

in the industry of the dextrans at the ZAAE Chemical Factory of Piraeus.

In as much as the so useful dextrans (in the textile, paper, label making, paints, dyes, shoe making, rubber, and plastics industries, and in the manufacture of countless types of glues) have so far been insufficiently studied from the purely chemical angle, and therefore require special care and experience for their production.

Consequently it should be directed within clearly prespecified limits, otherwise no stable and easy to use product should be expected.

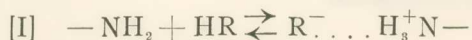
**ΧΗΜΕΙΑ.**—*Συνθῆκαι προσροφήσεως τῆς βιταμίνης Α ὑπὸ ἀνιονανταλλακτικῶν ρητινῶν II, ὑπὸ Δυσιμάχου Ν. Νιννῆ καὶ Μαρίας Μπιρμπίλη·Νιννῆ\*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἑμμ. Ἑμμανουήλ.*

«Ἡ ἔλευθéra βιταμίνη Α προσροφεῖται ἐπὶ ξηρᾷς ἀνιονανταλλακτικῆς ρητίνης Duolite A<sub>2</sub>, τοποθετημένης ἐντὸς στηλῶν κατὰ τὴν διαβίβασιν διαλυμάτων αὐτῆς εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Ἡ οὕτω προσροφηθεῖσα βιταμίνη ἐκλούεται διὰ διαβιβάσεως πρωτοφίλου διαλύτου. Ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς συνθήκας οὐδεμία προσρόφησις παρατηρεῖται, ἐὰν ἡ βιταμίνη εὐρίσκεται ὑπὸ μορφὴν ἐστέρος».

### *Εἰσαγωγή.*

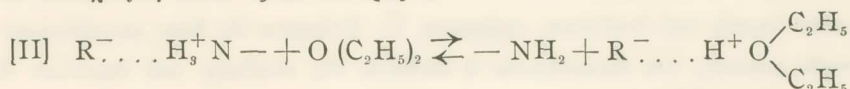
Ἡ μελέτη τῆς προσροφήσεως τῶν χρωστικῶν τοῦ βαμβακελαίου ἐκ διαλυμάτων εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα ἐπὶ στηλῶν ξηρᾷς ἀνιονανταλλακτικῆς ρητίνης Duolite A<sub>2</sub> (I), ἔδωκεν ἀφορμὴν εἰς τὴν ἐκτέλεσιν τῆς παρούσης ἐργασίας. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην παρατηρήθη ὅτι ἡ ρητίνη εἶχε τὴν ἰκανότητα τῆς ἀπορροφήσεως χρωστικῶν ὑλῶν, ἔλευθέρων καρβοξυλίων, παρὰ τὸ γεγονός ὅτι εἰς τὰ πειράματα ἐχρησιμοποιήθησαν καὶ δείγματα ἐξουδετερωμένων βαμβακελαίων.

Ὅπως ἐξηγηθῇ ἡ προσρόφησις τῶν ὑλῶν τούτων ὑπὸ τῆς ἀνιονανταλλακτικῆς ρητίνης, ὥς καὶ ἡ διὰ πρωτοφίλων διαλυτῶν ἐκλουσις αὐτῶν, ἐθεωρήθησαν αὗται ὡς ἀσθενέστατα ὀξέα τῆς μορφῆς RH, ὅτε ἡ προσρόφησις αὐτῶν ὑπὸ τῶν δραστικῶν ὁμάδων τῆς ρητίνης —NH<sub>2</sub> δύναται νὰ παρασταθῇ ὑπὸ τῆς κάτωθι ἀντιδράσεως:



\* LIS. N. NINNIS and M. BIRBILI-NINNI, Conditions for the adsorption of the vitamin A by anion-exchange resins.

καὶ ἐν συνεχείᾳ ἡ ἔκλουσις δι' αἰθέρος



Ὑπὲρ τῆς ἀντιδράσεως [I] συνηγορεῖ ἡ φασματοσκοπικὴ μελέτη τῆς ἐπιδράσεως μονοβασικῶν ἀδιαστάτων ὀξέων ἐπὶ ὑποκατεστημένων γουανιδινικῶν βάσεων ἐντὸς ἀπωτοικοῦ διαλύτου (2).

Ὡς εἶναι φυσικόν, ἐθεωρήθησαν ὡς πρωτονικά ὀξέα ὅλαι αἱ λιποδιαλυταὶ ὕδροξυλικαὶ ἐνώσεις, τῶν ὁποίων ἡ κατάταξις, ἡ ἰσχὺς καὶ τὸ μέγεθος τῆς ὀξύτητος κατὰ J. M. Kolthoff (3) ἐξακριβᾶται ἐκ τοῦ διαλύτου καὶ τῆς βάσεως ὡς πρὸς τὴν ὁποίαν γίνεται ἡ σύγκρισις. Εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν ὡς βάσις θεωροῦνται αἱ δραστικαὶ ομάδες τῆς ρητίνης.

Εἰς τὰ πειράματα τῆς ἀποχρώσεως τοῦ βαμβακελαίου ἡ παρατηρηθεῖσα χρωητικότης τῆς ρητίνης ἦτο πολὺ μικρὰ ἐν σχέσει πρὸς τὰς ὑπαρχούσας δραστικὰς ομάδας αὐτῆς. Τοῦτο ὅμως κατὰ πᾶσαν πιθανότητα ὠφείλετο εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἡ προσρόφησις ἐγένετο ὑπὸ συνθήκας μὴ ἐπιτρεπούσας ἰσορροπίαν μεταξὺ χρωστικῶν καὶ ρητινικῆς φάσεως (4).

