

ΤΟΜΟΣ 34ος

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ - ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 1969

ΑΡΙΘΜΟΣ 11 - 12

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

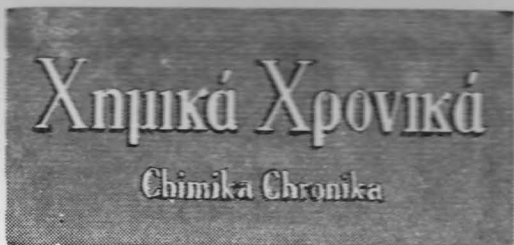
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΙΣ

VOLUME 34th

NOVEMBER - DECEMBER 1969

NUMBER 11 - 12

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ



ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ
ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
REVIEW PUBLISHED BY THE ASSOCIATION
OF THE GREEK CHEMISTS

ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντῆς Συντάξεως
ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ

Μέλη

ΜΙΑΤΙΑΔΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑΣ
ΠΑΣΧΑΛΗΣ ΜΟΣΧΟΣ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΞΥΠΟΥΡΟΣ
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΛΑ

Ἐκ τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ, Γεν. Γραμματεὺς
ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΜΠΟΥΡΑΣ, Ταμίας



**ΓΡΑΦΕΙΑ
ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ**

Ὅδος Κάνιγγος 27 (ὄροφος 6ος)
Τηλ. 621-524 καὶ 629-266

ΕΤΗΣΙΑΙ ΣΥΝΔΡΟΜΑΙ

I. α) Βιομηχανία, Ὄργανισμοί,	
Ἐπιχειρήσεις	Δρχ. 500
β) Τράπεζαι	» 500
γ) Ἰδιῶται	» 200
δ) Φοιτηταὶ	» 100
II. Ἐξωτερικοῦ	\$ 12

SUBSCRIPTION

For 1 year	\$ 12
Single copy	\$ 1

Correspondence regarding any subject
should be addressed to: «Chimica Chronika»,
27, Kaningos Street, Athens (147), Greece.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ



- ◊ Α.Γ. ΓΑΛΗΝΟΥ καὶ Π.Β. ΙΣΟΠΟΥ- Σελ.
ΛΟΥ: Σύμπλοκα ἀλογονοξέα. Παρα-
σκευὴ τοῦ τετραχλωροβισμούθικοῦ
ὀξέος καὶ τοῦ τριχλωροβρωμοθαλ-
λικοῦ ὀξέος 133
- ◊ Ν. ΚΟΚΟΛΗ: Φθορίζουσαι ἐνώ-
σεις εἰς τὴν Plodia interpunctella.
I. Ἀπομόνωσις τῆς Ἐρυθροπτερίνης,
Ἐκαπτερίνης καὶ τῆς Λεπιδοπτερίνης. 139
- ◊ Α. ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΥ: Μερικ-
αὶ ἀντιδράσεις τοῦ δις-π-κυκλο-
πενταδιενυλδιχλωροτιτανίου μετὰ τῆς
τριμεθυλαμίνης 140
- ◊ Δ. ΧΑΤΖΗΓΕΩΡΓΙΟΥ - ΓΙΑΝΝΑ-
ΚΑΚΗ καὶ Γ. ΧΑΡΔΑ: Ἡ τροφο-
πενία Zn εἰς τὴν μηλέαν. I. Ὁ προσ-
λαμβανόμενος Zn ἐν σχέσει μετὰ τὸν
ἐκχυλιζόμενον διὰ MgCl₂ ἐκ τοῦ ἔ-
δάφους 145
- ◊ Ν. ΧΟΥΛΗ: Ραδιοφάρμακα 151
- ◊ Περιλήψεις ἐργασιῶν 154
- ◊ Τὸ Δ' Πανελλήνιον Χημικὸν Συνέ-
δριον συγκαλεῖται ἐν Ἀθήναις ἀπὸ
24 - 31 Μαΐου 1970 157



CONTENTS

- ◊ N. KOKOLIS: Fluoreszierende Stoffe aus
Plodia interpunctella 136
- ◊ A. ANAGNOSTOPOULOS: Some rea-
ctions of bis-p-cyclopentadienyltitanium
dichloride with trimethylamine 140

Ἐκδόσις : ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ Κ. ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΣ
Καλλιγὰ 27 - Ἀθήναι - Τηλ. 668.681, 661.411, 667.879

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΑΛΟΓΟΝΟΞΕΑ (I)

Παρασκευή του Τετραχλωροβισμούθικου οξέος και του Τριχλωρο - βρωμοθαλλικού οξέος

Υπό Α.Γ. ΓΑΛΗΝΟΥ και Π.Β. ΙΣΟΠΟΥΛΟΥ

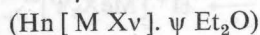
ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν περιγράφεται ἡ παρασκευὴ, ἀφ' ἑνὸς μὲν τοῦ ἀπλοῦ συμπλόκου ἀλογονοξέος τοῦ Βισμούθιου (III), τοῦ τετραχλωρο - βισμούθι-
κοῦ οξέος, ἢ τοῦ HBiCl_4 , ἀφ' ἑτέρου δὲ τοῦ μικτοῦ συμπλόκου ἀλογονοξέος
τοῦ Θαλλίου (III), τοῦ τριχλωρο - βρωμοθαλλικοῦ οξέος, δηλαδή τοῦ $\text{HTlCl}_3 \text{Br}$.

Εἰς ἀμφοτέρως τὰς περιπτώσεις ἐφηρμόσθη ἡ αὐτὴ μέθοδος παρασκευῆς.
Τέλος, ἐκτίθενται ἔναι ιδιότητες τῶν παρασκευασθεισῶν ἐνώσεων.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἦδη, ἀπὸ τοῦ 1954 δι' ἐφαρμογῆς ἀπλουστάτης ἐργαστηριακῆς τεχνικῆς (1-4) ἐπετεύχθη διὰ πρώτην φοράν ἡ παρασκευὴ, ἢ σταθεροποίησις καὶ ἡ ἀπομόνωσις τῶν ἐλευθέρων ἀπλῶν ἀλογονοξέων μετάλλων τινῶν, διὰ σχηματισμοῦ γεφύρας μεταξὺ τοῦ κατιόντος ὕδρογόνου τῶν οξέων τούτων καὶ μορίων αἰθέρος, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν δημιουργίαν ἀλατοειδῶν ἐνώσεων τοῦ γενικοῦ τύπου :



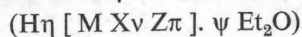
ὅπου Μ : μεταλλοκατιόν

X : ἀλογονοανιόν ὡς εἶναι τὰ Cl^- , Br^- καὶ I^-

Et_2O : διαιθυλαιθῆρ

η, ν, ψ : δείκται τινες

Ἀλλὰ καὶ τῶν ἐλευθέρων μικτῶν συμπλόκων ἀλογονοξέων, ὁ πρῶτος ἐξ ἡμῶν κατέστησεν ἐφικτὴν τὴν παρασκευὴν ἤδη ἀπὸ τοῦ 1960 (5-7) ἀποδώσας εἰς αὐτὰ τὸν γενικὸν τύπον :



ὅπου X⁻ καὶ Z⁻ : ἀλογονοανιόντα διάφορα μεταξὺ τῶν.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἀντιδραστήρια

Ἄπαντα τὰ χρησιμοποιηθέντα ἀντιδραστήρια ἦσαν ὑψηλοῦ βαθμοῦ καθαρότητος (pro analysis).

Ὁ διαιθυλαιθῆρ, εἰδικῶς (Merck N^o 921) ἀπεστάχθη ὑπὸ ἀπολύτους συνθήκας καὶ διετηρεῖτο καθ' ὅλην τὴν διεξαγωγὴν τῆς ἐργασίας ἐντὸς σκοτεινοχρῶν φιαλῶν καὶ ὑπεράνω συρμάτων νατρίου.

* Ἐργαστήριον Ἀνοργάνου Χημείας, Πανεπιστήμιον Πατρῶν.

Μέθοδος παρασκευῆς

Ἡ μέθοδος παρασκευῆς, τόσον τοῦ ἀπλοῦ συμπλόκου ἀλογονοξέος $\text{H} [\text{BiCl}_4]$, ὅσον καὶ τοῦ μικτοῦ τοιούτου $\text{H} [\text{TlCl}_3 \text{Br}]$ ἀποτελεῖται ἀπὸ τὰ ἐξῆς στάδια :

α' Διάλυσις ὑπὸ ἀνάδευσιν καὶ ἐν ἀποκλεισμῷ αἰθέρος τοῦ ἐπιμελῶς ξηρανθέντος ἀνύδρου BiCl_3 ἢ TlCl_3 εἰς ἄνυδρον διαιθυλαιθῆρα, κορεσθέντα προηγουμένως διὰ ξηροῦ αἰερίου ὕδραλογόνου. Τὸ τελευταῖον ἦτο ξηρὸν HCl ἄρτι παρασκευασθὲν ἐκ NaCl καὶ H_2SO_4 , προκειμένου διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ $\text{H} [\text{BiCl}_4]$, ἐνῶ διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ $\text{H} [\text{TlCl}_3 \text{Br}]$ τὸ ὕδραλογόνον τὸ κορέσαν τὸν διαιθυλαιθῆρα ἦτο ξηρὸν HBr , ὁμοίως ἄρτι παρασκευασθὲν ἐκ βρωμίου καὶ 1,2,3,4 - τετραῦδρουαφθαλιίου.

β' Κατὰ τὴν ὑπὸ ἀνάδευσιν διάλυσιν σχηματίζεται βαρὺ ἐλαιώδες ὑγρὸν ἄχρουν εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ $\text{H} [\text{BiCl}_4]$ καὶ ὑποκίτρινον διὰ τὸ $\text{HTlCl}_3 \text{Br}$.

γ' Ἐξαντλητικὴ ἀντλησις ἐν κενῷ τοῦ ἐλαιώδους τούτου ὑγροῦ ἐπὶ 5 τουλάχιστον ὥρας, πρὸς πλήρη ἀπομάκρυνσιν τοῦ μηχανικῶς συγκρατουμένου αἰθέρος καὶ

δ' Μεταφορὰ τοῦ ἐλαιώδους ὑγροῦ, ὅπερ καὶ ἀποτελεῖ τὴν ἐναιθερωμένην μορφήν τοῦ ἀπλοῦ ἢ μικτοῦ, κατὰ τὴν περίπτωσιν, συμπλόκου ἀλογονοξέος εἰς σκοτεινόχρουν φιαλίδιον καὶ φύλαξις τούτου εἰς ψυγεῖον καὶ μακρὰν πάσης ὑγρασίας.

