν δρᾶσιν τῶν φωσφορικῶν. Αἱ φωσφατάσαι ἀναστέλλονται ἀπὸ τὴν παρουσίαν τοῦ φωσφορικοῦ, ἐνῶ τὰ ἄλλα ἄλκυλια οὐδεμίαν σχεδὸν δρᾶσιν ἐξασκοῦν.

ΠΙΝΑΞ VIII

Πυκνότης ένζυμου καὶ ταχύτης διάσπασεως

Ένζυμον
Υπόστρωμα 0,005 4 κ.έ.
Κανονιστικόν 12 »
H₂O 20 »
MgCl₂ M/100 2 »
T = 37°

Ένζυμον	Ποσὸν ένζυμου	Χρόνος εἰς ὥρας	β-εστὴρ Σάκχαρον mg*	έστὴρ Μαννόζης Σάκχαρον mg*	β-γλυκερινοφωσφορικὸς έστὴρ P mg**
Φωσφατάση νεφροῦ	0.5	3	1.00	0.92	0.147
	1.0	1.5	0.98	1.00	0.150
	1.5	1	1.07	1.02	0.150
Φωσφατάση ὀστοῦ	0.5	3	0.88	0.98	0.121
	1.0	1.5	0.92	0.90	0.122
	1.5	1	0.97	0.93	0.122
Όρος	0.5	3	0.24	0.24	0.057
	1.0	1.5	0.22	0.23	0.060
	1.5	1	0.24	0.23	0.055

* Οἱ ἀριθμοὶ ἐκθέτουν mg σακχάρου κατὰ κ.έ.

** Οἱ ἀριθμοὶ ἐκθέτουν mg P/κ.έ.

Ἡ παλαιὰ μέθοδος ἦτο ἀδύνατον νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν μελέτην τῆς ἀνασταλτικῆς δράσεως τῶν PO₄ λόγῳ τοῦ ὅτι δὲν ἦτο δυνατόν νὰ εὑρεθοῦν μικραὶ διαφοραὶ εἰς τὰ φωσφορικά (πίναξ IV). Ἡ νέα προτεινομένη μέθοδος εἶνε ἐξαιρετικῶς κατάλληλος διότι προσδιορίζει τὸ δευτέρον ἀκριβῶς συστατικὸν τῆς ὑδρολύσεως, τὸ σάκχαρον.

Εἰς τὰ πειράματα, κατὰ τὰ ὁποῖα προσετέθησαν φωσφορικά, ἐχρησιμοποιήθη κυρίως ἡ μέθοδος Hagedorn-Jensen καὶ τροποποιησις Hanes (24), λόγῳ μεγάλης ἀσφαλείας εἰς τὰ ἀποτελέσματα διὰ προσδιορισμὸν τῶν ἀνοργάνων φωσφορικῶν. Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων, τὰ ὁποῖα εὑρέθησαν εἰς πειράματα ὅπου, εἰς ποικιλ-

Τὰ φωσφορικά ἐλαττώνουν μόνον τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, χωρὶς ὁμῶς νὰ ἐπιταχύνουν καὶ τὴν βιοσύνθεσιν, διότι ἡ ὑδρόλυσις δύναται νὰ γίνῃ ἀκόμα καὶ πλήρης μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινος διαστήματος καὶ ἠύξημένων δόσεων φωσφατάσης. Ἡ 100τιαία ὑδρόλυσις τῶν ὑποστρωμάτων καθοριζομένη διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν φωσφορικῶν τοῦ σακχάρου δεικνύει ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι μόνον ἡ ὑδρόλυσις καὶ ὄχι ἄλλου εἶδους διάσπασις π.χ. ἀφυδρογόνωσις ἢ καὶ κατόπιν ἀποφωσφορυλίωσις, διότι ἀφ' ἑνὸς μὲν τὰ γλυκερινοφωσφορικά δυσκολώτατα προσβάλλονται ὀπὸ δεϋδρογονάσεως, ἐνῶ ὡς ἄλλαχού ἔχει ὀποδειχθῆ καὶ ὁ β-d-γλυκοζο—1—φωσφορικὸς έστὴρ δὲν ὑφίσταται ἄλλην μετατροπὴν.

24) Hanes Biochem. Journ.

προ-
σεως
πότε
ἂν έν-
σκοῦν
ν ἐπὶ
g (21)
φατά-
προ-
ρᾶσις
ὁμως
1929.
928.
89-1933

τως ο αντίστοιχος προσδιορισμός του έλευθερου σακχάρου δέν παρουσιάζει μεγάλας διαφοράς, έν επί πλέον έπιχείρημα περί της αξίας της ήμετέρας μεθόδου.

Περατωθείσης ήδη της μελέτης των διαφόρων σταθερών της ένζυματικής ταύτης δράσεως προέβημεν εις τόν προσδιορισμόν των φωσφατάσων εις τό αίμα διαφόρων ζώων. Ο κάτωθι πίναξ Χ δεικνύει τάς εύρεθείσας τιμάς.

από άλλα αίτια. Έκ της σχέσεως σακχάρου πρὸς τὰ φωσφορικά συνάγεται ότι έν και τό αυτό φυραματικόν σύστημα διασπᾶ τὰ δύο χρησιμοποιούμενα ύποστρώματα.

Σαφῶς επίσης καταφαίνεται ότι ή διάσπαις των φωσφοραγλυκοζιτών είναι κατά 10—15% μεγαλύτερα της αντίστοιχου διασπάσεως του γλυκερινοφωσφορικού έστερος. Εις τοῦτο συμφωνοῦν τὰ αποτελέσματα όλων των πινά-

Π Ι Ν Α Ξ Χ

Τιμαί φωσφατάσης εις διάφορα ζῶα και εις διάφορα ὄργανα.

*Ένζυμον ὡς εις σελ. 8
*Υπόστρωμα M/O 015

1 κ.έ.
1 κ.έ.

Κανονιστικόν pH =9 3 κ.έ.
T = 37° =180'

		Νέα μέθοδος		Μέθοδος Jenier Kay	Μέθοδος Bodansky
		Έπώασις 1 ὥρας	Έπώασις 3 ὠρος	Έπώασις 3 ὠρος	Έπώασις 1 ὠρ.
Άνθρώπου	150	10—24	25—53	4.3—8.6	2 —3.6
Προβάτου	3	10—19	25—40	4.1—6.8	1.7—3.1
Κυνός	7	7—23	23—44	4 —7.2	1.7—3.3
Κονίκλου	35	47—18	12—36	1.5—5.8	1 —3.1

ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΟΕΙΔΩΝ ΤΗΣ ΚΙΝΑΣ, 606 ΚΑΙ ΣΟΥΛΦΑΜΙΔΩΝ IN VIVO

Ο Rona και οι συνεργάται του⁽⁸⁰⁾ εῦρον ότι ή κίνηη και μερικά αλκαλοειδη της αὐτης ομάδος έλαττώνουν την δράσιν των λιμπερτασών και των λιπασών πρὸς δὲ ότι τὰ τελευταία εις διαφόρους βαθμούς έξαρτωμένους από την προέλευσιν της λιπάσης, ἄς ληφθῆ όμως ὑπ' ὄψιν ότι εις τό pH των ήμετέρων πειραμάτων (8.9—9.1) ή διαλυτότης της κίνιης είναι έλαχίστη.

Οί Rona και Reinicke⁽⁸¹⁾ εῦρον ότι ή κίνηη εις πυκνότητα 7×10^{-6} Mol αναστέλλει την δράσιν της λιπάσης κατά 50%.

Τὰ in vivo πειράματα, τὰ ὁποία έξετελέσαμεν και in vitro, έδειξαν, ότι τό ποσόν της φωσφατάσης του ὀρου δέν έπηρεάζεται από την παρουσίαν της κίνιης· εις τὰ ίδια αποτελέσματα in vivo έδείχθη ότι διάφορα σουλφamideα του θειαζολίου και της πυριδίνης οὐδεμίαν έξασκούν επίδρασιν επί των φωσφατάσων του ὀρου. Εις τὰ αυτά συμπεράσματα κατελήξαμεν και με τό 606.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η προτεινομένη μέθοδος δύναται όχι μόνον νά αντικαταστήση παλαιότερας μεθόδους αλλά είναι και πολύ προτιμώτερα τούτων, διότι τὰ αποτελέσματα είναι σταθερά, αναπαραγώγιμα και απόλύτως σαφή, μη έπηρεαζόμενα

και ιδιαιτέρως σταθερά Km ή ὁποία κυρίως είναι ή κατ' έξοχήν χαρακτηριστική σταθερά του ένζυμου πρὸς τό υπόστρωμα.

Η τιμή αὐτη του Km διά τό αυτό ένζυμον και διάφορα ύποστρώματα έπιτρέπεται την τυποποίησιν του ένζυμου και ὡς έκ τούτου τόν δυνατόν έλεγchon από κάθε έρευνητήν και με οίονδήποτε υπόστρωμα ὅπως ὀρθῶς τονίζουν οί Veibel και Lilebund.⁽⁸²⁾ Εις την τυποποίησιν της β—γλυκοζιδάσης.

Η έφαρμογή της μεθόδου διά του προσδιορισμοῦ της ὀξίνου φωσφατάσης των έρυθρών προσκόπτει εις δυσκολίας, λόγω του ότι οι φωσφοραγλυκοζιται ὡς τοιοῦτοι διασπώνται συναρτήσει του pH, απαιτείται συνεπῶς διεξοδικώτερα έπεξεργασία και αλλαγή των πειραματικών συνθηκών. Τὰ έν έξελίξει όμως εύρισκόμενα πειράματα έλπίζομεν ότι συντόμως θέλουσι μας έπιτρέψει την έφαρμογήν της μεθόδου εις τάς ὀξίνους φωσφατάσας του ζῶντος ὀργανισμοῦ και των φυτικών φωσφατάσων.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

1) Εις την παρουσαν μελέτην έκτίθεται μία νέα μέθοδος προσδιορισμοῦ των φωσφατάσων. Η μέθοδος στηρίζεται απόλύτως επί νέας αρχής, ή ὁποία είναι έν συνόψει ή κάτωθι: Τό ένζυμον δρῶν επί φωσφοραγλυκοζιτών διασπᾶ τούτους εις φωσφορικά και ίσοδύναμον ποσόν σακχάρου. Αντί λοιπόν του προσδιορισμοῦ των άνοργάνων φωσφορικών, τὰ ὁποία έμπί-

30. Kerr, Daoud J. Biol. Chem. 109.301.1935.

πτουν εις πλείστα λάθη, όγκομετρείται τό πο-
σόν του έλευθερουμένου σακχάρου.

