

Βολφραμοσουλφαμικά και μολυβδαινοσουλφαμικά σύμπλοκα

Υπό Π. ΟΔ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ

Ἡ μελέτη τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους μιγμάτων προερχομένων ἐξ ὕδατικῶν διαλυμάτων Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, διὰ τῆς φασματοφωτομετρικῆς μεθόδου τῶν συνεχῶν μεταβολῶν, ἀποκαλύπτει ὅτι εἰς ἀραιὰ διαλύματα λαμβάνει χώραν σχηματισμὸς βολφραμοσουλφαμικῶν $[\text{WO}_3(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]^-$ καὶ μολυβδαινοσουλφαμικῶν $[\text{MoO}_3(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]^-$ ἰόντων. Αἱ σταθεραὶ διαστάσεως τῶν συμπλόκων αὐτῶν ἰόντων ὑπολογισθεῖσαι βάσει τῆς ἰδίας φασματοφωτομετρικῆς μεθόδου εὐρέθησαν ἴσαι πρὸς 10^{-8} καὶ 10^{-7} ἀντιστοίχως.

Γενικὰ

Τὰ ἀπλούστερα βολφραμικά καὶ μολυβδαινικά ἄλατα εἶναι, ὡς γνωστὸν, τὰ M_2^+WO_4 καὶ M_2^+MoO_4 προερχόμενα ἐκ τῶν ὀξέων H_2WO_4 καὶ H_2MoO_4 ἀντιστοίχως. Τὰ ὀξέα αὐτὰ παρουσιάζουν τὴν τάσιν νὰ σχηματίζουν ὁμοιοπολυοξέα (ἢ ἰσοπολυοξέα), τῶν ὁποίων εἶναι γνωστὰ πλεῖστα ὄσα ἄλατα, καθὼς ἐπίσης καὶ ἑτεροπολυοξέα καὶ ἄλατα, τὰ ὁποῖα ἐκτὸς τῶν ἀτόμων τοῦ W ἢ τοῦ Mo περιέχουν ἄτομα ἀμετάλλου στοιχείου (συνήθως Si, P, B, As κ.ἄ.) ὑπὸ πολὺ μικροτέραν πάντοτε στοιχειομετρικὴν ἀναλογίαν, τὰ ὁποῖα ἐπέχουν θέσιν κεντρικοῦ ἀτόμου εἰς τὴν σύμπλοκον κατασκευὴν τοῦ βολφραμικοῦ ἢ μολυβδαινικοῦ ἑτεροπολυοξέος ἢ ἄλατος καὶ τὰ ὁποῖα διὰ τῆς παρουσίας των μεταβάλλουν πλήρως τὰς ιδιότητας τῆς βολφραμικῆς ἢ μολυβδαινικῆς ὁμάδος.

Τὰ ἀνωτέρω ἀπλᾶ βολφραμικά καὶ μολυβδαινικά ὀξέα καὶ ἄλατα σχηματίζουν ἐπίσης πλεῖστα ὀξέα καὶ ἄλατα μετὰ διαφόρων ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν ὀξέων καὶ ἀλάτων, ὡς τὸ θεικόν, θειῶδες, ὀξαλικόν, ὀξεικόν κ. ἄ., τὰ ὁποῖα περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των σύμπλοκα ἰόντα, ὡς τὸ βολφραμοοξαλικόν, μολυβδαινοθεικόν, μολυβδαινοθειῶδες, μολυβδαινοοξαλικόν κ. ἄ. καὶ τὰ ὁποῖα παρασκευάζονται διὰ διαλύσεως βολφραμικοῦ ἢ μολυβδαινικοῦ ὀξέος ἢ τῶν ἀλάτων των εἰς τὰ ἀντίστοιχα ὀξέα.

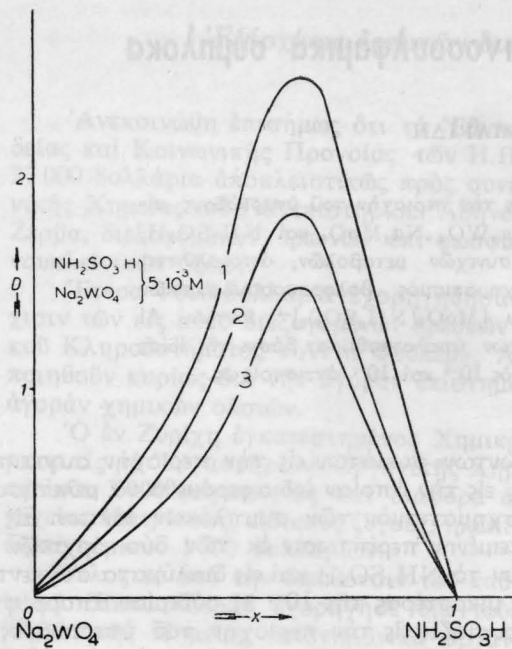
Ἀνάλογα σύμπλοκα ὀξέα μετὰ βολφραμικοῦ ἢ μολυβδαινικοῦ καὶ τοῦ σουλφαμικοῦ ὀξέος δὲν εἶναι γνωστά. Ἡ παρούσα δὲ ἐργασία ἀναφέρεται εἰς τὴν μελέτην τοῦ σχηματισμοῦ βολφραμοσουλφαμικῶν καὶ μολυβδαινοσουλφαμικῶν εἰς ὕδατικά διαλύματα.

Πειραματικὸν μέρος καὶ συμπεράσματα

I. Βολφραμοσουλφαμικά. Ἡ κυριώτερα μέθοδος, ἢ ὁποῖα ἐπιτρέπει τὴν μελέτην τοῦ σχηματισμοῦ συμπλόκων ἰόντων ἐν διαλύματι, εἶναι ἡ μέθοδος τῶν συνεχῶν μεταβολῶν (*variations continues*) (2-3), ἢ ὁποῖα εὐρίσκει πλεῖστας ὄσας ἐφαρμογὰς, ἰδίᾳ εἰς τὴν φασματοφωτομετρίαν. Διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου αὐτῆς ἀπαιτεῖται προηγουμένως μία φασματοφωτομετρικὴ μελέτη τῶν διαλυμάτων τῶν ἀν-

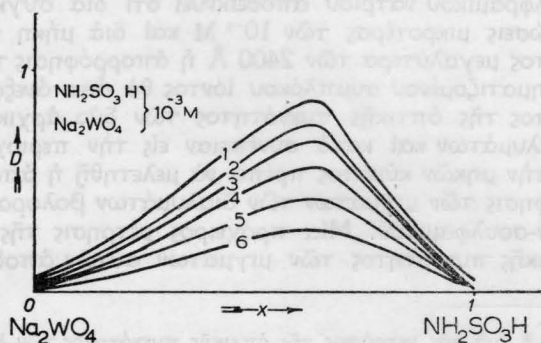
τιδρώντων σωμάτων εἰς τὴν περιοχὴν συγκεντρώσεως, εἰς τὴν ὁποίαν ἐνδιαφερόμεθα νὰ μελετήσωμεν τὸν σχηματισμὸν τῶν συμπλόκων ἰόντων. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἐκ τῶν δύο ἀρχικῶν σωμάτων τὸ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ καὶ εἰς διαλύματα συγκεντρώσεως μικροτέρας τῆς 10^{-2} M οὐδεμίαν ἀπορρόφησιν παρουσιάζει εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους. Ἡ μελέτη ἀφ' ἑτέρου τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως * εἰς τὴν ἰδίαν περιοχὴν ὕδατικῶν διαλυμάτων βολφραμικοῦ νατρίου (διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ὁποίων ἐχρησιμοποιήθη Na_2WO_4 p.an.) ἀποδεικνύει ὅτι ταῦτα παρουσιάζουν μίαν ταινίαν ἀπορροφῆσεως, ἢ ὁποῖα διὰ διαλύματα συγκεντρώσεως μικροτέρας τῆς 10^{-2} M περιορίζεται εἰς μῆκη κύματος μικρότερα τῶν 2400 Å, δὲν παρουσιάζουν δηλαδὴ ἀπορρόφησιν διὰ μεγαλύτερα μῆκη κύματος. Συνεπῶς εἶναι δυνατὴ ἡ ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου τῶν συνεχῶν μεταβολῶν εἰς τὴν φασματοφωτομετρίαν πρὸς μελέτην τοῦ σχηματισμοῦ βολφραμοσουλφαμικῶν συμπλόκων ἰόντων. Βάσει τῆς μεθόδου αὐτῆς διὰ νὰ διαπιστώσωμεν, ἐὰν λαμβάνη χώραν σχηματισμὸς συμπλόκου ἐνώσεως μετὰ βολφραμικοῦ καὶ σουλφαμικοῦ ἐν διαλύματι, μελετῶμεν τὴν μεταβολὴν τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τοῦ μίγματος τῶν διαλυμάτων τῶν ἐν λόγῳ σωμάτων συναρτήσῃ τῆς συστάσεως αὐτοῦ. Ὁ σχηματισμὸς συμπλόκου ἐνώσεως συνδεύεται ὑπὸ αὐξήσεως τῆς τιμῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος. Ὡς ἀνεφέρθη, ἡ μελέτη τῶν καμπυλῶν $D=f(\lambda)$ τῶν διαλυμάτων καθαρῶ σουλφαμικοῦ καὶ βολφραμικοῦ νατρίου ἀποδεικνύει ὅτι διὰ συγκεντρώσεις μικροτέρας τῶν 10^{-2} M καὶ διὰ μῆκη κύματος μεγαλύτερα τῶν 2400 Å ἡ ἀπορρόφησις τοῦ σχηματιζομένου συμπλόκου ἰόντος θὰ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τῶν δύο ἀρχικῶν διαλυμάτων καὶ κατὰ συνέπειαν εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν μηκῶν κύματος πρέπει νὰ μελετηθῇ ἡ ἀπορρόφησις τῶν μιγμάτων τῶν διαλυμάτων βολφραμικοῦ-σουλφαμικοῦ. Μία πρόχειρος μέτρησις τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τῶν μιγμάτων αὐτῶν ἀποδει-

* Διὰ τὰς μετρήσεις τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τῶν διαλυμάτων ἐχρησιμοποιήθη φασματοφωτόμετρον Zeiss-PMQ II, εἰς ὅλας δὲ τὰς περιπτώσεις τὸ πάχος τοῦ στρώματος τοῦ ὑγροῦ ἦτο 1 cm.



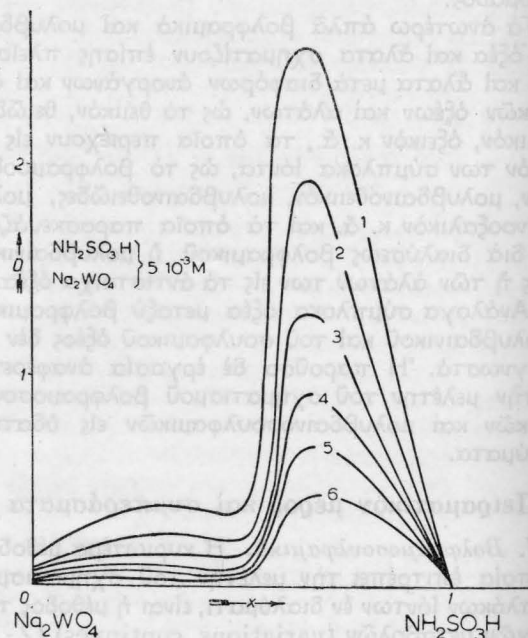
Σχ. 1. Καμπύλαι $D=f(x)$ μιγμάτων προερχομένων ἐξ ὑδατικών διαλυμάτων Na_2WO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ $5 \cdot 10^{-3}$ M

κνύει, ὅτι ταῦτα παρουσιάζουν ἠϋξημένην ὀπτικήν πυκνότητα, κατὰ συνέπειαν λαμβάνει χώραν σχηματισμὸς ἑνὸς ἢ περισσοτέρων συμπλόκων ἰόντων μεταξύ βολφραμικοῦ καὶ σουλφαμικοῦ. Διὰ τὴν διαπιστώσῃ, ἐὰν ἔν μόνον ἢ περισσότερα διαφορετικὰ σύμπλοκα ἰόντα σχηματίζονται καὶ πρὸς εὔρεσιν τοῦ χημικοῦ τύπου τοῦ σχηματιζομένου συμπλόκου ἐμελετήθησαν αἱ καμπύλαι $D=f(x)$ (μεταβολῆς ὀπτικῆς πυκνότητος συναρτήσεως τῆς συστάσεως x) μιγμάτων προερχομένων ἐξ ἰσομοριακῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων σουλφαμικοῦ ὀξέος καὶ βολφραμικοῦ νατρίου. Τὰ μίγματα ταῦτα ἀπετελοῦντο ἐκάστοτε ἐκ $x \text{ cm}^3$ τοῦ διαλύματος $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ καὶ $(1-x) \text{ cm}^3$ ἐκ τοῦ διαλύματος τοῦ Na_2WO_4 . Ἡ μελέτη ἐγένετο διὰ μίγματα προερχόμενα ἐκ διαλυμάτων διαφορετικῆς ἐκάστοτε συγκεντρώσεως κυμαινομένης μεταξύ 10^{-2} M καὶ 10^{-4} M, ἀλλὰ πάντοτε ἰσομορια-

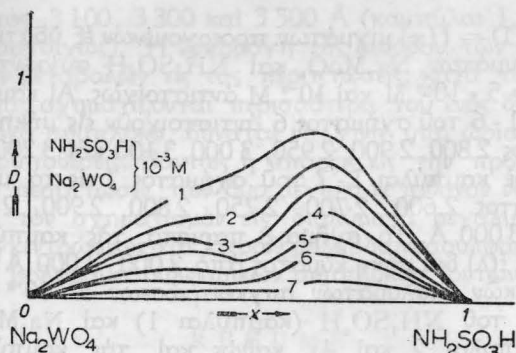


Σχ. 2. Καμπύλαι $D=f(x)$ μιγμάτων προερχομένων ἐξ ὑδατικῶν διαλυμάτων Na_2WO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 10^{-3} M

κῶν εἰς $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ καὶ Na_2WO_4 καὶ διὰ περισσότερα μήκη κύματος δι' ἕκαστον μίγμα. Ἡ συστηματικὴ μελέτη τῶν οὕτω ληφθεισῶν καμπυλῶν $D=f(x)$ ἀποδεικνύει, ὅτι εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις αἱ λαμβανόμεναι καμπύλαι παρουσιάζουν ἓν καὶ μόνον μέγιστον, τοῦ ὁποίου ἡ τιμὴ x_M παραμένει σταθερὰ, ἀνεξαρτήτως τῆς ἐκάστοτε συγκεντρώσεως τῶν ἀρχικῶν διαλυμάτων, ἐφ' ὅσον ταῦτα παραμένουν ἰσομοριακά. Τὸ γεγονός τοῦτο ἀποδεικνύει, ὅτι εἰς τὴν περιοχὴν συγκεντρώσεων, εἰς τὴν ὁποίαν ἐγένετο ἡ παρούσα μελέτη, λαμβάνει χώραν σχηματισμὸς ἑνὸς μόνου συμπλόκου ἰόντος. Ἐκτὸς τῶν ἀναφερομένων μετρήσεων ἐπὶ μιγμάτων προερχομένων ἐξ ὑδατικῶν διαλυμάτων διὰ τὴν ἀποφυγὴν σφαλμάτων ἐκ τῆς διαφορετικῆς ἰοντικῆς ἰσχύος τῶν διαλυμάτων συνεπέειά τῆς μεταβολῆς ἐκάστοτε τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν, ἐγένετο ἐπίσης μελέτη καμπυλῶν $D=f(x)$ μιγμάτων προερχομένων ἐκ διαλυμάτων $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ καὶ Na_2WO_4 ἐντὸς κανονικοῦ διαλύματος NaCl , τῶν ὁποίων ἡ ἰοντικὴ ἰσχύς παραμένει πρακτικῶς σταθερὰ διὰ τὰ διαλύματα διαφορετικῆς συγκεντρώσεως εἰς $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ καὶ Na_2WO_4 . Ἡ μελέτη καὶ τῶν καμπυλῶν αὐτῶν ἀπέδειξε τὴν ὑπαρξίν ἑνὸς μόνου μεγίστου, τοῦ ὁποίου ἡ τιμὴ x_M εἶναι πάντοτε ἡ ἴδια καὶ ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἀρχικῶν διαλυμάτων. Τόσον εἰς τὴν περίπτωσιν ὑδατικῶν διαλυμάτων ὅσον καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν διαλυμάτων ἐντὸς διαλύματος NaCl 1 M ἡ τιμὴ τοῦ μεγίστου εἶναι ἴση πρὸς $x_M=0,66$, συνεπέως ἡ μοριακὴ ἀναλογία, ὑπὸ τὴν ὁποίαν σχηματίζεται τὸ σύμπλοκον ἰὸν μεταξύ σουλφαμικοῦ καὶ βολφραμικοῦ, εἶναι 2 mol $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ πρὸς 1 mol Na_2WO_4 . Κατὰ συνέπειαν,

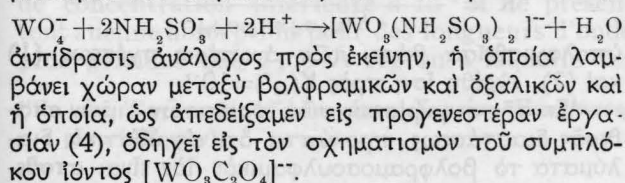


Σχ. 3. Καμπύλαι $D=f(x)$ μιγμάτων προερχομένων ἐκ διαλυμάτων συγκεντρώσεως $5 \cdot 10^{-3}$ M εἰς διαλύματα Na_2WO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ἐντὸς διαλύματος 1 M NaCl

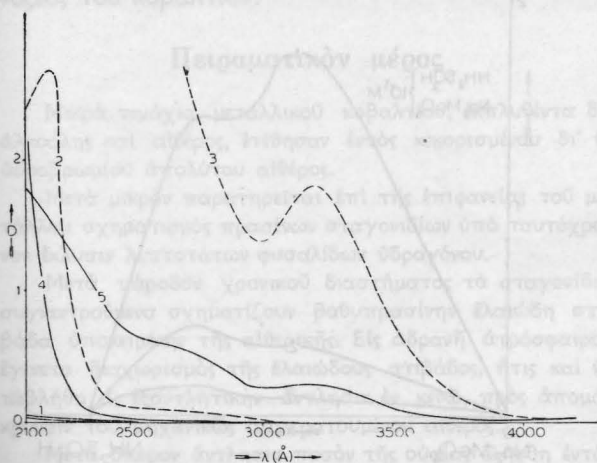


Σχ. 4. Καμπύλοι $D=f(x)$ μιγμάτων προερχομένων ἐξ διαλυμάτων συγκεντρώσεως 10^{-3} M εἰς Na_2WO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ἐντὸς διαλύματος 1 M NaCl

δοθέντος ὅτι πρόκειται περὶ ἀραιῶν διαλυμάτων, ἡ ἀντίδρασις ἰσορροπίας, ἡ ὁποία ὁδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ συμπλόκου, θὰ εἶναι ἡ ἀκόλουθος:



Τὰ σχήματα 1 καὶ 2 παριστοῦν σειρὰς καμπυλῶν $D=f(x)$ μιγμάτων προερχομένων ἐξ ἰσομοριακῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων Na_2WO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ συγκεντρώσεως $5 \cdot 10^{-3}$ διὰ τὸ σχῆμα 1 καὶ 10^{-3} M διὰ τὸ σχῆμα 2. Αἱ καμπύλοι 1-3 τοῦ σχήματος 1 ἀντιστοιχοῦν εἰς μήκη κύματος 2800, 2900 καὶ 3000 Å ἀντιστοίχως, ἐνῶ αἱ καμπύλοι 1-6 τοῦ σχήματος 2 ἀντιστοιχοῦν εἰς μήκη κύματος 2500, 2600, 2700, 2800, 2900 καὶ 3000 Å. Τὰ σχήματα 3 καὶ 4 ἀφοροῦν τὰς αὐτὰς καμπύλας $D=f(x)$ μιγμάτων προερχομένων ἐξ ἰσομοριακῶν διαλυμάτων Na_2WO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ἐντὸς κανονικοῦ διαλύματος NaCl. Αἱ καμπύλοι 1-6 τοῦ σχήματος 3 ἀφοροῦν διαλύματα συγκεντρώσεως $5 \cdot 10^{-3}$ M καὶ ἀντιστοιχοῦν εἰς μήκη κύματος 2800, 2900, 3000, 3100



Σχ. 5. Καμπύλοι $D=f(\lambda)$ διαλυμάτων $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ καὶ Na_2WO_4 καὶ τοῦ συμπλόκου $[\text{WO}_3 \cdot (\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]^-$

3200 καὶ 3300 Å, ἐνῶ αἱ καμπύλοι 1-7 τοῦ σχήματος 4 ἀφοροῦν διαλύματα συγκεντρώσεως 10^{-3} M καὶ ἀντιστοιχοῦν εἰς μήκη κύματος 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000 καὶ 3200 Å. Τὸ σχῆμα 5 παριστᾷ τὰς καμπύλας $D=f(\lambda)$ διὰ μήκη κύματος ἀπὸ 2100-4000 Å ὑδατικῶν διαλυμάτων $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ καὶ Na_2WO_4 συγκεντρώσεως $5 \cdot 10^{-3}$ M (καμπύλοι 1 καὶ 2) καὶ 10^{-3} M (καμπύλοι 1 καὶ 4), καθὼς καὶ τὰς καμπύλας $D=f(\lambda)$ τοῦ σχηματισθέντος συμπλόκου ἰόντος $[\text{WO}_3(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]^-$ τὰς ἀντιστοιχοῦσας εἰς τὸ μίγμα τῶν δύο ἀρχικῶν διαλυμάτων μετὰ τὴν μεγαλύτεραν ἀπορρόφησιν (δηλαδὴ $x=0,66$) διὰ τὰ διαλύματα συγκεντρώσεως $5 \cdot 10^{-3}$ M (καμπύλη 3) καὶ 10^{-3} M (καμπύλη 5).

Ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ σχηματισθέντος βολφραμοσουλφαμικοῦ ἰόντος:

$$K = \frac{C_{(\text{WO}_4)^{2-}} \cdot C^2_{(\text{NH}_2\text{SO}_3)^-} \cdot C^2_{\text{H}^+}}{C_{[\text{WO}_3(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]^-}}$$

δύναται νὰ προσδιορισθῇ φασματοφωτομετρικῶς ὡς ἀκολούθως (3). Ἐὰν x, x' εἶναι δύο μίγματα τῆς ἰδίας ὀπτικῆς πυκνότητος καὶ κατὰ συνέπειαν τῆς ἰδίας συγκεντρώσεως Z εἰς σύμπλοκον ἰόν καὶ Γ ἢ συγκέντρωσις τῶν ἀρχικῶν διαλυμάτων, τότε ἡ μὲν συγκέντρωσις τοῦ συμπλόκου εἰς τὸ μίγμα παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

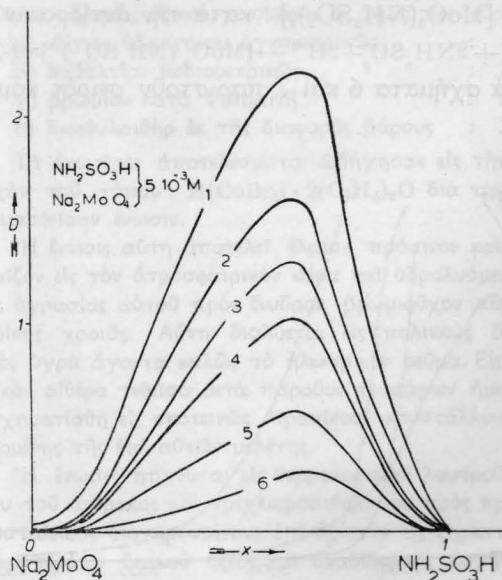
$$Z = \Gamma \frac{(x+x')^2 - (x+x'+xx')}{3(x+x') - 4} \quad (1)$$

ἡ δὲ σταθερὰ διαστάσεως αὐτοῦ ὑπὸ τῆς:

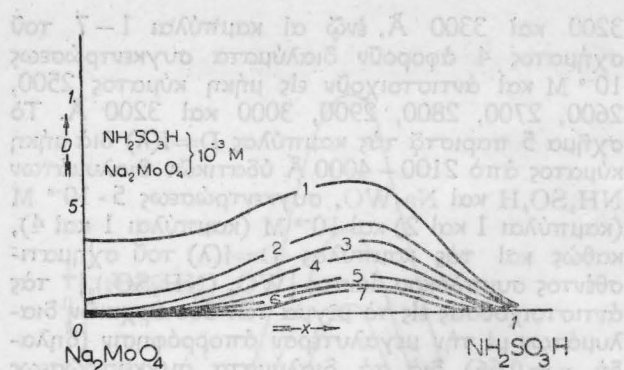
$$K = \frac{[\Gamma(1-x) - Z][\Gamma x - 2Z]^2}{Z} \quad (2)$$

Ἡ εὐρεθεῖσα μέση τιμὴ τῆς σταθερᾶς εἶναι ἴση πρὸς $K(25^\circ) = 10^{-8}$.

II. Μολυβδαινοσουλφαμικά. Ἀνάλογα ἀποτελέσματα ἐλήφθησαν καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν διαλυμάτων μολυβδαινικοῦ νατρίου (Na_2MoO_4) καὶ

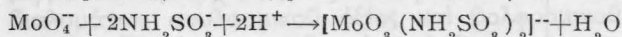


Σχ. 6. Καμπύλοι $D=f(x)$ μιγμάτων προερχομένων ἐξ ὑδατικῶν διαλυμάτων Na_2MoO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ $5 \cdot 10^{-3}$ -M

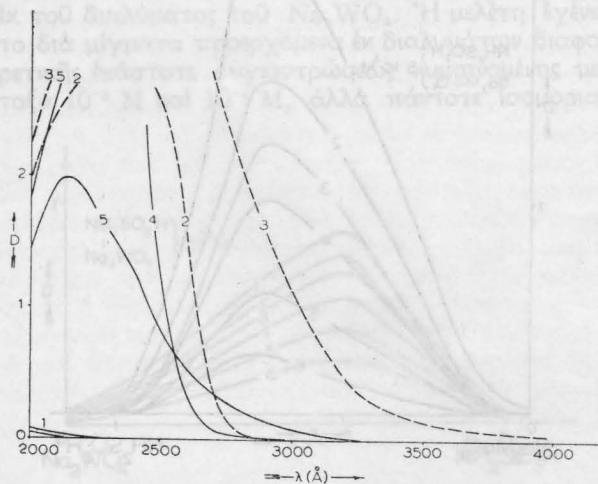


Σχ. 7. Καμπύλαι $D = f(x)$ μιγμάτων προερχομένων ἐξ ὑδατικών διαλυμάτων Na_2MoO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 10^{-3} M

σουλφαμικοῦ ὀξέος. Ἀρχικῶς ἐγένετο ἡ μελέτη τῆς καμπύλης $D = f(\lambda)$ τῶν διαλυμάτων Na_2MoO_4 , ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει ὅτι τὰ διαλύματα ταῦτα παρουσιάζουν μίαν ταινίαν ἀπορρόφησης καλύπτουσαν διὰ συγκεντρώσεις μικροτέρας τοῦ 10^{-2} M τὴν περιοχὴν μέχρι 2700 Å. Κατὰ συνέπειαν ἡ φασματοφωτομετρικὴ μελέτη τῶν μιγμάτων μολυβδαινικοῦ - σουλφαμικοῦ θὰ πρέπει νὰ πραγματοποιηθῆ εἰς μῆκη κύματος μεγαλύτερα τῶν 2700 Å. Ἐν συνεχείᾳ ἐγένετο μελέτη τῆς μεταβολῆς τῆς τιμῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος μιγμάτων προερχομένων ἐξ ἰσομοριακῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων μολυβδαινικοῦ καὶ σουλφαμικοῦ, ὅσον καὶ ἐκ διαλυμάτων ἐντὸς κανονικοῦ διαλύματος NaCl . Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις αἱ ληφθεῖσαι καμπύλαι $D = f(x)$ παρουσιάζουν ἓν μόνον μέγιστον, τοῦ ὁποίου ἡ τιμὴ παραμένει σταθερά, διὰ διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων, καὶ εἶναι ἴση πρὸς $x_M = 0,66$. Κατὰ συνέπειαν, ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσησιν τῶν βολφραμικῶν, λαμβάνει χώραν σχηματισμὸς μολυβδαινοσουλφαμικοῦ ἰόντος $[\text{MoO}_3(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]^-$ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Τὰ σχήματα 6 καὶ 7 παριστοῦν σειρὰς καμπυ-



Σχ. 8. Καμπύλαι $D = f(\lambda)$ διαλυμάτων $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, Na_2MoO_4 καὶ τοῦ συμπλόκου $[\text{MoO}_3(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]^-$

λῶν $D = f(x)$ μιγμάτων προερχομένων ἐξ ὑδατικῶν διαλυμάτων Na_2MoO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ συγκεντρώσεων $5 \cdot 10^{-3}$ M καὶ 10^{-3} M ἀντιστοίχως. Αἱ καμπύλαι 1-6 τοῦ σχήματος 6 ἀντιστοιχοῦν εἰς μῆκη κύματος 2800, 2900, 2950, 3000, 3100 καὶ 3200 Å, αἱ δὲ καμπύλαι 1-7 τοῦ σχήματος 7 εἰς τὰ μῆκη κύματος 2.600, 2.700, 2.750, 2.800, 2.900, 2.950 καὶ 3000 Å. Τὸ σχῆμα 8 παριστᾷ τὰς καμπύλας $D = f(\lambda)$ διὰ μῆκη κύματος ἀπὸ 2000-4000 Å τῶν ἀρχικῶν διαλυμάτων συγκεντρώσεων $5 \cdot 10^{-3}$ καὶ 10^{-3} τοῦ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (καμπύλαι 1) καὶ Na_2MoO_4 (καμπύλαι 2 καὶ 4), καθὼς καὶ τὰς καμπύλας $D = f(\lambda)$ τοῦ σχηματισθέντος συμπλόκου ἰόντος $[\text{MoO}_3(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]^-$ τὰς ἀντιστοιχοῦσας εἰς τὰ μίγματα τῶν ἀρχικῶν διαλυμάτων μετὰ τὴν μεγίστην ἀπορρόφησην ($x = 0,66$) συγκεντρώσεων $5 \cdot 10^{-3}$ M (καμπύλη 3) καὶ 10^{-3} M (καμπύλη 5).

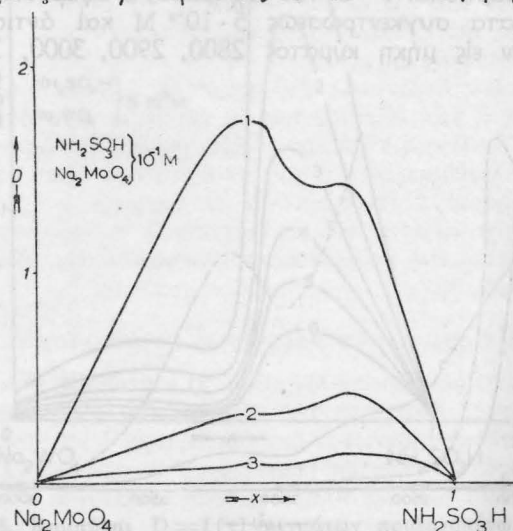
Ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ συμπλόκου:

$$K = \frac{C_{(\text{MoO}_4)^-} \cdot C_{(\text{NH}_2\text{SO}_3)^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{[\text{MoO}_3(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]^-}}$$

ὑπολογισθεῖσα βάσει τῶν ἀνωτέρω σχέσεων (1) καὶ (2), εὐρέθῃ ἴση πρὸς $K_{(25^\circ)} = 10^{-7}$.

Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν εὐρεθεισῶν τιμῶν σταθερᾶς διαστάσεως, προκύπτει ὅτι εἰς ὑδατικά διαλύματα τὸ βολφραμοσουλφαμικὸν ἰὸν εἶναι σταθερότερον τοῦ μολυβδαινοσουλφαμικοῦ, γεγονός τὸ ὁποῖον ἐπιβεβαιοῖ τὸν κανόνα τῆς μεγαλύτερας σταθερότητος τῶν βολφραμικῶν ἐνώσεων.

Ἡ φασματοφωτομετρικὴ μελέτη μιγμάτων ἰσομοριακῶν διαλυμάτων μολυβδαινικοῦ νατρίου-σουλφαμικοῦ ὀξέος ὡς καὶ βολφραμικοῦ νατρίου - σουλφαμικοῦ ὀξέος συγκεντρώσεων μεγαλύτερων τοῦ 10^{-2} M παρέχει καμπύλας $D = f(x)$, αἱ ὁποῖαι παρουσιάζουν δύο μέγιστα μετὰ τιμὰς ἀντιστοίχως $x_M = 0,5$ καὶ $x_M = 0,75$, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ σχήματος 9, τὸ ὁποῖον παριστᾷ καμπύλας $D = f(x)$ μιγμάτων ἐξ ἰσομοριακῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων Na_2MoO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ συγκεντρώσεως 10^{-1} M καὶ διὰ μῆκη κύ-



Σχ. 9. Καμπύλαι $D = f(x)$ μιγμάτων προερχομένων ἐξ ὑδατικῶν διαλυμάτων Na_2MoO_4 καὶ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 10^{-1} M

ματος 3 100, 3 300 και 3 500 Å (καμπύλαι 1, 2, 3 αντίστοιχως). Η εφαρμογή τής μεθόδου τών συνεχών μεταβολών εις τās περιπτώσεις, κατά τās όποιās σχηματίζονται περισσότερα του ενός διαφορετικά σύμπλοκα, δύναται να γίνη υπό ώρισμένες προϋποθέσεις. Πάντως ή ύπαρξις εις τήν προκειμένην περίπτωση τών δύο μεγίστων πιθανόν να δηλοϊ τόν σχηματισμόν εις διαλύματα μεγαλύτερας συγκεντρώσεως και έτέρων μολυβδαινοσουλφαμικών και βολφραμοσουλφαμικών συμπλόκων ιόντων.

R É S U M É

Tungstosulfamates et molybdosulfamates complexes

Par PAUL SAKELLARIDIS

L' étude spectrophotométrique dans l' ultra-violet des solutions aqueuses des tungstates M_2WO_4 et molybdates M_2MoO_4 montre que celles de concentration inférieure à 10^{-2} M ne présentent aucune absorption pour des longueurs d' onde plus grandes que 2400 Å région à laquelle les

(Εκ του Έργαστηρίου Άνοργάνου Χημείας Πανεπιστημίου Άθηνών)

solutions diluées de l' acide sulfamique sont également transparentes. Par conséquent l' étude spectrophotométrique des mélanges provenant des solutions aqueuses des tungstates ou des molybates avec l' acide sulfamique nous permet de constater si cet acide peut former des ions complexes avec les tungstates et les molybdates. En effet l' étude des mélanges provenant des solutions aqueuses de Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 et NH_4SO_3H par la méthode des variations continues appliquée à la spectrophotométrie montre que dans les solutions diluées (de concentration inférieure à 10^{-2} M) il se forment les complexes tungstosulfamate $[WO_3(NH_2SO_3)_2]^{--}$ et molybdosulfamate $[MoO_3(NH_2SO_3)_2]^{--}$ dont les constantes de dissociation calculées par la même méthode spectrophotométrique ont été trouvées égales à 10^{-8} et 10^{-7} respectivement.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Souchay P. : *Thèse*. Paris (1945).
2. Job P. : *Ann. Chim.* **9-10**, 113, (1928).
3. Sakellaridis P. : *Bull. Soc. Chim.* 282, (1958).
4. Vartapetian O., Sakellaridis P. : *C. R.* **234**, 1621, (1952).

(Εισήχθη τή 3η Σεπτεμβρίου 1958)

Περί συμπλόκου άλογονοξέος του κοβαλτίου μετά βρωμίου

Υπό Α. Γ. ΓΑΛΗΝΟΥ και Ι. Κ. ΚΟΝΤΟΓΙΑΝΝΑΚΟΥ

Περιγράφεται ή παρασκευή ενός συμπλόκου άλογονοξέος του κοβαλτίου μετά βρωμίου και μελετάται ή σταθερότης και αι γενικαι αύτου ιδιότητες.

Εις σειράν προηγούμενων ανακοινώσεων έδειξαμεν τήν παρασκευήν και τās γενικās ιδιότητας σειράς όλης άλογονοξέων πολλών μετάλλων (1, 2, 3).

Άντικείμενον τής παρούσης μελέτης άποτελεί ή παρασκευή του μετά βρωμίου συμπλόκου άλογονοξέος του κοβαλτίου.

Πειραματικόν μέρος

Μικρά τεμάχια μεταλλικού κοβαλτίου, έκπλυθέντα δι' άλκοόλης και αιθέρος, έτέθησαν έντός κεκορεσμένου δι' ύδροβρωμίου άπολύτου αιθέρος.

Μετά μικρόν παρατηρείται επί τής έπιφανείας του μετάλλου σχηματισμός πρασίνων σταγονιδίων υπό ταυτόχρονον έκλυσιν λεπτοτάτων φυσαλίδων ύδρογόνου.

Μετά πάροδον χρονικού διαστήματος τὰ σταγονίδια συγκεντρούμενα σχηματίζουν βαθυπρασίνην έλαιώδη στιβάδα ύποκειμένην τής αιθερικής. Εις άδρανή άτμόσφαιραν έγένετο διαχωρισμός τής έλαιώδους στιβάδος, ήτις και ύπεβλήθη εις έξαντλητικήν άντλησιν έν κενώ, προς άπομάκρυνσιν του μηχανικώς συγκρατούμένου αιθέρος.

Μετά δίωρον άντλησιν ποσόν τής ούσίας έλήφθη έντός ειδικού φιαλιδίου και έξυγίση. Άκολούθως διεσπάσθη υπό άπεσταγμένον ύδατος έντός φιάλης μετ' έσμυρισμένου

πώματος ψυχοδένης διά πάγου. Ούτω έλήφθη ύδατικόν διάλυμα ισχυρώς όξινον, γενομένων δε αναλύσεων εύρέθησαν:

α) κατιόν ύδρογόνου όγκομετρικώς	: 0,22 %
β) κοβάλτιον ίωδιομετρικώς	: 13,16 %
γ) βρώμιον κατά Volhard	: 53,55 %
δ) διαιθυλαιθέρ εκ τής διαφοράς βάρους	: 33,07 %

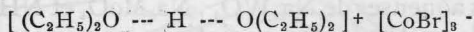
Τὰ άνωτέρω άποτελέσματα ώδήγησαν εις τήν παραδοχήν του τύπου: $H[CoBr_3] \cdot 2(C_2H_5)_2O$ διά τήν παρασκευασθείσαν ένωσιν.

