

# Ραδιόλυσις ύδατικῶν διαλυμάτων τοῦ σουλφαμικοῦ ὀξέος καὶ σουλφαμικῶν ἀλάτων

Ὑπὸ Τ. ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ, Π. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΑΗ, Μ. ΚΟΡΟΜΑΝΤΖΟΥ

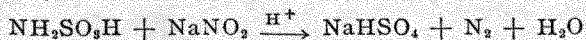
Μελετᾶται ἡ ραδιόλυσις ὑπὸ τῆς ἀκτινοβολίας  $\gamma$  πηγῆς  $\text{Co}^{60}$  τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων τοῦ σουλφαμικοῦ ὀξέος καὶ τῶν σουλφαμικῶν ἀλάτων τοῦ καλίου, νατρίου, κασίου, ρουβιδίου καὶ ἀμμωνίου συγκεντρώσεων 1 M ἕως  $10^{-4}$  M καὶ εἰς δόσεις ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας μέχρι  $6,5 \cdot 10^6$  r. Ἡ ραδιόλυσις αὐτῆ ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν θεικῶν ἰόντων καὶ ἰόντων ἀμμωνίου. Μελετᾶται τὸ ποσοστὸν τῶν σουλφαμικῶν τῶν μετατρεπομένων πρὸς θεικὰ καθὼς ἐπίσης ἡ μεταβολὴ τῆς τιμῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος (εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους μεταξὺ 2050 καὶ 2300 Å) τῶν ἀκτινοβοληθέντων διαλυμάτων συναρτήσει τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν καὶ τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας.

## Πειραματικὸν μέρος

Τὰ ὑδατικά διαλύματα τοῦ σουλφαμικοῦ ὀξέος καὶ τῶν ἀλάτων αὐτοῦ εἶναι λίαν σταθερὰ εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Οὕτως εἶναι δυνατὸν λίαν ἀραιὰ σουλφαμικὰ διαλύματα νὰ παραμείνουν ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα, χωρὶς νὰ εἶναι δυνατὴ ἡ ἀνίχνευσις θεικῶν ἰόντων ἐντὸς αὐτῶν. Ἡ μετατροπὴ αὐτῶν πρὸς θεικὰ λαμβάνει χώραν μόνον διὰ παρατεταμένης θερμάνσεως (1). Ἐν ψυχρῷ ἡ ὀξειδωσις τῶν σουλφαμικῶν πρὸς θεικὰ ἐπιτυγχάνεται ὑπὸ ὠρισμένων ὀξειδωτικῶν ὡς τὰ  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  καὶ  $\text{ClO}_2^-$ , ἐνῶ ὠρισμένα ἄλατα ὡς τὸ  $\text{KMnO}_4$ , τὸ  $\text{CrO}_3$  καὶ ὁ  $\text{FeCl}_3$  δὲν ἐπιδρῶν ὀξειδωτικῶς ἐπὶ τῶν σουλφαμικῶν (2).

Εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν μελετᾶται ἡ ἐπίδρασις τῆς ἀκτινοβολίας  $\gamma$  ἐπὶ τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων τοῦ σουλφαμικοῦ ὀξέος καὶ τῶν ἀλάτων αὐτοῦ μετὰ καλίου, νατρίου, ρουβιδίου, κασίου καὶ ἀμμωνίου. Πρὸς τοῦτο ὑδατικά διαλύματα  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  καὶ τῶν ἀνωτέρω ἀλάτων αὐτοῦ, διαφόρων συγκεντρώσεων ἀπὸ 1 M μέχρι  $10^{-4}$  M, ἐξετέθησαν εἰς πηγὴν ἀκτινοβολίας  $\gamma$  ἐκ  $\text{Co}^{60}$  τῆς ὁποίας τὰ χαρακτηριστικὰ ἀναφέρονται εἰς προγενεστέρως δημοσιεύσεις (3, 4). Ἡ ἀκτινοβόλησις ἐγένετο μέχρι δόσεων  $6,5 \cdot 10^6$  r καὶ ὑπὸ ρυθμὸν δόσεως 136 r/min προκειμένου περὶ τῶν διαλυμάτων τοῦ σουλφαμικοῦ ὀξέος καὶ 187,5 r/min προκειμένου περὶ τῶν διαλυμάτων τῶν σουλφαμικῶν ἀλάτων.