Χημικὴ ἀνάλυσις τῶν παρασκευασθέντων ἀλογονοξέων

Εἰς δοκιμαστικὸν σωλῆνα μετ' ἐσμυρισμένου πώματος MF 24/2 (Quickfit) φέρεται ἐπακριβῶς ζυγισθεῖσα ποσότης ἐκ τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν ἀλογονοξέος.

Προσθήκη ἀπεσταγμένου ὕδατος προκαλεῖ τὴν

διάσπασιν του άλογονοξέος. Ακολουθεί ό προσδιορισμός των επί μέρους συστατικών εκάστου των άλογονοξέων.

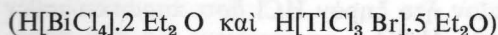
Ούτω, τό κατιόν ύδρογόνον προσδιορίζεται όξυμετρικώς, τό βισμούθιον υπό την μορφήν του μετά διαιθυλδιθειοκαρβαμιδικού ανιόντος συμπλόκου του, δι' έκχυλίσεως τούτου διά τετραχλωράνθρακος εις pH : 8.0 και φασματοφωτομετρήσεως τής οργανικής φάσεως εις λ : 400nm⁽⁸⁾. Τό Θάλλιον προσδιορίζεται όγκομετρικώς διά διαλύματος E.D.T.A. (Δείκτης : Xylenol Orange)^(9, 10), τά χλωρίοντα εις μέν τό H[BiCl₄] κατά Volhard, εις δέ τό H[TiCl₃ Br] κατά Bugarsky - Andrews⁽¹¹⁾.

Η κατά μόριον άλογονοξέος έντεταγμένη ποσότης διαιθυλαιθέρος ύπελογίσθη έκ τής διαφοράς βάρους τής άρχικώς ζυγισθείσης ποσότητος τής ούσίας, μείον τό σύνολον των ποσοτήτων των κατά τον προσδιορισμόν των εύρεθέντων στοιχείων έν αύτῃ.

Έκ τής ούτω πραγματοποιηθείσης χημικής ανάλυσεως προέκυψαν αί κάτωθι αναλογίαι μεταξύ των συστατικών εκάστης των παρασκευασθεισών ένώσεων :

1. H[BiCl₄]. ηEt₂O H : Bi : Cl : Et₂O
1.00 : 1.01 : 2.98 : 2.20
2. H[TiCl₃ Br].ψEt₂O H : Ti : Cl : Br : Et₂O
1.00 : 1.03 : 3.04 : 0.98 : 5.40

Έξ αυτών προκύπτουσιν οι ακόλουθοι συντακτικοί τύποι διά τās ένώσεις :



Παρατηρούμεν, όθεν, διά τό μικτόν σύμπλοκον άλογονοξέο του Θαλλίου, ότι τούτο όμοιάζει πρός τό άπλοϋν σύμπλοκον άλογονοξέο του ίδιου στοιχείου⁽⁴⁾ και έχει, ως και αυτό, τās σιν συγκρατήσεως μεγαλυτέρου του προβλεπομένου αριθμού μορίων αιθέρος.

Ίδιότητες

Τά μοριακά βάρη των δύο συμπλόκων άλογονοξέων προσδιορισθέντα κρυσκοπικώς έντός νιτροβενζολίου εύρέθησαν όλίγον μεγαλύτερα των θεωρητικώς ύπολογισθέντων.

Ούτω, διά τό H[BiCl₄].2Et₂O έχομεν :

Μοριακόν βάρος ύπολογισθέν : 429.0

Μοριακόν βάρος εύρεθέν : 440

και διά τό H[TiCl₃ Br].5 Et₂ O

Μοριακόν βάρος ύπολογισθέν : 761.9

Μοριακόν βάρος εύρεθέν : 784

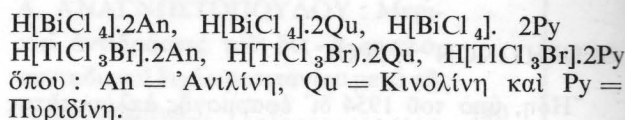
Έκ μετρήσεων τής άγωγιμότητος αυτών προκύπτει, ότι άμφότεραι αί σύμπλοκοι αύται ένώσεις είναι ισχυρώς ιονιζόμενα όξέα.

Καίονται εύκόλως, τό δέ μετά Θαλλίου σύμπλοκον άλογονοξέο εμφανίζει την χαρακτηριστικήν διά τās ένώσεις του στοιχείου τούτου πρασίνην χρώσιν τής φλογός. Εις την θερμοκρασίαν του ύγρου άέρος (t^oC περίπου — 200^oC) άμφότερα τά άλογονοξέα κρυσταλλοϋνται.

Είναι διαλυτά εις τό νιτροβενζόλιον, τό χλωροφόρμιον, άλλ' άδιάλυτα εις τό βενζόλιον και λοιπούς μη πολικούς διαλυτάς.

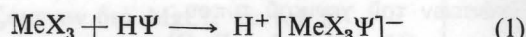
Παρουσιάζουσι διαλυτότητά τινα εις τον ύδραλογονικόν αιθέρα, έντός του όποιου παρασκευάζονται, προφανώς μέχρις ότου επιτευχθή έν ώρισμένον σημείον κορεσμού, ότε πέραν τούτου αποβάλλονται υπό την γνωστήν έλαιώδη μορφήν των.

Τά παρασκευασθέντα σύμπλοκα άλογονοξέα άντιδρῶσι με οργανικάς κατά Lewis βάσεις, ως ή άνιλίνη, ή κινολίνη και ή πυριδίνη, δίδοντα καλώς κρυσταλλουμένας ένώσεις έντάξεως υπό άντικατάστασιν των μορίων του διαιθυλαιθέρος υπό δύο μορίων τής οργανικής βάσεως. Ήτοι δίδουσιν ένώσεις έντάξεως, ως είναι αί :



Ός πρός την επεξήγησιν τής συντάξεως των συμπλόκων τούτων άλογονοξέων αναφερόμεν, ότι αύτη έχει ως ακόλουθος :

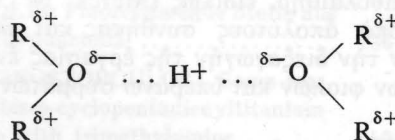
Κατά την επίδρασιν του ύδραλογόνου επί του άλλου, ως δεικνύει ή αντίδρασις (1)



τό νεωστί εισερχόμενον εις την σύμπλοκον ένωσησιν άλογόνου Ψ⁻ (όμοιον ή διάφορον του X) καταλαμβάνει την θέσιν ύποκαταστάτου (Ligand) περίξ του μεταλλικού στοιχείου σχηματιζόμενου ούτω συμπλόκου ανιόντος. Η αντίδρασις αύτη πραγματοποιείται έκ τής ύφισταμένης τάσεως του μετάλλου-κεντρικού στοιχείου του συμπλόκου, όπως συμπληρώση τον αριθμόν μοριακής συντάξεως αυτου (Coordination number).

Με τό ούτω σχηματιζόμενον ανιον συνδέεται δι' έτεροπολικού πλέον δεσμού τό κατιόν ύδρογόνον παραγομένου του συμπλόκου άλογονοξέος.

Τό σύμπλοκον τούτο άλογονοξέο σταθεροποιείται διά του σχηματισμού γεφύρας ύδρογόνου αναπτυσσομένης μεταξύ του πρωτονίου του άλογονοξέος άφ' ένός και των μορίων του διαιθυλαιθέρος άφ' έτέρου, κατά τό σχήμα :



Zusammenfassung

Über Komplexer Halogensäuren

- 1. Darstellung von: a. Tetrachlorbismuthsäure und b. Trichlor-bromthallium säure

von

A. G. Galinos und P. B. Issopoulos

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Patras

In der vorliegenden Arbeit gelang uns die freien a) einfache Komplexer Tetrachlorbismuthsäure (H[BiCl4]) und b) die misch Komplexer Trichlorbromthalliumsäure (H[TiCl3Br]) darzustellen.

Die Physikalische und Chemische Eigenschaften dieser zwei neuern Verbindungen sind auch beschrieben.

Eine entsprechende Stabilisierung von freien Komplexen Metallhalogenwasserstoffsäuren durch Bildung von Salzhähnlichen Ätheraten ist in mehreren Fällen von uns beobachtet und beschrieben worden.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. E. WIBERG, M. SCHMIDT, A. GALINOS: «Angew. Chem.» 66, 443, (1954).
2. E. WIBERG., M. SCHMIDT., A. GALINOS: «Angew. Chem.» 66, 444, (1954).
3. A. GALINOS: «Angew. Chem.» 69, 507, (1957)
4. A. GALINOS: «Chim. Chronika» 24a, 53, (1959)
5. A. GALINOS: «J.A.C.S.» 82, 3032, (1960).
6. A. GALINOS, J. M. TSANGARIS: «Chim. Chronika» 25, 161 (1960).
7. Α. ΓΑΛΗΝΟΣ Διατριβή επί 'Υψηγεία. 'Αθήναι (1960)
8. CHENG, K.L. and al.: «Anal. Chem.» 27, 24, (1955).
9. KINNUNEN and WENNERSTRAND «Chemist - Analyst» 46, 92, (1957).
10. BUSEV and TIPTSOVA: «Zhurnal Anal. Khim.» 13, 180, (1958); 15, 573, (1960); 16, 275 (1961).
11. BUGARSKY - ANDREWS: «Scott's Stand. Meth. of Chem. Analysis p. 194 (1939).

FLUORESZIERENDE STOFFE AUS PLODIA INTERPUNCTELLA

I.-Isolierung von Erythropterin, Ekapterin und Lepidopterin.

von NIKOS KOKOLIS*

ZUSAMMENFASSUNG

Der Nachweis und die Isolierung von Erythropterin, Ekapterin und Lepidopterin aus Plodia interpunctella, sowie die wichtigsten Eigenschaften dieser Substanzen werden beschrieben.

EINLEITUNG

Die Augenfarbmutanten von *Plodia interpunctella* unterscheiden sich nicht nur im Pigmentgehalt, sondern auch in ihrem Muster fluoreszierender Substanzen¹.

In der vorliegenden Arbeit ist die Isolierung von drei Pterinen gelungen, aus *Plodia interpunctella*, von denen Viscontini und Stierlin^{2,3,4} die Eigenschaften, die Struktur und die Synthese, aus *Ephestia kühniella*, mitteilen. Wir verwendeten daher die abgetrennten Köpfe, was den grossen Vorteil hat, dass bei der Säulenchromatographie unerwünschte Begleitstoffe wie Proteine, Lipide usw. weitgehend fehlen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Isolierung der Pterine.