Διὰ τὴν περαιτέρω μελέτην τοῦ φαινομένου, ἀντὶ φυσικοῦ τινος προϊόντος περιέχοντος σειρὰν ὅλην ἐνώσεων, ἐξελέγη γνωστὴ καθαρὰ ἐνώσις, μεγάλου σχετικῶς μοριακοῦ βάρους καὶ ἐξαιρετικοῦ βιολογικοῦ ἐνδιαφέροντος, περιεχομένη εἰς ἀρκετὰς λιπαρὰς ὕλας, ἡ βιταμίνη Α. Ἡ συμπεριφορὰ τῶν καθαρῶν διαλυμάτων τῆς βιταμίνης Α ὡς πρὸς τὰς ἀνιονανταλλακτικὰς ρητίνας δύναται κατ' ἀρχὴν νὰ θεωρηθῇ ὡς τυπικὴ ὅλων τῶν ἀναλόγων πρὸς αὐτὴν ἐνώσεων, αἵτινες περιέχονται εἰς τὰς φυσικὰς λιπαρὰς ὕλας (στερῖναι, λιπαραὶ ἀλκοόλαι, ὕδροξυλιωμένα ὀξέα κλπ.).

Χαρακτηριστικαὶ τινες συνθῆκαι ἀπορροφῆσεως καὶ ἐκλούσεως τῆς βιταμίνης Α ὑπὸ ἀσθενοῦς ἀνιονανταλλακτικῆς ρητίνης πολυαμινικοῦ τύπου, τῆς Duolite A<sub>2</sub>, περιγράφονται κατωτέρω.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

##### α') Χρησιμοποιηθέντα ὄργανα.

1) Φασματοφωτόμετρον τύπου Unispek κατασκευῆς Α. Hilger μετὰ πρίσματος χαλαζίου καὶ λυχνίας ὕδρογόνου. Ἡ ρύθμισις τοῦ ὀργάνου ἐγένετο ὡς πρὸς τὴν φασματικὴν γραμμὴν τοῦ ὕδρογόνου 656,3 mμ.

2) Ὀπτικὰ κύτταρα χαλαζίου πάχους 10 mm.

3) Ἡλεκτρονικὸν χιλιοστοβολτόμετρον κατασκευῆς Unicam Cambridge ἐφωδιασμένον μὲ ἡλεκτροδία ὑάλου καὶ ἀργύρου | χλωριούχου ἀργύρου.

4) Στήλαι εκ σωλήνος ύαλου ἐσωτερικῆς διαμέτρου 17mm καὶ ὕψους 50cm. Ὁ σωλὴν ἐκροῆς τοῦ διαλύτου, σχήματος U, ἀνήρχετο εἰς ὕψος μεγαλύτερον τῆς ρητινικῆς φάσεως, ἵνα ἀποφεύγεται ἡ κἀθοδος τῆς στάθμης τοῦ διαλύτου ἐντὸς τῆς ρητινικῆς στιβάδος.

**β') Χρησιμοποιοῦνθῆσαι ὕλαι.**

1) Ὁξικὴ βιταμίνη κατασκευῆς ἐργοστασίου Hofmann - La Roche.

2) Διάλυμα ἐλευθέρας βιταμίνης Α εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Πρὸς παρασκευὴν τοῦ διαλύματος τούτου ἐσαπωνοποιήθησαν διὰ ζέσεως ἐπὶ 10 λεπτὰ μετὰ ἐπαναστρεπτικοῦ ψυκτῆρος 30mg ὀξικῆς βιταμίνης μετὰ 4,0 ml ὕδατικοῦ διαλύματος καυστικοῦ καλίου 60% καὶ 20.0 ml αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Μετὰ τὴν σαπωνοποίησιν τὸ μεῖγμα μετεφέρθη ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης μετὰ 200 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος, προσετέθη ἐν συνεχείᾳ πετρελαϊκὸς αἰθὴρ 200 ml καὶ τὸ ὅλον ἀνεταράχθη ἰσχυρῶς. Ἡ στιβὰς τοῦ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος ἀνεταράχθη εἴτα ἐπανειλημμένως μετ' ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρις ὅτου τὸ ὕδωρ τῆς ἐκπλύσεως ἔπαυσε νὰ δίδῃ ἀντίδρασιν αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Τὸ προκύπτον διάλυμα τῆς ἐλευθέρας βιταμίνης ἐξηράνθη διὰ προσθήκης ἀνύδρου θειικοῦ νατρίου καὶ μετὰ διήθησιν ἐκρησιμοποιήθη διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἐκάστοτε χρησιμοποιηθέντων διαλυμάτων μετὰ τὴν κατάλληλον ὀπτικὴν ἀπορρόφησιν.

3) Διαιθυλαιθὴρ κατασκευῆς ἐργοστασίου May - Baker μετὰ κατάλληλον κατεργασίαν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ὑπεροξειδίων καὶ ξήρανσιν (5).

4) Πετρελαϊκὸς αἰθὴρ, β. ζ. 40—60°, προελεύσεως Shell Co μετὰ ἀπομάκρυνσιν τῶν ὑπεροξειδίων (5), ξήρανσιν ὑπεράνω καυστικοῦ καλίου καὶ ἀπόσταξιν. Ἡ ὀπτικὴ ἀπορρόφησις τοῦ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον κατεργασθέντος πετρελαϊκοῦ αἰθέρος ἦτο 0,045 εἰς 345 mg συμπεριλαμβανομένου τοῦ κυττάρου ὡς πρὸς τὸν ἀέρα. Τὴν αὐτὴν ἀπορρόφησιν παρουσίαζε καὶ ὁ χρησιμοποιηθεὶς διαιθυλαιθὴρ.

5) Ἀκετόνη κατασκευῆς ἐργοστασίου E. Merck μετὰ ξήρανσιν ὑπεράνω χλωριούχου ἄσβεστίου καὶ ἀπόσταξιν.

6) Αἰθυλικὴ ἀλκοόλη 95% περίπου μετὰ εἰδικὸν καθαρισμὸν (6).

7) Ἀπόλυτος αἰθυλικὴ ἀλκοόλη· αὕτη παρεσκευάσθη ἐκ τῆς ὡς ἄνω καθαροῦς ἀλκοόλης μετὰ εἰδικὴν κατεργασίας (7).