Ἡ μελέτη τῶν ἀκτινοβοληθέντων διαλυμάτων ὀδηγεῖ κατ' ἀρχὴν εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι ἡ ραδιόλυσις αὐτῶν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μετατροπὴν τῶν σουλφαμικῶν πρὸς θεικὰ καὶ ἀμμωνίαν. Οὕτως ἀρχικῶς ἐγένετο συστηματικὸς ὑπολογισμὸς τῆς ποσότητος τῶν σχηματιζομένων θεικῶν συναρτήσει τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος τοῦ σουλφαμικοῦ ὀξέος ἢ ἄλατος καὶ τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας. Ὁ ὑπολογισμὸς τῶν σουλφαμικῶν τῶν μετατρεπομένων πρὸς θεικὰ ἐγένετο ἀφ' ἑνὸς μὲν δι' ὑπολογισμοῦ τῶν θεικῶν διὰ μετατροπῆς αὐτῶν πρὸς  $\text{BaSO}_4$  ἀφ' ἑτέρου δὲ δι' ὑπολογισμοῦ τῶν σουλφαμικῶν τὰ ὁποία παραμείνουν εἰς τὸ διάλυμα μετὰ τὴν ἀκτινοβόλησιν, ὀγκομετρικῶς διὰ διαλύματος  $\text{NaNO}_2$  (5) βάσει τῆς ἀντιδράσεως :



Οἱ ἀνωτέρω ὑπολογισμοὶ θεικῶν καὶ σουλφαμικῶν ἐ-

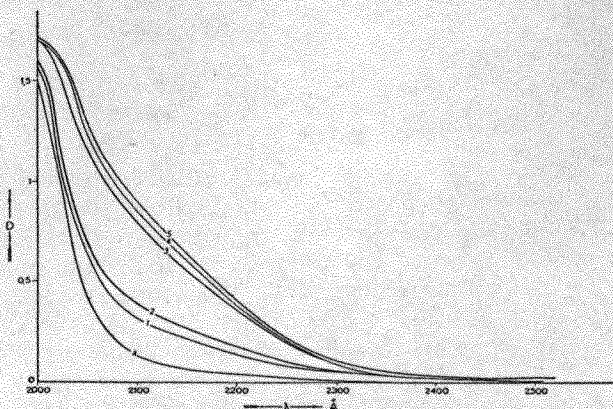
γένοντο εἰς πλεῖστα διαλύματα συγκεντρώσεως κυμαινομένης μεταξὺ 1 M καὶ  $10^{-2}$  M καὶ διὰ διαφόρους δόσεις ἀκτινοβολίας μέχρι  $2,5 \cdot 10^6$  r. Τὸ ποσοστὸν τῶν σχηματιζομένων θεικῶν ἰόντων εἶναι ἐλάχιστον διὰ δόσεις ἀκτινοβολίας μικροτέρας τῆς  $10^4$  r. Κατὰ τρόπον γενικὸν διαπιστοῦται, ὅτι αὐξανομένης τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας αὐξάνει ἡ συκέντρωσις τῶν θεικῶν ἰόντων καὶ τῶν ἰόντων  $\text{NH}_4^+$  τὰ ὁποία παραμείνουν ἐν διαλύματι μὴ διασπώμενα, καθ' ὅσον εἶναι πρακτικῶς σταθερὰ ἐναντι τῆς ἀκτινοβολίας  $\gamma$ . Τὸ ποσοστὸν τῶν σουλφαμικῶν ἰόντων τὰ ὁποία μετατρέπονται πρὸς θεικὰ προκειμένου περὶ τῆς αὐτῆς δόσεως ἀκτινοβολίας ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος. Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα παρέχεται τὸ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ποσὸν τῶν σουλφαμικῶν τῶν μετατρεπομένων πρὸς θεικὰ εἰς διαλύματα συγκεντρώσεως 1 M,  $10^{-1}$  M καὶ  $10^{-2}$  M καὶ διαφόρους δόσεις ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας.