Η ένωσις αύτη άποτελεί έλαιον πράσινον και ίξώδες, άτμίζον εις τόν άτμοσφαιρικόν άέρα και ύδρολυόμενον υπό τής ύγρασίας αύτου προς ένυδρον βρωμιούχον κοβάλτιον ροδίνης χροιάς. Αύτη διαλύεται εις πολικούς διαλύτας προς ύγρά άγοντα καλώς τó ήλεκτρικόν ρεύμα. Εις πετρελαϊκόν αιθέρα τεθείσα μετά πάροδον τεσσάρων ήμερών μετεσχηματίσθη εις σκοτεινός πρασίνους κρυστάλλους, συνηχίζομένης τής έπ' αύτών μελέτης.

Η ένωσις πήγνυται εις θερμοκρασίαν λουτρού διοξειδίου του άνθρακος και τριχλωροαιθυλενίου προς πρασίνους κρυστάλλους διατηρούμενους έπ' άρκετόν εις ξηραντήρα κενού ύπεράνω θειικού όξέος και αναδίδοντας όσμην ύδροβρωμίου.

Σημασίαν έχει τó γεγονός ότι διά τής παρασκευής τής άνωτέρω ένώσεως, έλήφθη κρυσταλλική ούσία περιέχουσα

τὸ ἰόν (CoBr₃), τὴν ὑπαρξίν τοῦ ὁποίου ἐπιστοποίησεν ὁ Jod (4) εἰς ὑδατικὸν διάλυμα. Τὸ ἐν λόγῳ ἰὸν ἀνήκει εἰς τὰ σπανίως ἀπαντώμενα ἀρνητικὰ σύμπλοκα ἰόντα τοῦ διασθενοῦς κοβαλτίου. Ἐξήγησιν τῆς σταθερότητος τοῦ ἐν λόγῳ συμπλόκου ἀλογονοξέος δυνάμεθα νὰ δώσωμεν παραδεχόμενοι τὴν ὑπαρξίν γεφύρας ὑδρογόνου μεταξύ τοῦ κατιόντος ὑδρογόνου τοῦ συμπλόκου καὶ τῶν δύο μορίων τοῦ αἰθέρος τῆς ἐνώσεως (3) δηλαδὴ



ZUSAMMENFASSUNG

Halogensäure des Kobalts mit Brom.

Von A. G. GALINOS und I. K. KONTOYIANNAKOS

Es ist bekannt, dass der Kobalt eine grosse Zahl von komplexen Verbindungen zu bilden vermag.

Wir beschreiben die Herstellung einer komplexen Halogensäure des Kobalts mit Brom.

Löst man metallischen Kobalt in eine konzentrierte ätherische Bromwasserstoff-Lösung, so beobachtet man eine Tropfenbildung auf der Oberfläche der Kobaltteilchen unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung. Diese kleinen Tropfen bilden mit der Zeit eine dunkelgrüne ölige Schicht unter der ätherischen-Lösung.

Die obige Schicht wird in einem Scheide-

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Γενικῆς Πειραματικῆς Χημείας Ε.Μ.Π.)

trichter abgetrennt und zum Abpumpen zur Entfernung des mechanisch gebundenen Äthers unterworfen.

Nach erschöpfendem Abpumpen (3 Stunden) und nach den bekannten Methoden analysiert, haben wir die Forme HCoBr₃. 2(C₂H₅)₂O gefunden.

Diese Verbindung ist in polaren Lösungsmitteln löslich und in unpolaren unlöslich.

Die Lösungen leiten den elektrischen Strom gut. Die Verbindung erstarrt in einem Bad von CO₂ und Tri zu grünen Krystallen der gleichen Zusammensetzung. An der Luftfeuchtigkeit zerfließen diese zu roten CoBr₂ — Hydraten. Es ist anzunehmen, dass die analytisch gefundene Formel HCoBr₃. 2(C₂H₅)₂O das von P. Job nachgewiesene Anion CoBr₃⁻ enthält.

(Chemisches Laboratorium der Nationalen T. H. Athen)

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Wiberg, Schmidt, Galinos A.: *Ang. Chem.* **66**, Jahrg. **15**, 443 (1954).
2. Γαληνός Α.: «Περὶ Μεταλλοαλογονοξέων τινῶν» (διατριβὴ ἐπὶ διδασκατορίᾳ) Ἀθῆναι, (1955).
3. Ἀσκητόπουλος Κ., Γαληνός Α., Τσαγκάρης Ι.: *Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν* **32**, 388 (1957).
4. Job P.: *Comp. Rend.* 198—827 (1934). *Ann. de Chim.* II serie (1936).

(Εἰσῆχθη τῇ 25ῃ Ἰουνίου 1958)

Ταχεία μέθοδος κυκλικής χρωματογραφίας σακχάρων και αμινοξέων

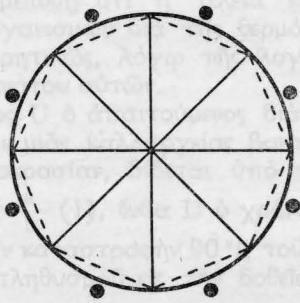
Υπό Α. Ι. ΦΙΛΙΠΠΟΥ

Περιγράφεται μέθοδος ταχείας κυκλικής χρωματογραφίας επί χάρτου διαμέτρου 26 cm. Η ανάπτυξις τελείται εντός 150 λεπτών. Η ταχεία αυτή ανάπτυξις, δὲν ἐπη-
ρεάζει τὸν καλὸν διαχωρισμὸν τῶν σακχάρων καὶ αμινοξέων.

Τὸ ἀπαιτούμενον χρονικὸν διάστημα διὰ τὴν πλήρη ἀνάπτυξιν τοῦ μετώπου κυκλικῆς χρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου διαμέτρου 26 cm., διὰ τῆς συνήθους μεθόδου τῆς «οὐράς», ὑπερβαίνει τὰς τριάκοντα ὥρας. Τὸ χρονικὸν τοῦτο διάστημα κατέστη δυνατόν νὰ συντομευθῇ, τοῦ διαλύτου ρέοντος στάγδην ἐπὶ τοῦ χάρτου εἴτε μέσῳ χροάνης καταληγούσης εἰς τριχοειδῆ σωλήνα (1), εἴτε μέσῳ σφαιροειδοῦς σιφωνίου, τοῦ ὁποίου τὸ ἄκρον ἀπέχει 2 mm ἀπὸ τοῦ κέντρου τοῦ χάρτου (2). Ἡ κατωτέρω περιγραφομένη μέθοδος κυκλικῆς χρωματογραφίας, παρουσιάζει τὸ πλεονέκτημα τῆς ταχείας ἀναπτύξεως, ἐπὶ πλέον δὲ καθιστᾷ περιττὸν οἰονδήποτε ἕμμεσον τρόπον ἐνσταλάξεως τοῦ διαλύτου ἐπὶ τοῦ χάρτου.

Μέθοδος

Εἰς τὸ κέντρον διηθητικοῦ χάρτου Whatman 1 διαμέτρου 26 cm., χαράσσεται διὰ γραφίδος κύκλος διαμέτρου 1,5 cm. Ἐκ τῆς περιφέρειας τοῦ χαραχθέντος κύκλου φέρονται πρὸς τὸ κέντρον 4-8 τομαὶ διὰ μαχαιριδίου, ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν οὐσιῶν αἱ ὁποῖαι πρόκειται νὰ ἐξετασθῶσιν. Αἱ κορυφαὶ τῶν προκυπτουσῶν τριγωνικῶν περιοχῶν κάμπτονται πρὸς τὰ κάτω (Σχ. 1). Ἐκαστον πρὸς ἐξέτασιν δεῖγμα, ἐνσταλάζεται ἐπὶ τῆς περιφέρειας τοῦ κύκλου, μεταξύ δύο παρακειμένων τομῶν. Ὁ διαλύτης τίθεται ἐντὸς μικροῦ δοχείου ἐξ ὑάλου ἢ πορσελάνης, τὸ ὁποῖον φέρεται ἐντὸς ὑαλίνου ξηραντήρος διαμέτρου 25 cm. καὶ τοποθετεῖται ἐπὶ βάσεως, οὕτως ὥστε τὰ χεῖλη τοῦ ὑαλίνου δοχείου νὰ εὐρίσκωνται 1 cm. περίπου κάτωθεν



Σχ. 1. Διάγραμμα δεικνύον τὸν τρόπον τομῆς καὶ κάμψεως τοῦ διηθητικοῦ χάρτου. Αἱ συνεχεῖς γραμμαὶ παριστᾶσι τὰς τομὰς. Αἱ διακεκομμέναι γραμμαὶ τὴν θέσιν κάμψεως πρὸς τὰ κάτω τοῦ χάρτου. Αἱ κηλίδες παριστᾶσι τὰ σημεῖα τοποθετήσεως τῶν πρὸς ἐξέτασιν οὐσιῶν.

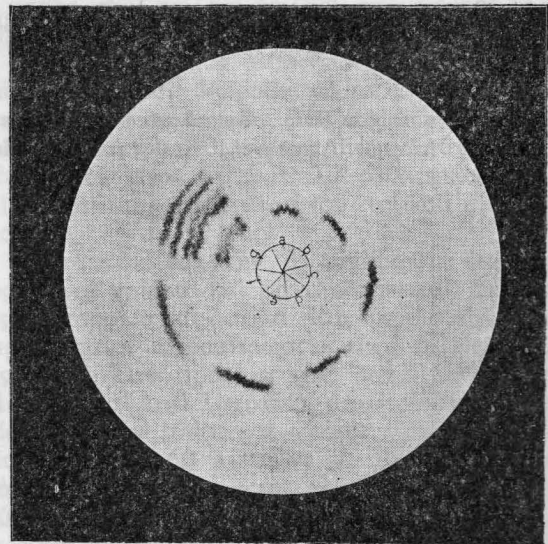
τῶν χειλῶν τοῦ ξηραντήρος. Αἱ κορυφαὶ τῶν τριγωνικῶν περιοχῶν ἐμβαπτίζονται εἰς τὸν διαλύτην καὶ ὁ ξηραντὴρ κλείεται ἀεροστεγῶς, τοῦ χάρτου στηριζομένου μεταξύ τῶν χειλῶν καὶ τοῦ καλύματος τοῦ ξηραντήρος.

Διὰ τὴν χρωματογραφίαν καὶ τῶν σακχάρων καὶ τῶν αμινοξέων χρησιμοποιεῖται ὡς διαλύτης ἡ ὑπερκειμένη στιβὰς μίγματος κανονικῆς βουτυλικῆς ἀλκοόλης : ὀξικίου ὀξέος : ὕδατος = 4 : 1 : 5 (κατ' ὄγκον). Μετὰ τὴν ἀνάπτυξιν αἱ κηλίδες ἐμφανίζονται διὰ ψεκασμοῦ τοῦ χάρτου δι' ἀνιλίνης, προκειμένου περὶ σακχάρων (3), ἢ διὰ νινυδρίνης, προκειμένου περὶ αμινοξέων (4) καὶ τοποθετήσεως αὐτοῦ ἐντὸς κλιβάνου 105° C ἐπὶ 3-5 λεπτά.

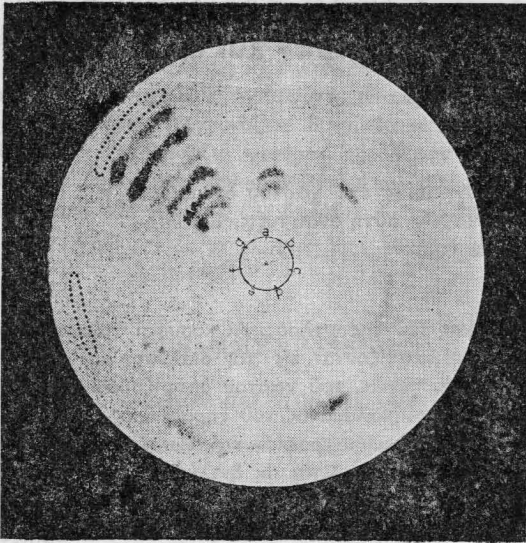
Ἀποτελέσματα καὶ συζήτησις

Τὰ σχήματα 2 καὶ 3 δεικνύουσι χρωματογραφήματα ἀναγωγικῶν σακχάρων καὶ αμινοξέων ἀντιστοιχῶς, ληφθέντων διὰ τῆς ἀνωτέρω περιγραφείσης μεθόδου. Αἱ τιμαὶ R_f τῶν χρησιμοποιηθέντων σακχάρων καὶ αμινοξέων ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα I.

Ὁ διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ἀπαιτούμενος χρόνος διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ μετώπου μέχρις ἀποστάσεως ἐνὸς ἑκατοστοῦ ἀπὸ τῶν τοιχωμάτων τοῦ ξη-



Σχ. 2. Χρωματογράφημα ἀναγωγικῶν σακχάρων. Α : Ραφφινόζη. Β : Λακτόζη. C : Γαλακτόζη. D : Μαννόζη. E : Ριβόζη. F : Ραμνόζη. G : μίγμα τῶν ἀνωτέρω σακχάρων.



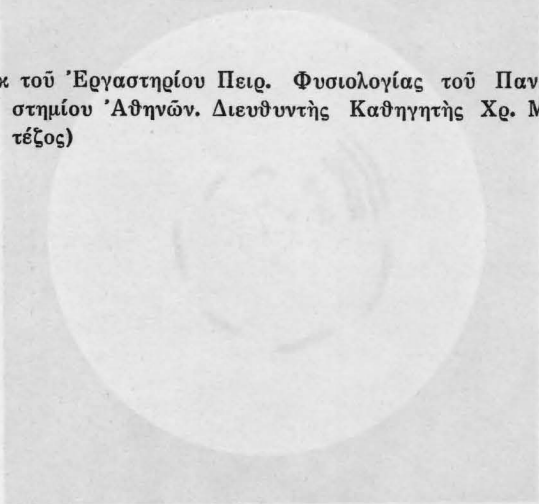
Σχ. 3. Χρωματογράφημα αμινοξέων. Α: D, L-΄Ασπαραγινικόν όξύ. Β: Γλουταμινικόν όξύ. C: ΄Ασπαραγίνη. D: α-΄Αλανίνη. Ε: Βαλίνη. F: Προλίνη. G: Μίγμα τών άνωτέρω αμινοξέων.

ΠΙΝΑΞ Ι. Τιμαί R_f σακχάρων και αμινοξέων

Σάκχαρα	R _f	΄Αμινοξέα	R _f
Ραφφινόζη	0.17	D, L-΄Ασπαραγινικόν όξύ	0.28
Λακτόζη	0.23	Γλουταμινικόν όξύ	0.43
Γαλακτόζη	0.33	΄Ασπαραγίνη	0.53
Μαννόζη	0.40	α-΄Αλανίνη	0.69
Ριβόζη	0.47	Βαλίνη	0.83
Ραμνόζη	0.52	Προλίνη	0.91

ραντῆρος, δέν ύπερβαίνει τά 150 λεπτά. Ή τοιαύτη βράχυνσις του άπαιτουμένου πρὸς ανάπτυξιν χρόνου, οὐδόλωσ έπηρεάζει τόν καλόν διαχωρισμόν

(Έκ του ΄Εργαστηρίου Πειρ. Φυσιολογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Διευθυντής Καθηγητής Χρ. Μάλτεζος)



τῶν σακχάρων και αμινοξέων, ὡς ἔδειξαν χρωματογραφήματα τελεσθέντα ἀφ' ἑνὸς μὲν διὰ τῆς μεθόδου τῆς «οὐράς», ἀφ' ἑτέρου διὰ τῆς ἀνωτέρω ἀναφερθείσης μεθόδου. Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν τέλος, τὸ μέτωπον ἀναπτύσσεται κυκλικῶς, ἀρκεῖ τόσον τὸ περιέχον τὸν διαλύτην δοχείον, ὅσον και ὁ διηθητικὸς χάρτης, νὰ ὀριζοντιωθῶσιν πλήρως πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς χρωματογραφίας.

SUMMARY

A Rapid Method for Circular Chromatography of Sugars and Amino Acids

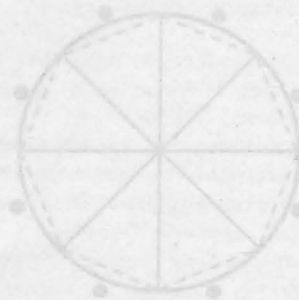
By A. J. PHILIPPOU

A method is described for circular paper chromatography of large paper disks (26 cm in diam.). The method has the advantages a. of rapidity, requiring no more than two and half hours for a satisfactory separation of sugars and amino acids and b. of simplicity, as it does not require the various devices of other workers.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

1. Bersin T. and Müller A.: *Helv. Chim. Acta* **35** 475, (1952).
2. Brockman H. and Patt P.: *Naturwissenschaften* **40**, 221, (1953).
3. Bryson J. L. and Mitchell T. J.: *Nature* **167**, 864, (1951).
4. Toennies G. and Kolb J. J.: *Anal. Chem.* **23**, 823, (1951).

(Εισήχθη τῆ 10η Αύγουστου 1958)



Ἀποστείρωσις τῶν τροφίμων δι' ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν

ὑπὸ ΓΕΩΡΓΙΟΥ Δ. ΣΑΡΑΒΑΚΟΥ *

Κατὰ τὴν τελευταίαν δεκαετίαν σημαντικαὶ πρόοδοι ἔχουν ἐπιτελεσθῆ εἰς τοὺς διαφόρους τομεῖς τῶν εἰρηρικῶν ἐφαρμογῶν τῆς ἀτομικῆς ἐνεργείας. Αἱ πηγαὶ τῶν ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν (ἀντιδραστήρες, ἰσότοπα, ἐπιταχυνταὶ ἠλεκτρονίων) γίνονται βαθμιαίως προσιτὰ εἰς τὰ ἐπιστημονικὰ ἐργαστήρια καὶ πολλὰ μελέται διεξάγονται μὲ τὸν ἀπώτερον σκοπὸν τὴν εἰσαγωγὴν τῆς νέας ταύτης μορφῆς ἐνεργείας εἰς τοὺς διαφόρους τομεῖς τῆς ἐπιστημονικῆς ἐρεύνης καὶ εἰς τὴν βιομηχανικὴν παραγωγὴν.

Ἡ συντήρησις τῶν τροφίμων δι' ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν ἀποτελεῖ ἐν πεδίῳ ἐντατικῶν ἐρευνῶν, εἰς τὰς Η.Π.Α. κυρίως, ἔνθα ὑφίστανται αἱ κατάλληλοι συνθήκαι καὶ ὁ ἀπαιτούμενος τεχνικὸς ἐξοπλισμός. Πολλὰ προβλήματα ἀπομένουν εἰσέτι πρὸς λύσιν πρὸ τῆς εὐρείας βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς τῆς νέας ταύτης μεθόδου.