8) Ἀνιονανταλλακτικὴ ρητίνη Duolite A<sub>2</sub> βιομηχανικοῦ τύπου, κατασκευῆς ἐργοστασίου Chemical Process Co μετὰ εἰδικὴν προκατεργασίαν (1). Ἡ χωρητικότης τῆς κατεργασμένης ρητίνης ἐντὸς ὕδατος ἦτο ὡς κάτωθι :

Ph εἰς 20°	3,92	5,20	6,12
χιλιοστ. ἰσοδ. ἀνὰ γρ. ρητίνης	4,7	4,3	3,2



## γ') 'Ετοιμασία τῶν στηλῶν.

Αἱ ὑάλινοι στῆλαι ἐπληρώθησαν ὑπὸ τῆς ἐντὸς ἀπεσταγμένου ὕδατος διατηρηθείσης ρητίνης, καὶ ἐν συνεχείᾳ διεβιβάσθη διὰ μέσου αὐτῶν ἀλκοόλη 95% καὶ ἀπόλυτος ἀλκοόλη μέχρις ὅτου ἡ ἐξερχομένη ἐκ τῆς στήλης ἀλκοόλη, μετὰ 24ωρον παραμονὴν ἐντὸς αὐτῆς, ἐδείκνυε τὸ αὐτὸ εἰδικὸν βάρος μὲ τὴν εἰσερχομένην. Ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη ἀπεμακρύνθη εἴτα διὰ διελύσεως ἀκετόνης, καὶ ἐν συνεχείᾳ ἡ ἀκετόνη ὑπὸ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος μέχρις ὅτου ὁ πετρελαϊκὸς αἰθὴρ δὲν παρελάμβανε πλέον ἀκετόνην ἐκ τῆς στήλης.

## Πείραμα 1ον.

Ἐχρησιμοποιήθη ἡ στήλη 1, περιέχουσα 25 γραμμ. ρητίνης μὲ ὑγρασίαν 45%, μέσσην διάμετρον κόκκων 1,0—0,5 mm. Τὸ ὕψος τῆς ρητινικῆς στιβάδος ἐντὸς ὕδατος (37 cm) διετηρήθη σταθερὸν μετὰ τὴν διέλευσιν τῆς ἀλκοόλης, ἐνῶ παρουσίασεν αἰσθητὴν μείωσιν (27 cm) κατὰ τὴν ἐπὶ 30' διέλευσιν ἀκετόνης, διὰ τὴν νὰ μειωθῇ ἔτι περαιτέρω εἰς 25 cm, μετὰ 24ωρον παραμονὴν ἐντὸς ἀκετόνης ἢ τὴν ἐπὶ πολλὰς ἡμέρας ἐντὸς πετρελαϊκοῦ αἰθέρος.

Διὰ τῆς στήλης διεβιβάζετο ἐν συνεχείᾳ πετρελαϊκὸς αἰθὴρ μὲ ταχύτητα ροῆς 50 ml καθ' ὥραν μέχρις ὅτου ὁ ἐξερχόμενος ἐκ τῆς στήλης διαλύτης, φωτομετρηθεὶς ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm ἐν συγκρίσει πρὸς τὸν εἰσερχόμενον ἐντὸς τῆς στήλης, ἔδωκε τὰ κάτωθι αποτελέσματα :

Μῆκος κύματος εἰς mm	350	330	320	310	300
Ὀπτική ἀπορρόφησης	0,001	0,001	0,002	0,005	0,008

Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ διεβιβάσθησαν 300 ml πετρελαϊκοῦ αἰθέρος μὲ ταχύτητα ροῆς 100 ml καθ' ὥραν, ἐν συνεχείᾳ 25,0 ml διαλύματος ἐλευθέρως βιταμίνης Α καὶ ἀμέσως κατόπιν πετρελαϊκὸς αἰθὴρ μέχρις ὅτου ἡ ὀπτική ἀπορρόφησης τοῦ ἐξερχομένου διαλύτου συνέπιπτε μὲ τὴν τοῦ εἰσερχομένου. Ὁ ἐξερχόμενος ἐκ τῆς στήλης διαλύτης συνελέγετο εἰς κλάσματα 100 ml. Τὰ κλάσματα αὐτὰ καὶ τὸ καθαρὸν διάλυμα βιταμίνης ἐφωτομετρήθησαν ταυτοχρόνως ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm (πρὸβλ. πίνακα I).

## ΠΙΝΑΞ I.

Ὀπτική ἀπορρόφησης εἰς μῆκος κύματος.

	310 mμ	325 mμ	330 mμ
Διάλυμα βιταμίνης	0,657	0,785	0,780
Πετρελ. αἰθὴρ τῆς στήλης	0,002	0,001	0,001

	310 mμ	325 mμ	330 mμ
Κλάσμα 1ον	0,002	0,001	0,001
» 2ον	0,020	0,025	0,024
» 3ον	0,006	0,010	0,010
» 4ον	0,007	0,011	0,010
» 5ον	0,005	0,006	0,003

Ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ ἀνωτέρω πειράματος εἶναι φανερόν ὅτι ὑπὸ τῆς στήλης προσερροφήθη ποσοστὸν εἰς 78 % τῆς διελθούσης ἐλευθέρας βιταμίνης Α.

*Πείραμα 2ον.*

Ἡ στήλη τοῦ προηγουμένου πειράματος ἐχρησιμοποιήθη ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς συνθήκας πρὸς διαβίβασιν διαλύματος ὀξικῆς βιταμίνης Α. Πρὸς τοῦτο κατ' ἀρχὰς διεβίβασθη πετρελαϊκὸς αἰθήρ, ἐν συνεχείᾳ 100 ml διαλύματος ὀξικῆς βιταμίνης εἰς ξηρὸν πετρελαϊκὸν αἰθέρα καὶ εὐθὺς ἀμέσως καθαρὸς πετρελαϊκὸς αἰθήρ. Ὁ ἐξερχόμενος ἐκ τῆς στήλης διάλυτης συνελέγετο εἰς κλάσματα 100 ml. Τὰ κλάσματα αὐτὰ καὶ τὸ καθαρὸν διάλυμα ὀξικῆς βιταμίνης ἐφωτομετροήθησαν ταυτοχρόνως ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm (πρβλ. πίναξ II).

Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι.

*Ὀπτική ἀπορρόφησης εἰς μῆκος κύματος.*

	310 mμ	325 mμ	330 mμ
Διάλυμα βιταμίνης	0,207	0,257	0,256
Πετρελ. αἰθήρ τῆς στήλης	0,001	0,001	0,001
Κλάσμα ἀρ. 1	0,111	0,142	0,141
» » 2	0,090	0,119	0,119
» » 3	0,001	0,002	0,001
» » 4	0,001	0,001	0,001

Ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος τούτου εἶναι φανερόν ὅτι δὲν προσροφεῖται ἡ ὀξικὴ βιταμίνη Α ὑπὸ τῆς στήλης.

*Πείραμα 3ον.*

Ἡ στήλη I τοῦ προηγουμένου πειράματος ἐχρησιμοποιήθη πάλιν διὰ προσρόφησης ἐλευθέρας βιταμίνης Α, ἵνα ἀποδειχθῇ ὅτι ἡ μὴ προσρόφησης τοῦ προηγουμένου πειράματος ὠφείλετο εἰς τὴν ἔλλειψιν τοῦ εὐκινήτου πρωτονίου τῆς ὀξικῆς βιταμίνης Α καὶ οὐχὶ εἰς τυχὸν κορεσμὸν τῆς χωρητικότητος τῆς στήλης ἐκ τῆς προηγουμένης προσροφήσεως.

Πρὸς τοῦτο κατ' ἀρχὰς διεβιβάσθη πετρελαϊκὸς αἰθήρ, ἐν συνεχείᾳ 100 ml διαλύματος ἐλευθέρας βιταμίνης Α καὶ ἀμέσως μετὰ ταῦτα καθαρὸς πετρελαϊκὸς αἰθήρ. Ὁ ἐξερχόμενος ἐκ τῆς στήλης διαλύτης συνελέγετο εἰς κλάσματα 100 ml. Τὰ κλάσματα αὐτὰ καὶ τὸ καθαρὸν διάλυμα τῆς ἐλευθέρας βιταμίνης ἐφωτομετρήθησαν ταυτοχρόνως ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm. (πρβλ. πίναξ ΙΙΙ).

ΠΙΝΑΞ ΙΙΙ.

Ὅπτικὴ ἀπορρόφησης εἰς μῆκος κύματος.

	310 mμ	325 mμ	330 mμ
Διάλυμα βιταμίνης	0,300	0,370	0,365
Πετρελ. αἰθήρ τῆς στήλης	0,001	0,001	0,001
Κλάσμα ἀρ. 1	0,010	0,010	0,010
» » 2	0,040	0,050	0,048
» » 3	0,025	0,030	0,028
» » 4	0,001	0,001	0,001

Ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος τούτου εἶναι φανερόν ὅτι ὑπὸ τῆς στήλης προσερροφήθη, ὥς ἀνεμένετο, ποσοστὸν εἰς 77 % τῆς διελθούσης βιταμίνης Α.

#### Πείραμα 4ον.

Εἰς τὸ πείραμα τοῦτο ἐχρησιμοποιήθη ἡ στήλη ΙΙ, περιέχουσα 30 γραμμ. ρητίνης μὲ ὑγρασίαν 45%, καὶ μέσην διάμετρον κόκκων 1,0—0,5 mm. Τὸ ὕψος τῆς ρητινικῆς στιβάδος ἐντὸς ὕδατος (45,0 cm) διετηρήθη σταθερὸν μετὰ τὴν διέλευσιν τῆς ἀλκοόλης, ἐνῶ παρουσίασεν αἰσθητὴν μείωσιν, (34,0 cm) κατὰ τὴν ἐπὶ 30' διέλευσιν ἀκετόνης, διὰ τὴν νὰ μειωθῇ ἔτι περαιτέρω εἰς 33 cm μετὰ 24ωρον παραμονὴν ἐντὸς ἀκετόνης ἢ τὴν ἐπὶ πολλὰς ἡμέρας ἐντὸς πετρελαϊκοῦ αἰθέρος.

Διὰ τῆς στήλης διεβιβάζετο πετρελαϊκὸς αἰθήρ μὲ ταχύτητα ροῆς 50 ml καθ' ὥραν μέχρις ὅτου ὁ ἐξερχόμενος ἐκ τῆς στήλης διαλύτης, φωτομετρηθεὶς ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm ἐν συγκρίσει πρὸς τὸν εἰσερχόμενον ἐντὸς τῆς στήλης, ἔδωκε τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα :

Μῆκος κύματος εἰς mμ	310	325	330
Ἀπορρόφησης	0,000	0,001	0,001

Εἰς τὴν στήλην ΙΙ ἀνестράφη ἡ σειρὰ πειραματισμῶν τῆς στήλης Ι, διαβιβασθέντος κατὰ πρῶτον διαλύματος ὀξικῆς βιταμίνης. Πρὸς τοῦτο κατ' ἀρχὰς διεβιβάσθη πετρελαϊκὸς αἰθήρ, ἐν συνεχείᾳ 25,0 ml διαλύματος ὀξικῆς βιταμίνης εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα καὶ ἀμέσως μετὰ ταῦτα καθαρὸς πετρελαϊκὸς αἰθήρ. Ὁ ἐξερχόμενος



χόμενος ἐκ τῆς στήλης διαλύτης συνελέγετο εἰς κλάσματα 100 ml. Τὰ κλάσματα αὐτὰ καὶ τὸ καθαρὸν διάλυμα τῆς ὀξικῆς βιταμίνης ἐφωτομετρήθησαν ταυτοχρόνως ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm (πρβλ. πίναξ IV).