2) Έρευνώνται, αι διάφοροι συνθηκαι συ-
στάσεως του μέσου ένθα γίνεται ή ύδρόλυσις
και καθορίζονται ή βελτίστη πυκνότης ύπο-
στρώματος, χρόνος κλπ.

3) Κατά την μελέτην της κινητικής ύδρολύ-
σεως εύρέθη ότι ό χρόνος των τριών ώρων είνε
κατάλληλος, μη παρουσιαζομένης αισθητής
επιδράσεως επί της ύδρολύσεως.

4) Η δια Mg ενεργοποίησις της ύδρολύσεως
είνε ηύξημένη περίπου κατά τό αυτό ποσο-
στόν εις όλα τά ύποστρώματα.

5) Έκ της σταθεράς Michaelis συνάγεται
ότι ή όστική νεφρική και φωσφατάση όρου
είνε τελείως συγγενή ένζυμα προερχόμενα έκ
της αύτης πηγής.

6) Η γλυκόζη, μαννόζη και γλυκερίνη ούδε-
μίαν επίδρασιν έξασκοδν επί της ταχύτητος
ύδρολύσεως, ένφ άντιθέτως τά PO₄ εντόνως
παρακλώου την αντίδρασιν.

7) Έκ των άποτελεσμάτων του πινακος ΙΧ
εμφαίνεται δι κατά τόν προσδιορισμόν των
φωσφατασών όρου ή άλλων όργάνων άπαιτεί-
ται ή όσον τό δυνατόν πληρεστέρα άπομάκρυν-
σις του αίματος, τό όποϊον όπωσδήποτε έπη-
ρεάζει την ύδρόλυσιν.

8) Παρουσία έρυθρών παρατηρείται μία με-
γαλειτέρα διάσπασις των γλυκερινοφωσφορι-
κών παραγώγων. Τοúτο όφείλεται εις την ταύ-
τόχρονον ύδρόλυσιν και άλλων έστέρων του
όξέος τουτου, έξ ου και αι μεγαλειτεροι τιμαι.

9) Έκ του πινακος ΙΧ και έκ των άλλων
εύρημάτων έξάγεται ότι εάν συγκρίνωμεν τάς
δύο ταύτας μονάδας ήτοι την νέαν μονάδα εις
σάκχαρον και την παλαιάν μονάδα Bodansky
εύρίσκομεν ότι

100 κ. έ. όρου περιέχουν κατά μέσον όρον 3
μονάδες Bodansky και ώραν

100 κ. έ. όρου περιέχουν κατά μέσον όρον 19.5
μονάδες σακχάρου ανά 3ωρον

ΑΙ ΤΕΧΝΗΤΑΙ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΙ ΟΥΣΙΑΙ ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΕΙΣ ΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΑΝ

Υπό ΑΝΤΩΝΙΟΥ Χ. ΚΑΝΕΛΛΗ, Έπιμελητοú του Πανεπιστημίου Αθηνών

Αι τεχνηταί ραδιενεργοί ούσιαι.

Αι φυσικαι ραδιενεργοί ούσιαι έχρησιμοπο-
ήθησαν άμέσως μετά την ανακάλυψιν των,
περί τό τέλος της παρελθούσης έκατονταετηρί-
δος, κυρίως ως θεραπευτικά μέσα, πολύ όλιγον
εις την βιομηχανίαν και έλάχιστα εις την βιο-
λογίαν. Αίτια της περιωρισμένης έφαρμογής
των ήτο ό μικρός αριθμός αυτών. Αφ' ότου
δμως άνεκαλύφθη ή τεχνητή ραδιενέργεια
(Curie—Joliot 1934) και κατέστη δυνατή ή πα-
ρασκευή ραδιενεργών Ισοτόπων όλων σχε-
δόν των στοιχείων (Fermi 1934) ένας νέος
όρίζων ηνοιχθη δια την έφηρμοσμένην ραδιοχη-
μείαν. Εις την Αμερικην Ιδίως, κατά τά τελευ-
ταία δε έτη και εις την Εύρώπην, κατασκευά-
σθησαν ειδικαι έγκαταστάσεις δια την παρα-
σκευην ραδιενεργών ούσιων εις έπαρκείς ποσό-
τητας και ταυτοχρόνως προωθήθη ή έπεξεργα-
σία ειδικών μεθόδων δια τόν άποχωρισμόν και
την μέτρησιν αυτών.

Τό άτομον, ως γνωστόν, δέν είνε ή θεμελι-
ώδης μονάς της ύλης, άλλ' άποτελει πολύπλο-
κον σύστημα σωματιδίων. Κατά κανόνα τό άτο-
μον είνε ηλεκτρικώς ουδέτερον. Συχνάκις όμως
είνε φορεύς θετικοú ή άρνητικοú φορτίου, τό
όποϊον είνε πάντοτε άκέραιον πολλαπλάσιον

του στοιχειώδους ήλεκτρικοú φορτίου e (1). Εις
την περίπτωσιν ταύτην καλείται Ιόν. Αυτό τό
στοιχειώδες ήλεκτρικόν φορτίον εύρίσκεται και
ελεύθερον εις την φύσιν, συνήθως ως άρνητι-
κόν ήλεκτρόνιον, και έχει μάζαν ή όποία είνε
περίπου 2000 φοράς μικρότερα της του ύδρο-
γόνου.

Τό άτομον συνίσταται έκ του πυρήνος, ό
όποϊος είνε θετικώς φορτισμένος, και του ήλεκ-
τρονικοú περιβλήματος. Ο πυρήν άποτελει σχε-
δόν την όλην μάζαν M του άτόμου (ένα περί-
που άκέραιον πολλαπλάσιον της μάζης του
ύδρογόνου) και φέρει τό δια κάθε άτομον χα-
ρακτηριστικόν φορτίον Z (ένα ακριβώς άκέραιον
πολλαπλάσιον του στοιχειώδους ήλεκτρικοú
φορτίου) έκ του όποιου έξαρτάται ό αριθμός
των περιφερικών ήλεκτρονίων. Ταύτα είνε δια-
τεταγμένα εις στρώματα (Bohr), περιστρέφον-
ται περίε του πυρήνος (Rutherford—Bohr),
ρυθμίζου την χημικήν συμπεριφοράν του άτό-
μου, ή δε σταθερότης του όλου συστήματος
έξηγείται έκ της κυματικής φύσεως αυτών.
Κατά ταύτα τά ήλεκτρόνια έχουν διπλην ύπό-

(1) $e = 9.109.10^{-28}$ gr. = $4.8029.10^{-10}$ ήλεκτρο-
στατικας μονάδας.

στασιν και εμφανίζονται ως σωματίδια και ως κύματα.

Θεωρούμεν περιττόν να έπεκταθώμεν ένταυθα εις δι' άφορά την φύσιν της ραδιενεργείας γενικώς και την δι' αύτης παραγωγήν τεχνητών ραδιενεργών ούσιών (2).

Έκ των πολυπληθών τοιούτων πυρηνικών αντιδράσεων ίδού μερικά παραδείγματα: Έάν βομβαρδισώμεν με βραδέα νετρόνια χλώριον ή την ένωσιν αύτου NaCl, τότε βληθέντα άτομα χλωρίου μετατρέπονται υπό σύγχρονον έκπομπήν άκτίων γ εις άλλα ραδιενεργά, τά όποια είνε πάλιν άτομα χλωρίου.



Ο άστερισκος υποδηλοΐ ότι τό στοιχείον είνε ραδιενεργόν. Έάν δ βομβαρδισμός γινή με ταχεία νετρόνια, τότε έκπέμπονται όχι άκτίνες γ, αλλά πρωτόνια και παράγονται ραδιενεργά άτομα θείου



Καθ' όμοιον τρόπον δύναται να παρασκευασθῆ ραδιαρσενικόν έξ άρσενικου δια βομβαρδισμού δια νετρονίων ή ραδιοφωσφόρος έκ φωσφόρου δια βομβαρδισμού δια δευτερονίων κ.ο.κ. (3).



Διά την παρασκευήν λοιπών ραδιενεργών ούσιών είνε έν πρώτοις άναγκαία ή «κατασκευή πηγών» νετρονίων ή δευτερονίων.

Ταχεία νετρόνια δύναται να παρασκευασθώσιν κατά την πυρηνικήν αντίδρασιν $\text{Be} + \alpha \rightarrow \text{C} + n$, δηλαδή άπλούστατα δι' άναμίξεως μιας ραδιενεργού ούσιας π.χ. ραδίου, ή όπεία έκπέμπει α-σωματίδια μετά λεπτός κονιοποιημένου βηρυλλίου. Αί φυσικά αύται πηγαί νετρονίων παρουσιάζουσι μόν εύκολαν κατασκευής και χρησιμοποίησεως, άλλ' ύστερον εις άπόδοσιν, καθόσον τό ποσόν της εις την διάθεσιν μας εύρισκομένης ραδιενεργού ούσιας είνε πάντοτε περιωρισμένον. Άσυγκρίτως μεγαλύτερα ποσά νετρονίων, και κατά συνέπειαν τεχνητών ραδιενεργών ούσιών, παρέχουσιν αί τεχνηται πηγαί δευτερονίων. Αύται στηρίζονται

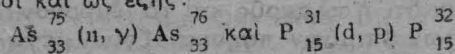
(2) Διά περισσότερας λεπτομερείας βλέπε:

Κ. Ζέγγελη Τά άστάθμητα στοιχεία της δημιουργίας Χημ. Χρονικά. Τόμος 1Α σελ. 1, 25, 49, 73, 97 και 121 και ειδικότερον σελ. 102.