Εἰς τὸ παρὸν ἄρθρον ἐπιχειρεῖται μία γενικὴ ἀνασκόπησις τοῦ θέματος καὶ τὸνίζονται ἰδιαιτέρως αἱ τελευταῖαι ἐξελίξεις. Μία σύντομος περίληψις τῶν ἀρχῶν τῆς θερμικῆς ἀποστειρώσεως προτάσσεται τοῦ κυρίου θέματος, καθ' ὅσον αἱ βασικαὶ ἀρχαὶ ἀμφοτέρων τῶν μεθόδων εἶναι κοιναί.

Θερμικὴ ἀποστείρωσις

Αἱ χρησιμοποιούμεναι σήμερον βιομηχανικαὶ μέθοδοι συντηρήσεως τῶν τροφίμων περιλαμβάνουν κυρίως τὴν θερμικὴν ἀποστείρωσιν, ξήρανσιν, ψύξιν καὶ χρῆσιν χημικῶν οὐσιῶν. Ἐξ αὐτῶν ἡ θερμικὴ ἀποστείρωσις (κονσερβοποιήσις) ἀποτελεῖ τὴν πλέον διαδεδομένην μέθοδον καὶ μεγάλαι τεχνολογικαὶ πρόοδοι ἔχουν ἐπιτελεσθῆ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν παραγωγὴν τροφίμων καλύτερας ποιότητος καὶ μὲ μεγαλύτερον βαθμὸν ἀποδόσεως.

Ἐν τρόφιμον καλεῖται «βιομηχανικῶς ἀποστειρωμένον» ὅταν ἔχει κατεργασθῆ θερμικῶς εἰς τοιοῦτον βαθμὸν ὥστε πρακτικῶς ὅλοι οἱ μικροοργανισμοὶ ἀλλοιώσεως νὰ ἔχουν καταστραφῆ. Ἐν τοιοῦτον τρόφιμον, περιεχόμενον ἐντὸς ἀεροστεγοῦς δοχείου δύναται νὰ ἀποθηκευθῆ εἰς συνήθεις θερμοκρασίας δωματίου ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα χωρὶς νὰ ἐπέλθῃ οὐδεμία μικροβιολογικὴ ἀλλοίωσις. Δέον νὰ σημειωθῆ ὅτι ἡ τελεία καταστροφή ** τῶν μικροοργανισμῶν διὰ τῆς θερμότητος εἶναι ἀδύνατος θεωρητικῶς, λόγῳ τῆς λογαριθμικῆς φύσεως τοῦ θανάτου αὐτῶν.

Ὁ χρόνος U ὁ ἀπαιτούμενος διὰ τὴν θερμικὴν καταστροφὴν μιᾶς καλλιεργείας βακτηρίων, εἰς δοθεῖσαν θερμοκρασίαν, δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσεως $U = D \text{Log} \frac{a}{b}$ (1), ἔνθα D ὁ χρόνος ὁ ἀπαιτούμενος διὰ τὴν καταστροφὴν 90% τοῦ ἐκάστοτε βακτηριακοῦ πληθυσμοῦ εἰς τὴν δοθεῖσαν θερμοκρα-

σίαν καὶ a καὶ b ὁ ἀριθμὸς τῶν βακτηρίων πρὸ καὶ μετὰ τὴν θέρμανσιν. Καθίσταται προφανές ὅτι ἴνα $b = 0$, δέον ὅπως ὁ χρόνος ἀποστειρώσεως καταστῆ ἄπειρος.

Εἰς τὴν πρᾶξιν λαμβάνεται μία ἐλάττωσις τοῦ βακτηριακοῦ πληθυσμοῦ κατὰ 9 λογαριθμικὰς βαθμίδας (2), ἥτοι $\frac{a}{b} = 10^9$.

Ὁ χρόνος ὁ ἀπαιτούμενος διὰ τὴν ἀποστείρωσιν ἐνός τροφίμου εἰς δοθὲν δοχεῖον ὑπολογίζεται, διὰ σειρᾶς μαθηματικῶν τύπων, ὡς συνάρτησις τῆς θερμικῆς ἀντιστάσεως τοῦ ἀνθεκτικώτερου μικροοργανισμοῦ καὶ τῆς ταχύτητος μεταδόσεως τῆς θερμότητος ἐντὸς τοῦ δοχείου τοῦ περιέχοντος τὸ τρόφιμον (2).

Γενικῶς ὡς πλέον ἀνθεκτικοὶ εἰς τὴν θερμότητα μικροοργανισμοὶ θεωροῦνται τὰ βακτήρια τὰ ὁποῖα παράγουν σπόρια. Τὸ *Clostridium Sporogenes* χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τοιαύτας μελέτας, τὸ ὁποῖον εἶναι κατὰ πολὺ ἀνθεκτικώτερον τοῦ *Cl. Botulinum* (ἀνεπιθυμητοῦ τοξικοῦ μικροοργανισμοῦ).

Κατὰ τὴν θερμικὴν ἀποστείρωσιν ἐπέρχονται ὠρισμένοι χημικαὶ καὶ ὀργανοληπτικαὶ ἀλλοιώσεις εἰς τὰ τρόφιμα, αἱ ὁποῖα εἶναι σημαντικαὶ ὅταν αἱ θερμοκρασίαι ἀποστειρώσεως εἶναι ὑψηλαί. Οὕτως εἰς τὰ μὴ ὄξινα τρόφιμα ($pH > 4,5$) ὡς τὸ κρέας, οἱ ἰχθύες καὶ τινὰ λαχανικά, ἀπαιτοῦνται θερμοκρασίαι ἄνω τῶν 100°C καὶ χρόνοι ἀποστειρώσεως ἐνίοτε ἄνω τῶν 60 λεπτῶν, μὲ ἀποτέλεσμα αἰσθητὰς ἀλλοιώσεις χρώματος, γεύσεως καὶ θρεπτικῶν οὐσιῶν. Εἰς τὰ ὄξινα τρόφιμα (φρούτα, χυμοὶ φρούτων καὶ τινῶν λαχανικῶν) ἡ θερμικὴ ἀποστείρωσις εἶναι ἡπιωτέρα καὶ ἐπιτυχάνονται προϊόντα καλύτερας ποιότητος. Ἡ βιομηχανία κονσερβῶν ἔχει ἐπιτελέσει πολλὰς προόδους εἰς τὸν τομέα τῆς ἐλαττώσεως τῶν ἀλλοιώσεων τούτων διὰ τῆς εἰσα-

* Παροῦσα διεύθυνσις: Research Assistant Dept. of Food Technology, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. U.S.A.

** Μία καλλιέργεια μικροοργανισμῶν (βακτηρίων, ζυμῶν ἢ εὐρωτομυκήτων) θεωρεῖται ὅτι κατεστράφη ὅταν ἀπωλέσῃ πᾶσαν ἰκάνότητα πολλαπλασιασμοῦ.

γωγής μεθόδων ταχείας θερμάνσεως και έσχατως δια τής εφαρμογής τής άσηπτικής κονσερβοποίησης (aseptic canning) (3).

Τά άνωτέρω προβλήματα τής θερμικής άποστειρώσεως υπεχρέωσαν τους έπιστήμονας τροφίμων όπως ζητήσουν άλλας μεθόδους συντηρήσεως τροφίμων και αί άτομικαί άκτινοβολίαί έθεωρήθησαν ότι ύπόσχονται πολλά εις τον τομέα τουτον.

Άτομικαί άκτινοβολίαί

Έκ τών άτομικών άκτινοβολιών αί άκτίνες γ και αί καθοδικαί άκτίνες (ήλεκτρονία) έχουν τήν μεγαλύτεραν σημασίαν προκειμένου περι εφαρμογών εις τήν άποστείρωσιν τών τροφίμων. Αί άκτινοβολίαί αυταί καλούμεναι συνήθως ιονίζουσαι άκτινοβολίαί (ionizing radiations) ήτο γνωστόν άπό πολλών έτών ότι έχουν βακτηριοκτόνους ιδιότητας, αλλά μόλις κατά τά τελευταία δέκα έτη έμελετήθησαν λεπτομερώς.

Δέον νά αναφερθοῦν και δύο άλλαι μορφαί άκτινοβολιών, αί όποιαί έχουν δοκιμασθή επί τών τροφίμων — ήτοι αί υπεριώδεις και αί άκτίνες X. Αί υπεριώδεις άκτίνες εκρίθησαν ότι έχουν περιωρισμένην εφαρμογήν λόγω τής πολύ μικράς διεισδυτικής των ικανότητας, αί δέ άκτίνες X, αν και μεγάλη διεισδυτικής ικανότητας, θεωροῦνται λίαν δαπανηραί δια βιομηχανικήν εφαρμογήν, λόγω του έξαιρετικώς χαμηλού βαθμού άποδόσεως κατά τήν παραγωγήν αυτών εκ τών ήλεκτρονίων.

Ός πηγαί ήλεκτρονίων ύψηλής ενεργείας (καθοδικών άκτίνων) χρησιμοποιοῦνται οι έπιταχυνταί ήλεκτρονίων (electron accelerators) και αί ήλεκτροστατικά γεννήτρια Van de Graaff. Δέσμαι ήλεκτρονίων ενεργείας 1 έως 10 Mev δύνανται νά παραχθοῦν ($1 \text{ Mev} = 10^6 \text{ ev} = 1,62 \times 10^{-6} \text{ ergs}$).

Τά ήλεκτρονία έχουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι τών άκτίνων γ, π. χ. άπλουστερα έγκατάστασις, κατά βούλησιν λειτουργία και εύκολωτέρα μόνωσις. Το κυριώτερον μειονέκτημα είναι ή μικρά διεισδυτική των ικανότης. Το μέγιστον βάθος R (cm) εις το όποιον δύναται νά διεισδύσῃ μία δέσμη ήλεκτρονίων δίδεται υπό τής εξισώσεως

$$R = \frac{0,52 E - 0,09}{\rho}$$

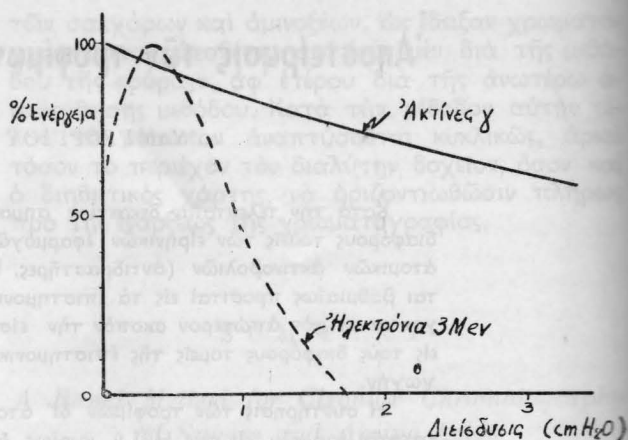
ένθα E ή ενεργεία τών ήλεκτρονίων εις Mev και ρ ή πυκνότης τής ύπ' όψιν μάζης (gm/cm^3) (4).

Όύτω προκειμένου περι ενός έπιταχυντου 1 Mev έχομεν μεγίστην διεισδυσιν εις το ύδωρ ($\rho = 1$) $R = 0,51 \text{ cm}$.

Εις το σχήμα 1 δίδεται ή διεισδυσις τών ήλεκτρονίων και τών άκτίνων γ εντός μάζης ύδατος.

Καθίσταται αναγκαίον όπως αύξηθῇ ή ενεργεία τών έπιταχυντών ή χρησιμοποιηθῇ λεπτόν στρώμα τής πρὸς άποστείρωσιν ούσιας. Υπάρχει όμως εν όριον ενεργείας (περι τά 10 Mev) άνω τής οποίας δυνατόν νά έχωμεν άνεπιθύμητον δευτερογενή ραδιενέργειαν.

Αί άκτίνες γ άποτελοῦν ήλεκτρομαγνητικάς άκτινοβολίας προερχομένης εκ τής διασπάσεως άτό-



Σχ. 1. Άπορρόφησις τών άκτίνων γ και τών ήλεκτρονίων υπό μάζης ύδατος. Τα ήλεκτρονία παρουσιάζουν χαρακτηριστικήν κατανομήν τής ενεργείας με μέγιστον εντός τής μάζης και άπορροφώνται τελείως εις βάθος όλίγων cm, ενώ αί άκτίνες γ διεισδύουν βαθύτερον, ακολουθούσαι τον νόμον τής λογαριθμικής άπορροφήσεως τής ήλεκτρομαγνητικής ενεργείας.

μων διαφόρων στοιχείων. Ός πηγαί άκτίνων γ δύνανται νά χρησιμοποιηθοῦν οι άτομικαί άντιδραστήρες ή αί πηγαί ραδιενεργών ισωτόπων (π. χ. Co^{60} , Cs^{137}). Επίσης πρὸς τον σκοπόν τουτον δύνανται νά χρησιμοποιηθοῦν τά υποπροϊόντα τής λειτουργίας τών άντιδραστήρων ούρανίου εις ήμικατεργασμένην ή κατεργασμένην μορφήν. Αί ύλαι αυταί είναι εύθηνοτεροι και αναμένεται ότι θα καταστοῦν διαθέσιμοι εις μεγάλας ποσότητας εις το έγγυς μέλλον (5). Αί άκτίνες γ έχουν μεγάλην διεισδυτικήν ικανότητα, ή δέ άπορρόφησις των υπό τινος μάζης διέπεται υπό του γενικοῦ νόμου Beer $\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}$ ένθα I_0 ή αρχική έντασις τών άκτίνων, I ή έντασις εις βάθος x (cm) και μ σταθερά, χαρακτηριστική δια δοθείσαν όμοιογενή μάζαν.

Αί εν χρήσει μονάδες άτομικών άκτινοβολιών είναι αί εξής:

Roentgen (r): Ιονίζουσα ενεργεία ίσοδύναμος με τήν άπορρόφησιν 83 ergs ανά gm άέρος.

Roentgen equivalent physical (rep): Άπορρόφησις 93 ergs Ιονίζουσης ενεργείας ανά gm μάζης. ($1 \text{ Megarep} = 10^6 \text{ rep}$).

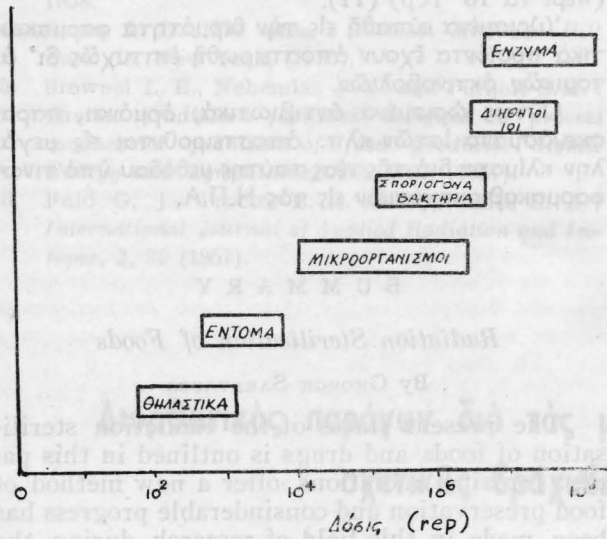
Έσχατως έγένετο δεκτή ή μονάς rad άντιστοιχοῦσα με τήν άπορρόφησιν 100 ergs ανά gm μάζης ($1 \text{ Magarad} = 10^6 \text{ rad}$).

Curie: Ίσχύς Ισοτόπου πηγής ίσοδυναμούσα με τήν διάσπασιν $3,7 \times 10^{10}$ άτόμων ανά δευτερόλεπτον. ($1 \text{ Watt} = 70 \text{ Curies } \text{Co}^{60}$).

Εις το Τεχνολογικόν Ίνστιτούτον Μασσαχουσέτης χρησιμοποιοῦνται δια τās μελέτας άποστειρώσεως τροφίμων εις έπιταχυντής ήλεκτρονίων 1 Mev, μία πηγή Ισοτόπου Co^{60} Ισχύος 1000 Curie και τελευταίως εις άντιδραστήρ 1000 Kw. Αί χρησιμοποιούμεναι δόσεις δια τήν άποστείρωσιν τών τροφίμων είναι τής τάξεως τών 2 Megarep.

Ραδιοβακτηριολογία - Ραδιοχημεία

Ὡς γενικός κανὼν δύναται νὰ ἐξαχθῆ ὅτι ὅσον ἀπλουστέρα ἢ μορφῇ ἑνὸς ὀργανισμοῦ τόσον μεγαλυτέρα ἢ ἀντοχὴ του εἰς τὰς ἀκτινοβολίας. Τὸ σχῆμα 2 δεικνύει τὰς ἀπαιτούμενας δόσεις ἀδρανοποιήσεως τῶν διαφόρων μορφῶν ζωῆς. Ἔχει ἀποδει-



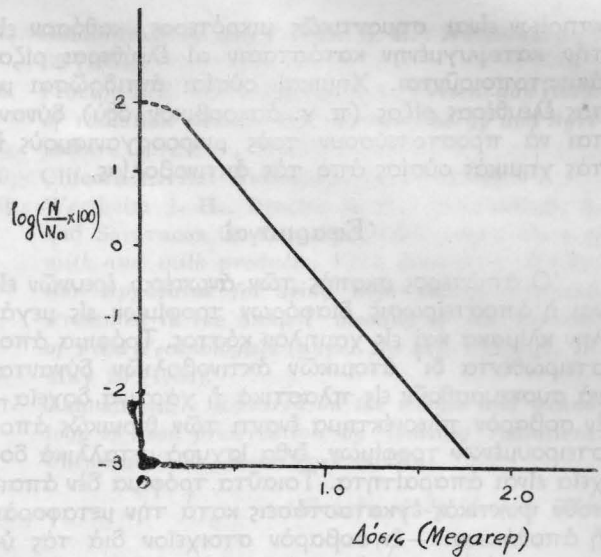
Σχ. 2. Ἀδρανοποιήσεις τῶν διαφόρων μορφῶν ζωῆς ὑπὸ τῶν ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν. Δόσεις ἄνω τῶν 10⁶ rep ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν ἀποστείρωσιν τῶν τροφίμων. Σημειωτέον ὅτι τὰ ἔνζυμα εἶναι λίαν ἀνθεκτικὰ εἰς τὰς ἀκτινοβολίας, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν θερμότητα, ἔνθα τὰ ἔνζυμα ἀδρανοποιοῦνται πρὶν ἢ καταστραφῶν οἱ μικροοργανισμοί.

χθῆ ὅτι οἱ θερμικῶς ἀνθεκτικοὶ μικροοργανισμοὶ ἀπαιτοῦν μεγαλύτερας δόσεις ἀκτινοβολίας πρὸς ἀδρανοποίησιν. Βακτήρια παράγοντα σπόρια (π.χ. *C. Botulinum*) εἶναι ἀνθεκτικώτερα ἀπὸ τὰ μὴ σποριογόνα βακτήρια καὶ γενικῶς τὰ βακτήρια ὡς ὁμάς εἶναι ἀνθεκτικώτερα τῶν ζυμῶν καὶ τῶν εὐρωτομυκήτων (6).