Ἀπορροφηθεῖσα δόσις ἀκτινοβολίας	Διάλυμα 1 M	Διάλυμα $10^{-1}$ M	Διάλυμα $10^{-2}$ M
$0,5 \cdot 10^6$ r	0,15 %	0,35 %	3,7 %
$1 \cdot 10^6$ r	0,32 »	0,64 »	9,5 »
$1,5 \cdot 10^6$ r	0,30 »	0,95 »	19,0 »
$2 \cdot 10^6$ r	0,40 »	1,20 »	26,4 »

Ὁ προσδιορισμὸς θεικῶν καὶ σουλφαμικῶν εἰς διαλύματα ἀραιότερα τῶν διαλυμάτων  $10^{-2}$  M δὲν κατέστη δυνατὸς λόγω τῆς μικρᾶς συγκεντρώσεως αὐτῶν. Ἀντιθέτως διὰ τὰ διαλύματα αὐτὰ ἐγένοντο φασματοφωτομετρικαὶ μετρήσεις, αἱ ὁποῖαι καὶ ἀναφέρονται κατωτέρω.

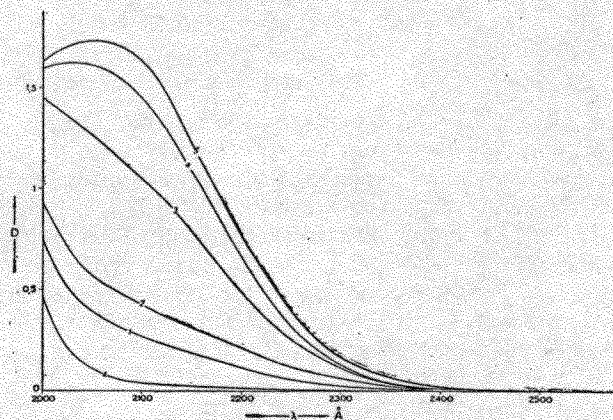
Ἐκτὸς τῶν προσδιορισμῶν τῶν θεικῶν καὶ σουλφαμικῶν εἰς τὰ ἀνωτέρω ἀκτινοβοληθέντα διαλύματα ἐγένοντο μετρήσεις τῆς μεταβολῆς τῆς ὀξύτητος αὐτῶν τόσοσιν ὀγκομετρικῶς ὅσον καὶ δι' ὑπολογισμοῦ τοῦ pH αὐτῶν. Διαπιστοῦται ὅτι τὸ pH τῶν ἀκτινοβοληθέντων διαλυμάτων παραμένει πρακτικῶς ἀμετάβλητον αὐξανομένης τῆς δόσεως τῆς ἀπορροφουμένης ἀκτινοβολίας. Ἐξ ὧν τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι ἀνεξαρτήτως τῶν ἐνδιαμέσων βαθμίδων, ἡ ραδιόλυσις τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων τοῦ σουλφαμικοῦ ὀξέος λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :





Σχ. 1. Καμπύλαι  $D = f(\lambda)$  διαλυμάτων  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (Συγκέντρωση 1 M πάχος στρώματος υγρού 1 cm). (A) μη ακτινοβοληθέν. (1 έως 5) ακτινοβοληθέντα (άπορροφηθείσαι δόσεις ακτινοβολίας  $0,2 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $0,4 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $1 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $2,75 \cdot 10^6 \text{r}$ , και  $3,14 \cdot 10^6 \text{r}$  αντίστοιχως)

Είς την περίπτωση των σουλφαικών αλάτων, ως ανεφέρθη, έμελετήθησαν τὰ διαλύματα τῶν σουλφαικῶν τοῦ K, Na, Cs, Rb καὶ  $\text{NH}_4^+$ . Τὰ ἄλατα ταῦτα παρεσκευάσθησαν δι' ἐπιδράσεως τῶν ἀντιστοιχῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων ἐπὶ διαλύματος  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  καὶ δι' ἐπανειλημμένων ἀνακρυσταλλώσεων ἐλήφθησαν εἰς λίαν καθαρὰν κατάστασιν. Ὅπως δὲ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σουλφαικοῦ ὀξέος οὕτω καὶ τὰ διαλύματα τῶν σουλφαικῶν ἀλάτων, ὄλων τῶν ἀραιώσεων, πρὸ τῆς ἀκτινοβολήσεώς των δὲν παρείχον ἀντίδρασιν θεικῶν ἰόντων. Διεπιστώθη ὅτι κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰ διαλύματα τοῦ  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  τὸ ποσοστὸν τοῦ σουλφαικοῦ ἁλατος τοῦ μετατρεπομένου πρὸς θεικὸν εἶναι, προκειμένου περὶ τῆς αὐτῆς δόσεως ἀκτινοβολίας, μεγαλύτερον διὰ τὰ ἀραιότερα διαλύματα, ἐνῶ ταυτοχρόνως διαφέρει εἰς τὰ διάφορα ἐκ τῶν μελετηθέντων ἀλάτων. Οὕτως εἰς διαλύματα συγκεντρώσεως  $10^{-2}$  M καὶ διὰ δόσιν ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας  $1 \cdot 10^6 \text{r}$  τὸ ποσοστὸν τοῦτο εἶναι ἴσον πρὸς 1% εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$ , 6,1%