Μιχ. Περτέση. Τά άκτινεργά στοιχεία και αί εφαρμογαί των εις τās χημικάς έρεύνας. Χημ. Χρονικά. Τόμ. 2Α σελ. 148.

Κ. Άσκητοπούλου. Τά τρανσουράνια στοιχεία. Χημ. Χρονικά. Τόμ. 4Α σελ. 1.

(3) Αί πυρηνικά αύται αντιδράσεις δύναται να γραφώσι και ως εξής:



Άριστέρα τό άρχικόν στοιχείον, εις τό μέσον άντός παρενθέσεως, πρώτον τό δια την διάσπασιν χρησιμοποιηθέν σωματίδιον, κατόπιν τό έκ του πυρήνος έκπεμπόμενον σωματίδιον και δεξιά τό νέον ισότοπον ή στοιχείον.

έπί της πυρηνικής αντιδράσεως $\text{Be} + \alpha \rightarrow \text{B} + n$, όποτε κατά τόν βομβαρδισμόν βηρυλλίου δια δευτερονίων τοϋτο μεταστοιχειούται εις βόριον υπό ταυτόχρονον έκπομπήν νετρονίων.

Διά την παρασκευήν δευτερονίων έπενοήθησαν διάφοροι συσκευαί (γεννήτρια van de Graaf, Cyclotron, Lawrence και Livingstone κλπ.).

Η δυσκολία εις την κατασκευήν τοιούτων συσκευών έγκειται εις την έπίτευξιν ύψηλών τάσεων. Έκτός δε των ύπερόγκων έξόδων άπαιτούνται και μεγάλαί τεχνικάί ικανότητες, δεδομένου ότι έν συγκρίσει προς τās συνήθεις εργαστηριακάς συσκευάς, παρουσιάζουσι τεραστίας διαστάσεις. Χάριν συγκρίσεως δύναται ν' άνεφερθῆ ότι ό μαγνήτης ένός κοινου Cyclotron, δια του όποιου προσδίδεται εις τά δευτερόνια έπιτάγχνυσις δια την όποιαν θά άπαιτήτο τάσις 9 εκατομμυρίων Volt, περιέχει 60 τόννους σιδήρου και 10 τόννους χαλκού ένφω δια τόν μαγνήτην ένός άλλου Cyclotron άντιστοιχοϋντος προς τάσιν 100 εκατομμυρίων Volt, έχρησιμοποιήθησαν 3700 τόννοι σιδήρου και 300 τόννοι χαλκού.

Άντιστοιχώς και ή άπόδοσις των τοιούτων τεχνικών πηγών είνε τεραστία. Αύτη καταφαίνεται όταν την συγκρίνωμεν προς την των φυσικών πηγών. Μέχρι σήμερα εις τόν κόσμον παρεσκευάσθησαν περίπου 500 γρ. ραδίου, 1 γρ. RaA έκπέμπει κατά δευτερόλεπτον $3,57 \cdot 10^{10}$ α-σωματίδια. Διά μίαν van de Graaf γεννήτριας, ή όποια έργάζεται με τάσιν 1.000.000 Volt παράγεται ρεύμα σωματιδίων, τό όποιον άντιστοιχεί προς 500 γρ. ραδίου, ένφω με ένα Cyclotron έπιτυγχάνονται ποσότητες άντιστοιχούσαι προς 10 χιλιογράμματα ραδίου, με τά νεωτέρου μάλιστα τύπου περίπου προς 100 χιλιογράμματα ραδίου.

Κατά τόν βομβαρδισμόν μιας ούσιας με νετρόνια βάλλεται και μεταστοιχειούται πάντοτε μόνον ένας άπειροελάχιστος αριθμός πυρήνων. Η Φυσική του πυρήνος, ή όποια έξεπλήρωσε τό παλαιόν όνειρον των άλχημιστών, την μετατροπήν του ένός στοιχείου εις άλλο, δέν ήδυνήθη να παραγάγη ταϋτα εις ποσά σταθμητά. Κατά τόν βομβαρδισμόν π.χ. ένός χιλιογράμμου μαγειρικού άλατος δια νετρονίων έντάσεως άντιστοιχούσης προς 100 γρ. Ra επί 24 ώρας μετοτρέπονται μόνον $2 \cdot 10^{10}$ άτομα χλωρίου εις ραδιενεργόν θειον. Τοϋτο άντιστοιχεί προς έν δισεκατομμυριοστόν του χιλιοστοϋ του γραμμαρίου, ήτοι προς έν άπειροελάχιστον μέρος της βομβαρδισθείσης ούσιας.

Τά ραδιενεργά αύτά άτομα, ισότοπα ή μη προς τά βομβαρδισθέντα, δέν δύναται να χρησιμοποιηθώσι παρά άφοϋ προηγουμένως δι' ειδικών μεθόδων συμπυκνωθώσι και άποχωρισθώσιν από την ύπόλοιπον άδρανῆ ούσιαν.

Όχι μόνον ή χρησιμοποίησις των ραδιενεργών ούσιών, άλλά και ή παρασκευή αυτών δέν

θά είχαν τόσο πολύ προσδεύσει, εάν συγχρόνως δέν έφευρίσκοντο και ειδικαι μέθοδοι μετρήσεως αυτών. Ός εκ τοῦ μικροῦ ποσοῦ τῆς χρησιμοποιουμένης ἐκάστοτε ραδιενεργῶ οὐσίας ἠλεκτρόμετρα και θάλαμοι Ιονισμού, τὰ ὁποῖα ἐχρησίμευον κατ' ἀρχάς διὰ τὴν μέτρησιν τῆς φυσικῆς ραδιενεργείας, δέν παρουσιάζουν τὴν ἀπαιτουμένην εὐαισθησίαν και ἀκρίβειαν. Διὰ τοῦτο σήμερον χρησιμοποιεῖται ἀποκλειστικῶς ὁ ὑπὸ τῶν Geiger και Müller κατασκευασθεῖς ἀριθμητής.

Ἐφαρμογαὶ εἰς τὴν βιολογίαν.

Εἰς τὴν βιολογίαν αἱ τεχνηταὶ ραδιενεργοὶ οὐσῖαι ἐχρησιμοποιήθησαν κυρίως ὡς δεικται. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς δυνάμεθα νὰ παρακολουθήσωμεν τὴν πορείαν, τὴν ὁποῖαν ἀκολουθοῦσι κατὰ τὰς διαφόρους βιοχημικὰς ἀντιδράσεις, αἱ εἰσαγόμεναι οὐσῖαι εἰς τὸν ὄργανισμόν. Πρὸς τοῦτο ἀναμιγνύομεν μετὰ τῆς τροφῆς ἢ εἰσάγομεν εἰς τὴν κυκλοφορίαν διὰ μιᾶς ἐνδοφλεβίου ἐνέσεως ἄτομα τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν στοιχείου με ἀντίστοιχα ραδιενεργὰ ἄτομα τοῦ ἐνὸς ἰσοτόπου του εἰς οἷονδήποτε γνωστὸν ποσόν. Μετὰ ὄρισμένα χρονικὰ διαστήματα εἴτε λαμβάνομεν δείγματα ἐκ διαφόρων μερῶν αὐτοῦ (αἷμα, φύλλα) ἢ παρασκευάζομεν ὄρισμένα ὄργανα αὐτοῦ, εἰς τὰ ὁποῖα ἀφοῦ προηγουμένως τὰ ζυγίσωμεν, καύσωμεν και ξηράνωμεν, προσδιορίζομεν διὰ τοῦ ἀριθμητοῦ Geiger Müller τὸ ποσὸν τῆς ἐντὸς αὐτῶν περιεχομένης ραδιενεργείας. Ἐπειδὴ τὰ ἀνενεργὰ ἄτομα δέν διαφέρουν χημικῶς ἀπὸ τὰ ραδιενεργὰ ἰσοτόπων, ἢ δὲ μεταξὺ αὐτῶν ἀναλογία (ἢ καλουμένη εἰδικὴ ραδιενέργεια) παραμένει πάντοτε ἢ αὐτῇ, εἶνε δυνατόν ἐκ τῆς μετρηθείσης ραδιενεργείας νὰ ὑπολογισθῇ τὸ συνολικὸν ποσὸν τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν στοιχείου. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δυνάμεθα νὰ παρακολουθήσωμεν τὴν τύχην τῶν διαφόρων στοιχείων και κατὰ συνέπειαν τῶν εἰσαχθεῖσιν χημικῶν οὐσιῶν και νὰ ἐξετάσωμεν τὴν συμπεριφορὰν τῶν εἰς κάθε φάσιν μιᾶς βιοχημικῆς ἀντιδράσεως, ἔστω και ἂν ταῦτα εὐρίσκονται εἰς ἀστάθμητα και ἀπροσδιόριστα διὰ τῶν συνήθων μικροχημικῶν μεθόδων ποσά. Φυσικὰ εἶνε εὐνόητον ὅτι πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον δέν δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῶσι παρὰ μόνον ἐκεῖναι αἱ ραδιενεργοὶ οὐσῖαι, τῶν ὁποίων ἡ ἡμιπερίοδος εἶνε σχετικῶς μακρὰ και ὁ διαχωρισμὸς ἀπὸ τῶν ἀνενεργῶν ἀτόμων εὐχερῆς, δεδομένου ὅτι συνήθως ὁ ρυθμὸς τῶν ἀντιδράσεων εἰς τὴν ζῶσαν ὕλην εἶνε πολὺ βραδύτερος παρὰ ἐντὸς τῶν δοκιμαστικῶν σωλῆνων.