ΠΙΝΑΞ IV.

Ὅπτικὴ ἀπορρόφησης εἰς μῆκος κύματος.

	310mμ	325mμ	330mμ
Διάλυμα βιταμίνης	1, 40	1, 78	1, 77
Πετρελ. αἰθὴρ τῆς στήλης	1,000	0,001	0,001
Κλάσμα ἀρ. 1	0,335	0,415	0,410
» » 2	0,014	0,023	0,023
» » 3	0,005	0,001	0,001
» » 4	0,001	0,001	0,001
» » 5	0,000	0,000	0,000

Ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος τούτου εἶναι φανερόν ὅτι δὲν προσεγγοφήθη ὑπὸ τῆς στήλης ἡ ὀξικὴ βιταμίνη Α.

*Πείραμα 5ον.*

Ἡ στήλη II τοῦ προηγουμένου πειράματος ἐχρησιμοποιήθη πρὸς προσρόφησην ἐλευθέρως βιταμίνης Α. Πρὸς τοῦτο κατ' ἀρχὰς διεβιβάσθη πετρελαϊκὸς αἰθὴρ, ἐν συνεχείᾳ 10,0 ml διαλύματος ἐλευθέρως βιταμίνης Α εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα καὶ ἀμέσως μετὰ ταῦτα πετρελαϊκὸς αἰθὴρ. Ὁ ἐξερχόμενος ἐκ τῆς στήλης διάλυτης συνελέγετο εἰς κλάσματα 100 ml. Τὰ κλάσματα αὐτὰ καὶ τὸ καθαρὸν διάλυμα τῆς βιταμίνης Α ἐφωτομετρήθησαν ταυτοχρόνως ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm (πρβλ. πίναξ V).

ΠΙΝΑΞ V.

Ὅπτικὴ ἀπορρόφησης εἰς μῆκος κύματος.

	310 mμ	325 mμ	330 mμ
Διάλυμα βιταμίνης	2,45	2,90	2,89
Πετρελ. αἰθὴρ τῆς στήλης	0,005	0,001	0,001
Κλάσμα ἀρ. 1	0,045	0,055	0,055
» » 2	0,060	0,065	0,060
» » 3	0,010	0,020	0,019
» » 4	0,005	0,001	0,001

Ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος τούτου εἶναι φανερόν ὅτι ὑπὸ τῆς στήλης προσεγγοφήθη ποσοστὸν εἰς 55 % τῆς διελθούσης ἐλευθέρως βιταμίνης Α.

*Πείραμα 6ον.*

Ἡ στήλη II τοῦ προηγουμένου πειράματος ἐχρησιμοποιήθη διὰ συνεχῆ διαβίβασιν διαλύματος ἐλευθέρας βιταμίνης Α, συλλεγομένων κατ' αὐτὴν κλασμάτων. Τὰ κλάσματα αὐτὰ ὥς καὶ τὸ καθαρὸν διάλυμα τῆς βιταμίνης Α ἐφωτομετρήθησαν ταυτοχρόνως ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν φωτομετρήσεων καὶ αἱ ταχύτητες διαβιβάσεως τῶν κλασμάτων περιλαμβάνονται εἰς τὸν πίνακα VI.

Π Ι Ν Α Κ Σ VI.

Ὅπτική ἀπορρόφησης εἰς μῆκος κύματος.				Ταχύτης ροῆς.
	310 mμ	325 mμ	330 mμ	30ml/ῶραν
Διάλυμα βιταμίνης Α	0,235	0,292	0,290	
Πετρελ. αἰσθῆρ τῆς στήλης	0,005	0,004	0,004	»
Κλάσμα ἀρ. 1 (100 ml)	0,025	0,030	0,030	»
» » 2 »	0,060	0,070	0,070	»
» » 3 (100 ml)	0,119	0,140	0,138	»
» » 4 »	0,105	0,125	0,125	»
» » 5 »	0,105	0,126	0,125	»
» » 6 (50ml)	0,090	0,105	0,104	20 ml/ῶραν
» » 7 »	0,090	0,105	0,104	»
» » 8 »	0,090	0,105	0,104	»
Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο διεβιβάσθη καθαρὸς πετρελαϊκὸς αἰθῆρ				
Κλάσμα 1ον (100 ml)	0,075	0,085	0,034	20 ml/ῶραν
» 2ον	0,005	0,001	0,001	»

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ πειράματος τούτου εἶναι καταφανὴς ἡ σημασία τῆς ταχύτητος ροῆς κατὰ τὴν προσρόφησην τῆς βιταμίνης Α. Οὕτως εἰς τὴν μεγαλυτέραν ταχύτητα (κλάσματα 3-5) παρατηρήθη προσρόφησης 56%, ἐνῶ εἰς τὴν μικροτέραν ταχύτητα (κλάσματα 6-8) ἡῤῥήθη εἰς 64%. Τὸ φαινόμενον τοῦτο δεικνύει ὅτι διὰ τὸ μέγεθος αὐτὸ τῆς στήλης, τὴν διάμετρον κόκκων τῆς ρητίνης, τὴν πυκνότητα τοῦ διαλύματος καὶ τὴν χρησιμοποιηθεῖσαν ταχύτητα ροῆς ἡ προσρόφησης λαμβάνει χώραν χωρὶς νὰ ὑπάρχουν συνθῆκαι ἰσορροπίας.