Ἡ καταστροφή μιᾶς καλλιιεργείας ἀναεροβίων βακτηρίων ὑπὸ καθοδικῶν ἀκτίνων δίδεται εἰς τὸ σχῆμα 3. Ὁ ἀριθμὸς τῶν μικροοργανισμῶν οἱ ὁποῖοι ἐπιζοῦν μετὰ τὸ πέρασ δοθείσης ἀκτινοβολίας

παρέχεται ὑπὸ τοῦ τύπου $N = N_0 \times e^{-\frac{D}{D_0}}$ ἔνθα N_0 καὶ N ὁ ἀριθμὸς τῶν μικροοργανισμῶν πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἀκτινοβολίαν, D ἡ δόσις τῆς χρησιμοποιηθείσης ἀκτινοβολίας (rep) καὶ D_0 ἡ «δόσις ἀδρανοποιήσεως» — ἢ τοι ἡ δόσις εἰς rep, ἡ ἀπαιτούμενη διὰ τὴν καταστροφὴν 63% δοθέντος πληθυσμοῦ. Εἶναι χαρακτηριστικὸν ὅτι ἡ ἀδρανοποίησις τῶν μικροοργανισμῶν ὑπὸ τῆς θερμότητος ἢ ὑπὸ τῶν ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν εἶναι λογαριθμικὴ συνάρτησις.

Δύο βασικαὶ θεωρίαι ἔχουν προταθῆ πρὸς ἐξήγησιν τῆς ἀδρανοποιήσεως τῶν μικροοργανισμῶν

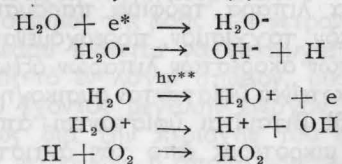


Σχ. 3. Χαρακτηριστικὴ καμπύλη ἀδρανοποιήσεως ἀναεροβίου σποριογόνου βακτηρίου (P.A.—76H) ὑπὸ καθοδικῶν ἀκτίνων. N παριστᾷ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἐκάστοτε βακτηρίων καὶ N_0 τὸν ἀριθμὸν τῶν βακτηρίων ἅμα τῇ ἐνάρξει τῆς ἀκτινοβολίας (6).

καὶ γενικῶς τῆς ἀλλοιώσεως τῶν εὐπαθῶν χημικῶν μορίων ὑπὸ τῶν ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν.

1) Ἡ θεωρία τῆς εὐθείας δράσεως ἢ «θεωρία στόχου» (target theory), κατὰ τὴν ὁποίαν ἐν εὐπαθῆ σημείον ἑνὸς μικροοργανισμοῦ ἢ ἑνὸς μορίου ἀδρανοποιεῖται δι' ἀπ' εὐθείας κρούσεως (direct hit) τῶν ὑψηλῆς ἐνεργείας ἠλεκτρονίων ἢ quanta. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀδρανοποιουμένων μορίων εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας.

2) Ἡ θεωρία τῆς ἐμμέσου δράσεως (Indirect effect), κατὰ τὴν ὁποίαν οἱ μικροοργανισμοὶ ἢ τὰ χημικὰ μόρια ἀδρανοποιοῦνται ὑπὸ τῶν ἐλευθέρων ριζῶν αἱ ὁποῖαι παράγονται κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἀκτινοβολιῶν ἐπὶ τοῦ ὕδατος. Οὕτως αἱ κάτωθι ἀντιδράσεις εἶναι γνωσταὶ (7).



Αἱ ἐλεύθερα ρίζα τοῦ ὑδρογόνου, ὑδροξυλίου καὶ ὑδροξυπεροξυλίου (HO_2 , hydroxyperoxyl radical) εἶναι ἰσχυρὰ ὀξειδωτικὰ ἢ ἀναγωγικὰ μέσα καὶ διὰ σειρᾶς ἀντιδράσεων προκαλοῦν χημικὰς ἀλλοιώσεις εἰς δοθὲν εὐπαθῆς μόριον ἢ δοθέντα μικροοργανισμόν. Μία ἐμμεσὸς ἀπόδειξις τοῦ ἀνωτέρου μηχανισμοῦ καθίσταται ἐμφανῆς ὅταν ἀκτινοβολήσωμεν ἐν αἰώρημα βακτηρίων εἰς τὴν ρευστὴν καὶ εἰς τὴν κατεψυγμένην κατάστασιν. Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀδρανοποιουμένων βα-

* e = ἠλεκτρόνια ὑψηλῆς ἐνεργείας.
** $h\nu$ = ἠλεκτρομαγνητικὴ ἐνέργεια.

κτηρίων είναι σημαντικῶς μικρότερος, καθόσον εἰς τὴν κατεψυγμένην κατάστασιν αἱ ἐλεύθεραι ρίζαι ἀκίνητοποιοῦνται. Χημικαὶ οὐσίαι ἀντιδρῶσαι μὲ τὰς ἐλευθέρως ρίζας (π. χ. ἀσκορβικὸν ὄξύ) δύναται νὰ προστατεύσουν τοὺς μικροοργανισμοὺς ἢ τὰς χημικὰς οὐσίας ἀπὸ τὰς ἀκτινοβολίας.

Ἐφαρμογαὶ

Ὁ ἀπώτερος σκοπὸς τῶν ἀνωτέρω ἐρευνῶν εἶναι ἡ ἀποστείρωσις διαφόρων τροφίμων εἰς μεγάλην κλίμακα καὶ εἰς χαμηλὸν κόστος. Τρόφιμα ἀποστερωθέντα δι' ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν δύναται νὰ συσκευασθοῦν εἰς πλαστικὰ ἢ χάρτινα δοχεῖα—ἐν σοβαρὸν πλεονέκτημα ἐναντι τῶν θερμικῶς ἀποστερουμένων τροφίμων, ἔνθα ἰσχυρὰ μεταλλικὰ δοχεῖα εἶναι ἀπαραίτητα. Τοιαῦτα τρόφιμα δὲν ἀπαιτοῦν ψυκτικὰς ἐγκαταστάσεις κατὰ τὴν μεταφορὰν ἢ ἀποθήκευσιν—ἐν σοβαρὸν στοιχείον διὰ τὰς ὑποαναπτύκτους κυρίως χώρας.

Τὰ κυριώτερα προβλήματα, τὰ ὁποῖα ἀντιμετωπίζονται σήμερον πρὶν ἢ γίνῃ ἐφικτὴ ἡ βιομηχανικὴ ἐφαρμογὴ τῶν ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν εἰς τὰς βιομηχανίας τροφίμων συνοψίζονται κατωτέρω (8).

1) *Κόστος.* Αἱ διαθέσιμοι σήμερον πηγαὶ ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν εἶναι περιωρισμένοι καὶ πλέον δαπανηραὶ τῶν θερμικῶν πηγῶν. Τὸ κόστος ἀκτινοβολίας δι' ἠλεκτρονικῶν ἐπιταχυντήρων ἀνέρχεται σήμερον περίπου εἰς 1 cent (0,30 δρ.) ἀνὰ χιλιόγραμμα, ἐνῶ τὸ κόστος θερμικῆς ἀποστείρωσεως ἀνέρχεται σήμερον εἰς τὰς Η.Π.Α. εἰς 0,1 cent (0,03 δρ.) ἀνὰ χιλιόγραμμα (9).

2) *Χημικαὶ ἀλλοιώσεις.* Τὸ σοβαρώτερον πρόβλημα εἰς τὸν τομέα τῆς ἀποστείρωσεως τῶν τροφίμων εἶναι αἱ ἀνεπιθύμητοι χημικαὶ ἀντιδράσεις τῶν ἀκτινοβολουμένων τροφίμων, συνοδευόμεναι συνήθως ὑπὸ ὀργανοληπτικῶν ἀλλοιώσεων.

Τὰ περισσότερα τρόφιμα, ἀκτινοβολουμένα μὲ τὰς ἀπαιτουμένας διὰ τὴν ἀποστείρωσιν δόσεις (περὶ τὰ 2 Megarep) ὑφίστανται αἰσθητὰς ἀλλοιώσεις γεύσεως, χρώματος καὶ ὕψης. Οὕτως ἀκτινοβולהθέντα λιπαρὰ τρόφιμα παρουσιάζουν χαρακτηριστικὸν ταγγισμὸν, προερχόμενον ἐκ τῆς ὀξειδώσεως τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων.

Αἱ πρωτεῖναι ὑφίστανται φυσικοχημικὰς ἀλλοιώσεις, αἱ δὲ βιταμίνοι ὑφίστανται ἀπωλείας τινάς, συνήθως μικροτέρας ἀπὸ τὰς ἀντιστοίχους ἀπωλείας τῆς θερμικῆς ἀποστείρωσεως. Τοξικολογικαὶ ἔρευναί ἐπὶ πειραματοζῶων δεικνύουν ὅτι οὐδεμία ἐπιβλαβὴς τοξικὴ ἀλλοίωσις ἐπέρχεται κατὰ τὴν ἀκτινοβολίαν τῶν τροφίμων μὲ τὰς ἐν χρήσει δόσεις. Αἱ ἀνεπιθύμητοι χημικαὶ ἀντιδράσεις δύναται νὰ ἀντιμετωπισθοῦν διὰ τῆς προσθήκης δεκτῶν τῶν ἐλευθέρων ριζῶν, διὰ τῆς χρήσεως ἀδρανῶν ἀτμοσφαιρῶν (N_2 , He) ἢ διὰ τῆς ἐν κενῷ ἀποστάξεως τῶν ὁμηρῶν οὐσιῶν (10). Ἡ τελευταία μέθοδος, ἐφαρμοσθεῖσα κατὰ τὴν ἀποστείρωσιν γάλακτος ὑπὸ καθοδικῶν ἀκτίνων καὶ ἀκτίνων γ , ἀπέδωσε προϊόν ἄνευ ὀργανοληπτικῶν ἀλλαγῶν.

Μεταξὺ τῶν προταθειῶν μεθόδων ἐφαρμογῆς

τῶν ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν εἰς τὴν βιομηχανίαν τροφίμων ἀναφέρομεν τὴν ταυτόχρονον χρῆσιν ἐλαφρῶς θερμότητος καὶ χαμηλῶν δόσεων ἀκτινοβολίας, τὴν ἐπιφανειακὴν παστερίωσιν τῶν τροφίμων (περὶ τὰ 10^5 rep), τὴν καταστροφὴν τῶν ἐντόμων εἰς τὰ ἀποθηκευμένα δημητριακὰ καὶ τὴν παρεμπόδισιν βλαστήσεως τῶν ἀποθηκευμένων πατατῶν (περὶ τὰ 10^4 rep) (11).

Ὡρισμένα εὐπαθῆ εἰς τὴν θερμότητα φαρμακευτικὰ προϊόντα ἔχουν ἀποστειρωθῆ ἐπιτυχῶς δι' ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν.

Οὕτως ὀρισμένα ἀντιβιοτικά, ὁρμόναι, παρασκευάσματα ἰσθῶν κλπ. ἀποστειροῦνται εἰς μεγάλην κλίμακα διὰ τῆς νέας ταύτης μεθόδου ὑπὸ τινῶν φαρμακοβιομηχανιῶν εἰς τὰς Η.Π.Α.

S U M M A R Y

Radiation Sterilisation of Foods

By GEORGE SARAVACOS

The present status of the Radiation sterilisation of foods and drugs is outlined in this paper. Ionizing radiations offer a new method of food preservation and considerable progress has been made in this field of research during the last ten years, particularly in the U.S.A.

The basic principles of thermal processing (Canning) are reviewed since there are many similarities of thermal and ionizing energy as regards to sterilisation. The order of death of bacteria is logarithmic in both cases and there seems to be an analogy between temperature ($^{\circ}F$) and radiation dose (rep).

Spore-forming bacteria (e.g. Cl. Botulinum) are very resistant to ionizing radiations and doses of 2—3 Megarep are required for their destruction. As a general rule the simpler the form of life the more the resistance to radiations.

Accepted doses of sterilisation are in the neighborhood of 2 Megarep and at this level most of the enzymes are not inactivated. Most of the foods exposed to such radiations produce undesirable flavor changes.

The main problems facing radiation sterilisation to day are,

1) Supply of high energy sources at competitive cost (Isotopic sources, Nuclear reactors, Electron accelerators).

2) The prevention of undesirable side reactions in the foods irradiated.

Recent progress shows some promise for the overcoming of these problems and many new alternatives (e.g. combination of mild heat and radiation) are investigated.

It is believed that radiation sterilisation has a number of advantages over thermal processing and eventually it will become an important process in the food and drug industries.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Stumbo C. R. : *Advances in Food Research* 2, 47, (1949).
2. Ball C. O. : *Sterilisation in food technology*. Mc Graw - Hill Book Co., New York, 1957.
3. Havighorst C. R. : *Food Engineering*, 30, March 1958.
4. Evans R. D. : *The atomic nucleus*. McGraw - Hill Book Co. New York, (1955).
5. Brownel L. E., Nehemias J. V. and Purhoit S.M. : *Gamma-radiation facilities designed to process commercial quantities of food products*. *Atomic Energy and Agriculture*, A.A.A.S., (1957).
6. Fuld G. J., Proctor B. E. and Goldblith S. A. : *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 2, 35 (1957).
7. Goldblith S. A. and Proctor B. E. : *Nucleonics*, 12, 32 (1954).
8. Proctor B.E. and Goldblith S.A. : *Present day status of radiation sterilisation*. *Atomic Energy and Agriculture* A.A.A.S., (1957).
9. Clifcorn L. E. : *Nucleonics*, 13, 39 (1955).
10. Wertheim J. H., Proctor B. E., Goldblith S. A. and Saravacos G. D. : *Radiation preservation of milk and milk products. VIII. Radiation distillation apparatus for using high energy electrons*. Presented in the annual meeting of the Institute of Food Technologists (paper No 41). Chicago, Ill. May 25 (1958).
11. Hannan R.S. : *Research on the science and technology of food preservation by ionizing radiations*. Chemical Publ., New York (1956).

(Εισήχθη τῆ 2α Ἰουλίου 1958)

Διορθωτικός παράγων διὰ τὰς μετρήσεις τοῦ ρυθμοῦ διασπάσεων σχετικῶς βραχυβίων ραδιοϊσοτόπων

Ἑπὶ Σ. Δ. ΔΑΝΙΗΛΟΠΟΥΛΟΥ

Ὅταν κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ρυθμοῦ διασπάσεων ἑνὸς ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου ἡ μέτρηση παρατείνεται ἐπὶ χρονικὸν διάστημα συγκρίσιμον μὲ τὸν χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ τοῦ ἰσοτόπου, τὸ πηλίκον τῶν μετρηθεισῶν κρούσεων πρὸς τὸν χρόνον μετρήσεως δὲν παριστᾷ τὸν ἀληθῆ ρυθμὸν κρούσεων κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἐνάρξεως τῆς μετρήσεως.

Εἰς τὰ κατωτέρω δίδεται ὁ θεωρητικὸς ὑπολογισμὸς διορθωτικοῦ παραγόντος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀληθοῦς ρυθμοῦ κρούσεων, ὡς καὶ ἡ πειραματικὴ ἐπαλήθευσις αὐτοῦ.

Εἰσαγωγή

Αἱ μετρήσεις ραδιενεργείας, ὡς γνωστὸν, ἔδωσαν τὴν δυνατότητα παρακολουθήσεως φαινομένων κατὰ τὰ ὁποῖα εἴτε παρεμβάλλονται ραδιενεργοὶ οὐσίαι, εἴτε παράγονται τοιαῦται. Οὕτω, ἐκτὸς ἀπὸ τὰς ποικίλας ἐφαρμογὰς τῶν ραδιοϊσοτόπων εἰς τὴν χημείαν, βιολογίαν, βιομηχανίαν, κατὰ τὰς ὁποίας ὁ προσδιορισμὸς διαφορῶν μεγεθῶν ἀνάγεται εἰς τὴν μέτρησιν τῆς ραδιενεργείας ἑνὸς δείγματος, παρασκευάσματος ἢ ἐξαρτήματος, αἱ μετρήσεις αὗται χρησιμεύουν διὰ τὸν ἔμμεσον προσδιορισμὸν τῶν κατανομῶν νετρονίων, ἐντὸς πολλαπλασιαστικῶν ἢ ἐπιβραδυντικῶν μέσων, αἱ ὁποῖαι ἐπιτρέπουν τὸν προσδιορισμὸν μεγεθῶν ἢ παραμέτρων χρησίμων διὰ τὴν θεωρίαν τῶν πυρηνικῶν ἀντιδραστήρων.

Ὡς παράδειγμα ἀναφέρομεν τὸν προσδιορισμὸν τῆς κατανομῆς τῆς ροῆς τῶν νετρονίων (1) ἐντὸς ὑποκρισίμου πολλαπλασιαστικοῦ μέσου, δηλαδὴ μίγματος ἐπιβραδυντικοῦ ὕλικου μετὰ σχασίμου

τοιοῦτου, ἢ ἀπλῶς ἐπιβραδυντικοῦ μέσου, ἐντὸς τῶν ὁποίων εἰσήχθη πηγὴ νετρονίων.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς ροῆς τῶν νετρονίων εἰς τὴν σημείον τοῦ μέσου δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ διὰ τοποθετήσεως, εἰς τὸ ἐν λόγω σημείον, μικροῦ φύλλου ἐξ ὕλικου ἔχοντος μεγάλην ἐνεργὸν διατομὴν ἐνεργοποίησεως διὰ τὴν περιοχὴν τοῦ φάσματος ἐνεργειῶν τῶν νετρονίων, ἢ ὁποῖα ἐνδιαφέρει τὸν ἐρευνητὴν.

Ἐν τῷ ἑνδεδειγμένῳ κατάλληλῳ διὰ τοιαύτας μετρήσεις εἶναι τὸ ἴνδιον ἀποτελούμενον κυρίως ἀπὸ τὸ ἰσότοπον 115 ($95,8\%$). Τὸ ἴνδιον 115 ἀπορροφᾷ ἐκλεκτικῶς νετρόνια ἐνεργείας $1,44 \text{ eV}$ ἔχον δι' αὐτὴν τὴν ἐνέργειαν ἐνεργὸν διατομὴν ἀνωτέραν τῶν $20\,000$ barns. Οὕτω, ἡ μέση ἐνεργὸς διατομὴ διὰ νετρόνια ἐνεργείας κατωτέρας τῶν 2 eV εἶναι μεγάλη. Δι' ἀπορροφήσεως ἑνὸς νετρονίου τὸ ἴνδιον 115 μεταπίπτει διὰ μιᾶς ἀντιδράσεως (n, γ) εἰς ἴνδιον 116 . Τοῦτο εἶναι ραδιενεργὸν μεταστοιχείουμένον εἰς κασσίτερον 116 , δι' ἐκπομπῆς σωματιδίου β^- συνοδευομένου ὑπὸ ἀκτινοβολίας γ . Μετροῦντες δι' ἄ-

παριθμητού σπινθηρισμού ή Geiger την ραδιενέργειαν κόρου * A_{∞} του σχηματισθέντος I_{11}^{116} εύρισκομεν τήν ροήν τών νετρονίων εκ τής σχέσεως

$$A_{\infty} = V \Sigma_0 \Phi$$

ἐνθα V είναι ὁ ὄγκος τοῦ φύλλου ἰνδίου, Σ_0 ἡ μακροσκοπική ἐνεργὸς διατομή τοῦ I_{11}^{116} διὰ τήν ἀντίδρασιν (n, γ) καὶ Φ ἡ ροή τών νετρονίων εἰς τήν περιοχὴν ὅπου ἐτοποθετήθη τὸ φύλλον.

