

ζικῆς ἐπιμειξίας. Ὀλίγα δέ τινα ἔφερον ὑποτυπώσεις, ἀπαντώσας εἰς παιδία ὄλων τῶν φυλῶν. Συχνότερα εἶναι ἡ *λοξότης*, 11 φορές, καὶ εἰς ταύτην ὀφείλομεν τὴν ψευδομογγολοειδῆ ἐντύπωσιν τοῦ ὀφθαλμοῦ. Τὸ *ἐπιβλέφαρον* εὐρέθη 2 φορές καὶ εἰς 3 εἰς ὑποτύπωσιν. Τὰ δύο τελευταῖα εἶναι γνωστὸν ὅτι ἐμφανίζονται εἰς ὅλας τὰς φυλάς, χωρὶς γὰρ πρόκειται περὶ μογγολικῶν χαρακτηριστικῶν.

Ἐκ τῶν ὀλίγων τούτων ὁ συγγραφεὺς νομίζει, ὅτι δὲν δικαιούμεθα γὰρ συμπεράνωμεν τὴν ὑπαρξιν μογγολικῆς τυχὸν μείξεως τῶν Ἑλλήνων καὶ ἰδίᾳ τῶν ἐκ Μικρασίας. Πρόκειται ἀπλῶς περὶ συχνότερας, παρ' ὅτι κοινῇ νομίζεται, ἐμφανίσεως ξενομόρφων χαρακτηριστικῶν, ἐὰν ὅχι περὶ συνεπειῶν τῆς νόσου τῶν ὀστέων, ἣν ἀποδίδει μάλιστα εἰς ἀλλοιώσεις τῆς ὑποφύσεως, δηλαδὴ περὶ ψευδομογγολοειδῶν χαρακτηριστικῶν.

Ἐπὶ τῇ εὐκαιρίᾳ, ὑπενθυμίζει ὁ κ. Κούμαρης, ἀντίθετον ἀκριβῶς πόρισμα, εἰς ὃ συνέπεσαν αἱ ἔρευναι πλειοτέρων ἐπιστημόνων (ἀδελφῶν Hirschfeld, Κούμαρη, Διαμαντοπούλου, Σφετικοπούλου) κατὰ τὴν ἐξέτασιν τῶν ομάδων αἵματος, καταδειχθείσης ὁμοιότητος τύπου ἐπὶ Ἑλλήνων τῆς Ἑλλάδος καὶ τῆς Ἀσίας (Πρακτ. Ἀκαδημίας, 1927 καὶ Ἑλλην. Ἀνθρωπολ. Ἐταιρεία).

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ. — Eine neue Methode zur Trennung von optischen Antipoden. Ihre Bedeutung für die Entstehung der optischen Aktivität*, von G. Karagunis und G. Coumoulos.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, die in der letzten Zeit für verschiedene Zwecke angewandte Tswett'sche Adsorptionsäule zur Trennung von optischen Antipoden zu benutzen. Wir sind von der Vermutung ausgegangen, dass die Oberfläche eines optisch aktiven Kristalles eine bevorzugte Adsorption für das eine der beiden spiegelbildlichen Isomeren aufweisen könnte. Diese selektive Adsorption sollte sich in der Tswett'schen Säule durch die darin wiederholten Elutionen und Wiederadsorption besonders deutlich zum Vorschein kommen. Andeutungen für das Vorhandensein einer solchen Wirkung stellen die Versuche von Schwab, Rost und Rudolph¹ über die optisch-asymmetrische katalytische Zersetzung von sekundärem Butylalkohol am optisch aktiven Quarz dar, welche allerdings von den Autoren nicht im Sinne einer vorangegangenen selektiven Adsorption, sondern durch einen Unterschied in der Aktivierungswärme der zwei d-l und d-d Adsorbate gedeutet werden. Auf

* Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ καὶ Γ. ΚΟΥΜΟΥΛΟΥ.— Περὶ μιᾶς νέας ἀρχῆς χωρισμοῦ ὀπτικῶς ἐνεργῶν ἀντιπέδων. Ἡ σημασία αὐτῆς διὰ τὴν γέννεσιν τῆς στροφικῆς ἰκανότητος.