Τεχνητῶς παρεσκευάσθησαν ραδιενεργὰ ἰσότοπα ὄλων τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα ἔχουσι σημασίαν διὰ τὸν ὄργανισμόν. Ἄς λάβωμεν ἕνα ἐξ αὐτῶν, τὸν φωσφόρον ἐπὶ παραδείγματι, ἕνα κύριον συστατικὸν κάθε ζῳικοῦ ἢ φυτικοῦ κυττάρου. Ἀπὸ τὴν ὀγκώδη σχετικὴν βιβλιογραφίαν δέν εἶνε δυνατόν ν' ἀναφερθῶσιν ἐνταῦθα παρὰ ἐλάχιστα μόνον πειράματα ὡς παραδείγματα, τὰ ὁποῖα ὅμως εἶνε ἱκανὰ ὅπως καταδείξωσι τὰς ποικιλοτρόπους ἐφαρμογὰς, τῶν ἔτυχε ἢ μέθοδος τῆς χρησιμοποιήσεως τῶν τεχνητῶν ραδιενεργῶν οὐσιῶν ὡς δεικτῶν μέχρι σήμερον και τὴν ἐξαιρετικὴν σημασίαν αὐτῆς ὄχι μόνον διὰ τὴν βιολογίαν, ἀλλὰ και διὰ τὴν Χημείαν τὴν Φυσιολογίαν, τὴν Ἰατρικὴν και τὰς ἄλλας συναφεῖς ἐπιστήμας.

Ἐνα ἀπὸ τὰ σπουδαιότερα πεδία ἐφαρμογῆς τῶν τεχνητῶν ραδιενεργῶν οὐσιῶν εἶνε ὁ μεταβολισμὸς τῆς ὕλης. Μέχρι σήμερον ἴσο δυνατόν μόνον τρόπον τινα τὸν γενικὸν ἰσολογισμόν νὰ συμπεράνωμεν διὰ καθορισμὸν τοῦ ποσοῦ, τὸ ὁποῖον εἰσάγεται εἰς τὸν ὄργανισμόν και ἐκεῖνου τὸ ὁποῖον βραδύτερον ἀνευρίσκεται εἰς τὰ διάφορα ὄργανα αὐτοῦ. Ἄλλ' ἦτο ἀπολύτως ἀδύνατον νὰ διακρίνωμεν εἰς τὸ ποσόν, τὸ ὁποῖον ἀνευρέθη, τὸ ποσὸν τῆς αὐτῆς χημικῆς οὐσίας παῦ προὔπηρχεν ἤδη, διότι ἦτο ἀδύνατον ν' ἀναγνωρίσωμεν τὰ ἄτομα τοῦ στοιχείου τὰ ὁποῖα εἰσήγομεν, και νὰ διακρίνωμεν αὐτὰ ἀπὸ τὰ ἄτομα τοῦ αὐτοῦ στοιχείου, παῦ προὔπηρχον ἤδη εἰς τὸν ὄργανισμόν. Κατὰ συνέπειαν δέν ἦτο δυνατόν νὰ παρακολουθήσωμεν τὴν πορείαν μιᾶς οὐσίας κατὰ τὰς χημικὰς ἢ βιοχημικὰς ἀντιδράσεις παρὰ μόνον εἰς τὰς γενικὰς γραμμὰς τῆς. Ἡ δυσκολία αὐτῇ ἔχει σήμερον ὑπερνηκηθῆ, διότι διὰ τῆς ραδιενεργείας εἶνε δυνατόν νὰ σημειώσωμεν τὰ ἄτομα, τὰ ὁποῖα εἰσάγομεν και ἐξ αὐτῶν ὀδηγούμενοι νὰ διακρίνωμεν ἀπὸ τὰ προὔπαρχοντα και νὰ παρακολουθήσωμεν λεπτομερῶς τὴν πορείαν τῶν.

Ἡ κατανομή τοῦ φωσφόρου εἰς τοὺς διαφόρους ἰστούς ἐμελετήθη (Born 1940) διὰ τῆς εἰσαγωγῆς εἰς τὸ σῶμα ἐπιμύων δι' ἐνδοφλεβίου ἐνέσεως ραδιοφωσφόρου ὑπὸ μορφήν φωσφορικοῦ νατρίου, 72 ὥρας μετὰ τὸν πειραματισμὸν ἢ εἰδικὴ ραδιενέργεια (ἦτοι τὸ ποσὸν τοῦ ραδιοφωσφόρου ὡς πρὸς τὸ ποσὸν τοῦ ἀνενεργοῦ φωσφόρου) ἦτο ἐξαιρετικὰ μεγάλη εἰς τὸ ἦπαρ, τὴν σπλήνα, τοὺς σιελογόνους ἀδένας και τὰ γεννητικὰ ὄργανα, σχετικῶς δὲ μικρὰ εἰς τὰ ὀστά. Ἐκ τῆς διαφορᾶς πάλιν, ἢ ὁποῖα παρατηρεῖται μεταξὺ διαφύσεων και ἐπιφύσεων, ἀποδεικνύεται ὁ ἐντονώτερος μεταβολισμὸς εἰς τὰς τελευταίας. Ἀπὸ παρόμοια πειράματα, τὰ ὁποῖα ἐγένοντο ἐπὶ κονίκλων (Hahn, Hevesy, Lundsgaard 1937) ὑπελογίσθη ὅτι ἐντὸς 50 ἡμερῶν ἀνανεοῦται μόνον 7% ἐκ τοῦ φωσφόρου τῶν διαφύσεων ἐνῶ ἐκ τοῦ τῶν ἐπιφύσεων 29%. Ἀνόλογα, πειράματα (Chiewitz και Hevesy 1937) κατέδειξαν ὅτι ἡ πλακοῦς και τὸ ἔμβρυον ἐγκυμονούντων ἐπιμύων παρουσιάζουσι μεγαλύτεραν εἰδικὴν ραδιενέργειαν παρὰ οἱ λοιποὶ ἰστοὶ τῆς μητρός, ὅπερ προὔποθετεῖ ἐντονώτερον μεταβολισμόν. Ἀντίστοιχα πειράματα, ἐφ' ὅσον φυσικὰ ὑπάρχουν, ὡς πρὸς τὴν διανομὴν τοῦ φω-

σφόρου και επί του ανθρώπου απέληξαν εις τὰ αὐτὰ συμπεράσματα.

Διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου ἐμελετήθη ἡ κατανομή τοῦ φωσφόρου εἰς τὸν καπνὸν (Born, Lang, Schramm, Zimmer 1941). Νεαρά φυτὰ τούτου ἡλικίας 6 ἑβδομάδων ἐτοποθετήθησαν ἐντὸς ραδιοφωσφορούχου θρεπτικοῦ διαλύματος. Διὰ νὰ ἐξαναγκασθοῦν αὐτὰ νὰ προσλάβουν ὅσον τὸ δυνατόν περισσότερον ραδιοφωσφόρον ἢ ποσότης τούτου ἐρρυθμίσθη εἰς τρόπον ὥστε μόλις νὰ ἐπαρκῆ διὰ τὴν ἀνάπτυξιν αὐτῶν. Μετὰ 20 ἡμέρας ἐμετρήθη ἡ ραδιενέργεια τῶν φυλλῶν. Κατεδείχθη ὅτι τὰ νεαρώτερα φύλλα (τὰ ἀνώτερα), τὰ ὁποῖα ἀνεπτύχθησαν κατὰ τὸν χρόνον ὅπου τὰ φυτὰ εὐρίσκοντο ἐντὸς τοῦ ραδιοφωσφορούχου διαλύματος, ἐδεικνυον τὴν μεγαλύτεραν ραδιενέργειαν, αὕτη ἡλαττοῦτο πρὸς τὰ κατώτερα φύλλα τῶν ὁποίων ἡ ἀνάπτυξις εἶχεν ἤδη συντελεσθῆ πρὸ τοῦ πειραματισμοῦ, παρουσιαζον καὶ αὐτὰ ραδιενέργειαν, ὅπερ ἀποδεικνύει ὅτι μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ φωσφόρου ἐγένετο ἀνταλλαγὴ.

Ἡ ταχύτης τῆς ἀπορροφῆσεως καὶ ἀποκρίσεως τοῦ φωσφόρου ἐμελετήθη ἐπίσης διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου. Οὕτω διεπιστώθη ὅτι μετὰ δύο μόλις ὥρας σημαντικὸν μέρος τοῦ ραδιοφωσφόρου, τὸ ὁποῖον ἀνεμίχθη μετὰ τῆς τροφῆς ἐπιμύων, εἶχεν ἤδη ἀπορροφηθῆ καὶ ὅτι μετὰ 8 ὥρας ἂν καὶ ἡ ἀπορρόφησις κανονικῶς εἶχε περατωθῆ, παρέμενον ἐν τούτοις ἀναπορρόφητα 30—40% τοῦ προσληφθέντος φωσφόρου. Ἐκ τοῦ ἀπορροφθέντος φωσφόρου 8 ὥρας μετὰ τὴν ἔναρξιν τοῦ πειράματος εἶχον ἤδη ἀποκριθῆ 20% διὰ τῶν οὖρων καὶ μόλις 3% διὰ τοῦ ἐντέρου. Ὑπελογίσθη ἀκόμη ὅτι συνολικῶς ἓνα ἄτομον φωσφόρου δὲν παραμένει ἐντὸς τοῦ ὄργανισμοῦ περισσότερον τῶν δύο μῆνων κατὰ μέσον ὄρον (Chiewitz - Hevesy). Ὁ χρόνος αὐτὸς ποικίλλει βεβαίως διὰ τὰ διάφορα πειραματόζωα. Οὕτω λ. χ. εὐρέθησαν διὰ τὸν κόνικλον 30 μόνον ἡμέραι (Hahn, Hevesy, Lundsgaard).