Ἐνίοτε ζητεῖται ἡ ροή τών θερμικῶν νετρονίων ἢτοι τών ἐχόντων ἐνέργειαν κατωτέραν τῶν 0,5 eV. Εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην λαμβάνεται νέα μέτρησις με φύλλον ἰνδίου περιβεβλημένον με κάδμιον. Τὸ κάδμιον ἀπορροφᾷ ἰσχυρῶς τὰ νετρόνια ἐνεργείας κατωτέρας τῶν 0,5 eV καὶ οὕτω μόνον νετρόνια ἐνεργείας ἀνωτέρας τῶν 0,5 eV δύνανται νὰ προσβάλουν καὶ νὰ ἐνεργοποιήσουν τὸ ἐντὸς τοῦ καδμίου φύλλον ἰνδίου. Ἡ διαφορὰ τῶν δύο μετρήσεων, ἀνευ καὶ μετὰ περιβλήματος καδμίου δίδει προφανῶς τήν ραδιενέργειαν τήν ὀφειλομένην εἰς τὰ θερμικὰ νετρόνια, ἐπιτρέπει συνεπῶς τὸν ὑπολογισμόν τῆς ροῆς αὐτῶν.

Λόγω τῆς σχετικῶς μικρᾶς μέσης ἐνεργοῦ διατομῆς ἐνεργοποιήσεως τοῦ ἰνδίου διὰ τὰ ἐπιθερμικὰ νετρόνια (δηλ. ἐνεργείας μεγαλύτερας τοῦ ἐνὸς eV) ἡ ἐπαγομένη ραδιενέργεια δὲν εἶναι σημαντικὴ, ἰδίως ὅταν προσδιορίζονται ἀσθενεῖς ροαὶ ὡς αἱ ἐντὸς ὑποκρισίμων συγκροτημάτων. Ἡ λήψις μετρήσεων με ἀκρίβειαν 1% προϋποθέτει τήν καταμέτρησιν 10.000 σωματιδίων διὰ τοῦ ἀπαριθμητοῦ, ὅπερ συνεπάγεται τήν παράτασιν τοῦ χρόνου μετρήσεως.

Ἐὰν τὸ μετρούμενον ραδιοϊσότοπον εἶναι σχετικῶς βραχύβιον ὡς τὸ I_{11}^{116} (χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ 54,3 λεπτά), ἡ παράτασις τῆς μετρήσεως ἐπὶ 10 ἢ 15 λεπτά εἰσάγει σημαντικὸν σφάλμα εἰς τὸν ὑπολογιζόμενον ρυθμὸν κρούσεων ἐκ τοῦ ὁποῦ προσδιορίζεται ὁ ρυθμὸς διασπάσεως.

Κατὰ τήν διεξαγωγὴν τοιούτων μετρήσεων ἡχθημεν εἰς τὸν ὑπολογισμόν διορθωτικοῦ παράγοντος διὰ μετρήσεις σχετικῶς βραχυβίων ραδιοϊσοτόπων παρατεινομένας ἐπὶ χρονικὸν διάστημα ἀποτελοῦν σημαντικὸν κλάσμα τοῦ χρόνου ὑποδιπλασιασμοῦ τοῦ ἰσοτόπου ἢ καὶ πολλαπλάσιον αὐτοῦ.

Τοῦ θεωρητικῶς ὑπολογισθέντος διορθωτικοῦ παράγοντος ἐγένετο καὶ πειραματικὴ ἐπαλήθευσις.

Θεωρητικὸς ὑπολογισμὸς

Ὁ μετρούμενος ἐντὸς ἀπαριθμητικῆς διατάξεως ρυθμὸς κρούσεων ραδιενεργοῦ παρασκευάσματος εἶναι μέγεθος ἀνάλογον τοῦ ρυθμοῦ διασπάσεως, ὁ δὲ συντελεστὴς ἀναλογίας καλεῖται ἀπόδοσις τῆς ἀπαριθμητικῆς διατάξεως. Ὡς ἐκ τούτου ἐφ' ἐξῆς θὰ ἀναφερόμεθα μόνον εἰς τὸν ρυθμὸν

* Ἡ ραδιενέργεια (ρυθμὸς διασπάσεως) κόρου λαμβάνεται θεωρητικῶς δι' ἐκθέσεως τοῦ ἐνεργοποιουμένου ὑλικοῦ ἐπὶ ἀπειρον χρονικὸν διάστημα εἰς τήν νετρονικὴν ροήν. Εἰς τήν περίπτωσιν τοῦ I_{11} ἀρκεῖ πρακτικῶς ἐν εἰκοσιτετράωρον.

κρούσεων τὸν ὁποῖον θὰ συμβολίσωμεν διὰ τοῦ $C(t)$ διότι εἶναι ἐν γένει συνάρτησις τοῦ χρόνου.

Ἡ ἐξάρτησις τοῦ ρυθμοῦ κρούσεων ἀπὸ τὸν χρόνον εἶναι διπλῆ :

1. Λόγω διαρκοῦς διασπάσεως τῶν ραδιενεργῶν πυρήνων, οὔτοι ἐλαττοῦνται καὶ ὁ ρυθμὸς διασπάσεως $\frac{dN}{dt}$ ἐλαττοῦται συμφώνως πρὸς τήν σχέσιν

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N = -\lambda N_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

ἐνθα N_0 καὶ N ὁ ἀρχικὸς καὶ ὁ ἀνὰ πᾶσαν στιγμὴν ἀριθμὸς ραδιενεργῶν πυρήνων ἀντιστοίχως, καὶ λ ἡ σταθερὰ διασπάσεως.

2. Τὸ φαινόμενον τῆς ραδιενεργείας εἶναι στατιστικόν, ἡ ἐκπομπὴ δηλαδὴ ἐνὸς σωματιδίου ἐκ ραδιενεργοῦ πυρήνους εἶναι τελείως τυχαία, ἀκολουθοῦσα τοὺς νόμους τῶν πιθανοτήτων. Οὕτως ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι διαθέτομεν πάντοτε τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ραδιενεργῶν πυρήνων, ὁ ἐντὸς ἴσων χρονικῶν διαστημάτων δι' ἀπαριθμητοῦ καταμετρούμενος ἀριθμὸς σωματιδίων δὲν εἶναι ὁ αὐτὸς ἀλλὰ κυμαίνεται περὶ μίαν μέσην τιμὴν M .

Εἰς τήν πράξιν προσδιορίζονται μόνον μέσαι τιμαὶ τοῦ ρυθμοῦ κρούσεων R διὰ διαιρέσεως τοῦ μετρηθέντος ἀριθμοῦ κρούσεων n διὰ τοῦ χρόνου T ἐντὸς τοῦ ὁποῦ ἐμετρήθη ἢτοι :

$$R = \frac{n}{T} \quad (2)$$

Θεωρητικῶς δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι ὑπάρχει ἀνὰ πᾶσαν χρονικὴν στιγμὴν t μία τιμὴ τοῦ ρυθμοῦ κρούσεων — ἀσχετῶς ἂν δὲν δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν αὐτὴν πειραματικῶς — ἡ ὁποία ἰσοῦται με τήν ἐκάστοτε τιμὴν τῆς συναρτήσεως $C(t)$. Ἡ μέτρησις n κρούσεων ἐντὸς χρονικοῦ διαστήματος T ἐκφράζεται μαθηματικῶς :

$$n = \int_t^{t+T} C(t) dt \quad (3)$$

συνεπῶς ὁ πειραματικῶς προσδιοριζόμενος μέσος ρυθμὸς κρούσεων κατὰ τήν χρονικὴν στιγμὴν t , εἶναι :

$$R(t) = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} C(t) dt \quad (4)$$

Ὅταν ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ εἶναι σχετικῶς μέγας, δηλαδὴ ἡ σταθερὰ διασπάσεως λ μικρά, ὁ παράγον $e^{-\lambda t}$ εἰς τήν σχέσιν (1) δύναται νὰ ληφθῆ κατὰ προσέγγισιν ἴσος πρὸς τὴν μονάδα καὶ ὁ ρυθμὸς διασπάσεως $\frac{dN}{dt}$ ἀνεξάρτητος τοῦ χρόνου ἀπὸ ἀπόψεως ραδιενεργοῦ φθορᾶς. Παράτασις τῶν μετρήσεων διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ R δὲν εἰσάγει σφάλμα· τούναντίον ἡ ἀκρίβεια αὐξάνει διότι ὡς ἀποδεικνύεται (2) ἡ ἀληθὴς τιμὴ τοῦ ρυθμοῦ κρούσεων ἔχει πιθανότητα 95,4% νὰ εὑρίσκεται μεταξύ τῶν τιμῶν

$$R - 2 \sqrt{\frac{R}{T}} \quad \text{καὶ} \quad R + 2 \sqrt{\frac{R}{T}}$$

Συνεπῶς ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ χρόνος T τόσο μικρότερα ἡ περιοχὴ ἐντὸς τῆς ὁποίας εὑρίσκεται ἡ ἀληθὴς τιμὴ τοῦ ρυθμοῦ κρούσεων δηλ. ὁ προσδιορισμὸς αὐτῆς εἶναι ἀκριβέστερος.

Ὅταν ὁμως ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ εἶναι μικρὸς,

δηλαδή ή σταθερά διασπάσεως λ είναι μεγάλη, ό παράγων e-λt μεταβάλλεται μετά του χρόνου, και ό ρυθμός διασπάσεων $\frac{dN}{dt}$ έλαττοϋται έκθετικώς. Οϋτω, διεξαγωγή μετρήσεως από χρόνου t μέχρι χρόνου t + T έχει μεν ως αποτέλεσμα την βελτίωσιν τής τιμής του ρυθμού κρούσεων R από στατιστικής απόψεως αναλόγως τής τιμής του T, ή τιμή όμως αϋτη ίση πρός

$$\frac{1}{T} \int_t^{t+T} C(t)dt$$

είναι μικρότερα του πραγματικού ρυθμού κρούσεων κατά την χρονική στιγμήν t.

Μακροσκοπικώς δυνάμεθα να θεωρήσωμεν την συνάρτησιν C(t) ως γινόμενον δύο συναρτήσεων εκ των οποίων ή μία παριστᾶ την στατιστική μεταβολήν ή δέ έτέρα την μεταβολήν λόγω ραδιενεργού διασπάσεως ήτοι :

$$C(t) = K(t)e^{-\lambda t} \quad (5)$$

Ό αληθής ρυθμός κρούσεων R_t κατά τον χρόνον t θα προσδιορίζετο άνευ σφάλματος λόγω ραδιενεργού φθοράς, αν ήτο δυνατή ή άπομόνωσις των δύο φαινομένων τᾶ όποια παριστᾶνται διά τής σχέσεως (5), θα ήτο δέ

$$R_t = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} K(t)dt \quad (6)$$

Είς την πράξιν όμως προσδιορίζεται έτερον μέγεθος R_T μικρότερον του R_t και ίσον πρός

$$R_T = \frac{1}{T} \int_0^T K(t)e^{-\lambda t}dt \quad (7)$$

Ός αρχικόν χρόνον μετρήσεως δυνάμεθα να λάβωμεν t = 0 διότι, έκείνο τó όποιον ενδιαφέρει είς τᾶ κατωτέρω, δέν είναι ό αρχικός και ό τελικός χρόνος τής μετρήσεως, αλλά τó γεγονός ότι αϋτη διεξάγεται έντός χρονικού διαστήματος T. Οϋτως αντί των σχέσεων (6) και (7) γράφομεν

$$R_0 = \frac{1}{T} \int_0^T K(t)dt \quad (6')$$

και
$$R_T = \frac{1}{T} \int_0^T K(t)e^{-\lambda t}dt \quad (7')$$

Τό ολοκλήρωμα του δεξιού μέλους τής σχέσεως (7') δυνάμεθα να γράψωμεν

$$\int_0^T e^{-\lambda t} \int_0^t K(t')dt' = \left| e^{-\lambda t} \int_0^t K(t)dt \right|_0^T + \lambda \int_0^T e^{-\lambda t} dt \int_0^t K(t')dt'$$

$$= e^{-\lambda T} \int_0^T K(t')dt' + \lambda \int_0^T e^{-\lambda t} dt \frac{1}{t} \int_0^t K(t')dt' \quad (8)$$

Τό ολοκλήρωμα

$$\frac{1}{t} \int_0^t K(t')dt'$$

δυνάμει τής (6') παριστᾶ έναν ρυθμόν κρούσεων R₀(t) ό όποιος διαφέρει του ζητουμένου R₀(T) μόνον λόγω στα-

τιστικής διακυμάνσεως διότι αϊ δύο τιμαί R₀(t) και R₀(T) άντιστοιχοϋν μεν είς διαφορετικές χρονικές διαρκείας έχουον όμως τον αϋτόν αρχικόν χρόνον (t = 0). Έπειδή όμως είς τᾶς τιμάς 0 < t₁ ≤ t₂ ≤ t₃ ≤ ... ≤ T τᾶς όποιας λαμβάνει ή μεταβλητή t άντιστοιχοϋν τιμαί μέσου στατιστικού σφάλματος

$$\sqrt{\frac{R_0(t_1)}{t_1}} \cong \sqrt{\frac{R_0(t_2)}{t_2}} \cong \dots \cong \sqrt{\frac{R_0(T)}{T}}$$

αϊ περιοχαι

$$\left[R_0(t_i) - \sqrt{\frac{R_0(t_i)}{t_i}}, R_0(t_i) + \sqrt{\frac{R_0(t_i)}{t_i}} \right]_{i=1,2,3,\dots} \quad (9)$$

περιέχονται ή μία έντός τής άλλης. Συνεπώς δυνάμεθα να θεωρήσωμεν ότι :

$$R_0(t_1) = R_0(t_2) = \dots = R_0(T) \quad (10)$$

και ή σχέσις (7') δυνάμει των σχέσεων (6'), (8) και (10) γράφεται :

$$R_T = \frac{1}{T} \left[e^{-\lambda T} R_0 T + \lambda R_0 \int_0^T e^{-\lambda t} dt \right]$$

$$= \frac{1}{T} R_0 \left[T e^{-\lambda T} + \frac{1 - e^{-\lambda T}}{\lambda} - T e^{-\lambda T} \right] \quad (11)$$

και τελικώς

$$R_0 = R_T \frac{\lambda T}{1 - e^{-\lambda T}} \quad (12)$$

Προκύπτει ότι ό ζητούμενος διορθωτικός παράγων είναι :

$$\frac{\lambda T}{1 - e^{-\lambda T}} \quad (13)$$

Πειραματική έπαλήθευσις

Διά την πειραματικήν έπαλήθευσιν τής άνωτέρω σχέσεως, έχρησιμοποικήθη φύλλον ινδίου τó όποιον ένεργοποιήθη διά νετρονίων, έκπεμπομένων υπό πηγής ραδιοβηρυλλίου, άτινα έπεβραδύνοντο έντός παραφίνης ώστε να άποκτοϋν ένεργείας τάξεως μεγέθους ένός eV. Τό φύλλον ινδίου έτοποθετήθη άκολουθως έντός άπαριθμητικής διατά-

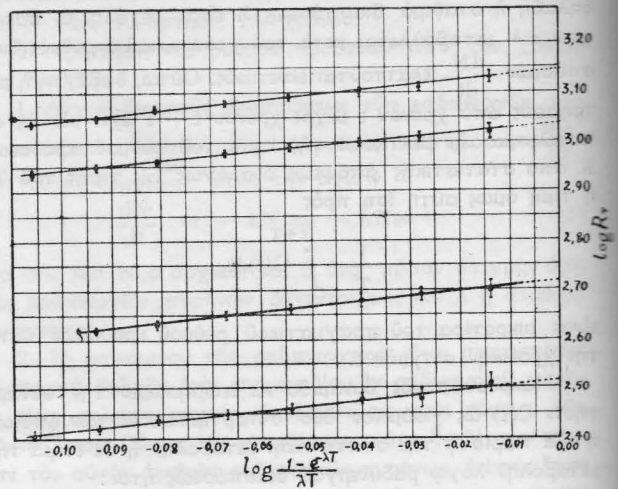
ΠΙΝΑΞ 1. Μετρηθείς ρυθμός κρούσεων διά αύξοντας χρόνους μετρήσεως.

T πρ. λεπτά	n κρούσεις	R _T = $\frac{n}{T}$ κρ/λεπτόν	log R _T
5	6 792	1 358	3,133
10	12 985	1 298	3,113
15	19 029	1 269	3,103
20	24 575	1 229	3,089
25	29 909	1 196	3,078
30	34 875	1 162	3,065
35	39 597	1 131	3,053
40	43 967	1 099	3,041
45	48 019	1 067	3,028
50	51 825	1 036	3,015
55	55 451	1 008	3,003
60	55 805	980	2,991

ΠΙΝΑΞ 2. Διορθωτικός παράγων διατὸ In^{116} συναρτήσει τοῦ χρόνου μετρήσεως

$$\lambda = 0,01276 \text{ λεπτά}^{-1}$$

T πρ. λεπ.	λT	$1 - e^{-\lambda T}$	$\frac{1 - e^{-\lambda T}}{\lambda T}$	$\log \frac{1 - e^{-\lambda T}}{\lambda T}$
5	0,064	0,062	0,969	-0,014
10	0,128	0,120	0,937	-0,028
15	0,191	0,174	0,911	-0,040
20	0,255	0,225	0,882	-0,054
25	0,319	0,273	0,856	-0,067
30	0,383	0,318	0,830	-0,081
35	0,447	0,361	0,808	-0,093
40	0,510	0,400	0,784	-0,106
45	0,574	0,437	0,761	-0,119
50	0,638	0,472	0,740	-0,131
55	0,702	0,505	0,720	-0,143
60	0,766	0,535	0,698	-0,156



Σχ. 1. Γραφική παράστασις τοῦ λογαρίθμου τοῦ ρυθμοῦ κρούσεων R_T συναρτήσει τοῦ ἀντιστρόφου τοῦ διορθωτικοῦ παράγοντος (σχέσις 13). Αἱ εὐθεῖαι ἔχουν τὴν αὐτὴν κλίσην ἀλλὰ διαφορετικὴν τεταγμένην ἐπὶ τὴν ἀρχὴν ἀναλόγως τῆς ραδιενεργείας τοῦ παρασκευάσματος.

ξεως με ἀπαριθμητὴν Geiger καὶ ἐλήφθησαν ἀναγνώσεις ἀνὰ πεντάλεπτον.

Ἐλήφθη οὕτως ὁ ἐντὸς 5, 10, 15... πρ. λεπτῶν καταμετρούμενος ἀριθμὸς σωματιδίων, οἱ δὲ προκύψαντες ρυθμοὶ κρούσεων R_T ὡς φαίνεται εἰς τὸν πίνακα 1, βαίνουν ἐλαττούμενοι.

Διὰ λογαριθμώσεως τῆς σχέσεως (12) προκύπτει:

$$\log R_T = \log R_0 + \log \frac{1 - e^{-\lambda T}}{\lambda T} \quad (13)$$

ἥτις εἶναι σχέσις γραμμική.