Nach Abtöten der Tiere mit Äther wurden die Köpfe abgetrennt und in Äthanol im Kühlschrank aufbewahrt. Dies ist mehrere Monate möglich, ohne dass merkbare Verluste an Pterinen eintreten. Zur Extraktion werden die Köpfe in kleineren Anteilen im Mörser mit Seesand zu einer möglichst homogenen Masse zerrieben und mit 1-2 Löffeln Cellulosepulver-Säule (Whatman Cellulosepulver Standard) von 40 cm Länge und 3 cm Durchmesser. Laufmittel: i-Propanol/2-proz. Ammoniumacetatlösung (1:1); bei der Verwendung von i-Propanol/Wasser (1:1) oder i-Propanol/1-proz. NH_3 -Lösung (2:1) wird das Erythropterin weitgehend zersetzt. Alle fluoreszierenden Substanzen wurden zusammen aufgefangen. Das

Eluat wurde konzentriert und zur Abtrennung von Erythropterin und Lepidopterin an einer möglichst kurzen, trocken gestopften Säule (Länge 20 cm, Durchmesser je nach der Substanzmenge) mit 1-proz. Ammoniumchloridlösung chromatographiert. Hierbei fallen als erste Fraktion Ekapterin sowie die übrigen Pterine ausser Erythropterin und Lepidopterin an. Die beiden letzteren können im Gemisch oder eventuell schon getrennt erhalten werden. Die einzelnen Fraktionen wurden weiteren Reinigungsverfahren unterworfen.

Die Abtrennung des Ekapterins von den übrigen Pterinen erfolgt an einer Papierpulversäule mit n-Butanol/Pyridin/Wasser (7:1:1), da Ekapterin in diesem Laufmittel nicht wandert. Es wird, nach Entfernen der übrigen Substanzen, mit Propanol/Wasser (1:1) eluiert. Das so erhaltene Ekapterin enthält normalerweise noch etwas Ammoniumacetat, das man durch mehrmaliges Chromatographieren mit i-Propanol/1-proz. Ammoniaklösung (2:1) und anschliessend mit Wasser entfernt.

Erythropterin lässt sich von Lepidopterin und geringen Mengen Riboflavin, welche gelegentlich vorkommen, mit i-Propanol/2-proz. Ammoniumacetat (1:1) abtrennen; das Eluat eingengt und zur Entfernung von Salzen mehrere Male vorsichtig mit Wasser chromatographiert. Eine geringe Salzkonzentration muss vorhanden sein, da sich das Erythropterin sonst zersetzt. Ist Lepidopterin noch mit Lactoflavin verunreinigt, dann chromatographiert man mit i-Propanol/2-proz. Ammoniumacetat (1:1) an einer kurzen gestopften Säule; Riboflavin wandert wesentlich rascher in diesem Lösungsmittel. Die Abtrennung der Salze kann durch mehrmaliges Chromatographieren mit Wasser erfolgen.

*Institut für allgem. Biologie der Universität Athen.

I. Erythropterin.

Wegen der Unbeständigkeit der Substanz stand jeweils nur eine geringe Menge zur Verfügung. Sämtliche Versuche wurden daher mit den stark gelb gefärbten wässrigen Lösungen aus den Säulechromatogrammen durchgeführt.

a) Rf-Werte. Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefasst.

Tab. I. Rf-Werte

Lösungsmittel	Rf-Werte		
	Erythropterin	Lepidopterin	Ekapterin
Wasser	0.70	0.31	0.89
3-proz. Ammoniumchlorid	0.21	0.06	0.59
i-Prop./2-proz. Ammoniumacetat (1:4)	0.21	0.12	0.28
3-proz. Na-citrat	0.23	0.06	0.66
i-Prop./1-proz. Ammoniak (2:1)	0.08	0.05	0.09
n But./Eisessig/Wasser (4:1:5)	0.12	0.11	0.18

b) UV-Spektren. Die UV-Spektren wurden zunächst von der neutralen Lösung aufgenommen, dann wurde die Lösung durch einen Tropfen konzentrierte Salzsäure auf pH 2 gebracht, nach Aufnahme des Spektrums mit 2-3 Tropfen 25-proz. Natronlauge auf pH 12 eingestellt und das Spektrum in alkalischer Lösung gemessen (Fig. 1).

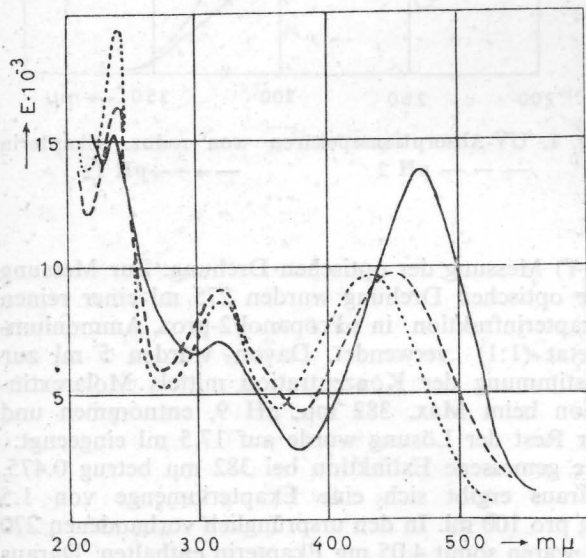


Fig. 1. UV - Absorptionsspektren von Erythropterin
 --- pH 2 pH 6 ——— pH 12

c) Elektrophorese. Die Elektrophorese wurde auf Papierstreifen in 5 verschiedenen Lösungsmitteln 6 Std. bei 120 Volt durchgeführt. Ergebnisse siehe Tab. II; sie zeigen eindeutig, dass Erythropterin stark saure Eigenschaften besitzt.

d) Umwandlung in Lepidopterin. Fügt man zu einer Erythropterinlösung einige Tropfen konzentriertes Ammoniak, so lässt sich schon nach kurzer Zeit neben anderen fluoreszierenden Produkten die Bildung einer stark gelb fluoreszierenden Substanz papierchromatographisch nachweisen, welche sich mit Lepidopterin als identisch erwies.

Tab. II. Elektrophorese - Werte

Lösungen	pH	Wanderung in cm		
		Erythropterin	Lepidopterin	Ekapterin
0.05 M HOOC-COOH	1.6	0.0	0.0	-4.0
0.05 M HCOOH	2.4	1.1	0.0	0.0
0.05 M Pyridinformiat	4.6	2.3	0.5	4.0
0.05 M Ammoniumacetat	7.1	2.4	0.6	4.7
0.05 M NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	11.2	4.3	1.9	6.8

e) Reduktion mit NaBH₄. Zu einer mit Natronlauge auf pH 9 eingestellten Erythropterinlösung fügt man einen Überschuss an Na-Borhydrid. Die Farbe der Lösung verblasst und die Fluoreszenz verschwindet. Nach etwa 1 Sdt. wird mit Essigsäure auf pH 4-5 gebracht; nach Oxydation der hydrierten Substanz an der Luft lässt sich Ekapterin papierchromatographisch isolieren.

f) Katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Platin. Eine Mikrohydrierung wurde mit 5 ml der schwach alkalischen Erythropterinlösung durchgeführt mit 5 mg PtO₂ als Katalysator. Die Reduktion erwies sich als schwer, die Aufnahme von Wasserstoff war sehr gering, die Farbe verschwand nicht, und die Reduktion wurde nach 5 Sdt. unterbrochen. Nach Filtrieren und Stehenlassen an der Luft über Nacht liess sich neben Erythropterin papierchromatographisch Ekapterin leicht nachweisen.

II. Lepidopterin.

Lepidopterin kommt in noch geringerer Menge als Erythropterin vor, die Lösungen sind ebenfalls stark gelb gefärbt.

a) Rf-Werte. Die Rf-Werte sind in Tab. I zusammengefasst.

b) UV-Spektren. Die UV-Spektren wurden in der zuvor beschriebenen Weise aufgenommen (Fig. 2).

c) Elektrophorese. Die Elektrophorese wurde in gleicher Weise wie beim Erythropterin durchgeführt. Die Messwerte finden sich in Tab. II. Die Ergebnisse zeigen, dass Lepidopterin ebenfalls stark saure Eigenschaften besitzt.

d) Zersetzung durch NaOH. Fügt man zu Lepidopterinlösung einige Tropfen Natronlauge, so bildet sich nach relativ kurzer Zeit Xanthopterin-9-carbonsäure. Diese wurde chromatographisch isoliert und durch Spektren und Rf-Werte mit synthetischer Säure verglichen und identifiziert.

III. Ekapterin.

Ekapterin ist eine gelb gefärbte Substanz, welche sich in Wasser relativ gut löst, so dass eine Umkristallisation ziemlich schwierig ist. Es ist wesentlich beständiger als Erythropterin und Lepidopterin, von Oxydationsmitteln (KMnO_4 , NaJO_4) wird es leicht angegriffen und unter Bildung nicht fluoreszierender Stoffe zersetzt.

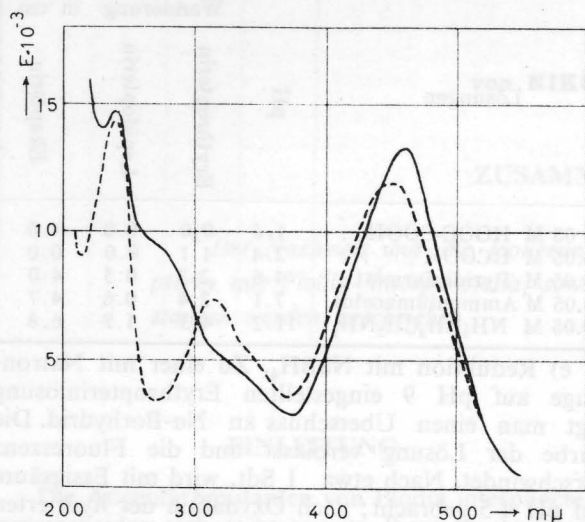


Fig. 2. UV-Absorptionsspektren von Lepidopterin
 - - - pH 2 ——— pH 12

- a) Rf-Werte. Die Rf-Werte finden sich in Tab. I.
 b) UV-Spektren. Die UV-Spektren wurden in gleicher Weise wie beim Erythropterin in neutraler, saurer und alkalischer Lösung gemessen (Fig. 3).