Ἀνάλογα πειράματα ἐγένοντο καὶ ἐπὶ τοῦ ἀνθρώπου (Hevesy, Hahn, Rebbe 1939). Διὰ τούτων κατεδείχθη ὅτι ὁ ἐντὸς τῆς συνήθους τροφῆς περιεχόμενος φωσφόρος ἀπορροφᾶται δυσκολώτερον παρὰ τὸ μετὰ τῆς τροφῆς ἀναμιχθὲν ἢ τὸ ἐντὸς τῆς κυκλοφορίας εἰσαχθὲν φωσφορικὸν νάτριον. Κατὰ τὴν πρόσληψιν ραδιοφωσφόρου ὑπὸ μορφῆν φωσφορικοῦ νατρίου ἴχνη αὐτοῦ (0.1%) ἀνευρίσκονται εἰς τὰ οὖρα 20 λεπτὰ μετὰ τὸν πειραματισμόν. Κατὰ τὸ πρῶτον εἰκοσιτετράωρον ἀπὸ τῆς προσλήψεως ἀποκρίνονται διὰ τῶν οὖρων ἂν μὲν ὁ φωσφόρος ἀνεμίχθη μετὰ τῆς τροφῆς 4—12% ἂν δὲ ἐγένετο ἐνδαφλέβιος ἔνεσις δι' αὐτοῦ 4—23%. Ἐκ τῆς ποσότητος τοῦ προσληφθέντος καὶ τοῦ διὰ τῶν κοπράνων καὶ οὖρων ἀποκρίθέντος φωσφόρου ὑπελογίσθη ἀκόμη ὅτι 70—

80% τοῦ ἐντὸς τῶν κοπράνων εὐρισκομένου φωσφόρου προήρχετο ἐκ τοῦ μὴ ἀπορροφθέντος ἐκ τῆς τροφῆς φωσφόρου. Ἐξ ὅλων τούτων τῶν πειραμάτων καθίσταται πρόδηλον ὅτι ἡ μέθοδος τῆς χρησιμοποίησεως τῶν ραδιενεργῶν ἰσοτόπων καὶ δεικτῶν θὰ συμβάλῃ ἀσφαλῶς εἰς τὸ μέλλον εἰς τὴν ἔρευναν τῆς πεπτικότητος καὶ ἐκμεταλλεύσεως τῶν διαφόρων θρεπτικῶν οὐσιῶν καὶ εἰς τὴν λύσιν πολλῶν προβλημάτων τῆς χημείας τῶν τροφίμων. Ὅτι τέλος ἡ ἀπορρόφησις ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς καταστάσεως, εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκεται ὁ ὄργανισμὸς κατέδειξαν συγκριτικὰ πειράματα μεταξὺ ὑγιῶν καὶ ἀσθενῶν ἐπιμύων πασχόντων ἐκ λευκαίμιας. Εἰς τοὺς τελευταίους ἡ ἀπορρόφησις ἦτο ταχύτερα. Εἰς τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα κατέληξαν καὶ πειράματα γινόμενα ἐπὶ ἀνθρώπων (Lawrence 1938). Τουναντίον ραχητικὸί καὶ ὑγιεῖς ἐπίμυες δὲν παρουσίασαν καμμίαν διαφορὰν (Chiewitz καὶ Hevesy).

Πολλὰ βιολογικὰ συνθέσεις δύνανται ἐπίσης νὰ διευκρινισθῶσι διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν ραδιενεργῶν ἰσοτόπων ὡς δεικτῶν. Ὡς γνωστὸν τὰ εἰς τὸ πλάσμα καὶ τοὺς ἰστούς φωσφατίδια εἴτε προέρχονται ἐκ τῆς τροφῆς εἴτε παρασκευάζονται ἐντὸς αὐτοῦ τοῦ ὄργανισμοῦ ἐκ γλυκερίνης, λιπαρῶν ὀξέων, χολίνης καὶ ἄλλων ὀργανικῶν ἐνώσεων ἢ ἀκόμη ἐκ φωσφορικῶν ἀλάτων. Διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ραδιοφωσφόρου κατεδείχθη ὁ σχηματισμὸς μορίων φωσφατιδίων ἐξ ἀνοργάνων ἐνώσεων. Σὺν τοῖς ἄλλοις εὐρέθη (Hahn καὶ Hevesy) ὅτι τὰ φωσφατίδια τῆς λεκίθου τοῦ ὄωο τῆς ὄρνιθος προέρχονται ὄχι ἐκ τῶν ὄσθηκῶν, ἀλλὰ ἐκ τοῦ ἥπατος τῆς μητρὸς καὶ ὅτι εἰς τοὺς ἐπίμυας ἢ σύνθεσις εἶνε ἐντονωτάτη εἰς τὸ ἥπαρ, τὸ ἔντερον καὶ τοὺς νεφροὺς καὶ ἐλαχίστη εἰς τοὺς μῦς, τὸν ἐγκέφαλον καὶ τὸν νωτιαῖον μυελόν.

Ἡ διαπερατότης τῶν τοιχωμάτων τῶν διαφόρων τριχοειδῶν συστημάτων ποικίλλει ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῶν ἰόντων καὶ τῶν μερίων. Οὕτω μεταξὺ πλάσματος καὶ ἰστῶν ἀνταλλάσσονται πολὺ εὐκόλα ἰόντα καλίου, ἐνῶ αἱ πρωτεΐναι τοῦ πλάσματος ὑπὸ φυσιολογικῆς συνθήκας συγκρατοῦνται κατὰ κανόνά ὑπὸ τῶν τοιχωμάτων. Ἡ διαπερατότης τῶν φωσφατιδίων τοῦ πλάσματος καθωρίσθη ὡς ἑξῆς (Hahn καὶ Hevesy 1939). Εἰς ἓνα κόνικλον ἐδόθη ραδιοφωσφορικὸν νάτριον. Ἐνα μέρος τῶν εἰς τὸ ἥπαρ καὶ τὰ ἄλλα ὄργανα σχηματισθέντων μορίων ραδιοφωσφατιδίων εὐρίσκεται κατόπιν εἰς τὸ πλάσμα. Ἐάν τὸ πλάσμα τοῦ κόνικλου τούτου εἰσαγάγωμεν εἰς τὴν κυκλοφορίαν ἐνὸς ἄλλου κόνικλου τότε τὰ μόρια τῶν ραδιοφωσφατιδίων διανέμονται κατ' ἀρχὰς εἰς τὸ πλάσμα, κατόπιν δὲ μεταναστεύουσι διὰ τῶν τοιχωμάτων τῶν τριχοειδῶν εἰς τοὺς ἐνδιαμέσους χώρους τῶν διαφόρων ὀργάνων, ἐνῶ συγχρόνως ἀντικαθίστανται ἀπὸ

αντίστοιχον αριθμόν άλλων φωσφατιδίων, τὰ ὁποῖα μεταναστεύουσι κατὰ τὴν ἀντίθετον κατεύθυνσιν. Οὕτω πῶς ἡ ἐλάττωσις τῆς ραδιενεργείας τοῦ πλάσματος μετὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου ἀποτελεῖ ἀκριβὲς μέτρον τῆς διεισδυτικότητος τῶν φωσφατιδίων. Αἱ σχετικαὶ ἔρευναι κατέδειξαν ὅτι τὸ ἥμισυ τῶν ραδιοφωσφατιδίων ἐξαφανίζεται ἐκ τοῦ πλάσματος μίαν ὥραν μετὰ τὸν πειραματισμόν, ἤτοι ἀρκετὰ ταχέως, καὶ ὅτι μέγα μέρος αὐτῶν ἀνευρίσκειται κατόπιν εἰς τὸ ἥπαρ, ὅπερ ἀποδεικνύει τὴν μεγάλην διαπερατότητα τῶν ἥπατικῶν τριχοειδῶν καὶ τῶν μεμβρανῶν τῶν ἥπατικῶν κυττάρων διὰ τὰ φωσφατιδία. Τουναντίον αἱ μεμβράναι τῶν ἐρυθρῶν κυττάρων κατεδείχθησαν πολὺ ὀλίγον διαπεραταὶ οὕτως ὥστε δύναται νὰ λεχθῆ ὅτι πρακτικῶς τὰ ἐρυθρὰ κύτταρα περιέχουν καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ζωῆς τῶν τὰ αὐτὰ πάντοτε μόρια φωσφατιδίων.

Ἐνα ἄλλο πεδῖον ἐφαρμογῆς τῶν τεχνητῶν ραδιενεργῶν οὐσιῶν ὡς δεικτῶν εἶνε ἡ ἔρευνα τοῦ μηχανισμοῦ τῆς δράσεως τῶν διαφόρων δηλητηρίων καὶ φαρμάκων. Εἰς τὰς πλείστας μάλιστα περιπτώσεις ἐπειδὴ μόνον πολὺ μικρὰ ποσὰ ἐξ αὐτῶν, μόλις προσδιορίσημα διὰ τῆς ἀναλυτικῆς μεθόδου, εἶνε δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῶσιν, ἡ μέθοδος αὕτη εἶνε ὁ μόνος τρόπος ὅπως διαπιστωθῆ ἂν ἓνα φάρμακόν ἢ δηλητήριον κατανέμεται ὁμοιομερῶς εἰς ὀλόκληρον τὸ σῶμα ἢ ἂν κατὰ προτίμησιν εἰς ὀρισμένα μόνον ὄργανα, ἂν ἀπορροφᾶται εὐκόλως ἢ ὄχι καὶ μετὰ πόσον χρόνον ἀπομακρύνεται ἐκ τοῦ ὀργανισμοῦ καὶ διὰ ποίας ὁδοῦ. Ἐνα παράδειγμα ἀρκεῖ διὰ νὰ καταδείξῃ πόσον πολὺτιμος βοηθὸς εἶνε ἡ μέθοδος αὕτη διὰ τὰς σχετικὰς ἐρεῦνας. Διὰ νὰ ἐξακριβωθῆ ἡ κατανομή τοῦ ἀρσενικοῦ εἰς τοὺς διαφόρους ἰστοὺς (Born καὶ Τιμοφέεφ - Ressonovsky, 1941) ἐγένετο εἰς ποντικῶδες ὑποδόριος ἔνεσις ὑδατικοῦ διαλύματος 0,05 χιλιοστοῦ τοῦ γραμμαρίου As_2O_3 , μέρος τοῦ ὁποῦ ἦτο ραδιοαρσενικόν. Τοῦτο παρεσκευάσθη διὰ βομβαρδισμόν κακωδυλικοῦ νατρίου διὰ βραδέων νετρονίων. Ὄρισμένον χρόνον μετὰ τὴν ἔνεσιν τὰ ζῶα ἐφονεύοντο, παρεσκευάζοντο τὰ διάφορα ὄργανα καὶ ἐμετράτο τὸ ποσὸν τῆς ἐντὸς αὐτῶν ραδιενεργείας. Εὐρέθη ὅτι τὴν μεγίστην τιμὴν ἐδείκνυον τὸ ἥπαρ καὶ τὰ νεφρὰ μετὰ 1 1/2 ὥραν, ἐνῶ ὁ σπλὴν καὶ τὰ γεννητικὰ ὄργανα μετὰ 3 ὥρας.