¹ SCHWAB, ROST und RUDOLPH, *Kolloid-Zeit*, 56, 1935, s. 1312.

die Versuche von R. Tsuchida, M. Kabayashi und A. Nakamura¹ werden wir weiter unten zu sprechen kommen.

Wir haben unsere bisherigen Versuche mit dem Chromkomplexsalz $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, welches in zwei Antipoden spaltbar ist und mit feinem d- bzw. l-Quarzpulver als Adsorptionsmittel ausgeführt. Die Wahl, gerade dieses Salzes geschah in der Überlegung, dass es einerseits als dreiwertiges Kation gute Adsorptionsbarkeit auf dem Quarzpulver aufweisen würde, andererseits sein hohes Drehungsvermögen (3400° für D) eine etwaige selektive Adsorption durch das Pulver leicht anzeigen würde.

Die unten beschriebenen Versuche zeigen eindeutig, dass eine solche selektive Adsorption besteht. Die benutzte Apparatur ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Das Rohr A enthält in einer Höhe von 25 cm die fein zerriebenen, rechts- bzw. linksdrehenden Quarzkriställchen, welche wie Dünnschliffe am ursprünglichen Kristall, sowie auch statistische Messungen aus zerriebenem Pulver² zeigten, aus mindestens 96% rechts- bzw. links-Quarz bestanden. Das Rohr A ist durch einen elektrischen Ofen B umgeben, durch welchen es bis auf 250° erhitzt werden kann. Die Heizungstemperatur wird thermoelektrisch kontrolliert. Das Rohr A ist mit einer Vorrichtung luftdicht verbunden, welche aus einem um den Schliff D drehbaren Kolben C besteht, der eine 10% -Lösung des Chromkomplexsalzes enthält. Der Kolben ist an der Spitze S zugeschmolzen. Nachdem das Adsorptionsmittel durch Erhitzen auf 250° im Hochvakuum aktiviert wird, wird die Spitze des Kolbens durch Fallenlassen der Kugel K abgebrochen und durch Schwenken des Kolbens die Lösung auf die Adsorptionssäule gebracht, durch welche sie dann im Laufe von 4 Stunden passiert. Dadurch wird ein Arbeiten im Va-

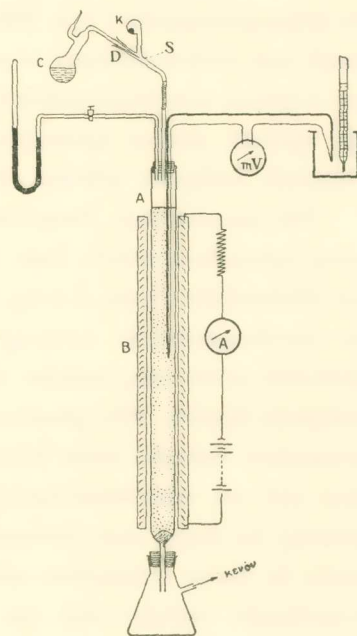


Fig. 1.

¹ *Bull. of the Chem. Sc. of Japan*, **11**, p. 38, 1936.

² P. KOKKOROS, *Praktika der Athener Akademie der Wissenschaften*, **10**, s. 58, 1935. Wir möchten Herrn Kokkoros für die Hilfe bei den statistischen Messungen bestens danken.

kuum erreicht, und eine Berührung der Lösung mit Fett völlig vermieden.

Die schwachgelb gefärbte Adsorptionssäule wird dann mit einer 85% Alkohollösung eluiert und die Eluate in drei Stufen gesondert aufgefangen. Das durchgegangene Filtrat, wie auch die verschiedenen Eluate werden polarimetrisch untersucht. Aus Tabelle I ist ersichtlich, dass sie optische Aktivität aufweisen.

TABELLE I.