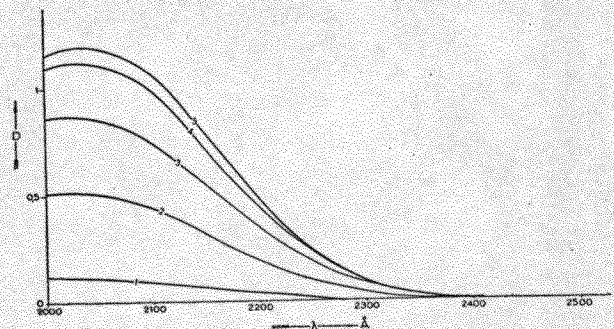


Σχ. 2. Καμπύλαι  $D = f(\lambda)$  διαλυμάτων  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (Συγκέντρωση  $10^{-1}$  M πάχος στρώματος υγροῦ 1 cm). (A) μη ακτινοβοληθέν. (1 έως 5) ακτινοβοληθέντα (άπορροφηθείσαι δόσεις ακτινοβολίας  $0,2 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $0,4 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $1 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $2,75 \cdot 10^6 \text{r}$  και  $3,14 \cdot 10^6 \text{r}$  αντίστοιχως)

εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Cs}$  καὶ  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Rb}$  καὶ 8,3% εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$  καὶ  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ . Αἱ μετρήσεις ἀφ' ἑτέρου τοῦ pH τῶν ἀκτινοβοληθέντων διαλυμάτων ἀποδεικνύουν ὅτι ἡ τιμὴ αὐτοῦ παραμένει πρακτικῶς ἀμετάβλητος ἀξανομένης τῆς δόσεως τῆς ἀπορροφούμενης ἀκτινοβολίας. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰ διαλύματα τοῦ  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  ἡ γενικὴ ἀντίδρασις ραδιολύσεως τῶν διαλυμάτων τῶν ἀλάτων αὐτοῦ θὰ εἶναι ἡ ἀκόλουθος:



Τῶν ἀκτινοβοληθέντων διαλυμάτων τοῦ σουλφαικοῦ ὀξέος ἐγένετο συστηματικὴ μελέτη τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους, περιοχὴ εἰς τὴν ὅποιαν τὰ σουλφαικὰ διαλύματα παρουσιάζουν ἐλαχίστην ἀπορροφήσιν διὰ μῆκη κύματος μικρότερα τῶν 2200. ἐνῶ εἶναι τελείως διαπερατὰ διὰ μεγαλύτερα μῆκη κύματος. Ἡ φασματοφωτομετρικὴ αὐτὴ μελέτη ἐπεξετάθη εἰς



Σχ. 3. Καμπύλαι  $D = f(\lambda)$  διαλυμάτων  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (Συγκέντρωση  $10^{-3}$  M πάχος στρώματος υγροῦ 1 cm). (A) μη ακτινοβοληθέν. (1 έως 5) ακτινοβοληθέντα (άπορροφηθείσαι δόσεις ακτινοβολίας  $0,2 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $0,78 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $1,37 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $3,73 \cdot 10^6 \text{r}$  και  $2,26 \cdot 10^6 \text{r}$  αντίστοιχως)