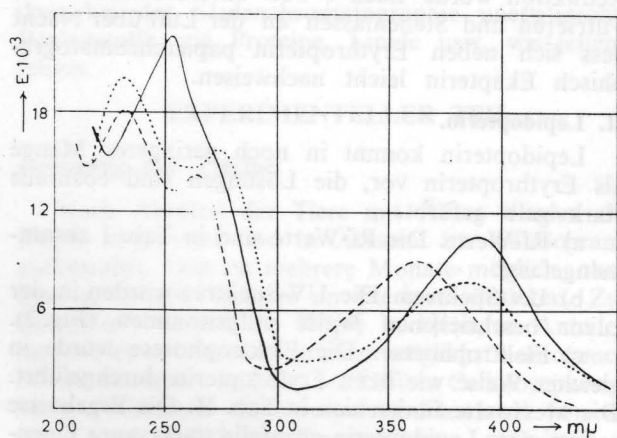


Fig. 3. UV-Absorptionsspektren von Ekapterin.
 - - - pH 2 pH 6 ——— pH 12

- c) Elektrophorese. Die Messwerte sind in Tab. II zusammengefasst. Ekapterin ist auch stark sauer.

d) Reduktion mit NaBH_4 . Die Reduktion mit NaBH_4 wurde in der zuvor beschriebenen Weise durchgeführt. Das Spektrum der reduzierten Substanz wurde in saurer und alkalischer Lösung gemessen (Fig. 4). Die Rückoxydation an der Luft erfolgt rasch und führt wieder zu Ekapterin.

e) Katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Platin. Die katalytische Reduktion wurde in der gleichen Weise wie unter Erythropterin beschrieben durchgeführt. Nach ca. 30 min. war die Reduktion beendet, die gelbe Farbe der Lösung war verschwunden. Die Spektren wurden unter Zusatz von etwas NaBH_4 im sauren und alkalischen Medium aufgenommen (Fig. 4). Die Rückoxydation an der Luft führt ebenfalls zum Ekapterin zurück.

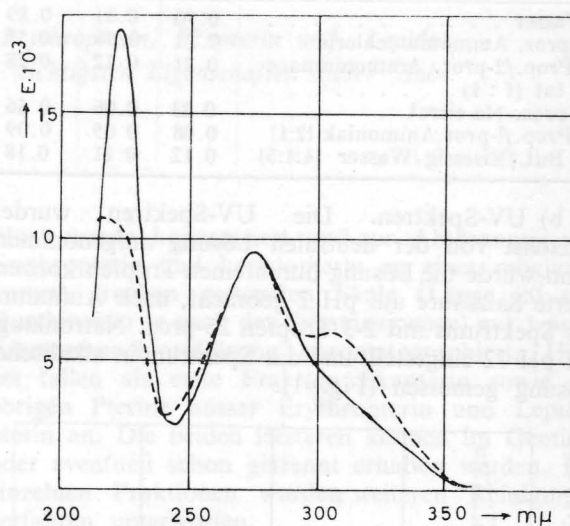


Fig. 4. UV-Absorptionsspektren von red. Ekapterin
 - - - pH 2 ——— pH 12

f) Messung der optischen Drehung. Zur Messung der optischen Drehung wurden 275 ml einer reinen Ekapterinfraktion in *i*-Propanol/2-proz. Ammoniumacetat (1:1) verwendet. Davon wurden 5 ml zur Bestimmung der Konzentration mittels Molarextinktion beim Max. 382 mμ, pH 9, entnommen und der Rest der Lösung wurde auf 17.5 ml eingeeengt. Die gemessene Extinktion bei 382 mμ betrug 0.475. Daraus ergibt sich eine Ekapterinmenge von 1.5 mg pro 100 ml. In den ursprünglich vorhandenen 270 ml waren somit 4.05 mg Ekapterin enthalten. Daraus berechnet sich für der 17.5 ml eine Konzentration von 23 mg/100 ml. Die gemessenen Drehwerte ergaben einen Mittelwert von $\alpha = -0.033^\circ + 0.006^\circ$. Aus den angegebenen Daten errechnet sich

$$\left[\alpha \right]_D^{20} = \frac{-0.033 \times 100}{0.023} = -144^\circ \pm 30^\circ$$

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

ΦΘΟΡΙΖΟΥΣΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΕΙΣ ΤΗΝ ΠΛΟΔΙΑ
INTERPUNCTELLA

I. Ἀπομόνωσις τῆς Ἐρυθροπτερίνης, Ἐκαπτερί-
νης καὶ τῆς Λεπιδοπτερίνης.

ὑπὸ Νικολάου Κοκόλη

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν περιγράφεται ἡ πορεία ἀπομονώσεως τριῶν φθοριζουσῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι ἀνήκουν εἰς τὴν ὁμάδα τῶν πετριδινῶν, ἐκ τοῦ Λεπιδοπτέρου *Plodia interpunctella*, ἥτοι τῆς Ἐρυθροπτερίνης, τῆς Λεπιδοπτερίνης καὶ τῆς Ἐκα-

πτερίνης. Ἡ ἀπομόνωσις ἐπιτυγχάνεται χρωματογραφικῶς καὶ μελετῶνται ὀρισμένα ἰδιότητες τῶν ἐν λόγῳ πετριδινῶν.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Γεν. Βιολογίας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν).

LITERATUR

1. F.F. de ALMEIDA: Z. Naturforsch. 13b, 687 (1958).
2. M. VISCONTINI und H. STIERLIN: Helv. chim. Acta 44, 1783 (1961).
3. - - - : Helv. chim. Acta 45, 2479 (1962)
4. - - - : Helv. chim. Acta 46, 51 (1962)

SOME REACTIONS OF BIS- π -CYCLOPENTADIENYLTITANIUM DICHLORIDE WITH TRIMETHYLAMINE

By AUGUSTINOS K. ANAGNOSTOPOULOS *

SUMMARY

Bis- π -cyclopentadienyltitanium dichloride reacts differently with trimethylamine according to the conditions of the reaction. In its boiling point trimethylamine gave a simple adduct $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 \cdot 2\text{NMe}_3$. In the same reaction with toluene as a solvent titanium (III) species were found to be present. The same species were observed when the reactants were allowed to stand in a sealed ampoule for a while.

INTRODUCTION

The acceptor properties of π -cyclopentadienyltitanium chlorides with donor molecules have been reported in a few publications.^{1,2,3} Thus, solvolytic reactions of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ with ammonia and monomethylamine occurred; at -36°C in these systems aminolysis of one titanium-chlorine bond took place to form the chloride amides, while at 0°C fission of the metal to ring bonds also occurred. Similar reactions were obtained with π -cyclopentadienyltitanium trichloride. Now, we describe the reaction of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ with trimethylamine.

EXPERIMENTAL

Analysis.—Titanium was always estimated by precipitation as the hydrated oxide and ignition to the oxide (TiO_2). Amine was estimated by distillation (Kjeldahl method). Chlorine was always estimated gravimetrically as silver chloride.

Magnetic susceptibility measurements.—These were made by the Gouy procedure at room temperature only.

Spectra.—Visible spectra were measured by means of a Unicam SP 500 spectrophotometer. The solutions were made up on the vacuum line and transferred to the silica cells. Infrared spectra were measured for Nujol mulls, with Grubb-Parsons and Infracord spectrophotometers. A conventional cell 10 cms long

with sodium chloride windows was used to record spectra of samples in the gas phase. Electron spin resonance were kindly recorded by Les Farnell of the University of Liverpool.

Materials.—Trimethylamine was quickly tipped from an ampoule into a trap containing sodium hydroxide, and was then distilled in vacuo into another trap containing barium oxide. The ligands and solvents were fractionated and dried by distillation in vacuo from drying agents, usually barium oxide, sodium metal, calcium hydride. Bis- π -cyclopentadienyltitanium dichloride was prepared (a) via sodium cyclopentadienide and (b) via magnesium cyclopentadienide.

Reactions.—All the experiments were carried out in a closed vacuum system. The apparatus was evacuated up to 10^{-5} mm of mercury and pumped for several hours. When it was necessary a dry-box was used to carry out some of the reactions. It was also used for preparing the samples for the physical measurements. A constant stream of dried nitrogen was passed each time to make sure that the atmosphere was anhydrous.

I. Reaction of bis- π -cyclopentadienyltitanium Dichloride with Trimethylamine. (a) Reaction with liquid trimethylamine followed by washing.

About 2g of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ were tipped on to the filtration vessel of the washing apparatus. Excess trimethylamine was distilled on (50 ml). An orange solution was formed. The reaction appeared to be slow since the insoluble consisted of red unreacted $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$. After the fifth wash some yellow insoluble product appeared and the soluble remained yellow.

*Present Address: Chemistry department, University of Reading, Reading-Berks, England.

This situation continued until the ninth wash when the experiment was stopped. By distilling off the trimethylamine and prolonged evacuation, two products were isolated. One red-yellow insoluble and the other a golden yellow soluble material. Both products gave yellow solution upon hydrolysis in dilute sulphuric acid.

Insoluble product found, Ti, 14.3; Cl, 22.14; NMe_3 , 29.90; C_5H_5 , 33.66%; Ti:Cl: NMe_3 : C_5H_5 =1.00:2.09:1.70 : 1.74:i.r., 2695 (vs), 2503 (s), 2488 (s), 1410 (s), 1251 (vs), 1067 (w), 1017 (m), 987 (s), 860 (m), 805 (m).

Soluble product found, Ti, 12.92; Cl, 10.55; NMe_3 , 41.47; C_5H_5 , 35.06%; Ti:Cl: NMe_3 : C_5H_5 =1.00:1.10:2.60:2.00; i.r., spectrum identical to that of the insoluble product.

(b) Reaction with trimethylamine in sealed ampoules with or without solvent.

(i) Reaction with toluene solvent.

2 g of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ were tipped in the ampoule and toluene (200 ml) was distilled on to it. When all the $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ was dissolved in toluene, excess trimethylamine was distilled on. The ampoule was sealed, and occasionally exposed to the sun-light. After two days the colour of the mixture (initially orange) started to change to bluish-violet, and a yellow precipitate was formed. In two weeks time the colour of the solution was dark bluish-violet. The ampoule was opened and the whole mixture was filtered. Two products were isolated; a yellow insoluble and a bluish-violet soluble. Insoluble product found, Ti, 9.72; Cl, 30.64; NMe_3 , 47.99; C_5H_5 , 11.65%; Ti:Cl: NMe_3 : C_5H_5 =1.00:4.26:4.01:0.88; diamagnetic, $\chi = -0.821 \times 10^{-6}$ c.g.s.; it is easily dissolved in dilute acids giving yellow solutions; i.r. 3000 (m), 2947 (s), 2695 (vs), 2544 (s), 2503 (vs), 1486 (s), 2433 (m), 1410 (m), 1267 (m), 1245 (w), 1074 (w), 1017 (m), 989 (vs), 860 (sh), 805 (sh); melting point was not clear since after 230° decomposition occurred.