Συνεπῶς ὑπολογίζοντες τὸν παράγοντα $\frac{1 - e^{-\lambda T}}{\lambda T}$ δι' ἕκαστον χρονικὸν διάστημα T_i (Πιν. 2) καὶ παριστῶντες γραφικῶς τοὺς λογαρίθμους τῶν ἀντιστοίχων τιμῶν τοῦ ρυθμοῦ κρούσεων συναρτήσει τῶν λογαρίθμων τοῦ ἀνωτέρω παράγοντος, πρέπει νὰ λάβωμεν εὐθεῖαν γραμμὴν ἐὰν ἡ σχέσις (12) εἶναι ἀληθής. Τοῦτο, ὡς διαπιστοῦται ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχ. 1 τῶ ὄντι συμβαίνει.

Διὰ προεκτάσεως τῆς εὐθείας μέχρι τῆς τιμῆς $T = 0$ εὐρίσκομεν τὴν τιμὴν τοῦ R_0 .

Αἱ μετρήσεις ἐπανελήφθησαν διὰ διαφόρους ρυθμοὺς διασπάσεων καὶ ἔδωσαν εὐθείας παραλλήλους. Πράγματι, ἡ σχέσις (13) παριστᾷ οἰκογένειαν εὐθειῶν μετὰ παράμετρον τὸ $\log R_0$.

S U M M A R Y

A Correction Factor for Relatively Short-lived Isotope Counting

By S. D. DANIELOPOULOS

When the counting time of an isotope becomes an appreciable fraction of the half life, the ratio of the measured counts to the counting time does not represent the true counting rate at the time when the measurement began.

A correction factor for calculating the true counting rate was computed theoretically and proved experimentally. Some measurements as well as graphs are also given.

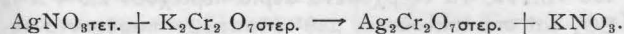
B I B L I O G R A P H Y

1. Samuel Glasstone and Milton S. Edlund: *The Elements of Nuclear Reactor Theory*, Van Nostrand, (1952).
2. Friedlander G. and Kennedy J. W.: *Nuclear and Radiochemistry*, John Wiley and Sons, (1955).

(Εἰσήχθη τῇ 21ῇ Μαΐου 1958)

Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

Μικροσκοπικαί παρατηρήσεις αντιδράσεων εξανθήσεως και μετακαθίζεως. II. Η αντίδρασις μεταξὺ τετηγμένου νιτρικού ἀργύρου και στερεοῦ διχρωμικοῦ καλίου. Γ. Σβάμπ και Θ. Ν. Σκουλικίδη. *Chem. Ber.* 91, 525 (1958). — Ἐμελετήθη ἡ ἀντίδρασις :



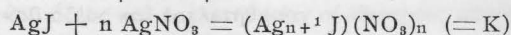
Τὸ κατὰ τὴν ἔναρξιν τῆς ἀντιδράσεως παραγόμενον KNO_3 σχηματίζει εὐτηκτον μετὰ τοῦ ἀντιδρώντος AgNO_3 , εἰς τρόπον ὥστε ἡ ἀντίδρασις δύναται νὰ μελετηθῆ μεταξὺ θερμοκρασίας τήξεως τοῦ AgNO_3 και θερμοκρασίας τήξεως τοῦ εὐτηκτικοῦ $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$. Ἡ ἀντίδρασις δὲν λαμβάνει χώραν ὅταν ὁ AgNO_3 εὐρίσκεται ὑπὸ στερεὰν μορφήν. Ἡ ὅλη μελέτη παρακολουθήθη διὰ τοῦ πολωτικοῦ μικροσκοπίου.

Ἀπεδείχθη ὅτι ἡ χρονικὴ ἐξέλιξις τῆς ἀντιδράσεως ἀποδίδεται διὰ τῆς παραβολῆς Tamman $y^2=kt$, ὅπου ψ : πάχος τοῦ $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, k : σταθερὰ τῆς ταχύτητος και t : χρόνος. Μεταξὺ σταθερᾶς τῆς ταχύτητος και ἀπολύτου θερμοκρασίας ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις Arrhenius μὲσω τῆς ὁποίας ὑπολογίζεται ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως τῆς ἀντιδράσεως ἀνερχομένη εἰς 15,2 Kcal/mol. Ἡ τιμὴ αὕτη και τὸ ὀπτικῶς πιστοποιηθὲν γεγονός ὅτι ὁ $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ σχηματίζεται πρὸς τὸ ἐσωτερικὸν μόνον τοῦ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ἐμφαίνει διάχυσιν τῶν Ag^+ μέσω τοῦ στρώματος τοῦ $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ἄνω ὠρισμένου πάχους τοῦ $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ τὸ φαινόμενον ἀποκλίνει τῆς παραβολῆς λόγω ἀποβολῆς ἐντὸς τοῦ $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ στερεοῦ KNO_3 , ὅπερ ἀποβαλλόμενον τελικῶς και εἰς τὴν ἐπιφάνειαν ἐμποδίζει τὴν διάχυσιν τῶν Ag^+ και ἀναστέλλει τὴν δρᾶσιν. Τοῦτο ἐπιστοποιήθη και διὰ μετρήσεως τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως, ὅταν εἰς τὸν ἀρχικὸν AgNO_3 εἶχε προσμιχθῆ KNO_3 . Δι ἀρχικὴν συγκέντρωσιν 50% εἰς AgNO_3 ἡ ἀντίδρασις δὲν λαμβάνει χώραν λόγω τοῦ ὅτι εἰς τὴν χρησιμοποιηθεῖσαν θερμοκρασίαν τῶν 175°C ἀποβάλλεται στερεὸν KNO_3 . Διὰ μεγαλυτέρας περιεκτικότητος εἰς AgNO_3 ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀποστάσεως τοῦ μίγματος ἐκ τῆς εὐτηκτικῆς θερμοκρασίας. Περαιτέρω πιστοποίησιν τῆς ἀνασταλτικῆς διὰ τὴν ἀντίδρασιν δράσεως τοῦ στερεοῦ KNO_3 ἀποτελοῦν μετρήσεις διὰ μιγμάτων $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3 + 20\% \text{NaNO}_3$, ὅπου ἡ ἀντίδρασις ἀναστέλλεται δι' ἀρχικὰς περιεκτικότητας εἰς AgNO_3 κάτω τῶν 43%, δοθέντος ὅτι ἐνταῦθα ἡ παρουσία NaNO_3 καθιστᾷ εὐτηκτότερον τὸ KNO_3 , τὸ ὁποῖον ἄνευ NaNO_3 ἀποβάλλεται στερεὸν διὰ περιεκτικότητα νιτρικοῦ ἀργύρου 50%.

Θ. Γιαννακόπουλος

Ἐπὶ συμπλόκων ἐνώσεων τοῦ ἀργύρου μετὰ κατιόντων ὡς κέντρων συντάξεως (Koordinationszentrum). K. H. Lieser. *Z. Anorg. und Allg. Chem.* 292, No 1-3, 114 (1957).—Ἐκτὸς τοῦ σχηματισμοῦ συμπλόκων ἀνιόντων τοῦ Ag μετ' ἀλογόνων τοῦ τύπου $(\text{Ag}_n \text{X}_{n+m})^{m-}$, ὅπου X : ἀλογόνον, εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς συμπλόκων κατιόντων τοῦ τύπου $(\text{Ag}_{n+1} \text{X})^{n+}$.

Ὁ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



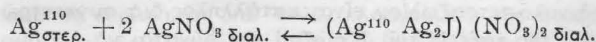
σχηματισμὸς τοιούτων συμπλόκων ἐρευνᾶται διὰ μετρήσεων τῆς ἀγωγιμότητος, τῆς ταπεινώσεως τοῦ σημ. πήξεως και τῆ βοήθεια ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου Ag^{110} . Ἐφ' ὅσον ὁ σχηματισμὸς τοῦ συμπλόκου λαμβάνει χώραν κατὰ τὸ ὡς ἄνω σχῆμα θὰ πρέπει ἡ ἀγωγιμότης διαλύματος AgNO_3 κατὰ τὴν προσθήκην AgJ νὰ ἐλαττωταί, ὅπερ και πιστοποιεῖται πειραματικῶς.

Ἐάν k εἶναι ἡ ἀρχικὴ ἀγωγιμότης διαλύματος AgNO_3 και k' μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ AgJ , Λ_k και Λ_{AgNO_3} αἱ μοριακαὶ ἀγωγιμότητες τοῦ συμπλόκου και τοῦ AgNO_3 και $f(\text{K})$, $f(\text{AgNO}_3)$ οἱ ἀντίστοιχοι συντελεσταὶ ἐνεργότητος προκύπτει ἡ ἐξῆς σχέσηις :

$$\frac{k-k'}{k} = \frac{C_K}{C_{\text{AgNO}_3}} \left(n - \frac{\Lambda_k}{\Lambda_{\text{AgNO}_3}} \cdot \frac{f(k)}{f(\text{AgNO}_3)} \right)$$

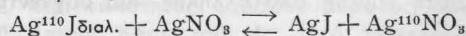
Ἐκ τοῦ τύπου τούτου δύναται νὰ προσδιορισθῆ ὁ ἀριθμὸς n . Διὰ 1 m διάλυμα AgNO_3 εὐρέθη ὅτι ἀντιστοιχεῖ τὸ σύμπλοκον $(\text{Ag}_2\text{J})(\text{NO}_3)$, ἐνῶ εἰς 2 m διάλυμα και ἄνω τὸ σύμπλοκον $(\text{Ag}_3\text{J})(\text{NO}_3)_2$. Εἰς τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα καταλήγει ὁ συγγραφεὺς και διὰ μετρήσεων τῆς ταπεινώσεως τοῦ σημ. πήξεως τῶν διαλυμάτων.

Ἐξ ἄλλου, ἐάν ὁ τύπος $(\text{Ag}_3\text{J})(\text{NO}_3)_2$ εἶναι ὀρθός, θὰ πρέπει διὰ χρησιμοποίησεως ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου Ag^{110} κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



νὰ ἔχωμεν τὴν αὐτὴν εἰδικὴν ραδιενεργότητα (Spezifische Aktivität) εἰς τὸν ἀποχωριζόμενον AgJ και εἰς τὸ διάλυμα.

Ἀντίδρασις τοῦ τύπου



δὲν εἶναι δυνατὴ διὰ διαφόρους λόγους.

Ἐκ τοιούτων ραδιοχημικῶν μετρήσεων ἐπιβεβαιούται ὁ σχηματισμὸς συμπλόκων κατιόντων τοῦ τύπου $[\text{Ag}_{n+1} \text{X}]^{n+}$.

A. Φαμπρικιᾶνος

Ἀνόργανος Χημεία και Ἀνόργανος Βιομηχανικὴ Χημεία

Σταθεροποίησις ὑγροῦ τριοξειδίου τοῦ θείου και τῶν Oleum. R. Pick U. S. 2, 820, 695 (1958), ἐκ τῶν C. A. 52, 7634 (1958).—Υγρὸν SO_3 και oleum τοιαύτης πυκνότητος, ὥστε τὸ SO_3 νὰ παρουσιάζῃ τάσιν

σχηματισμοῦ πολυμερῶν, σταθεροποιοῦνται διὰ προσθήκης 0,2—5% κατὰ βάρος (τοῦ ὑπολογισμοῦ γενομένου βάσει τοῦ SO_3) SiO_2 ἢ TiO_2 και ἐν συνεχείᾳ θερμάνσεως ἐπὶ μερικὰς ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 50—

100°C. Ούτω άνυδρον ύγρον γ—SO₂ περιέχον 2% SiO₂ θερμαινόμενον επί 16 ώρας εις θερμοκρασίαν 80°C δέν παρουσιάζει τάσιν πρός στερεοποίησιν κατά την παραμονήν του επί μερικάς ημέρας εις την συνήθη θερμοκρασίαν. Τό μίγμα αυτό του SO₂ έχει σημ. τήξ. 5°C. Εις άλλας περιπτώσεις έχρησιμοποιήθησαν πυριτικά νατρίου άργιλίου, άνορθίτης και ρουτήλιον άντι του SiO₂. Επίσης δύνανται νά χρησιμοποιηθοϋν άλλα μίγματα άνοργάνων πυριτικών π.χ. όλιγόκλαστον, σιλιμανίτης κλπ.

M. Κορομάντζου

Μέθοδος παρασκευής θειικού όξέος, δι' ύγρας καταλύσεως. S. A. Pzhodadze και E. Rudinski. *Газовая*

Prom, No 1, 16 (1958), εκ των C. A. 52, 7627 (1958).— Άέρια προερχόμενα από διαλύματα μονο-αιθυλαμίνης χρησιμοποιούμενα εις την κάθαρσιν άερίων, τά όποια περιέχουν 5,5—6% H₂S και 93,0—3,5% CO₂ χρησιμοποιούνται διά την παρασκευήν H₂SO₄ διά μιάς τροποποιημένης μεθόδου έπαφής.

Η μετατροπή πρός SO₂ λαμβάνει χώραν έντός καμίνου, ή όποία περιέχει στρώμα βωξίτου ως καταλύτην. Έκ της άρχικης θερμοκρασίας 650—680°C τά άέρια ψύχονται εις 450°C και διαβιβάζονται διά καταλύτου «BAV». Τά έξερχόμενα άέρια περιέχουν 2,5—3% SO₂ και συμπυκνούνται μεθ' ύδρατμών παρέχοντα τελικώς H₂SO₄ 94%.

M. Κορομάντζου

Όργανική Χημεία και Όργανική Βιομηχανική Χημεία

Όριακά συνθήκαι πραγματοποιήσεως όργανικών άντιδράσεων. II. N. Δ. Τσιρώνης και V. M. Levey. *Microchem. J.* 1, 223 (1957), εκ των C. A. 52, 5279a (1958).—Οί συγγραφείς άσχολούνται με τό πρόβλημα έξευρέσεως καταλλήλων άναλυτικών μεθόδων διά τόν ποσοτικόν προσδιορισμόν τών συστατικών τής άντιδράσεως καρβονυλο-ένώσεων και 2,4-δινιτρο-φαινυλ-υδραζίνης (ή του ύδροχλωρικού της άλατος), και την έξεύρεσιν καταλλήλων μεθόδων και τεχνικής διά την κλασμάτωσην τών ως άνω μιγμάτων, με τόν σκοπόν καταδείξεως τής παρουσίας γ— ή μικροτέρων του γ— ποσοτήτων τών παραγομένων 2,4-δινιτρο-φαινυλ-υδραζωνών.

Διά συγκεντρώσεις 1·10⁻⁵—1·10⁻⁹ M, ήρευνήθησαν έκτεταμένως δύο μέθοδοι: 1) Προσδιορισμός του μη άντιδράσαντος ύδροχλωρικού άλατος τής 2,4-δινιτρο-φαινυλ-υδραζίνης δι' άναγωγής τών άλάτων τετραζωλίου και 2) χρωματογραφική κλασμάτωση και προσδιορισμός τής 2,4-δινιτρο-φαινυλ-υδραζίνης.

Ό προσδιορισμός τής 2,4-δινιτρο-φαινυλ-υδραζίνης και τών άλάτων της διά του χλωριδίου του 2,3,5-τριφαινυλο-τετραζωλίου είναι κατάλληλος διά συγκεντρώσεις τής τάξεως του 1 mg/ml και δύναται νά εφαρμοσθή εις τόν προσδιορισμόν άλδεϋδών και κετονών διά κατεργασίας αυτών με 2,4-δινιτρο-φαινυλ-υδραζίνην και προσδιορισμού έν συνεχεία του μη άντιδράσαντος ποσού αυτής, εις τό μίγμα τής άντιδράσεως. Η μέθοδος αυτή εύρέθη άκατάλληλος διά συγκεντρώσεις 1·10⁻⁶M.

Τό προσδιορισθέν ποσόν τής 2,4-δινιτρο-φαινυλ-υδραζίνης δέν έδωσεν όρατήν κηλίδα με 0,1γ ένψ αυτη κατέστη όρατή διά 0,2γ κατά την χρωματογραφικήν κλασμάτωσην. Τοϋτο δεικνύει ότι ό όριακός παράγων είναι ή συγκέντρωσις τής ένώσεως τής άπαιτουμένης δι' όπτικήν άνίχνευσιν και ότι διά καταλλήλων όργάνων και πειραματικών μεθόδων ή δυναμένη νά άνιχνευθή ποσότης δύναται νά έλαττωθή περαιτέρω.

Εις την μελέτην αυτήν αι ταχύτητες τών άντιδράσεων διά μικράς συγκεντρώσεις—μέχρι 5·10⁻⁸—ύπήρξαν ίκανοποιητικά. Τά κατώτατα δυνατά όρια διά την πραγματοποίησιν τής άντιδράσεως μεταξύ καρβονυλο-

ένώσεων και 2,4-δινιτρο-φαινυλ-υδραζίνης εύρίσκονται εις την περιοχήν τών 10⁻⁴ έως 10⁻⁶M.

Στ. Σ. Βασιλόπουλος

Έντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα, τά όποια χρησιμοποιούνται εις τό έδαφος πρός ελάττωσιν τών φυτονόσων. L. T. Richardson. *Can. J. of Plant Science*, 37, 196 (1957).—Έμελετήθησαν έννέα έντομοκτόνα και δέκα ζιζανιοκτόνα, τά όποια έχρησιμοποιήθησαν εις διάφορους δόσεις εις τό έδαφος κατά τής άσθνείας κυρίως ή όποία προκαλείται υπό του *Helminthosporium Sativum* εις την κριθήν.

Έκ τής μελέτης προέκυψεν ότι αι χρησιμοποιηθείσαι οϋσαι είναι δυνατόν νά χωρισθοϋν εις τέσσαρας ομάδας βάσει τής δράσεώς των επί τής αναπτύξεως τών φυτών και τής προστασίας των ριζών.

Πλείσται χημικά οϋσαι προκαλοϋν άνωμαλίας και φυτοτοξικά φαινόμενα όταν χρησιμοποιούνται εις μεγάλας δόσεις, ένψ εις ώρισμένας αναλογίας συντελοϋν εις την ανάπτυξιν τών φυτών. Ό μηχανισμός τής δράσεως τών οϋσιων αυτών, αι όποια επηρεάζουν την έξέλιξιν τής άσθνείας τών φυτών, εύρίσκεται ακόμη υπό μελέτην. Είναι πάντως γεγονός ότι αι προστιθέμεναι χημικά οϋσαι μεταβάλλουν τόν μεταβολισμόν του έδάφους οϋτως ώστε νά αυξάνεται ή νά έλαττωται ή αντίστασις εις τας άσθνείας.

Δέν διεπιστώθη προφανής σχέσις μεταξύ δράσεως και χημικής συντάξεως εις την έξέλιξιν τής άσθνείας. Π. χ. ή άλντρίνη και ή ντιελντρίνη δέν δροϋν ως τά ίσομερή αυτών ίσοντρίνη και έντρίνη.

M. N. Βαρνάβας

Νέα βιομηχανική μέθοδος διά την παρασκευήν τετραχλωριούχου άνθρακος από μεθάνιον και χλώριον. V. Ionescu και N. Angheliescu. *Rev. Chim.* 8, 745 (1957), εκ των C. A. 52, 9942 d (1958).—Περιγράφεται λεπτομερώς συσκευή και μέθοδος παρασκευής CCl₄ από άκόλουθοι: Από Cl₂ 1 και CH₄ 0,2677 λαμβάνονται CH₄ 0,0045, CHCl₃ 0,0340, CCl₄ 0,2242 και HCl 1,0000. Η άναλογία 1 : 5 Cl—CH₄ είναι ή καλλίτερα διά την άποφυγήν έκρήξεων.