Τέλος μετὰ τὴν βοήθειαν τῶν ραδιενεργῶν ἰσοτόπων προέκυψαν ἐξαιρετικῶς ἐνδιαφέρουσαι ἔρευναι ἐκ τῆς ὑποθέσεως ὅτι ὀρισμένα οὐσίαι δύναται νὰ διεισδύσωσι μέχρι τοῦ πυρήνος τῶν γεννητικῶν ἀδένων καὶ νὰ προκαλέσωσι μεταβολὰς τῶν ἐντὸς αὐτῶν ὑπαρχόντων χρωματοσωμάτων ἢ γονιδίων.

Ἐκ τῆς ἐρεῦνης τῶν μεταλλάξεων εἶνε γνωστὸν ὅτι μεταβολαὶ τῆς κληρονομικῆς συστάσεως τοῦ ὀργανισμοῦ ἐμφανίζονται ὄχι μό-

νον αἰφνιδίως, ἀλλ' ὅτι δύναται νὰ προκληθῶσι καὶ πειραματικῶς. Πρὸς τοῦτο ὡς ἐξαιρετικῶς δραστικὰ μέσα ἀπεδείχθησαν αἱ ἰονίζουσαι ἀκτινοβολαί. Ἐκτὸς ὅμως τούτων εὐρέθη ὅτι τὸ ποσὸν τῶν μεταλλάξεων δύναται ν' αὐξηθῆ καὶ διὰ τῆς ἐπίδρασεως ὀρισμένων χημικῶν οὐσιῶν. Αἱ οὕτω πῶς παραγόμεναι μεταλλάξεις πρέπει συμφώνως πρὸς τὰς ἐπικρατούσας ἀντιλήψεις περὶ τῆς συστάσεως τῶν χρωματοσωμάτων καὶ τῆς φύσεως τῶν γονιδίων, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς δι' ἀκτινοβολίας, νὰ εἶνε εἰδικαί. Ἦτοι ἡ ἐπίδρασις ὀρισμένων ἀντιδραστηρίων πρέπει νὰ ἔχῃ ὡς συνέπειαν τὴν ἐμφάνισιν ὀρισμένων εἴδους μεταλλάξεων. Πόσον μεγάλην ὁμῶς εἶναι αἱ ἔρευναι αὐταὶ ὄχι μόνον διὰ τὴν γενικὴν Φυσιολογίαν καὶ τὰ προβλήματα τὰ σχετικὰ μετὰ τὴν βλάβην τοῦ κυττάρου ἢ τὴν βλάβην τῆς κληρονομικῆς συστάσεως, ἀλλὰ καὶ διὰ τὴν καθόλου οἰκονομίαν εἶνε αὐτονόητον. Τότε ὅμως συμφέρει νὰ γίνωσιν ἐκτεταμένα, μακροχρόνια καὶ ἐξαιρετικῶς πολύμοχθα σχετικὰ πειράματα διὰ διαφόρων χημικῶν οὐσιῶν, ὑπὸ διαφόρους ἐκάστοτε συνθήκας, ὅταν προηγουμένως καθορισθῆ ποῖαι ἐξ αὐτῶν δύναται νὰ φθάσωσι μέχρι τῶν γεννητικῶν κυττάρων καὶ νὰ διεισδύσωσι μέχρι τοῦ πυρήνος. Πρὸς τοῦτο ἐχρησιμοποιήθησαν (Born, Κανέλλης, Stubbe, Τιμοφέεφ) πρὸνύμφαι δροσοφίλης, ἐνὸς ἐντόμου τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὸ κατ' ἐξοχὴν πειραματοζῶον τῆς γεννητικῆς τῶν ὁποίων οἱ σιελογόνοι ἀδένες ἀποτελοῦνται ἀπὸ γιγαντώδη κύτταρα μετὰ γιγαντώδεις πυρήνας. Εἰς τὸ σῶμα τῶν προνυμφῶν τούτων, τὸ ὁποῖον δὲν εἶνε μεγαλύτερον τῶν 3-4 χιλιοστῶν, ἐγένετο ἔνεσις ἐνὸς ραδιενεργοῦ στοιχείου, μετὰ ὀρισμένα δὲ χρονικὰ διαστήματα ἀφῆρουντο οἱ σιελογόνοι ἀδένες, παρασκευάζοντο ὑπὸ τὸ μικροσκοπίον οἱ πυρήνες τῶν κυττάρων καὶ ἐμετράτο διὰ τοῦ ἀριθμητοῦ Geiger-Müller ἡ ἀκτινοβολία των. Σχετικὰ πειράματα, τὰ ὁποῖα διεξήγομεν μετὰ θόριον X καὶ ραδιοφωσφόρον καὶ τὰ ὁποῖα δὲν ἔχουσιν ἀκόμη περατωθῆ, κατέδειξαν ὅτι τρεῖς μόλις ὥρας μετὰ τὴν εἰσαγωγήν τοῦ θορίου X, οἱ σιελογόνοι ἀδένες ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸν ἐγκέφαλον παρουσιάζουσιν ἰσχυρὰν ἀκτινοβολίαν καὶ ὅτι ὁ μεταβολισμὸς εἰς τὸν πυρήνα εἶνε ἰσχυρότερος παρὰ εἰς τὸ πλάσμα τῶν κυττάρων. Τὰ δὲ μέχρι σήμερον ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα μᾶς ἐπιτρέπουν νὰ πιστεῦσώμεν ὅτι εἰς τὸ μέλλον θὰ καταστήθῃ δυνατὴ ἡ παρακολούθησις τῶν ραδιενεργῶν οὐσιῶν, ἐντὸς αὐτῶν τούτων τῶν χρωματοσωμάτων τοῦ πυρήνος τῶν κυττάρων καὶ ὅτι δι' αὐτῆς θὰ ἐξηγηθῆ ἓνα ἀπὸ τὰ βασικὰ φαινόμενα τῆς ζωῆς, ὁ μηχανισμὸς τοῦ χωρισμοῦ καὶ διπλασιασμοῦ τῶν χρωματοσωμάτων.

Αἱ ἐφαρμογαὶ τῶν τεχνητῶν ραδιενεργῶν οὐσιῶν ὄχι μόνον εἰς τὴν βιολογίαν καὶ τὴν βιοχημίαν, ἀλλὰ καὶ εἰς τὴν τεχνικὴν εἶνε

τόσον πολλοί, ώστε τὰ ἀνωτέρω παραδείγματα δὲν δίδουν παρά μίαν πάρα πολὺ ἀμυδρὰν εἰκόνα τῶν πολυπληθῶν δυνατοτήτων, τὰς ὁποίας προσφέρουν. Ἡμέραν μὲ τὴν ἡμέραν ἢ χρησιμοποίησις αὐτῶν ἐπεκτείνεται ὀλοῦν περισσότερο. Ὅσον δὲ οἱ χημικοὶ καὶ οἱ φυσικοὶ τελειοποιοῦν τὰς μεθόδους παρασκευῆς τῶν τό-

σον περισσότερο ἐφαρμογὰς αὐτῶν εὐρίσκουν οἱ βιολόγοι, οἱ φυσιολόγοι καὶ οἱ τεχνικοὶ, ἐνῶ συγχρόνως κάθε νέα ἐφαρμογὴ αὐτῶν ὑπὸ τῶν τελευταίων ὀδηγεῖ τοὺς πρώτους εἰς τὴν ὀλοῦν μεγαλύτεραν τελειοποίησιν τῆς παρασκευῆς τῶν.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ταχεία μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς θερμογόνου δυνάμεως τῶν Ἑλληνικῶν λιγνιτῶν δι' ἀπλῶν μέσων.—Υπὸ **ΕΥΑΓ. ΜΠΟΜΠΟΥ**, *Τεχνικὰ Χρονικά* 146 (1942).