In another similar ampoule with 2 months reaction time was found, (a) **insoluble product (yellow)**. Ti, 11.66; Cl, 31.09; NMe_3 , 46.7; C_5H_5 , 10.55%; Ti:Cl: NMe_3 : C_5H_5 =1.00:3.60:3.25:0.67; it was not soluble in benzene, toluene, carbon tetrachloride, but soluble in chloroform. Some of the insoluble was washed with chloroform. A red-brown insoluble (i.r. shows peaks for π -cyclopentadienyl compounds) and an orange-white (heterogeneous) soluble product was isolated. Thermal decomposition on the orange-white gave the following results (table 1); the white sublimate was found to have identical infra-red and melting point (276° d) with trimethylamine hydrochloride. The red sublimate was $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ (from infra-red data). The brown residue had Ti, 11.35; Cl, 1.6%; i.r., 1610 (m), 1265 (vs), 1100 (vs), 1020 (vs), 863 (sh), 823 (sh), 805 (vs). Traces of evolved gas were identified as trimethylamine.

Table 1-Thermal decomposition of the orange-white product.

Temperature °C	Colour Residue	Colour Sublimate	Evolved Gas
20	orange-white	—	—
56	»	white	NMe_3
76	»	»	»
100	»	»	»
132	light-brown	white-red	—
155	»	»	—
184	»	»	—
210	brown	»	—

The other (b) **soluble product (blue-violet)** had a small solubility in acetonitrile. In that solution it was found by e.s.r. measurements (fig. 1) that $g = 2 \pm 0.1$

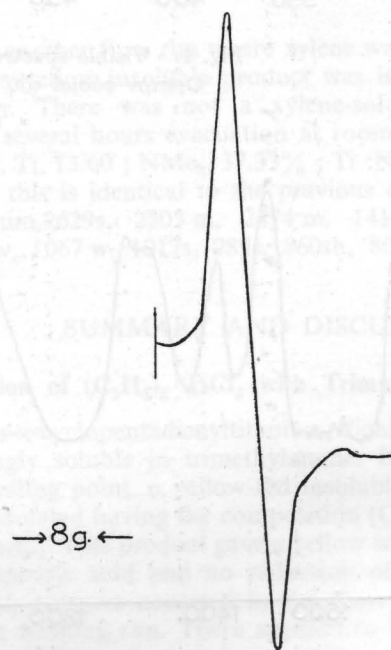


Fig. 1. E.s.r. measurements on the soluble product (blue-violet) in acetonitrile. Μετρήσεις E.s.r. επί του εθδιαλύτου προϊόντος (κυανούν-ιώδες) άκετονιτριλιον.

(8 gauss, 19.6 Mc), it is also soluble in toluene and its visible spectrum was recorded in this solvent (Fig. 2a). It was allowed to oxidise in the air for a few minutes and the spectrum was re-run (Fig. 2b). Its i.r., spectrum 1742 (vs), 1290 (vs), 1267 (vs), 1125 (s), 1076 (s), 1017 (vs), 865 (s. sh) 805 (br), is shown in fig. 3a. The aerial oxidation product has the i.r. shown in fig. 3b. The low analytical figures for this compound (Cl, 8.50; NMe_3 , 5.57%) indicated that it must have been moist with toluene despite the fact that it was evacuated for several hours. Thermal decomposition of the blue-violet product (0.1261g) gave virtually no gaseous products (table 2). The red sublimate was identified as $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ (from

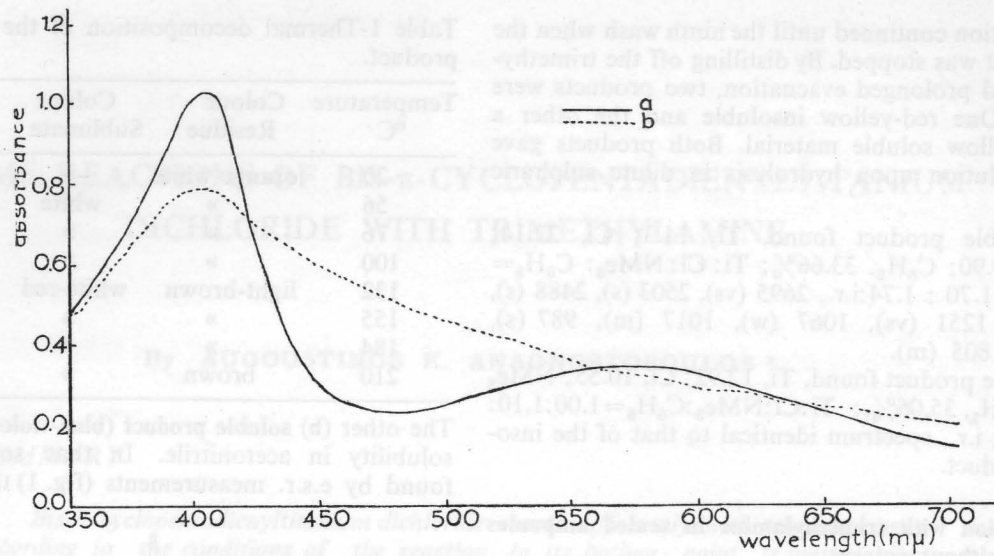


Fig. 2. Visible spectrum of the soluble product in toluene.
 Ὁρατὸν φάσμα τοῦ εὐδιαλύτου εἰς τολουόλιον προϊόντος.

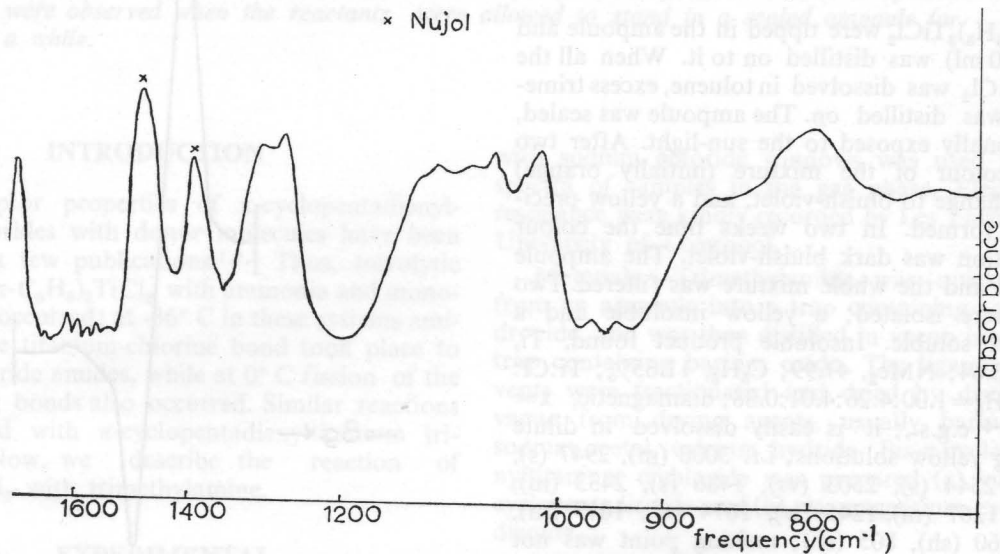


Fig. 3a. Infrared spectrum of the soluble product.
 Ὑπέρυθρον φάσμα τοῦ εὐδιαλύτου προϊόντος.

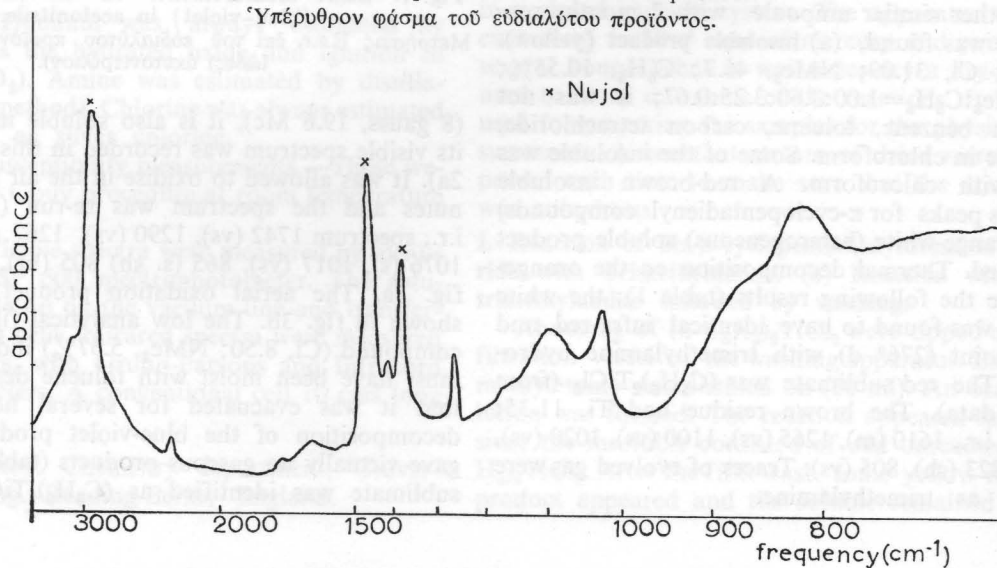


Fig. 3b. Infrared spectrum of the soluble product after its oxidation.
 Ὑπέρυθρον φάσμα τοῦ εὐδιαλύτου προϊόντος μετὰ τὴν ὀξειδῶσιν αὐτοῦ.

Table 2—Thermal decomposition of the blue-violet product.

Temperature °C	Colour Residue	Colour Sublimate
20	bluish-violet	—
56	»	white
76	»	»
100	fawn	»
132	»	white, greenish, red.
155	»	»
185	»	»
210	»	»
245	»	»

infra-red data). Presumably the white is the amine hydrochloride. Infra-red spectrum of the fawn residue shows peaks of π -cyclopentadienyl compounds (1255(m), 1090(br), 1030(s), 880(m), 810(s)).

(ii) **Reaction without solvent.** Using the same ampoule technique, 1g $(C_5H_5)_2TiCl_2$ was tipped in an ampoule and excess trimethylamine was distilled on. In six months time the reaction was not complete—there was some unreacted $(C_5H_5)_2TiCl_2$ —even on exposure to sun-light. The colour of the solution was greenish-blue and a greenish-blue precipitate was present. By opening the ampoule and filtering the whole mixture a greenish-blue insoluble product (contaminated) with unreacted $(C_5H_5)_2TiCl_2$ and a greenish-blue soluble (in NMe_3) product were isolated. No further attention was given to the insoluble, but the soluble product had Ti, 16.31; Cl, 18.96; NMe_3 , 20.52; C_5H_5 , 44.21%; Ti:Cl: NMe_3 : C_5H_5 = 1.00:1.67:1.02:2.00.