Στ. Σ. Βασιλόπουλος

Βιολογική Χημεία

Ἡ τάγξις ὡς παράγων διὰ τὴν ἀπώλειαν τῆς βλαστικῆς ἱκανότητος σπόρων κωνοφόρων κ. ἄ. Σ. Α. Καλογερέας. *J. Am. Chem. Soc.* **35**, No 4, 176 (1958).—Ἐμελετήθησαν—ἐπὶ τριετίαν—οἱ παράγοντες οἱ ἐπηρεάζοντες τὴν βλαστικὴν ἱκανότητα τῶν σπόρων τῶν κωνοφόρων. Διεπιστώθη σχέσις μεταξὺ τῆς εἰς τὰ λίπη τῶν σπόρων ἀναπτυσσομένης ταγγίσεως καὶ τῆς ἀπωλείας τῆς βλαστικῆς ἱκανότητος αὐτῶν. Ὁ ἔλεγχος ἐγένετο διὰ πειραμάτων βλαστῆσεως (Sand Flat Germination) καὶ διὰ χρωστικῆς ἐξετάσεως τῶν μετὰ χλωρίου ἀλάτων τοῦ τετραζωλίου.

Ὑπάρχουν ἀσφαλῶς καὶ ἄλλοι παράγοντες ἐπηρεάζοντες τὴν βλάστησιν ἀνεξαρτήτως τῆς ἀναπτυσσομένης ταγγίσεως, ἡ τάγξις ὁμῶς φαίνεται ὅτι παίζει σημαντικώτατον ρόλον κατὰ τὰ πρῶτα στάδια τῆς χειροτερεύσεως τῆς βλαστικῆς ἱκανότητος, προκειμένου τουλάχιστον περὶ ἀποθηκέυσεως ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας.

Ἡ εἰς λινολενικὸν ὀξύ ἀπώλεια διὰ τῆς ἀναπνοῆς, ἡ ὁποία ὑπεδείχθη ὑπὸ τοῦ Miron ὡς αἰτία τῆς ἀπωλείας τῆς βλαστικῆς ἱκανότητος καὶ τῆς μακροβιότητος τῶν ἐλαιωδῶν σπόρων φαίνεται νὰ εἶναι μᾶλλον ἕμμεσος παράγων, λόγῳ τῆς στενῆς σχέσεως ἡ ὁποία ὑφίσταται μεταξὺ τῆς ἀπωλείας τοῦ λινολενικοῦ (καὶ ἄλλων ἀκορέστων ὀξέων) καὶ τῆς ἀναπτύξεως τῆς ταγγίσεως.

Διὰ πειραμάτων μὲ σπόρους μπάμιας ὑπεδείχθη ὅτι ὑφίσταται ἡ αὐτὴ σχέσις μεταξὺ ἀναπτύξεως ταγγίσεως καὶ ἀπωλείας βλαστικῆς ἱκανότητος.

Δι' ἐπενδύσεως σπόρων μπάμιας, κρομμύων καὶ κωνοφόρων μὲ ἀντιοξειδωτικὸν (Stall Phosphate) ἐπετεύχθη διατήρησις τῆς βλαστικῆς ἱκανότητος τῶν σπό-

ρων αὐτῶν κατὰ τὴν ἀποθήκευσιν εἰς θερμοκρασίαν περιβάλλοντος. Στ. Σ. Βασιλόπουλος

Διαπίστωσις ὅτι ἡ ἄμεσος χολερυθρίνη εἶναι γλυκουρονική χολερυθρίνη. R. Schmid. *J. Biol. Chem.* **229**, 881 (1957).—Ἡ ἄμεσος καὶ ἕμμεσος χολερυθρίνη ἰκτερικῶν ἀτόμων εἶναι δύο διαφορετικαὶ μορφαὶ χολερυθρίνης τῶν ὁποίων ἡ μόνη διαφορὰ ἐντοπίζεται κυρίως εἰς τὴν διαλυτότητα τῶν.

Παρεσκευάσθησαν ἄζω-παράγωγα τῶν δύο ἀνωτέρω μορφῶν χολερυθρίνης μετὰ p-διαζω-βενζενο-σουλφονικοῦ ὀξέος καὶ ἐμελετήθησαν αἱ ἰδιότητες αὐτῶν διὰ χαρτο-χρωματογραφίας.

Παρατηρήθη ὅτι ἐνῶ ἡ ἕμμεσος χολερυθρίνη ὁμοιάζει πρὸς τὴν κρυσταλλικὴν χολερυθρίνην δίδουσα μόνον προϊόντα τύπου Α, ἡ ὕδατοδιαλυτὴ ἄμεσος χολερυθρίνη ἔδωσε προϊόντα κυρίως τύπου Β μεταξὺ τῶν ὁποίων εὐρίσκετο καὶ περιορισμένος ἀριθμὸς τύπου Α.

Δι' ὀξίνου καὶ ἐνζυματικῆς ὕδρολύσεως ἀπεδείχθη ὅτι τὰ παράγωγα τοῦ τύπου Β εἶναι γλυκουρονικοὶ ἐστέρες τῶν ἐνώσεων τοῦ τύπου Α.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ὑποδεικνύεται ὅτι ἡ ὕδατοδιαλυτὴ μορφή χολερυθρίνης εἶναι ἐσθὴρ αὐτῆς μετὰ τοῦ γλυκουρονικοῦ ὀξέος.

Ἐκ τῆς ποσοτικῆς μελέτης τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων προκύπτει ὅτι τὸ κλάσμα τῆς ἀμέσου χολερυθρίνης περιλαμβάνει μονο- καὶ δι-γλυκουρονικοὺς ἐστέρας τῆς χολερυθρίνης.

Εἰς φυσιολογικὰ οὖρα καὶ χολὴν τὸ μεγαλύτερον ποσὸν χολερυθρίνης εὐρίσκεται ὑπὸ μορφὴν ἐστέρος αὐτῆς μετὰ τοῦ γλυκουρονικοῦ ὀξέος.

Ἄθ. Εὐαγγελόπουλος

Χημεία Τροφίμων καὶ Φαρμακευτικὴ Χημεία

Χημικὸς προσδιορισμὸς τῶν συνδεδετικῶν ἰσθῶν τοῦ κρέατος καὶ τῶν ἐξ αὐτοῦ προϊόντων. K. Möhler καὶ N. Ἀντωνάκοπουλος. *Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch.* **106**, 425 (1957).—Παρέχονται στοιχεῖα—εἰς πίνακα—ἐπὶ 19 ἀμινοξέων ἀπαντώντων εἰς τὰς πρωτεΐνας τοῦ μυικοῦ κρέατος, τῶν ὀργάνων, τῆς κολλαγίνης καὶ τῆς ἐλαστίνης. Εἰς χωριστὴν στήλην τοῦ πίνακος παρέχεται ὁ λόγος τῆς εἰς τὸ κρέας περιεκτικότητος ἐκάστου ἀμινοξέος, ἐν σχέσει πρὸς τὸ αὐτὸ ἀμινοξὺ τῆς κολλαγίνης.

Ὑποδεικνύεται τρόπος ὑπολογισμοῦ τῆς εἰς συνδεδετικὸν ἰσθὸν περιεκτικότητος κρέατος, καὶ τῶν παρασκευασμάτων αὐτοῦ, ἐκ τοῦ εἰς αὐτὰ περιεχομένου ποσοῦ ὕδροξυπρολίνης καὶ γλυκίνης.

Οἱ μὲν προσδιορισμοὶ ὕδροξυπρολίνης ἐγένοντο διὰ τῆς μεθόδου Wierbicki—Deatheraye, οἱ δὲ γλυκίνης διὰ τῆς μεθόδου Sanger, ὡς αὐτὴ ἐτροποποιήθη ὑπὸ τοῦ Kruger. Διεπιστώθη ὅτι αἱ ἐν λόγω μέθοδοι δίδουν ἀναπαραγωγίσιμα ἀποτελέσματα καὶ παρατίθενται στοιχεῖα ἐπὶ διαφόρων παρασκευασμάτων κρέατος βοός, μόσχου καὶ χοίρου.

Ἡ εἰς συνδεδετικὸν ἰσθὸν περιεκτικότητος παρασκευάσματος εὐρίσκεται διὰ πολλαπλασιασμοῦ τῆς ἀνευρεθείσης τιμῆς ὀξυπρολίνης ἐπὶ τὸν συντελεστὴν 8.

Διεπιστώθη ὅτι ὁ λόγος τῶν περιεκτικότητων ὕδροξυπρολίνης καὶ γλυκίνης εἶναι σχετικῶς σταθερὸς καὶ περίπου ἴσος πρὸς 1:1,77 κατὰ βάρους ἢ 1:3,1 κατὰ ΜοΙ. Ὡς ἐκ τούτου ὁ ὑπολογισμὸς τῆς εἰς συνδεδετικὸν ἰσθὸν περιεκτικότητος παρασκευάσματος δύναται νὰ εὐρεθῇ ἐπίσης βάσει τοῦ εἰς αὐτὸ περιεχομένου ποσοῦ γλυκίνης. Δ. Σ. Γαλανός

Νέα ὁμάς ψυχομιμητικῶν ἐνώσεων. I. G. Abood, A. M. Ostfeld καὶ J. Biel. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, **97**, 483 (1958).—Συνθετικαὶ ἀντιχοληνεργικαὶ ἐνώσεις ἀπεδείχθησαν ὡς ἔχουσαι ἐντόνους ψυχομιμητικὰς ἰδιότητες. Χημικῶς αἱ ἐνώσεις αὐταὶ εἶναι ἐστέρες τοῦ βενζιλικοῦ ὀξέος μετὰ παραγῶγων, N-ἀλκυλιωμένων 3- ἢ 4-ὄξυ-πιπεριδινῶν.

Αἱ δοκιμαὶ τῶν ψυχογεννητικῶν ἰδιοτήτων τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ἐγένοντο τόσον ἐπὶ ζῶων ὅσον καὶ ἐπὶ ἐθελοντῶν, φυσιολογικῶν ἢ μὴ ἀτόμων, ἐκ τῶν ὁποίων μερικοὶ

μὲν εἶχον περιορισμένην γνῶσιν περὶ τῶν ιδιοτήτων τοῦ φαρμάκου, ἢ πλειονότης ὁμοῦ ἐξ αὐτῶν εἶχεν ἀγνοίαν περὶ τούτου.

Ἐπειθείας σχέσις μεταξύ ἀντιχοληνεργικῆς καὶ ψυχογεννητικῆς δράσεως δὲν διεπιστώθη.

Ὡς πρὸς τὰς ψυχομιμητικὰς ιδιότητες τῶν ἐν λόγω ἐνώσεων, αἱ πειραματικαὶ ἐρευναι ἀπέδειξαν ὅτι, αὐταὶ εἶναι ἐξόχως δραστικαὶ προκαλοῦσαι παραισθήσεις καὶ μάλιστα ἀπὸ πολλὰς ἀπόψεις εἶναι περισσότερον ἐνδιαφέρουσαι ἀπ' ὅτι τὸ δι-αιθυλ-αμίδιον τοῦ λυσεργικῆς ὁξέος (LSD 25) καὶ ἡ μεζκαλίνη. Χορηγούμεναι ἀπὸ τοῦ στόματος, εἰς δόσεις 5 — 15 mg, εἰς ἀνθρώπους, προκαλοῦν ἐντὸς μίαις ὥρας, μὲ ἐπανάληψιν κατὰ περιόδους μέχρι 10 ὥρῶν ἀπὸ τῆς χορηγήσεως, σαφεῖς ἀκουστικὰς καὶ ὀπτικὰς παραισθήσεις συνοδευομένας ὑπὸ ἰσχυρᾶς παραμορφώσεως τῶν ὀπτικῶν εἰκόνων καὶ ἐντόνων μεταβολῶν τῆς αἰσθητικότητος. Ἀριθμὸς τοιούτων ἀτόμων ἐνεφάνισεν παρανοϊκὰς καὶ μεγαλομανιακὰς καταστάσεις, ἐνῶ αἱ συναισθηματικαὶ τοιαῦται ἐποικίλλον ἀπὸ τῆς δυσαρρεσκείας μέχρι τοῦ φοβεροῦ τρόμου. Ἄλλοι πάλιν διεξήγαγον συζητήσεις μὲ φανταστικὰ πρόσωπα ἐπὶ γεγονότων ἀναγομένων εἰς χρονικὴν περίοδον πρὸ 10 ἕως 20 ἐτῶν.

Αἱ παρατηρήσεις ἐπὶ τῶν ἀνθρώπων συνωδεύοντο πάν-

τοτε ἀπὸ προσδιορισμὸν τῆς κερουλοπλασμίνης (seruloplasmin) τοῦ αἵματος αὐτῶν, καθόσον τὸ ἐνζυμον τοῦτο εὑρίσκεται ηὔξημένον εἰς τὸν ὅρον τῶν πασχόντων ἐξ ὁξείας σχιζοφρενείας. Κατὰ τὰς περιόδους τῶν ἐμφανῶν ψυχικῶν διαταραχῶν τῶν ἀτόμων τὰ ὁποῖα ἐλάμβανον τὰς ἐν λόγω ἐνώσεις, διεπιστώθη αὔξησις τῆς κερουλοπλασμίνης τοῦ αἵματος αὐτῶν, ἐπανερχομένης αὐτῆς εἰς τὰ φυσιολογικὰ ὅρια ὀλίγον μετὰ τὴν ἐξαφάνισιν τῶν ψυχικῶν διαταραχῶν.

Ἐξ ὅλων τῶν δοκιμασθέντων παραγῶγων, ὁ βενζιλικὸς N-μεθυλο-3-πεπεριδυλ εστῆρ, ἀπεδείχθη ὡς τὸ πλέον δραστικόν. Ἄτομα λαμβάνοντα ἀπὸ τοῦ στόματος 10 mg ἐκ τῆς ἐνώσεως αὐτῆς, ἐνεφάνισαν πλήρη ἀπώλειαν ἐπαφῆς μὲ τὸ περιβάλλον ἐπὶ πολλὰς ὥρας, συνοδευομένην ἀπὸ δραματικὰς ἀκουστικὰς καὶ ὀπτικὰς παραισθήσεις. Βενζιλικοὶ πιπεριδυλ εστέρες μὲ τεταρτοταγῆς τὸ ἄζωτον τοῦ πιπεριδινικοῦ δακτυλίου, δὲν παρουσιάζουν ψυχομιμητικὴν δράσιν, ἐνῶ ἡ ἀντιχοληνεργικὴ τοιαύτη ἐξακολουθεῖ ὑφισταμένη. Οὐσιῶδες διὰ τὴν ψυχογεννητικὴν ἐνέργειαν, ἀπεδείχθη τὸ ὑδροξύλιον τοῦ βενζιλικοῦ ὁξέος, καθόσον οἱ ἀπουσίᾳ τούτου προκύπτουντες ἀντίστοιχοι δι-φαινυλ-οξικοί εστέρες δὲν παρουσιάζουν ψυχομιμητικὴν δράσιν ἐνῶ ἐξακολουθοῦν νὰ εἶναι ἀντιχοληνεργικά.

X. Δ. Κουτσογεωργόπουλος

Ἀναλυτικὴ Χημεία καὶ Συσκευαί

Ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου Karl Fischer διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὑγρασίας εἰς τὰ σιτηρά. R. Hart καὶ M. H. Neustadt. *Cereal Chem.* 34, 26 (1957).—Ἀναπτύσσεται μέθοδος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὑγρασίας εἰς τὰ σιτηρά, ἡ ὁποία περιλαμβάνει σύγχρονον ἄλεσιν τῶν κόκκων καὶ παραλαβὴν δι' ἐκχυλίσεως τοῦ ὕδατος διὰ μεθανόλης, ἄμεσον δὲ ὀγκομέτησιν τοῦ ἐκχυλίσματος δι' ἀντιδραστηρίου Karl Fischer.

Τὰ ἀποτελέσματα εὑρέθησαν ἐν καλῇ συμφωνίᾳ μὲ ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα ἐλήφθησαν διὰ τῶν ἐπισήμων μεθόδων ξηράσεως διὰ τὸν σίτον, τὰ βαλανίδια, τὴν βρώμην, τὴν ὄρυζαν καὶ τὴν σίκαλιν, ἀλλὰ ἦσαν κάπως μεγαλύτερα διὰ τοὺς πῖσους καὶ τὸν ἀραβόσιτον.

Κατὰ τὴν θέρμανσιν τῶν κῶμων σόγιας καὶ λιναροσπόρου ἀπομακρύνονται καὶ ἄλλα πτητικὰ συστατικὰ πλὴν τοῦ ὕδατος, τὰ ὁποῖα δίδουν μεγαλύτερας τιμὰς ὑγρασίας διὰ τῆς μεθόδου διὰ ξηράσεως, καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἀραβόσιτου καὶ τῶν πῖσων δὲν ἀπομακρύνεται ὅλον τὸ ποσὸν τοῦ ὕδατος κατὰ τὴν ξήρανσιν.

Στοιχειωδῶς ὅλον τὸ ὕδωρ ἐκχυλίζεται καὶ παραλαμβάνεται ἐκ τῶν κόκκων διὰ τῆς νέας μεθόδου καὶ τὰ ἐκχυ-

λίσματα δὲν περιέχουν ἐκτιμητὴν ποσότητα ὑλικῶν ἄλλων πλὴν τοῦ ὕδατος τὰ ὁποῖα νὰ ἀντιδρῶν μὲ τὸ ἀντιδραστήριον Karl Fischer.

A. Δ. Διαμαντίδης

Συσκευή πρὸς ἀγωγιμομετρικὸν προσδιορισμὸν διαλυτότητος. P. K. Weyl. *Rev. Sci. Instr.* 28, 722 (1957), ἐκ τῶν *C.A.* 52, 6854 d (1958).—Ἡ περιγραφομένη συσκευή ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν μέτρησιν τῆς διαλυτότητος οὐσιῶν μικρῆς διαλυτότητος εἰς κλειστὸν σύστημα, στηριζομένη εἰς τὴν μέτρησιν τῆς ἀγωγιμότητος αὐτῶν. Αὕτη περιλαμβάνει μοναδικὸν ἐσωτερικὸν σύστημα ἀντλήσεως, τὸ ὁποῖον συνίσταται ἐκ στήλης Hg, ἥτις ἀλλάσσει θέσιν διὰ μερικῆς περιστροφῆς τῆς συσκευῆς. Ἡ συσκευή ἔχει ταχύτητα ἀντλήσεως περὶ τὰ 15 cm³ κατὰ λεπτόν καὶ εἶναι δυνατὸν νὰ ἐμβαπτισθῇ καθ' ὀλοκληρίαν εἰς σταθερᾶς θερμοκρασίας ἐλαιόλουτρον. Ἡ πορεία τῆς ἰσορροπίας ἐλέγχεται συνεχῶς διὰ μετρήσεως τῆς ἀγωγιμότητος εἰς περίβλημα σωληνώσεως τῆς ροῆς τοῦ ὑγροῦ. Ἡ συσκευή χρησιμεύει πρὸς προσδιορισμὸν τῆς μεταβολῆς τῆς ἀγωγιμότητος, συναρτήσεως τῆς θερμοκρασίας διαλύματος σταθερᾶς ἀγωγιμότητος.

M. Ραπτοπούλου - Θεοδωράκη