Ἡ μελέτη μιᾶς ταχείας καὶ εὐκόλου μεθόδου προσδιορισμοῦ τῆς θερμογόνου δυνάμεως τοῦ Λιγνίτου δι' ἐργαστηριακῶν μέσων λίαν ἀπλῶν καθίσταται ἀναγκασιότατη διότι ὁ Ἑλληνικὸς Λιγνίτης ἐξ ὅλων τῶν καυσίμων χαρακτηρίζεται ὑπὸ μεγάλης χημικῆς ἀνομοιογενείας ἣτις ὑφίσταται ἀκόμη προκειμένου καὶ περὶ δειγμάτων προερχομένων ἐξ ἑνὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ Λιγνιτωρυχείου ὡς ἐμφαίνεται ἐκ πολλῶν χημικῶν ἀναλύσεων τῆς ὁποίας ἐξετέλεσε ὁ συγγραφεὺς ἐν τῷ Χημικῷ Ἐργαστηρίῳ τῶν καυσίμων καὶ λιπαντικῶν ὕλων τοῦ Ὑπουργείου Ναυτικῶν περιλαμβανομένης δὲ ἐν ἰδίῳ πίνακι τῆς μελέτης ταύτης. Ἡ ἀνομοιογένεια αὕτη τῆς χημικῆς συνθέσεως τοῦ Λιγνίτου προκαλεῖ ὄχι μόνον μεγάλας δυσχερείας κατὰ τὴν Βιομηχανικὴν χρησιμοποίησιν αὐτοῦ ἀλλὰ καὶ γεννᾷ τὴν δυσπιστίαν τοῦ καταναλωτοῦ. Ἡ χημικὴ πάλιν ἀνάλυσις τοῦ Λιγνίτου καὶ ἰδία ἢ ἐξακριβωσις τῆς θερμογόνου δυνάμεως αὐτοῦ δὲν εἶναι πάντοτε εὐχερῆς διὰ τὸν παραγωγὸν Βιομηχανικὸν ἢ ἔμπορον ὡς χρῆζουσα Ἐργαστηρίου καλῶς κατηρτισμένου καὶ ἐφωδιασμένου μὲ συσκευὴν θερμοδομετρήσεως. Ὁ συγγραφεὺς ἀκολουθῶς ἐκθέτει λεπτομερῶς τοὺς ὑπάρχοντας τύπους διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς θερμογόνου δυνάμεως τῶν καυσίμων ἄνευ θερμοδομετρήσεως τῶν Dulong, Mahler, Gutsal, καὶ Gmelin, καὶ παραθέτει καὶ πίνακα περιέχοντά τὴν θερμογόνον δυνάμιν διαφόρων καυσίμων ἀφ' ἑνὸς διὰ θερμοδομετρήσεως ἀφ' ἑτέρου δι' ὑπολογισμοῦ διὰ τῶν ὡς ἄνω τύπων. Ὁ συγγραφεὺς θεωρεῖ τοὺς τύπους τούτους ὄχι μόνον ὡς μὴ δυναμένους νὰ ἐφαρμοσθῶσι ἐπὶ τοῦ Ἑλληνικοῦ Λιγνίτου, ἀλλὰ καὶ ὡς οὐχὶ ἱκανῆς ἀκριβείας καὶ δυσχρήστους. Διὰ τῆς περιγραφομένης καὶ προτεινομένης ἐν τῇ μελέτῃ ταύτῃ μεθόδου διὰ τὴν εὑρεσιν τῆς θερμογόνου δυνάμεως τῶν Ἑλληνικῶν Λιγνιτῶν ἀρκεῖ μόνον προσδιορισμὸς τῆς τέφρας καὶ τῆς ὕγρασις. Εἰς ἰδιαίτερον πίνακα τῆς μελέτης ταύτης περιέχονται τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐφαρμογῆς τοῦ τύπου τούτου εἰς πολλὰ δείγματα Ἑλλ. Λιγνιτῶν ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἀποτελέσματα ληφθέντα δι' ἀπ' εὐθείας μετρήσεως διὰ θερμοδομέτρου Berthelot—Mahler. Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου καταφαίνεται ὅτι ὁ προτεινόμενος τύπος παρουσιάζει ἀξιολογώτερον ἀκριβείαν δεδομένου ὅτι αἱ σήμεριώθειαι διαφοραὶ μεταξύ μετρήσεως καὶ ὑπολογισμοῦ κυμαίνονται συνήθως εἰς 40—60 θερμίδας. Ἡ ἀκριβεία δέον νὰ θεωρηθῇ ὡς ἱκανοποιητικὴ διὰ πρακτικὴν χρῆσιν ἀφοῦ μάλι-

στα καὶ διὰ τοῦ θερμοδομέτρου ἀκόμη ἐμφανίζονται συχνότατα διαφοραὶ 25—50 θερμίδων μεταξὺ δύο ἀλληλοδιαδόχων μετρήσεων. Ὁ προτεινόμενος ὅθεν τύπος θὰ ἐξυπηρετήσῃ μεγάλως πάντας τοὺς ὁπωσδήποτε ἐνδιαφερομένους διὰ τὸ καύσιμον τοῦτο λόγω τῆς ἀπλότητος καὶ τῆς ταχύτητος αὐτοῦ, ἀφοῦ δύναται νὰ ἐκτελεσθῇ καὶ εἰς τὸ ἀπλούστερον χημικὸν Ἐργαστήριον. Ἡ γνώσις ἐξ ἄλλου τῆς θερμογόνου δυνάμεως τοῦ Λιγνίτου μὲ ἱκανὴν ἀκρίβειαν θέλει συντελέσῃ εἰς τὴν ἐξάλειψιν τῆς ὑπάρχουσας δυσπιστίας διὰ τὸ καύσιμον τοῦτο καὶ κατὰ συνέπειαν θέλει συντελέσῃ εἰς τὴν εὐρυτέραν διάδοσιν τοῦ Ἑθνικοῦ τούτου προϊόντος.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Προσδιορισμὸς χαλκοῦ εἰς κράματα ἀργιλίου. (Sidney Weinberg, *Ind. Test Labor. U. S. Navy Yard Philadelphia Pa. Ind & Eng. Chemistry Anal. Edit., Vol. 17 No 3, 1945*).

Ἡ μέθοδος τοῦ κατ' εὐθείαν εἰς ὄξινον περιβάλλον προσδιορισμοῦ χαλκοῦ εἰς κράματα ἀργιλίου δι' ἠλεκτρολύσεως δίδει θαυμάσια ἀποτελέσματα. Χρησιμοποιεῖται μίγμα HClO_4 καὶ HNO_3 πρὸς διάλυσιν τοῦ δειγματος καὶ ἐφαρμόζεται ἰδίως ὅπου χρειάζεται συνέχεια ἀναλύσεων, εἰς ἣν περιπτώσιν ἢ παρουσία ἀλάτων διὰ χρήσεως καυστικῶν ἀλκαλίων εἶναι ἀνεπιθύμητος καὶ ἐπίσης διὰ μερικοὺς εἰδικοὺς τύπους κραμάτων, ὡς τὰ μὲ πολὺ πυρίτιον κράματα, διὰ τὴν διάλυσιν τῶν ὁποίων ἡ μέθοδος δίδει ταχέα ἀποτελέσματα.

Cr, Mn καὶ Ni εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθῶν μετὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν τοῦ χαλκοῦ, τὸ χρώμιον ὅμως δύναται νὰ προσδιορισθῇ ἐπὶ χωριστοῦ δειγματος δι' ὀξειδώσεως μὲ HClO_4 . Μὴ δύναται νὰ ὑπολογισθῇ μετὰ τὴν διαλυτοποίησιν τοῦ κράματος μὲ τὸν συνηθῆ τρόπον ὀξειδώσεως. Νικέλιον προσδιορίζεται καλύτερον εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην διὰ σταθμικῆς ἢ χρωματομετρικῆς μεθόδου διὰ χρησιμοποίησεως τῆς Διμεθυλογλυοξίμης.

Στοιχεῖα ἀποτιθέμενα εἰς ἰσχυρῶς ὄξινα διαλύματα, ὡς τὸ Bi, ἐμποδίζουν.

Πορεία 1 γρ. ρινημάτων τοῦ κράματος διαλύεται εἰς ποτῆριον ἠλεκτρολύσεως τῶν 200 κ. ἐκ. διὰ προσθήκης 20 κ. ἐκ. HClO_4 (70%), 5 κ. ἐκ. H_2O καὶ 5 κ. ἐκ. HNO_3 (1.42) θερμαίνεται ἐλαφρῶς μετὰ τὴν ζωηράν ἀντίδρασιν πρὸς πλήρη διαλυτοποίησιν. Προστίθενται 5 κ. ἐκ. H_2O πρὸς διευκόλυνσιν τῆς διαλυτοποίησεως. Προστίθενται 4 κ. ἐκ. HNO_3 (1.42) καὶ 2 κ. ἐκ. 1:1 H_2SO_4 καὶ θερμαίνεται μέχρι βρα-

σμού προς εκδίωξιν τῶν ἀζωτο-οξειδίων, πλύνονται τὰ πλευρά τῆς φιάλης με ἀπεσταγμένον ὕδωρ καὶ ἀραιοῦται εἰς τὰ 150 κ. ἐκ. Ἡλεκτρολύεται ἐπὶ 30-40 μετὰ χρῆσιν ρεύματος ἀέρος δι' ἀνάδευσιν. Πλέγμα πλατίνης 4.4 ἐκ. διαμέτρου καὶ 5 ἐκ. εἰς μήκος χρῆσι-μεύει ὡς κάθοδος, ὡς ἀνοδος δὲ σπείρα σύρματος λευκοχρῶσου. Τὸ ρεῦμα κανονίζεται εἰς 2-3 Ἀμπέρ κατὰ τὴν ἔναρξιν τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ δὲν χρειάζε-ται περαιτέρω κανονισμός του διότι μόνον του ρυθμίζεται. Τὸ τέλος τῶν ἀποθέσεων ἐλέγχεται με διάλυμα Na_2S .

Θ. ΞΑΝΘΑΚΟΣ

Ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τοῦ DDT εἰς διαλύ-ματα διὰ ψεκασμοὺς ἢ κόνεις ἐπιπάσεων. — Ὑπό **Fransis A. Gunter, U. of Califor. Citrus experi-ment Station, Riverside, Cal. Ind. & Eng. Chem. Anal. Edition v. 17 No 3 March 1945.**

Ἡ μέθοδος τοῦ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ DDT στηρίζεται ἐπὶ τῆς διασπάσεως τούτου καὶ τοῦ ἀποχωρισμοῦ τοῦ ὑδροχλωρίου ὑπὸ ὠρισμένης συν-θήκας. Εἰδικῶς εἶναι ἐφαρμοσιμὸς ἐπὶ ὑπολειμμάτων κόνεως ἢ ψεκασμοῦ.

Μέθοδος.