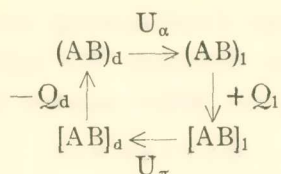
Versuch	Adsorptionsmittel	Filtrat	I. Eluat	II. Eluat	III. Eluat	IV. Eluat
1	l-Quarz	-0,02 ₃	-0,04 ₁	+0,02 ₀	+0,10 ₈	—
2	l-Quarz	-0,06 ₀	-0,12 ₁	-0,01 ₈	+0,05 ₀	0,03 ₄
3	d-Quarz	+0,02 ₃	-0,02 ₀	-0,05 ₀	—	—

Die beobachtete optische Aktivität wird bei Verwendung von d-Quarz als Adsorptionsmittel von Filtrat über das erste zum dritten Eluat zunehmend von rechts drehend zum linksdrehend, während sie bei Verwendung von l-Quarz von linksdrehend zu rechtsdrehend wird. Dieses bedeutet, dass die optisch aktive Quarzoberfläche die jeweils zu ihr entgegengesetzt drehende Antipode stärker adsorbiert.

Die japanischen Forscher R. Tsuchida, M. Kabayashi und A. Nakamura haben festgestellt, dass beim Schütteln einer warmgesättigten Lösung des Nichteletrolyten $[\text{Co dg}_2(\text{NH})_3 \text{Cl}]$ mit rechts- bzw. links-Quarzpulver die darüberstehende Lösung nach dem Erkalten eine geringe optische Aktivität aufweisen, welche sie durch eine selektive Adsorption der einen Antipode deuten. Wir glauben jedoch, dass die Versuchsbedingungen der genannten Autoren nicht beweisend für eine selektive Adsorption sind und eher auf ein unsymmetrisches Impfen der warmgesättigten racemischen Lösung im Sinne von Ostromisslensky¹ hinweisen. Ein d-Quarzkriställchen wirkt in ihren Versuchen als asymmetrischer Kristalisationskeim für die d-Antipode, welche aus der übersättigten Lösung ausscheidet, und ihr somit eine l-Drehung erteilt. Für diese Deutung spricht auch die Tatsache dass die Drehung der Lösung der erwähnten Autoren entgegengesetzt der Drehung des angewandten Quarzpulvers ist, während in den oben beschriebenen Adsorptionsversuchen die durchgehende Lösung den gleichen Drehungssinn mit dem Adsorptionsmittel aufweist. Die optisch aktive Oberfläche adsorbiert stärker die entgegengesetzte Antipode, um sich gewissermassen so zu einer asymmetrischen Form zu ergänzen,

¹ OSTROMISSENSKY, Ber., 41, 3035, 1908.

Macht man für die verschiedene Adsorption der d- und l- Antipoden eine verschieden grosse Adsorptionswärme z. B. $Q_d > Q_l$ verantwortlich, so ist man imstande durch den unten gezeichneten Kreisprozess die selektive Adsorption von d und l auf die verschiedene Bildungswärme adsorbierter d- und l- Moleküle aus adsorbierten Atomen zurückzuführen, so dass die Bildung der d- Antipode durch die asymmetrische l- Oberfläche begünstigt erscheint, gegenüber der d- Antipodenbildung:



Wir setzen die Summe der Energien nach dem ersten Hauptsatz gleich Null:

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

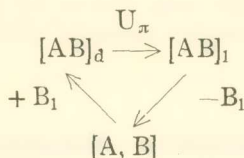
und da

$$U_\alpha = 0$$

folgt, dass:

$$U_\pi = Q_d - Q_l$$

d. h. die Umwandlungswärme der beiden Antipoden im adsorbierten Zustand ist gleich dem Unterschied der beiden Adsorptionswärmen. Durch einen zweiten Kreisprozess zeigen wir, dass U_π dann von Null verschieden ist, wenn die Bildungswärme der l- Antipode im adsorbierten Zustand B_l der Bildungswärme B_d verschieden ist. Denn es gilt:



woraus nach dem 1. Hauptsatz:

$$U_\pi = B_l - B_d$$

damit $U_\pi \neq 0$ braucht nur $B_l \neq B_d$ zu sein.

Wir haben somit die verschiedene Adsorption der Antipoden auf die verschiedene Bildungswärme adsorbierter Moleküle aus adsorbierten Atomen zurückgeführt. Diese Verschiedenheit erscheint durch die Wirkung der asymmetrischen Oberfläche plausibel.