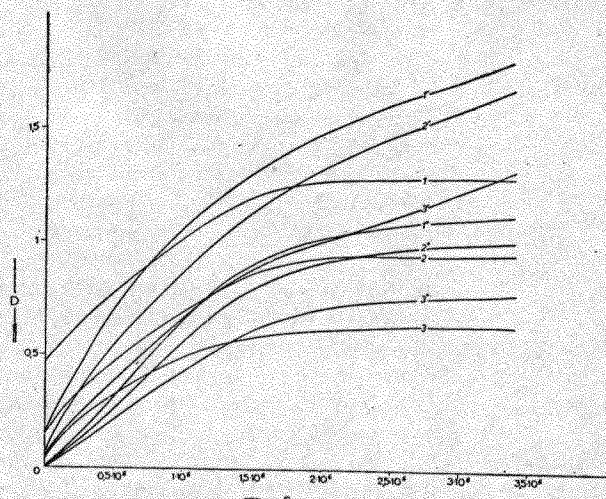
διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων ἀπὸ 1 M μέχρι  $10^{-4}$  M καὶ εἰς διαφόρους δόσεις ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας μέχρι  $6,5 \cdot 10^6 \text{r}$ . Τὸ σχῆμα 1 παριστᾷ τὴν μεταβολὴν τῆς τιμῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος\* διαλυμάτων  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  συγκεντρώσεως 1 M συναρτήσει τοῦ μήκους κύματος. Ἡ καμπύλη A ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ μη ἀκτινοβοληθέν διάλυμα ἐνῶ αἱ καμπύλαι 1-5 ἀντιστοιχοῦν εἰς ἀπορροφηθείσας δόσεις ἀκτινοβολίας  $0,2 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $0,4 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $1 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $2,75 \cdot 10^6 \text{r}$  καὶ  $3,14 \cdot 10^6 \text{r}$ .

Τὸ σχῆμα 2 ἀντιστοιχεῖ εἰς διάλυμα συγκεντρώσεως  $10^{-1}$  M, αἱ δὲ καμπύλαι A καὶ 1-5 εἰς τὸ μη ἀκτινοβοληθέν διάλυμα καὶ εἰς τὰς αὐτάς, ὡς τὴν προηγουμένην περίπτωσην ἀπορροφηθείσας δόσεις ἀκτινοβολίας.

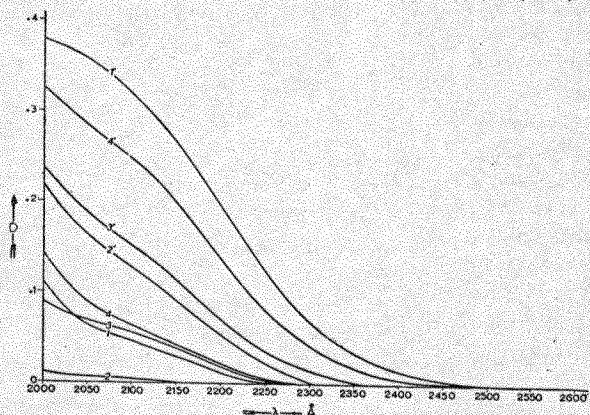
Τὸ σχῆμα 3 ἀντιστοιχεῖ εἰς διάλυμα συγκεντρώσεως  $10^{-3}$  M, ἡ καμπύλη A εἰς τὸ μη ἀκτινοβοληθέν διάλυμα καὶ αἱ καμπύλαι 1-5 εἰς δόσεις ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας  $0,2 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $0,78 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $1,37 \cdot 10^6 \text{r}$ ,  $3,73 \cdot 10^6 \text{r}$  καὶ  $2,26 \cdot 10^6 \text{r}$  ἀντιστοιχῶς.

\* Διὰ τὰς μετρήσεις τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τῶν διαλυμάτων ἐξεσημοποιήθη φασματοφωτόμετρον Zeiss-PMQ I εἰς ὅλας δὲ τὰς περιπτώσεις τὸ πάχος στρώματος τοῦ υγροῦ ἦτο 1 cm.





Σχ. 4. Καμπύλαι  $D = f(\lambda)$  διαλυμάτων  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (πάχος στρώματος υγρού 1 cm) συγκεντρώσεων 1 M (1, 2, 3),  $10^{-1}$  M (1', 2', 3'),  $10^{-2}$  M (1'', 2'', 3'') εις 2050 Å (1, 1', 1''), 2100 Å (2, 2', 2'') και 2150 Å (3, 3', 3'').



Σχ. 5. Καμπύλαι  $D = f(\lambda)$  διαλυμάτων σουλφαμικών αλάτων (Συγκέντρωση  $10^{-2}$  M πάχος στρώματος υγρού 1 cm, απορροφηθείσαι δόσεις ακτινοβολίας  $r = 0,435 \cdot 10^6 r$ ). Μη ακτινοβοληθέντα (1 — 4), ακτινοβοληθέντα (1' — 4').  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$  (1, 1'),  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  (2, 2'),  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Cs}$  (3, 3'),  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Rb}$  (4, 4').