*Πείραμα 7ον.*

Τὰ ἐκ τῆς στήλης II τοῦ προηγουμένου πειράματος διελθόντα διαλύματα βιταμίνης Α, τὰ διαφυγόντα τὴν προσρόφησην, συνηνώθησαν καὶ διεβιβάσθησαν



διὰ τῆς στήλης I συλλεγομένων κλασμάτων ἀνὰ 50,0 ml, ἵνα ἀποδειχθῇ διὰ νέας προσροφήσεως ὅτι οὐδεμία ποιοτική διαφορά ὑφίσταται μεταξύ τῆς διαφυγούσης τὴν προσρόφησιν, κατὰ τὸ ἀνωτέρω πείραμα, καὶ τῆς προσροφηθείσης βιταμίνης Α. Τὰ κλάσματα αὐτὰ καὶ τὸ ἀρχικὸν διάλυμα βιταμίνης Α ἐφωτομετρήθησαν ταυτοχρόνως ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm (πρβλ. πίναξ VII).

ΠΙΝΑΞ VII.

	Ὀπτική ἀπορρόφησης εἰς μῆκος κύματος.			Ταχύτης ροῆς.
	310mμ	325mμ	330mμ	20ml/ώραν
Διάλυμα βιταμίνης	0,080	0,095	0,095	
Πετρελ. αἰθὴρ τῆς στήλης	0,003	0,001	0,001	»
Κλάσμα ἀρ. 1	0,040	0,055	0,055	»
» » 2	0,005	0,010	0,010	»
» » 3	0,005	0,010	0,010	»
» » 4	0,010	0,020	0,010	»
» » 5	0,015	0,020	0,020	»
» » 6	0,005	0,010	0,010	»
» » 7	0,005	0,010	0,010	»
» » 8	0,005	0,005	0,005	»

Ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος τούτου εἶναι φανερόν ὅτι ὑπὸ τῆς στήλης προσερροφήθη ποσοστὸν εἰς 80 % τῆς διελθούσης ἐλευθέρως βιταμίνης Α.

Ἐκ τῶν πειραμάτων 6 καὶ 7 συνάγεται ὅτι ἡ χρησιμοποιηθεῖσα ταχύτης ροῆς καὶ ἡ πυκνότης τοῦ διαλύματος δὲν ἦτο ἡ ἐνδεδειγμένη διὰ νὰ ἐπέλθῃ προσρόφησης ὁλοκλήρου τῆς διερχομένης ποσότητος βιταμίνης Α διὰ μέσου τῶν χρησιμοποιηθεισῶν στηλῶν. Διὰ νὰ ἐπιτευχθῇ πλήρης προσρόφησης ἔπρεπε ἡ νὰ ἐλαττωθῇ σημαντικῶς ἡ ταχύτης ροῆς ἢ νὰ μεταβληθοῦν τὰ χαρακτηριστικὰ στοιχεῖα τῶν στηλῶν ὥς τὸ ὕψος, ἡ μέση διάμετρος κόκκων καὶ τὸ μέγεθος τῶν πόρων τῆς ρητίνης.

#### Πείραμα 8ον.

Εἰς τὸ πείραμα τοῦτο ἐπεξητήθη ἔκλινσις τῆς ὑπὸ τῆς στήλης II προσροφηθείσης κατὰ τὰ προηγούμενα πειράματα ἐλευθέρως βιταμίνης. Πρὸς τοῦτο διεβίβασθη ξηρὸς διαιθυλαιθὴρ μὲ ταχύτητα ροῆς 20 ml/ώραν, συλλεγομένων κλασμάτων ἀνὰ 100ml. Τὰ κλάσματα αὐτὰ ἐφωτομετρήθησαν ὥς πρὸς καθαρὸν διαιθυλαιθέρα ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm (πρβλ. πίναξ VIII).

## Π Ι Ν Α Κ VIII.

Όπτική απορρόφησης εις μήκος κύματος.

	310 mμ	325 mμ	330 mμ
Πετρελ. αϊθήρ τῆς στήλης	0,000	0,000	0,000
Κλάσμα ἀρ. 1	0,249	0,280	0,275
» » 2	0,550	0,625	0,610
» » 3	0,210	0,230	0,220
» » 4	0,105	0,110	0,105
» » 5	0,035	0,040	0,040
» » 6	0,025	0,035	0,035
» » 7	0,010	0,005	0,005
» » 8	0,005	0,001	0,001

Υπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος τούτου εἶναι φανερόν ὅτι ἐπετεύχθη ἐκλούσις τῆς εἰς ἅπαντα τὰ πειράματα ὑπὸ τῆς στήλης αὐτῆς προσροφηθείσης ἐλευθέρας βιταμίνης Α εἰς ἀναλογίαν περίπου 70 %. Οὕτω κατεδείχθη ὅτι ἡ ἐλευθέρα βιταμίνη δύναται εὐκόλως νὰ παραληφθῇ δι' ἐκλούσεως ἐκ τῆς στήλης. Ἡ παρατηρηθεῖσα ἀπώλεια ταύτης ὀφείλεται εἰς ὀξειδώσεις, διότι μεταξὺ τῆς πρώτης προσροφήσεως καὶ τῆς ἐκλούσεως ἐμεσολάβησε διάστημα 20 ἡμερῶν.

## Πείραμα 9ον.

Εἰς τὸ πείραμα τοῦτο ἐχρησιμοποιήθη ἡ στήλη III, περιέχουσα 15 γραμμ. ρητίνης ὑγρασίας 40 %, μέσης διαμέτρου κόκκων 0,5-0,01 mm. Τὸ ὕψος τῆς ρητινικῆς στιβάδος ἐντὸς τοῦ ὕδατος (34 cm) διετηρήθη σταθερόν μετὰ τὴν διέλευσιν τῆς ἀλκοόλης, ἐνῶ παρουσίασεν αἰσθητὴν μείωσιν (29,5 cm) κατὰ τὴν ἐπὶ 30' διέλευσιν ἀκετόνης, διὰ νὰ μειωθῇ ἔτι περαιτέρω εἰς (28,5 cm) μετὰ 24ωρον παραμονὴν ἐντὸς ἀκετόνης ἢ τὴν ἐπὶ πολλὰς ἡμέρας ἐντὸς πετρελαϊκοῦ αἰθέρος.