In another ampoule (carius tube) which was stored for one year (occasionally warmed until 50°, or exposed to sun light) in order to get completion of reaction a considerable crop of green crystals were seen to be gradually replacing the insoluble orange crystals of $(C_5H_5)_2TiCl_2$. At the time of writing there is still some orange material present so the ampoule has not yet been opened.

(c) **Passage of trimethylamine gas through a solution of $(C_5H_5)_2TiCl_2$ in an inert solvent.**

1-2 g of $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$ were dissolved in 30 ml tetrahydrofuran. Trimethylamine was passed through the solution and after a while the temperature of the solution increased and a fine yellow precipitate appeared. After removal of all volatiles, the residue was evacuated for many hours prior to analysis. Found, Ti, 13.82; Cl, 18.53; NMe_3 , 37.83; C_5H_5 , 29.82%; Ti:Cl: NMe_3 : C_5H_5 = 1.00:1.81:2.22:1.59; infra-red spectrum, 2985m, 2907s, 2503m, 2447m, 2132w, 1477s, 1420w, 1360w, 1263m, 1245m, 1065w, 1017s, 984s, 860sh, 805sh; thermal decomposition values are listed in table 4.

Table 4. Thermal decomposition of the yellow residue.

Temperature °C	Colour Residue	Colour Sublimate	Gas Evolved
52	yellow		NMe_3
76	»		»
100	»	white	»
132	»	white and yellow	—
155	»	white, yellow and red	—
184	»	»	—
210	»	»	—
400	black	»	NMe_3 and traces of C_5H_6

In another flow run where xylene was used as solvent, a yellow insoluble product was isolated by filtration. There was not a xylene-soluble product. After several hours evacuation at room temperature, found, Ti, 13.60; NMe_3 , 37.33%; Ti: NMe_3 = 1.00:2.23; this is identical to the previous one. Infra-red spectrum, 2629s, 2503 m, 2474 m, 1419 w, 1263 m, 1245 w, 1067 w, 1017s, 989s, 860sh, 805sh.

SUMMARY AND DISCUSSION

Reaction of $(C_5H_5)_2TiCl_2$ with Trimethylamine.

Bis- π -cyclopentadienyltitanium dichloride is only sparingly soluble in trimethylamine. By reaction at the boiling point, a yellow-red insoluble product has been isolated having the composition $(C_5H_5)_{1.7}TiCl_{2.0}(NMe_3)_{1.7}$. This product gave a yellow solution in dilute sulphuric acid and no reduction of the titanium appears to have occurred in the short reaction time of the washing run. There appears to be little or no fission of the cyclopentadiene ring to metal bond. The infra-red spectrum clearly shows the absorption due to the sandwich-bonded cyclopentadiene ring as well as all the absorptions expected of the Me_3NH^+ cation—particularly the N-H stretching frequencies in the 2700-2500 cm^{-1} region (not found in co-ordination compounds of trimethylamine⁴). These observations are singularly difficult to explain. Brisdon and Fowles⁵ have formulated the reduction products of tungsten and molybdenum pentachlorides with trimethylamine as $(Me_3NH)(WCl_5 \cdot NMe_3)$. Such a formulation here i.e. $(Me_3NH)[(C_5H_5)_2TiCl_2 \cdot NMe_3]$ would explain the observed infra-red data but also involve reduction of the titanium to the oxidation state three. Alternatively the formation of trimethylammonium chloride is inexplicable if the titanium remains unreduced. The presence of trimethylammonium chloride could arise out of hydrolysis of the trimethylamine complex during the preparation of the sample for

infra-red measurement. For although $(C_5H_5)_2TiCl_2$ is not hydrolysed readily in moist air, the presence of coordinated trimethylamine would aid the hydrolysis by removing hydrogen chloride as trimethylammonium chloride.

Reduction of $(C_5H_5)_2TiCl_2$ by trimethylamine certainly occurs when the reagents are allowed to react in toluene solution for two weeks (ampoule runs). This reaction gives a toluene insoluble yellow diamagnetic product and a toluene soluble, blue-violet paramagnetic material. The diamagnetic-product contains $\pi-C_5H_5$ and Me_3NH^+ (from infra-red) and has the composition $(C_5H_5)_{0.6-0.9}TiCl_{3.6-4.7}(NMe_3)_{3.3-4.0}$. This must be a mixture. On thermal decomposition it gave a white sublimate of trimethylammonium chloride and evolved trimethylamine above 56° ; at 132° a further sublimate of $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$ was obtained. The paramagnetic product was soluble in toluene and acetonitrile. The visible spectrum of the violet solution in toluene showed (in addition to the charge transfer band at $400\text{ m}\mu$) a broad peak of low intensity centred around $570\text{ m}\mu$. This latter peak disappears upon allowing the solution to oxidise in air for a few minutes (Fig.2b). We thus assign it as a d-d transition in the titanium (III) complex. Whilst we have no satisfactory analytical figures for this compound, it shows a very characteristic infra-red spectrum. This spectrum (Fig.3a) suggests that $\pi-C_5H_5$ is present but establishes that the Me_3MH^+ cation is absent. On heating in vacuo virtually no gaseous product is evolved up to 245° . The fawn residue shows an infra-red spectrum identical to that of the aerial oxidation product of this violet material; the 803 , 865 and 1017 cm^{-1} absorptions (due to the $\pi-C_5H_5$ ring) remain but the strong absorptions at 1742 and 1290 cm^{-1} disappear in both cases. The spectrum of the sublimate in this thermal decomposition, however, shows strong absorptions at 1742 and 1290 cm^{-1} but no peaks in the $800-900\text{ cm}^{-1}$ region.

In the flow runs where gaseous trimethylamine was passed through solutions of $(C_5H_5)_2TiCl_2$ in tetrahydrofuran and xylene a product of analysis $(C_5H_5)_{1.6}TiCl_{1.8}(NMe_3)_{2.2}$ was isolated. The infra-red spectrum of this material was identical to that of the product $(C_5H_5)_{1.7}TiCl_2(NMe_3)_{1.7}$ obtained as the insoluble product in the washing runs. The flow product lost trimethylamine on heating in vacuo above 52° but no cyclopentadiene was evolved until 400° .

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Μερικαί αντιδράσεις του δις-π-κυκλοπενταδιενυλ-διχλωροτιτανίου μετά της τριμεθυλαμίνης.

Υπό Α. Αναγνωστοπούλου

Η συμπεριφορά των π-κυκλοπενταδιενυλ-χλωρο-ένώσεων του τιτανίου μετά διαφόρων βάσεων κατά Lewis είναι γνωστή. Κατ' αὐτὴν λαμβάνουν χώραν σολβολυτικαὶ ἀντιδράσεις, ὡς π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$ καὶ τῆς ἀμμωνίας ἢ μονομεθυλαμίνης. Εἰς τοὺς $-36^\circ C$ διασπᾶται εἰς δεσμὸς Ti - Cl ἀποτέλεσμα τοῦ ὁποίου εἶναι ὁ σχηματισμὸς τοῦ χλωριούχου ἄλατος τῆς βάσεως καὶ τῆς Ti - NH₂ ὁμάδος. Εἰς τοὺς $0^\circ C$ διασπᾶται ἐπίσης καὶ ὁ δεσμὸς $(\pi-C_5H_5) - Ti$ καὶ οὕτω λαμβάνονται προϊόντα ἀμμωνιολύσεως.

Εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν μελετῶνται αἱ ἀντιδράσεις τοῦ ὀξέος κατὰ Lewis $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$ μετὰ τριτοταγῶν ἀμινῶν, ὅπως π.χ. ἡ τριμεθυλαμίνη. Τὸ δις-π-κυκλοπενταδιενυλδιχλωροτιτάνιον ἀντιδρᾷ διαφορετικῶς μετὰ τῆς τριμεθυλαμίνης ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν τῆς ἀντιδράσεως. Εἰς τὸ σημεῖον ζέσεως τῆς τριμεθυλαμίνης ἐλήφθη ἡ ἔνωσις $(C_5H_5)_2TiCl_2 \cdot 2NMe_3$. Κατὰ τὴν αὐτὴν ἀντίδρασιν καὶ μὲ διαλύτην τολουόλιον παρατηρήθη ἀναγωγὴ τοῦ ἀτόμου τοῦ τιτανίου εἰς τὴν ὀξειδωτικὴν βαθμίδα (III). Ἡ αὐτὴ ἀναγωγὴ τοῦ τιτανίου παρατηρήθη ὅταν τὰ ἀντιδρῶντα ἀφέθησαν νὰ παραμείνουν κεκλεισμένα εἰς μίαν φιάλην ἀπουσία ἀέρος δι' ἐν χρονικὸν διάστημα.

Κατὰ τὴν διαβίβασιν τριμεθυλαμίνης μέσῳ ἐνὸς διαλύματος $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$ εἰς τετραϋδροφουράνιον ἐσχηματίσθη ἡ ἴδια ἔνωσις, $(C_5H_5)_2TiCl_2 \cdot 2NMe_3$, ὡς κατὰ τὴν μέθοδον ἐκπλήσεως. Κατὰ τὴν θερμικὴν ἀποσύνθεσιν τῆς ἐνώσεως αὐτῆς τὸ ἐκλυόμενον ἀέριον ἦτο τριμεθυλαμίνη μέχρι τοὺς $210^\circ C$, ἐνῶ ἐνεφανίσθησαν ἴχνη κυκλοπενταδιενίου περὶ τοὺς $400^\circ C$. Τὸ ὑπόλειμμα ἦτο κίτρινον ἐνῶ τὸ ἐξάχνωμα πορτοκαλόχρουν. Ἐνα μέρος τοῦ ἐξαχνώματος ἀσφαλῶς θὰ εἶναι ἡ ἀρχικὴ ἔνωσις, $(C_5H_5)_2TiCl_2$, ἣτις ἀπεστάχθη μετὰ τὴν ἀπαμάκρυνσιν τῆς τριμεθυλαμίνης.