Εις το σχήμα 4 παρίσταται η μεταβολή τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος (μετρηθείσης εις 2050, 2100 καὶ 2150 Å) συναρτήσει τῆς ἀπορροφηθείσης δόσεως ἀκτινοβολίας διαλυμάτων  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  συγκεντρώσεως 1 M (καμπύλαι 1, 2, 3),  $10^{-1}$  M (καμπύλαι 1', 2', 3') καὶ  $10^{-2}$  M (καμπύλαι 1'', 2'', 3''). Αἱ καμπύλαι 1, 1', 1'' ἀντιστοιχοῦν εις 2050 Å, αἱ 2, 2', 2'' εις 2100 Å καὶ αἱ 3, 3', 3'' εις 2150 Å.

Ἡ μελέτη τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως ἐγένετο ἐπίσης καὶ εις τὴν περίπτωσιν τῶν διαλυμάτων τῶν ἀναφερομένων σουλφαμικῶν ἀλάτων.

Τὸ σχήμα 5 παρίστα τὰς καμπύλας  $D = f(\lambda)$  τὰς ἀντιστοιχοῦσας εις μὴ ἀκτινοβοληθέντα διαλύματα (καμπύλαι 1 — 4) καὶ εις ἀκτινοβοληθέντα τοιαῦτα (καμπύλαι 1' — 4') συγκεντρώσεως  $10^{-2}$  M εις δόσιν ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας  $0,435 \cdot 10^6 r$ . Αἱ καμπύλαι 1, 1' ἀντιστοιχοῦν εις τὸ  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$ , αἱ 2, 2' εις τὸ  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ , αἱ 3, 3' εις τὸ  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Cs}$  καὶ αἱ 4, 4' εις τὸ  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Rb}$ .

### Συμπεράσματα

Ἐκ τῶν ἀναφερομένων πειραματικῶν δεδομένων προκύπτουν τὰ ἀκόλουθα συμπεράσματα:

Ἡ ραδιόλυσις τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων τοῦ σουλφαμικοῦ ὀξέος καὶ τῶν σουλφαμικῶν ἀλάτων ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν θεικῶν ἰόντων καὶ ἰόντων ἀμμωνίου. Τὸ ποσοστὸν τῶν σουλφαμικῶν τῶν μετατρεπομένων πρὸς θεικὰ εἶναι μικρότερον διὰ τὰ πυκνὰ διαλύματα αὐτῶν μὴ ὑπερβαῖνον τὸ 0,4%, διὰ διαλύματα συγκεντρώσεως 1 M καὶ τὸ 1,2% διὰ διαλύματα συγκεντρώσεως  $10^{-1}$  M, καὶ δόσιν ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας ἴσην πρὸς  $2 \cdot 10^6 r$ . Ἀντιθέτως διὰ διαλύματα μικροτέρας συγκεντρώσεως τὸ ποσοστὸν τῶν σχηματιζομένων θεικῶν διὰ τὰς αὐτὰς δόσεις ἀκτινοβολίας εἶναι κατὰ πολὺ μεγαλύτερον (π.χ. 26,4%, εἰς διάλυμα συγκεντρώσεως  $10^{-2}$  M καὶ δόσιν ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας  $2 \cdot 10^6 r$ ). Κατὰ τὴν ἀκτινοβολήσιν ἡ τιμὴ τοῦ pH τῶν διαλυμάτων παραμένει πρακτικῶς ἀμετάβλητος.

Ἡ μελέτη τῶν καμπυλῶν  $D = f(\lambda)$  τῶν σχημάτων 1, 2, 3, αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς διαφόρους δόσεις ἀκτινοβολίας καὶ εἰς διαλύματα συγκεντρώσεως 1 M,  $10^{-1}$  M καὶ  $10^{-2}$  M ἀντιστοίχως, καθὼς ἐπίσης τῶν καμπυλῶν  $D = f(r)$  τοῦ σχήματος 4 ἀποδεικνύει, ὅτι ἡ τιμὴ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τῶν ἀκτινοβολουμένων διαλυμάτων μεταβάλλεται ἀναλόγως πρὸς τὴν ἀπορροφουμένην δόσιν ἀκτινοβολίας μέχρι δόσεων τῆς τάξεως  $1,7 \cdot 10^6 r$ . Ὅα πρέπει συνεπῶς ἡ ραδιόλυσις τῶν διαλυμάτων νὰ εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας. Διὰ μεγαλύτερας δόσεις ἢ αὐξήσις τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος αὐξανομένης τῆς δόσεως ἀκτινοβολίας εἶναι κατὰ πολὺ μικροτέρα, ἰδίᾳ προκειμένου περὶ τῶν πυκνῶν διαλυμάτων, τείνουσα πρὸς μίαν σταθερὰν τιμὴν διὰ μὲν τὰ διαλύματα συγκεντρώσεως 1 M εἰς δόσεις τῆς τάξεως  $2,5 \cdot 10^6 r$ , διὰ δὲ τὰ ἀραιὰ διαλύματα διὰ δόσεις τῆς τάξεως  $6,5 \cdot 10^6 r$ . Διὰ μεγαλύτερας συνεπῶς δόσεις ἡ ραδιόλυσις λαμβάνει χώραν κατὰ πολὺ μικρότερον βαθμὸν.