Ἡ μεταβολὴ τοῦ μεγέθους τῶν κόκκων τῆς ρητίνης ἐγένετο κατόπιν ὑπολογισμοῦ (8) διὰ νὰ ἐπιτευχθῇ προσρόφησης ὑπὸ ἰσορροπίας χωρὶς νὰ μεταβληθοῦν αἱ λοιπαὶ συνθῆκαι πειραματισμοῦ.

Διὰ τῆς στήλης διεβιβάσθη ἐν συνεχείᾳ πετρελαϊκὸς αἰθήρ μὲ ταχύτητα ροῆς 50 ml καθ' ὥραν μέχρις ὅτου ὁ ἐξερχόμενος ἐκ τῆς στήλης διαλύτης, φωτομετρηθεὶς ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm ἐν συγκρίσει πρὸς τὸν εἰσερχόμενον ἐντὸς τῆς στήλης, ἔδωκε τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα :

Μήκος κύματος εἰς mμ	310	325	330
Όπτική ἀπορρόφησης	0,000	0,001	0,001

Εἰς τὴν στήλην αὐτὴν τὰ πειράματα ἤρχισαν μὲ δοκιμὴν προσροφήσεως ὀξικῆς βιταμίνης Α. Πρὸς τοῦτο ἀρχικῶς διεβιβάσθη πετρελαϊκὸς αἰθήρ, ἐν συνεχείᾳ ἐ 25,0 ml διαλύματος ὀξικῆς βιταμίνης εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Ὁ ἐξερχόμενος ἐκ τῆς στήλης διαλύτης συνελέγετο εἰς κλάσματα 100 ml. Τὰ κλάσματα αὐτὰ καὶ τὸ καθαρὸν διάλυμα τῆς ὀξικῆς βιταμίνης Α ἐφωτομετρήθησαν ταυτοχρόνως ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm (πρὸβλ. πίναξ ΙΧ).

ΠΙΝΑΞ ΙΧ.

Ὅπτική ἀπορρόφησης εἰς μῆκος κύματος.

	310mμ	325mμ	330mμ
Διάλυμα βιταμίνης	0,850	0,950	0,940
Πετρελ. αἰθήρ τῆς στήλης	0,001	0,001	0,001
Κλάσμα ἀρ. 1	0,145	0,185	0,182
» » 2	0,045	0,055	0,055
» » 3	0,005	0,001	0,001
» » 4	0,005	0,001	0,001

Ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος τούτου εἶναι φανερὸν ὅτι ὑπὸ τῆς στήλης ἐπίσης δὲν προσεροφήθη ἡ ὀξικὴ βιταμίνη Α καίτοι ἡ στήλη ΙΙΙ περιεῖχε πλεόν λεπτόκοκκον ρητίνην τῶν προηγουμένων χρησιμοποιηθεῖσων στηλῶν.

*Πείραμα 10ον.*

Ἡ στήλη τοῦ προηγουμένου πειράματος ΙΙΙ ἐχρησιμοποιήθη διὰ συνεχῆ διαβίβασιν διαλύματος ἐλευθέρως βιταμίνης Α, συλλεγομένων κλασμάτων ἐξ 100 ml. Τὰ κλάσματα αὐτὰ καὶ τὸ καθαρὸν διάλυμα τῆς βιταμίνης Α ἐφωτομετρήθησαν ταυτοχρόνως ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm (πρὸβλ. πίναξ Χ).

ΠΙΝΑΞ Χ.

Ὅπτική ἀπορρόφησης εἰς μῆκος κύματος.

	310 mμ	325 mμ	330 mμ
Διάλυμα βιταμίνης	0,112	0,148	0,145
Πετρελ. αἰθήρ τῆς στήλης	0,005	0,005	0,005
Κλάσμα ἀρ. 1	0,005	0,001	0,001
» » 2	0,005	0,007	0,000
» » 3	0,005	0,000	0,000
» » 4	0,005	0,000	0,000
» » 5	0,005	0,002	0,002



	310mμ	325mμ	330mμ
Κλάσμα ἀρ. 6	0,005	0,000	0,000
» » 7	0,002	0,000	0,000
» » 8	0,005	0,002	0,002
» » 9	0,005	0,002	0,002
» » 10	0,005	0,000	0,000
Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο διεβιβάσθη καθαρὸς πετρελαϊκὸς αἰθὴρ	0,005	0,000	0,000

Ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος τούτου εἶναι φανερόν ὅτι ὑπὸ τῆς στήλης προσερροφήθη ποσοστὸν εἰς 100 % τῆς διελθούσης ἐλευθέρας βιταμίνης Α. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἡ προσρόφησις ἐγένετο ὑπὸ συνθήκας ἰσορροπίας μεταξὺ διαβιβαζομένου διαλύματος καὶ τῆς ρητινικῆς φάσεως.

#### Πείραμα 11ον.

Εἰς τὸ πείραμα τοῦτο ἐπεξητήθη ἔκλουσις τῆς ὑπὸ τῆς στήλης III κατὰ τὰ προηγούμενα πειράματα προσροφηθείσης ἐλευθέρας βιταμίνης Α. Πρὸς τοῦτο διεβιβάσθη ξηρὸς διαιθυλαιθὴρ μὲ ταχύτητα ροῆς 50 ml/ῶραν, συλλεγομένων κλασμάτων ἀνὰ 100 ml. Τὰ κλάσματα αὐτὰ ἐφωτομετρήθησαν ὥς πρὸς καθαρὸν διαιθυλαιθέρα ἐντὸς κυττάρων πάχους 10 mm (πρβλ. πίναξ XI).

#### Π Ι Ν Α Ξ ΧΙ.

Ὀπτική ἀπορρόφησις εἰς μῆκος κύματος.