Ὁ καρπὸς ἢ τὰ φύλλα τοῦ φυτοῦ ἢ ἄλλα ἀντικεί-μενα πλύνονται με βεζίνην εἴτε δι' ἐμβαπτίσεως εἴτε τῇ βοηθείᾳ ρεύματος βενζίνης ἀπὸ φιάλην ὑδροβο-λέως. Τὸ ποσὸν τῆς χρησιμοποιουμένης βενζίνης δὲν ἔχει σημασίαν δεδομένου ὅτι θὰ χρησιμοποιηθῇ ὁλό-κληρος ἢ ποσότης ταύτης διὰ τὴν ἀλύσιν. Διηθεί-ται ἡ βενζίνη διὰ βαμβάκος ἢ ὑαλοβάμβακος πρὸς διαχωρισμὸν παρασυρθεῶν ξένων οὐσιῶν καὶ μετα-φέρεται ποσοτικῶς εἰς φιάλην Erlenmeyer τῶν 500 κ. ἐκ. Γίνεται ἐξέτασις καὶ ἐὰν ὑπάρχουν χλωρι-οῦχα ὀνόργανα, τὸ διάλυμα τῆς βενζίνης πλύνεται πολλές φορές με ἀπεσταγμένον ὕδωρ δι' ἐκχυλίσεως εἰς διαχωριστικὴν φιάλην πρῶν ἢ προχωρήσῃ ἡ ἐργα-σία. Ἐξατμίζεται ἡ βενζίνη ἐπὶ ἠλεκτρικῆς πλακός, ἢ θερμοκρασία τῆς ὁποίας κανονίζεται εἰς 80° C καὶ ταυτοχρόνως διὰ λόγους προνοίας χρησιμοποιεῖται λεπτὸν ρεῦμα ἀέρος ἵνα παρασύρῃ τοὺς ἀτμοὺς ταύτης ἐξατμίζεται σχεδὸν μέχρι ξηροῦ. Ἡ θερμο-κρασία τοῦ ἰζήματος ἐπ' οὐδενὶ λόγῳ ἐπιτρέπεται νὰ ὑπερβῇ τοὺς 95° C, διότι ὑπάρχει κίνδυνος σοβαρῶς διασπάσεως τοῦ DDT ἀνω τῆς θερμοκρασίας ταύτης.

Εἰς τὴν φιάλην προστίθενται 50 κ. ἐκ. κονονικοῦ οἰνοπνευματικοῦ KOH με προφύλαξιν ὥστε νὰ μὴ διαβραχῇ ὁ λαιμὸς τῆς φιάλης εἰς τὸ σημεῖον ἐφαρ-μογῆς τοῦ πώματος (δέον ἢ φιάλη νὰ πωματίζεται καλῶς με ὑάλινον πῶμα). Ἐφαρμόζεται ἐπὶ τῆς φιά-λης κάθετος ψυκτῆρ (ὑάλινοι ἐφαρμογαί) καὶ θερμαί-νεται ἐπὶ τῆς αὐτῆς πλακός ὥστε νὰ βράζῃ μαλακά ἀκριβῶς ἐπὶ 30, ἀπομακρύνεται τῆς πλακός καὶ διὰ μέσου τοῦ καθέτου ψυκτῆρος προστίθενται 50 κ. ἐκ. H_2O κατόπιν 50 κ. ἐκ. $2\text{N}\cdot\text{HNO}_3$ πάλιν 50 κ. ἐκ. H_2O με τὴν σειρὰν αὐτὴν, ἀφαιρεῖται ὁ κάθετος ψυκτῆρ καὶ εἰς τὴν φιάλην προστίθενται 5 κ. ἐκ. Νιτροβενζο-λίου καὶ κατόπιν ἀκριβῶς 20 κ. ἐκ. standard O, 1N AgNO_3 τῇ βοηθείᾳ προχοῖδος, πωματίζεται ἡ φιάλη με τὸ ὑάλινον πῶμα καὶ ἀνακινεῖται ζωηρῶς ἐπὶ δευτερόλεπτα τινά.

Με τὴν ἐργασίαν αὐτὴν ὁ παραγόμενος AgCl συσ-σωματοῦται καὶ τὰ τεμαχίδια καλύπτονται με νιτρο-βενζόλιον εἰς τρόπον ὥστε βραδύτερον νὰ παρεμπο-δίζεται ἡ διπλῆ διάσπαισις τούτων κατὰ τὴν ὀγκομέ-τρησιν.

Ἐκπλύνεται καλῶς τὸ πῶμα καὶ τὰ πλευρά τῆς φιάλης με H_2O , προστίθενται 3 κ. ἐκ. 1N $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ὡς δείκτης καὶ ὀγκομετρεῖται ἡ περίσσεια τῶν ἰόν-των Ag^+ με διάλυμα standard O, 1N θειοκυανι-ούχου καλίου.

Θ. ΞΑΝΘΑΚΟΣ

ΠΡΟΣ ΑΠΑΝΤΑ ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ "ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ,

Κύριε Συνάδελφε,

Ὡς εἶναι γνωστὸν εἰς Ὑμᾶς ἢ Ἐνωσις Ἑλλή-νων Χημικῶν ὡς ἀποκλειστικὸν σχεδὸν ἔσοδον ἔχει τὰ δικαιώματα ἐγγραφῆς καὶ τὰς συνδρομὰς τῶν μελῶν αὐτῆς. Ἐκ τούτων προσπαθεῖ νὰ ἀνταποκριθῇ εἰς τὰ ἔξοδα ἅτινα ἀπαιτεῖ πρὸς συντήρησιν καὶ κίνησιν ὁ μηχανισμὸς ἐνὸς Ὄργανισμοῦ ὅστις ἐξε-λίχθη ἤδη σοβαρῶς, περιλαμβάνων εἰς τοὺς κόλ-πους αὐτοῦ ἀνω τῶν 1200 μελῶν.

Ἡ ἐξέλιξις αὕτη ὡς καὶ ὁ φόρτος τῆς ἐργασίας ὅστις δημιουργεῖται ἐκ τῆς πληθώρας τῶν ζητημά-των τοῦ κλάδου, ἅτινα μετὰ μακρὰν περιόδον ἀναγ-καστικῆς ἐκκρεμότητος, πρόκεινται ἤδη πρὸς λύσιν, ἐπιβάλλουσι τὴν ἐνίσχυσιν τοῦ προσωπικοῦ τῆς Ἐνώσεως ἥτις συνεπάγεται καὶ τὴν ἀνάγκην βελ-τιώσεως τῶν οἰκονομικῶν δυνατοτήτων αὐτῆς.

Ἄτυχῶς ὅμως ὄχι μόνον προοπτικὴ αὐξήσεως τῶν πόρων τῆς Ἐνώσεως δὲν δικαιολογεῖται, ἀλλὰ ἀντιθέτως, ἐὰν ὁ ρυθμὸς τῆς πορείας τοῦ σκέλους τῶν ἐσόδων τοῦ προϋπολογισμοῦ ἐξακολουθῆσῃ, ὡς μέχρι σήμερον, ἐντὸς ὀλίγου θὰ εὐρεθῶμεν εἰς πλή-ρην ἀδυναμίαν πρὸς ἀντιμετώπισιν ὄχι μόνον τῶν σοβαρῶν ἀπαιτήσεων, ὅπως π. χ. τῶν ἐξόδων τῆς τακτικῆς ἐκδόσεως τῶν «ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ», ἀλλὰ καὶ αὐτῶν τῶν στοιχειωδῶν ἀναγκῶν τοῦ Ὄρ-γανισμοῦ μας.

Πρὸς κατανόησιν τῶν ἀνωτέρω ἀρκεῖ νὰ ἀνα-φέρω ὅτι ἐκ τῶν προβλεπομένων ἐκ συνδρομῶν διὰ τὸ τρέχον ἔτος 1.347.620 δραχ. ἐπραγματοποιήθη-σαν κατὰ τὸ πρῶτον ἐξάμηνον εἰσπράξεις ἐκ δραχ. 190.100 δ.λ.δ 14ο)ο ἐπὶ τῶν προβλεπομένων δι' ὅλον τὸ ἔτος.

Ἐκ τῶν ἐκτεθέντων, καταφαίνεται, νομιζομεν κ. Συνάδελφε, πόσον ἐπιτακτικὴ παρουσιάζεται ἡ ἀνάγκη, τῆς ἐγκαίρου καταβολῆς τῶν συνδρομῶν ἐκ μέρους τῶν μελῶν, ἀλλὰ καὶ τῆς ἐκτάκτου οἰκο-νομικῆς ἐνισχύσεως τῆς Ἐνώσεως ἐκ μέρους τῶν δυναμένων ἐξ Ἠμῶν. Ἡ ἔκτακτος αὕτη εἰσφορά πα-ρουσιάζεται ἀναγκαία οὐχὶ μόνον διότι ὡς ἀναφέ-ρομεν, ἐπιβάλλεται ἡ ἐνίσχυσις τοῦ προσωπικοῦ, ἀλλὰ διότι καὶ τα συνήθη ἔξοδα, ἀνέρχονται ἤδη εἰς ἐπίπεδα ἀνώτερα τῶν προβλεφθέντων, λόγω αὐ-ξήσεως τῶν μισθῶν, τῶν ἐκτυπωτικῶν τοῦ Περι-οδικοῦ κλπ.

Ἄπευθύνομεν ὅθεν διὰ τῆς παρούσης, θερμὴν παράκλησιν ὅπως σπεύσητε νὰ καταβάλητε τὴν πρὸς τὴν Ἐνωσιν ὀφειλομένην συνδρομὴν σας ἢ ὁποία ὡς γνωστὸν δι' ἀποφάσεως τῆς Γενικῆς Συνελεύ-σεως τῆς 18ης Μαρτίου 1945 ὠρίσθη εἰς 1200 δραχ-μὰς ἑτησίως.

Ἡ ταμειακὴ τακτοποίησις τῶν μελῶν ὡς καὶ ἡ καταβολὴ τῶν τυχόν ἐκτάκτων εἰσφορῶν, διὰ τὰ ἐν Ἀθήναις μὲν μέλη δέον νὰ γίνῃ διὰ προσελεύσεως αὐτῶν, εἰς τὰ Γραφεῖα τῆς Ἐνώσεως ἢ διὰ καταβο-λῆς εἰς τὸν εἰσπράκτωρα ὅστις πρόκειται νὰ πρόσ-ληφθῇ, διὰ δὲ τὰ ἐν τῇ ἐπαρχίᾳ διὰ ταχυδρομικῆς ἐπιταγῆς ἐπ' ὀνόματι τοῦ Ταμίου τῆς Ἐνώσεως.

Με τὴν πεποιθήσιν ὅτι ἡ παρούσα ἔκκλησις μας δὲν θέλει μείνῃ ἄνευ ἀνταποκρίσεως ἐκ μέρους Ὑμῶν διατελοῦμεν,

μετὰ συναδελφικῶν χαίρετισμῶν

Ο ΤΑΜΙΑΣ τῆς Ε. Ε. Χ.

Α. Η. ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