Προκειμένου περὶ τῶν διαλυμάτων τῶν σουλφαμικῶν ἀλάτων ἀποδεικνύεται ὅτι τὸ ποσοστὸν τῶν σουλφαμικῶν τῶν μετατρεπομένων πρὸς θεικὰ εἶναι μικρότερον ἐκεῖνον, τὸ ὁποῖον σχηματίζεται εἰς τὰ διαλύματα τοῦ σουλφαμικοῦ ὀξέος τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως διὰ τὰς αὐτὰς δόσεις ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας. Τὸ ποσοστὸν τοῦτο εἶναι δ' ἀφορον διὰ τὰ δ' ἀφορα διαλύματα τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως ἐκ τῶν μελετηθέντων σουλφαμικῶν ἀλάτων, μεταβάλλεται δὲ μετὰ τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας κατὰ τρόπον ἀνάλογον μὲ τὴν περίπτωσιν τῶν διαλυμάτων τοῦ ὀξέος. Εἰς ἀνάλογα δὲ ἀποτελέσματα πρὸς τὰ διαλύματα τοῦ σουλφαμικοῦ ὀξέος καὶ ἡ μελέτη τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους τῶν ἀκτινοβοληθέντων διαλυμάτων τῶν σουλφαμικῶν ἀλάτων.

## RESUMÉ

## Radiolyse des solutions aqueuses de l'acide sulfamique et des sulfamates

Par T. KARANTASSIS, P. SAKELLARIDIS,  
M. KOROMANTZOU

On étudie la radiolyse, par le rayonnement  $\gamma$  d'une source de  $\text{Co}^{60}$ , des solutions aqueuses de l'acide sulfamique et des sulfamates de potassium, de sodium, de cæsium, de rubidium et d'ammonium. L'étude a été faite à différentes concentrations comprises entre 1 M en  $10^{-4}$  M et pour différentes doses allant jusqu'à  $6,5 \cdot 10^6$  r. La radiolyse provoque la transformations des sulfamates en sulfates. On a déterminé la proportion de sulfamates transformés en sulfates ainsi que la variation de la valeur de la densité optique (Έκ του Έργαστηρίου Άνοργάνου Χημείας του Πανεπιστημίου Άθηνών).

(dans l'ultraviolet) des solutions irradiées  $\gamma$  rapport à la concentration des solutions et à dose absorbée. Les résultats obtenus dans les solutions de l'acide sulfamique sont analogues à ceux des solutions des sulfamates. Dans les mêmes conditions (concentration et dose absorbée) la radiolyse des solutions de l'acide est supérieure à celle des solutions des sulfamates. Dans deux cas (acide et sels) la radiolyse est, à même dose, supérieure pour les solutions diluées

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Cupery M.: *Ind. Eng. Chem.* 30, 627 (1938).
2. Divers E., Haga J.: *J. Chem. Soc.* 69, 1634 (18)
3. Καραντάση Τ., Σακελλαρίδη Π.: *Χημ. Χρον.* τεύχος 2 (1956).
4. Καραντάση Τ., Σακελλαρίδη Π., Κορομάντζου Μ.: *Χημ. Χρον.* 23A, 85 (1958).
5. Bowler W., Arnold E.: *An. Chem.* 19, 336 (19)

(Εισήχθη τῇ 8ῃ Νοεμβρίου 1958)