	310 mμ	325 mμ	330 mμ
Πετρελ. αἰθὴρ τῆς στήλης	0,005	0,002	0,002
Κλάσμα ἀρ. 1	0,270	0,325	0,320
» » 2	0,520	0,620	0,617
» » 3	0,150	0,185	0,182
» » 4	0,090	0,093	0,090
» » 5	0,045	0,055	0,052
» » 6	0,005	0,001	0,001

Ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος τούτου εἶναι φανερόν ὅτι ἐπῆλθεν ὀλικὴ ἔκλουσις τῆς ὑπὸ τῆς στήλης προσροφηθείσης ἐλευθέρας βιταμίνης Α.

## Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α Τ Α

Ἐκ τῶν ὡς ἄνω πειραματικῶν δεδομένων συνάγεται ὅτι ἡ ἐλευθέρω βιταμίνη Α προσρροφεῖται ποσοτικῶς ὑπὸ ξηρᾶς ἀνιονανταλλακτικῆς ρητίνης ἐκ διαλυμάτων αὐτῆς εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα (πρβλ. πειράματα 1, 3, 5, 6, 7, 10). Ἡ οὕτω προσρροφηθεῖσα ἐλευθέρω βιταμίνη Α δύναται νὰ ὑποστῇ ἔκλουσιν καὶ νὰ παραληφθῇ ποσοτικῶς ἐκ τῶν στηλῶν διὰ διοχετεύσεως ξηροῦ διαιθυλαιθέρος (πρβλ. πειράματα 8 καὶ 11). Βιταμίνη Α ὑπὸ μορφὴν ἐστέρος δὲν προσρροφεῖται ἐπὶ τῶν στηλῶν ὑπὸ τὰς αὐτὰς πειραματικὰς συνθήκας (πρβλ. πειράματα 2, 4, 9).

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τούτων σαφῶς καταφαίνεται ὅτι ἐξ ὅλου τοῦ μορίου τῆς βιταμίνης Α μόνον ἡ ὑδροξυλικὴ ὁμὰς ἔχει βαρύνουσαν ἐπίδρασιν κατὰ τὴν προσρόφησιν. Τοῦτο προβάλλει ὡς ἐνίσχυσις τῆς ὑποθέσεως ὅτι τὸ ὅλον φαινόμενον τῆς προσροφήσεως ἀνάγεται εἰς τὴν μετάθεσιν, ἥτοι τὴν πρόσληψιν ἢ ἀπόδοσιν ἑνὸς εὐκινήτου πρωτονίου (πρβλ. ἀντίδρασιν 1 καὶ 2).

Ἡ ἐτέρα δυνατὴ ἐκδοχή, ἡ τῆς προσροφήσεως τοῦ μορίου τῆς βιταμίνης ὑπὸ τοῦ ὀργανικοῦ σκελετοῦ τῆς ρητίνης (8), ἀποδεικνύεται μᾶλλον ἀπίθανος, διότι ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει θὰ ἔπρεπε καθ' ὅμοιον τρόπον νὰ προσρροφῆται καὶ ἡ ἐστεροποιημένη βιταμίνη Α.

Πρὸς διαλεύκανσιν τοῦ προκύπτοντος ζητήματος, ἂν ἡ συγκράτησις τῆς βιταμίνης γίνεται ὑπὸ τῶν δραστηκῶν ὁμάδων τῶν ρητινῶν δι' ἀποκαταστάσεως τῶν συνήθων ἰονικῶν δεσμῶν ἢ κατ' ἄλλον τινὰ τρόπον, (9) συνεχίζεται ἡ ἔρευνα. Ἡ μελέτη τῆς προσροφήσεως ὑπὸ συνθετικῶν ρητινῶν οὐδετέρων λιποδιαλυτῶν ὑδροξυλικῶν ἐνώσεων ἐκ διαλυμάτων αὐτῶν εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα, θέλει μεγάλως συμβάλλει εἰς τὴν ἔρευναν τῶν λιπῶν.

Τέλος αἱ παρατηρηθεῖσαι διακυμάνσεις τοῦ ὄγκου τῆς ρητινικῆς στιβάδος, ἥτοι μεγάλῃ διόγκωσις εἰς ὕδωρ, ἀλκοόλην καὶ μικρὰ εἰς ἀκετόνην, αἰθέρα καὶ πετρελαϊκὸν αἰθέρα, ὀφείλονται πιθανώτατα εἰς τὴν διάφορον ἐφύγρανσιν (Solvation) τῶν δραστηκῶν ὁμάδων τῆς ρητίνης κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῶν διαφόρου μοριακῆς δομῆς διαλυτῶν.

## S U M M A R Y

Solutions of the free vitamin A in petroleum ether can be adsorbed by passing them through columns of dry anion-exchange resin Duolite A<sub>2</sub>.

The free vitamin A which was adsorbed can be eluted by passing prothophilic solvents (ether).

The esterified vitamin A under the same conditions can not be adsorbed.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) *A. Νινῆς καὶ M. Μπιρμπίλη - Νινῆ*, Ἐπίδρασις τῶν ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν ἐπὶ τῶν χρωστικῶν τοῦ βαμβακελαίου. Πρακτικὰ Ἀκαδημ. Ἀθ., τόμ. 28 (1953), σ. 285 κ.ἑξ.
  - 2) *J. A. Riddic*, ἐν *Anal. Chem.* 77 (1954).
  - 3) *J. M. Kolthoff*, ἐν *J. Am. Chem. Soc.* 1834 (1953).
  - 4) *G. E. Boyd*, *L. S. Jr. Myers*, and *A. W. I. Adamson*, ἐν *J. Am. Chem. Soc.* 2854 (1947).
  - 5) *The Analysis of Foods by A. L. Winton and K. B. Winton*, σελ. 321.
  - 6) Ἀμερικανικὴ Φαρμακοποιῖα U.S.P. XIV, σ. 808.
  - 7) *Organic Syntheses - Collective, Volume I*, σ. 259.
  - 8) *C. S. Cleaver*, and *H. G. Cassidy*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1147 (1950).
  - 9) *G. W. Bodamer* and *R. Kunin*, *Ind. and Eng. Chem.*, 2577 (1953).
-