REFERENCES

1. E. S. Dickson and B. O. West: Austral. J. Chem. **14**, 555 (1961).
2. A. Anagnostopoulos and D. Nicholls: J. Inorg. Nuclear Chem., **27**, 339, (1965).
3. A. Anagnostopoulos and D. Nicholls: J. Inorg. Nuclear Chem., **28**, 3045, (1966).
4. W. Kynastow, B. E. Larcombe and H. S. Turner: J., 1960, 1772.
5. B.J. Brisdon and G.W.A. Fowles: J. Less-Common Metals 1964, **7**, 102.
6. D. Nicholls and R. Swindells: J. 1964, 4204.

Η ΤΡΟΦΟΠΕΝΙΑ Ζn ΕΙΣ ΤΗΝ ΜΗΛΕΑΝ

Μ Ε Ρ Ο Σ Ι

Ὁ προσλαμβανόμενος Ζn ἐν σχέσει μὲ τὸν ἐκχυλιζόμενον
διὰ $MgCl_2$ ἐκ τοῦ ἐδάφους

Ὑπὸ Δ. ΧΑΤΖΗΓΕΩΡΓΙΟΥ-ΓΙΑΝΝΑΚΑΚΗ* καὶ Γ. ΧΑΡΔΑ**

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐμελετήθη ἡ σκοπιμότης τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ Χλωριούχου Μαγνησίου ὡς ἐκχυλιστικοῦ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀφομοιωσίμου Ζn εἰς Μηλεῶνας.

Πρὸς τοῦτο ἐχρησιμοποιήθησαν ἀντιπροσωπευτικὰ δείγματα ἐδαφῶν καὶ φύλλων ληφθέντα ἐκ 30 Μηλεῶνων τῶν περιοχῶν Τριπόλεως καὶ Λαρίσης. Ἐξ αὐτῶν ἄλλοι ἦσαν ὑγιεῖς καὶ ἄλλοι παρουσίαζον ἐμφανῆ συμπτώματα τροφοπενίας Ζn. Τὰ ἐδάφη ἐπὶ τῶν ὁποίων ἐκαλλιεργοῦντο οὗτοι εἶχον ὄξιον ἕως ἐλαφρῶς ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν (pH ἀπὸ 5,12—8,3), ἔχθη μόνον $CaCO_3$ καὶ περιεκτικότητα εἰς ἄργιλον καὶ χουμάδα κειμαινομένην ἀπὸ 5%—50% καὶ 0,14%—5,64% ἀντιστοίχως.

Στατιστικῶς σημαντικὴ συσχέτισις εὐρέθη δι' ἀπλῆς συσχέτισεως τῆς περιεκτικότητος τῶν φύλλων εἰς Ζn καὶ τοῦ Ζn τοῦ ἐκχυλιζομένου ἐκ τοῦ ἐδάφους διὰ $2N MgCl_2$ $r = 0,683^{***}$. Διὰ πολλαπλῆς δὲ συσχέτισεως μεταξὺ τοῦ περιεχομένου Ζn εἰς τὰ φύλλα, τοῦ ἐκχυλιζομένου ἐκ τοῦ ἐδάφους καὶ τοῦ pH τοῦ ἐδάφους εὐρέθη $R = 0,740^{**}$. Ἐκ τούτων συνάγεται ὅτι ἡ διὰ $MgCl_2$ μέθοδος δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς καταστάσεως τοῦ ἐδάφους ἀπὸ ἀπόψεως ἀφομοιωσίμου Ζn διὰ τὴν Μηλέαν πρὸς διαπίστωσιν ὑπαρχούσης ἢ δημιουργουμένης τροφοπενίας Ζn. Καθωρίσθη τὸ ὄριον (0,15—0,17 p.p.m.) ἐκχυλιζομένου Ζn ἐκ τοῦ ἐδάφους κάτωθεν τοῦ ὁποίου ἐμφανίζεται ἡ τροφοπενία ὡς καὶ ἡ ἀντίστοιχος περιεκτικότης ἐπὶ τῶν φύλλων (15,4 p.p.m.).

ΓΕΝΙΚΑ :

Ὁ ψευδάργυρος εἶναι καταλύτης εἰς ὀξειδοαναγωγικὰς ἀντιδράσεις δι' ἐνζύμων ἀπαραιτήτους διὰ τὴν διατροφήν καὶ ἀνάπτυξιν τῶν φυτῶν (10). Εἰς τὸ ἔδαφος εὐρίσκεται εἰς μικρὰς καὶ μεταβλητὰς ποσότητας. Ὁ Hibbard (1940) εὗρεν εἰς Καλιφόρναν περιεκτικότητα ὀλικοῦ ψευδαργύρου ἀπὸ 55 ἕως 132 ppm, ὁ δὲ Swaine (1955) ἀναφέρει, ὅτι ἡ περιεκτικότης ποικίλλει ἀπὸ 10 ἕως 300 ppm. Ἐλάχιστον ὅμως μέρος ἐξ αὐτοῦ εἶναι ἀφομοιώσιμον. Δι' ὃ καὶ ἡ τροφοπενία αὕτη ἔχει διαπιστωθῆ εἰς πολλὰς περιοχὰς τοῦ κόσμου. Ὡς καὶ ὑπὸ τοῦ Thorpe ἀναφέρεται, ἡ μηλέα, ἡ ροδακινέα, ἡ κερασεά καὶ τὰ ἐσπεριδοειδῆ εἶναι λίαν εὐαίσθητα εἰς τὴν ἔλλειψιν Ζn.

* Χημικὸς Ἰνστιτούτου Ἐδαφολογίας - Λιπασματολογίας καὶ Κλιματολογίας. Λυκόβρυσις Ἀττικῆς.

** Γεωπόνος Ἰνστιτούτου Ἐδαφολογίας - Λιπασματολογίας καὶ Κλιματολογίας. Λυκόβρυσις Ἀττικῆς.

Ἐδάφη εἰς τὰ ὁποῖα ἐκδηλοῦται ἡ τροφοπενία εἶναι τὰ τυρφώδη, ἐλαφρὰ χουμώδεις ἄμμοι, βάρεια ἀργιλωδῆ, ἀργιλοπηλώδη, ὄξινα καὶ ἀσβεστοῦχα μὲ pH μεταξὺ 4 καὶ 8,5.

Ὁ Hibbard εὗρεν ὅτι ἡ περιεκτικότης τοῦ ἐπιφανειακοῦ στρώματος τοῦ ἐδάφους εἰς ψευδάργυρον εἶναι μεγαλυτέρα τοῦ ὑπεδάφους ὀφειλομένη εἰς τὴν συγκέντρωσιν ὀργανικῆς οὐσίας καὶ λοιπῶν κολλοειδῶν

Ὁ Chandler καὶ οἱ συνεργάται του (1) ἀνέλυσαν φύλλα δένδρων μηλέας, αἱ ὁποῖαι παρουσίαζον βραχυγονάτωσιν καὶ ροζέττας. Διεπίστωσαν δὲ περιεκτικότητα εἰς ψευδάργυρον περίπου 4 ppm εἰς ξηρὰν οὐσίαν ἐν συγκρίσει πρὸς 6 - 18 ppm τῶν ὑγιῶν φύλλων δένδρων. Ὁ Bould καὶ οἱ συνεργάται του (1953) εὗρεν εἰς τὰ ἀσθενῆ φύλλα μηλέας περιεκτικότητα εἰς ψευδάργυρον 1,2 ἕως 1,6 ppm, εἰς τὰ φυσιολογικὰ ἐκ τροφοπενικῶν δένδρων 9,6 ppm καὶ εἰς τὰ φύλλα ἐξ ὑγιῶν δένδρων 18 ἕως 55 ppm. Οἱ ἀνωτέρω καθώρισαν ἐλάχιστον ὄριον περιεκτικότητος

ψευδαργύρου εις τὰ φύλλα μηλέας 10 ppm. Κάτω του όριου τούτου εμφανίζονται συμπτώματα τροφοπενίας. Τέλος ό Heenev (7) και οι συνεργάται του (1964) θεωρούν ότι ή περιεκτικότητα των φύλλων ύγιων μηλεών θα πρέπει νά είναι μεγαλύτερα του 15 ppm, ένψ εις τὰ παρουσιάζοντα τροφοπενίαν φύλλα θα κυμαίνεται από 6 έως 14 ppm άναλόγως τής εποχής φυλλοληψίας και τής έντάσεως των συμπτωμάτων.

Έρευνα διὰ τήν άνεύρεσιν μιās έργαστηριακής μεθόδου προσδιορισμού του άφομοιώσιμου ψευδαργύρου του έδάφους ήρχισαν από τής εποχής του Hibbard (2).

Όπως και διὰ τὰ άλλα στοιχεία, τó πρόβλημα συνίστατο εις τήν έκλογήν του καταλλήλου έκχυλιστικού. Προς τόν σκοπόν αυτόν έχουν προταθή από διαφόρους έρευνητάς όργανικά και άνόργανα όξέα, άλατα και χηλικά ένώσεις ^{4,11}. Τό κοινόν μειονέκτημα πολλών έξ αυτών των έκχυλιστικών⁸ είναι ότι δίδουν χρήσιμα άποτελέσματα διὰ τόν άφομοιώσιμον ψευδάργυρον εις έδάφη όμοίων ιδιοτήτων, αλλά όχι διὰ περιπτώσεις έδαφών τὰ όποια διαφέρουν κατά τó pH, τόν ίστόν και τήν περιεκτικότητα εις όργανικήν ούσιαν.

Δύο μέθοδοι, αί όποια εύρον τήν μεγαλύτεραν έφαρμογήν είναι των Wear και Sommer, καθώς και των Shaw και Dean. Εις τήν πρώτην μέθοδον ως άφομοιώσιμος ψευδάργυρος λαμβάνεται ό έκχυλιζόμενος δι' άνακινήσεως του έδάφους διὰ 0,1 N HCl. Εις τήν δευτέραν δι' άνακινήσεως εις σύστημα δύο φάσεων περιέχον ούδέτερον N NH₄OAC και C Cl₄ μετά 0,01% διθειζόνης ^{6,12,13}.

Ός πολλοί έρευνηται³ διεπίστωσαν, ή τροφοπενία εμφανίζεται συνήθως εις έδάφη με pH ≥ 6. Τό φαινόμενον διεπιστώθη και εις έδάφη με pH = 5,5, άλλ' άπεδόθη εις μικράν περιεκτικότητα όλικού ψευδαργύρου.