Die Tatsache, dass eine racemische Lösung durch Passieren einer Säule mit optisch aktiven Quarzkristallen optische Aktivität erlangt, legt

den Gedanken nahe, dass in derselben Weise auch die erste Zerlegung einer racemischen Lösung stattgefunden hat, und gibt somit eine Erklärung für das Erscheinen der molekularen optischen Asymmetrie, die die organische Welt kennzeichnet.

Wir haben Versuche im Gange, um diese Resultate auf organische racemische Lösungen und andere optisch asymmetrische Adsorptionsmittel auszudehnen.

Die Kosten vorliegender Untersuchung wurden durch die Hilfe der Ella-Sachs-Plotz-Foundation bestritten. Wir möchten dem Komitee-Ausschuss für die Bewilligung der Mittel unseren besten Dank aussprechen.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐν τῇ παρούσῃ ἐργασίᾳ ἀποδεικνύεται διὰ πρώτην φοράν, ὅτι στροφικοὶ κρύσταλλοι ὅπως ὁ δεξιόστροφος ἢ ἀριστερόστροφος χαλαζίας δεικνύουσι ἐκλεκτικὴν προσρόφησιν διὰ μοριακῶς στροφικᾶς οὐσίας. Ἡ πειραματικὴ ἀπόδειξις τοῦ φαινομένου τούτου ἐγένετο διὰ διηθήσεως διαλύματος τοῦ ρακεμικοῦ ἄλατος $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ διὰ μιᾶς στήλης ἐκ στροφικοῦ χαλαζίου, συστηματικῶν ἐκλούσεων τοῦ προσροφηθέντος ἄλατος καὶ πολυλασιμετρήσεως τῶν διηθημάτων. Ταῦτα παρουσιάζουσι στροφικὴν ἱκανότητα ἀποδεικνύουσαν ἐπιτευχθέντα διαχωρισμὸν τοῦ ρακεμικοῦ ἄλατος.

Ἀναπτύσσονται θερμοδυναμικοὶ τινες συλλογισμοὶ ἐπὶ τοῦ παρατηρηθέντος φαινομένου.

Ἡ γενικωτέρα σημασία τοῦ ἀποτελέσματος ἐγκεῖται εἰς τὸ ὅτι δι' αὐτοῦ δύναται νὰ δοθῇ ἐρμηνεία ἐπὶ τοῦ τρόπου τῆς γενέσεως τῆς πρώτης οὐσίας μὲ μοριακὴν στροφικὴν ἱκανότητα. Κατ' αὐτὴν ἡ οὐσία αὕτη ἐνεφανίσθη δι' ἄλληπαλλήλων προσροφήσεων καὶ ἐκλούσεων ρακεμικοῦ τινος ἄλατος ἐπὶ ἐπιφανειῶν στροφικῶν ὄρυκτων.

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Athener Universität.

ΠΑΛΑΙΟΝΤΟΛΟΓΙΑ καὶ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ.— Παλαιοντολογικὰ εὐρήματα θηλαστικῶν ἐν Βοιωτίᾳ*, ὑπὸ Δημ. Γιδαράκου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Δημητρίου Λαμπαδαρίου.

Τὸ Βοιωτικὸν χωρίον Σπαίδες, ἔνθα ἀνεκαλύφθησαν τὰ περὶ ὧν πρόκειται παλαιοντολογικὰ εὐρήματα, κεῖται περὶ τὰ δύο χιλιόμετρα νοτίως τῆς σιδηροδρομικῆς γραμμῆς Ἀθηνῶν-Θεσσαλονίκης καὶ εἰς ἀπόστασιν δώδεκα χιλιομέτρων ΒΑ τῆς πόλεως Θηβῶν· περιλαμβάνεται δὲ μεταξὺ τῶν ὑψομετρικῶν καμπυλῶν 200 μ. καὶ 160 μ. (τοπογραφικὸν φῦλλον Θῆβαι-Χαλκίδας 1:100.000) καὶ εἶναι ἐκτισμένον ἐπὶ μικροῦ γηλόφου κατερχομένου ὑπὸ μορφὴν ὀμαλοῦ χωματώδους ἀντερείσματος πρὸς μικρὰν

* D. GIDARAKOS.—Trouvailles Paléontologiques des Mammifères en Béotie.