## Όγκομετρική μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης εἰς τριαδικόν μίγμα μεθανόλης-αιθανόλης-ὑδατος

ὑπό ΧΡΗΣΤΟΥ Α. ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΥ

Ἐξετάζονται αἱ συνθήκαι καὶ ἡ ταχύτης ὀξειδώσεως τῆς μεθυλικῆς καὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης ὑπὸ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, παρουσίᾳ θειικοῦ ὀξέος. Ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας, ἡ ταχύτης αὐτῆ εἶναι διάφορος εἰς τὰς δύο ἀλκοόλας. Διακόπτοντες τὴν ἀντίδρασιν τῆς ὀξειδώσεως μίγματος τῶν δύο ἀλκοολῶν εἰς τὸν αὐτὸν χρόνον καὶ προσδιορίζοντες ἰσδιομετρικῶς τὴν παραμείνασαν ποσότητα ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, δυνάμεθα νὰ εὐρωμεν τὴν εἰς μεθυλικὴν ἀλκοόλην περιεκτικότητα μίγματος μεθανόλης-αιθανόλης-ὑδατος, βάσει χαραχθειῶν καμπυλῶν διὰ διαφόρους περιεκτικότητας εἰς ταύτην. Ἡ μέθοδος δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὑπαρχούσης μεθυλικῆς ἀλκοόλης εἰς φωτιστικὰ οἶνοπνεύματα.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης εἰς τριαδικόν μίγμα  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  ἀνεπτύχθησαν διάφοροι μέθοδοι (1-8).

Ἐξ αὐτῶν περισσότερον χρησιμοποιουμένη εἶναι ἡ μέθοδος Denigés (4). Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἡ μεθυλικὴ καὶ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη, ὀξειδοῦνται ὑπὸ  $\text{KMnO}_4$  παρουσίᾳ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  πρὸς τὰς ἀντιστοίχους ἀλδεῦδας, ἀνάγεται δὲ ἡ περίσσεια τοῦ  $\text{KMnO}_4$  ὑπὸ ὀξάλικοῦ ὀξέος. Ἐν συνεχείᾳ εἰς ἰσχυρῶς ὄξινον ἀπὸ θειικοῦ ὀξέος περιβάλλον, διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου Schiff, προσδιορίζεται χρωματομετρικῶς ἡ ἐκ τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης σχηματισθεῖσα φορμαλδεϋδῆ, καθ' ὅσον ἡ ἐκ τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης σχηματισθεῖσα ἀκεταλδεϋδῆ εἰς τὸ ἐν λόγω περιβάλλον δὲν δίδει χρῶσιν.

Ἐν τούτοις κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου ταύτης διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης τῆς ὑπαρχούσης εἰς φωτιστικὰ οἶνοπνεύματα, παρετη-

ρήθησαν ἀνωμαλῖαι τινὲς καὶ δὴ ἐνίοτε ἐντονωτὸ χρῶσιν τῆς ἀναμενομένης εἰς κανονικῶς μετουσθέντα οἶνοπνεύματα διὰ ξυλοπνεύματος.

Αἱ ἀνωμαλῖαι αὗται ὤθησαν ἡμᾶς εἰς τὴν μὲν τῶν συνθηκῶν ὀξειδώσεως τῶν δύο ἀλκοολῶν καὶ εἰς τὴν κατὰ τὸ δυνατὸν εὐρεσιν μεθόδου, ἡ θὰ εἶναι ἀνεξάρτητος τῶν εἰς τὸ πρὸς ἔλεγχον ἰσχυρῶν ὀξέων, αἵτινες παρέχουν καὶ αὐταὶ πῆξιν τὴν χρωστικὴν ἀντίδρασιν Schiff ἐκτὸς τῆς φορμαλδεϋδης, ἀλλοιώνουσαι οὕτω τὰ ἀποτελέσματα.

Κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου Denigés μετουσιωμένα οἶνοπνεύματα πρὸς ἔλεγχον τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης, παρετηρήθησαν διαφοραὶ ὡς πρὸς τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος τοῦ προκύπτοντος τῆς προσθήκης  $\text{KMnO}_4$  καὶ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  εἰς τὸ πρὸς ἔλεγχον καὶ δι' ὑδατος ἀραιωθέν φωτιστικὸν οἶνοπνεύμα. Οὕτως ἐγένετο ἡ παρατήρησις, ὅτι, κατὰ τὸ στάδιον τοῦτο τῆς μεθόδου, οἶνοπνεύματα