Ημείς προέβημεν εις τήν διερεύνησιν του θέματος εις μηλεώνας των Νομών Άρκαδίας και Λαρίσης προς εύρεσιν έργαστηριακής μεθόδου προσδιορισμού του άφομοιωσίμου ψευδαργύρου του έδάφους, έν συσχετισμῶ προς τόν προσλαμβανόμενον υπό των δένδρων. Ό χαρακτηριζόμενος ως άφομοιώσιμος Zn συσχετίσθη ώσαύτως μετά του pH του έδάφους και τής περιεκτικότητας αυτού εις όργανικήν ούσιαν και άργιλον.

Έμελετήθησαν συνολικῶς 30 περιπτώσεις και έλήφθησαν δείγματα έδάφους και φύλλων προερχόμενα έκ μηλεώνων ύγιων και παρουσιάζόντων έκδηλα συμπτώματα έλλείψεως ψευδαργύρου.

Τὰ δείγματα φύλλων προσεκομίσθησαν ύφ' ήμῶν εις τó Μπενάκειον Φυτοπαθολογικόν Ίνστιτούτον προς έπιβεβαίωσιν τής τροφοπενίας βάσει των μακροσκοπικών συμπτωμάτων των. Η συγκέντρωσις πολλών δειγμάτων έξ άσθενῶν μηλεώνων παρουσιάζει δυσκολίας. Οι παραγωγοί ψεκάζουν ή προσθέτουν εις τó έδαφος θεικόν ψευδάργυρον, όταν ύποψιάζονται τήν εμφάνισιν τροφοπενίας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

α) Έδαφος: Προς μελέτην έλήφθησαν 30 δείγματα έδάφους μηλεώνων έκ βάθους 0-30 εκ. Τὰ έδάφη είναι άλλούβια των περιοχών Άρκαδίας και Λαρίσης, οι δε επ' αυτών καλλιεργούμενοι μηλεώνες ήσαν ύγιεις ή παρουσιάζον έμφανή συμπτώματα τροφοπενίας ψευδαργύρου. Χαρακτηριστικά ιδιότητες των έρευνηθέντων έδαφών περιλαμβάνονται εις τόν πίνακα I.

Η έκχύλισις έγένετο διὰ διαλύματος 2 N MgCl₂, μέθοδος προταθείσα υπό των Stewart και Berger⁴. Κατά τους άνωτέρω τó ίόν του μαγνησίου, όμοιον εις φορτίον και άκτίνα του ίόντος του ψευδαργύρου, δύναται νά έκτοπίση τόν άφομοιώσιμον ψευδάργυρον από τó έδαφος, ένψ τó άρχικόν pH του έκχυλισματος δέν μεταβάλλεται. Προς τούτο 20 gr έδάφους ξηρανθέντος εις τόν άέρα και διελθόντος διὰ πλαστικού κοσκίνου 2 mm τοποθετούνται εις κωνικήν φιάλην Pyrex 150 cm³ με έσμυρισμένον πῶμα. Προστίθενται 100 cm³ 2N MgCl₂. Τό περιεχόμενον άνακινείται εις όριζόντιον μηχανικόν άνακινήτηρα επί 45 λεπτά. Έν συνεχεία φυγοκεντρείται εις 2000 στροφάς, προς διαύγασιν, επί 10 λεπτά. Άκολουθεϊ διήθησις έντός πλαστικού φιαλιδίου. Προς προσδιορισμόν του ψευδαργύρου λαμβάνεται μία ποσότης 25 έως 75 cm³ έντός διαχωριστικής χοάνης των 150 cm³ περιεχούσης 10 cm³ ούδέτερου NH₄OAC 1N καθώς και 25 cm³ διαλύματος διθειζόνης εις CCl₄ 0,0025%. Ό χοάνη άνακινείται επί δύο λεπτά και έν συνεχεία ή διθειζόνη μεταφέρεται ποσοτικῶς εις έτέραν διαχωριστικήν χοάνην περιέχουσαν 25 cm³ HCl 0,02 N. Ό προσδιορισμός του ψευδαργύρου πραγματοποιείται διὰ τής μεθόδου τής διθειζόνης⁸. Διὰ τὰς άλλας άναλύσεις των έδαφών έχρησιμοποιήθησαν αϊ συνήθεις μέθοδοι, ήτοι διὰ τó CaCO₃ προσδιορισμός κατά Bernard διὰ τήν χουμάδα ή του Black¹² και διὰ τήν μηχανικήν άνάλυσιν ή μέθοδος Βουγιούκου.

β) Φύλλα. Η φυλλοληψία έγένετο κατά τó 2ον 15ήμερον του Ίουλίου. Έλήφθησαν άντιπροσωπευτικά δείγματα φύλλων έκ των μηλεώνων συμφάνως προς τήν τεχνικήν δειγματοληψίας τήν προταθείσαν υπό του H. D. Chapman. Τὰ φύλλα έπλύνοντο δύο φορές διὰ διαλύματος ύδροχλωρικού όξέος 0,1 N δύο διὰ διαλύματος EDTA 2%, και δύο δι' άπιονισμένου ύδατος. Έν συνεχεία έξηραίνοντο εις 65° C έντός πυριατηρίου με ρεύμα άέρος επί 48 ώρας. Η λειοτρίβησις έγένετο εις μύλον με δοχείον πλαστικόν και σφαιρίδια έκ κορουνδίου. Η καύσις των φύλλων έπραγματοποιείτο εις 530° C επί 20 ώρας περίπου. Εις τó διάστημα τούτου έγίνοντο δύο διαβροχαι δι' άπεσταγμένου ύδατος. Η τέφρα παρελαμβάνετο διὰ HCl 1 N και έν συνεχεία διηθείτο και προσδιορίζετο ό ψευδάργυρος χρωματομετρικῶς διὰ τής μεθόδου τής διθειζόνης.

ΠΙΝΑΞΙ

Χαρακτηριστικά ιδιότητες έρευνθηέντων έδαφών

α/α	Προέλευσις	pH 1:2,5	Όργαν.οὐσ.%	Άργιλ.%	CaCO ₃ %	Χαρακτηρισμός έδάφους
1	Λάρισα, περιοχή Άγιᾶς	7,15	0,84	9	ἴχνη	SL
2	Λάρισα » Δημ. Τιρνάβου	7,10	1,38	11	»	μεταξύ SL-L
3	Άρκαδία » Στενοῦ	7,00	1,12	28	»	CL
4	Λάρισα » Άγιᾶς	7,55	1,38	5	»	SL
5	Άρκαδία » Άρτεμισίου	7,21	0,63	12	»	SL
6	Άρκαδία » Δάρα	7,92	1,68	24	6,2	L
7	Λάρισα » Άγιᾶς	7,00	0,56	15	ἴχνη	μεταξύ SL-L
8	Λάρισα » Τιρνάβου	6,38	2,52	19	»	L
9	Άρκαδία » Κάψια	6,28	1,65	20	»	L
10	Άρκαδία » Φριπόλεως	6,20	0,91	8	»	SL
11	Λάρισα » Τιρνάβου	5,12	3,78	18	»	SL
12	Άρκαδία » Ζευγολατιοῦ	6,80	3,85	37	»	CL
13	Άρκαδία » Άρτεμισίου	6,40	2,00	12	»	LS
14	Άρκαδία » Σταδίου	7,20	1,79	15	»	L
15	Λάρισα » Άγιᾶς	6,82	1,90	20	»	L
16	Άρκαδία » Άρτεμισίου	7,80	1,93	20	»	L
17	Λάρισα » Δ. Λαρίσης	5,35	4,08	16	»	L
18	Άρκαδία » Τριπόλεως	7,25	1,79	21	»	L,,
19	Λάρισα » Άγιᾶς	7,10	2,94	19	»	L
20	Μαγνησία » Πινακάτων	7,60	5,64	19,	12,2	μεταξύ SL-L
21	Λάρισα » Άγιᾶς	7,15	1,65	12	ἴχνη	SL
22	Λάρισα » Δ. Λαρίσης	7,05	1,85	15	»	L
23	Λάρισα » Τιρνάβου	7,15	2,32	16	»	μεταξύ SL-L
24	Λάρισα » Άγιᾶς	8,30	1,52	50	4	C
25	Άρκαδία » Σκοπῆς	7,02	1,26	32	ἴχνη	SL
26	Λάρισα » Άγιᾶς	6,65	1,38	10	»	SL
27	Άρκαδία » Σκοπῆς	5,98	2,52	18	»	L
28	Άρκαδία » Κερασσέας	5,42	0,14	6	»	LS
29	Άρκαδία » Παλαντίου	5,50	1,26	21	»	L
30	Άρκαδία » Δ. Τριπόλεως	5,20	1,41	15	»	L

ΕΚΘΕΣΙΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ἡ έκθεσις τῶν ἀποτελεσμάτων ἐγένετο βάσει τῆς περιεκτικότητος τῶν φύλλων εἰς ψευδάργυρον καὶ τῶν ἐμφανιζομένων συμπτωμάτων. Ἡ μελέτη βάσει τῶν ἀποδόσεων τῶν μηλεῶνων εἶναι ἀνέφικτος καθ' ὅσον πρόκειται διὰ δένδρα διαφόρου ἡλικίας, καλλιεργητικῶν φροντίδων καὶ λιπάνσεων.

Ἐκ τοῦ πίνακος II καὶ τοῦ διαγράμματος I παρατηροῦμεν ὅτι τὰ ἐμφανίζοντα τροφοπενίαν δένδρα παρουσιάζουν χαμηλὴν περιεκτικότητα τῶν φύλλων εἰς ψευδάργυρον. Τὸ αὐτὸ παρατηρεῖται καὶ διὰ τὸν ἐκχυλιζόμενον τῶν ἀντιστοιχῶν δένδρων διὰ τοῦ 2 N MgCl₂. Ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐκδήλωσιν τῆς τροφοπενίας, φαίνεται ὅτι αὕτη παρουσιάζεται ὅταν ἡ περιεκτικότης τῶν φύλλων εἰς ψευδάργυρον μειωθῆ κατὰ τῶν 15 ppm. Τὸ ὄριον τοῦτο συμφωνεῖ πρὸς τὸ προταθὲν ὑπὸ τοῦ Heeney⁷. Σημειωτέον ὅτι πρόκειται περὶ μέσου δείγματος φύλλων ἐξ ὁλοκλήρου τοῦ μηλεῶνος.

Διὰ τὸν ἐκχυλιζόμενον ψευδάργυρον τὸ ὄριον κυμαίνεται ἀπὸ 0,15 ἕως 0,17 ppm. Κάτω τοῦ ὁρίου τοῦτου ἐμφανίζονται συμπτώματα τροφοπε-

νίας. Παρατηροῦμεν ὅτι εἰς τὴν ὄριακὴν ταύτην τιμὴν ἢ ποσότητα τοῦ ἐκχυλιζομένου ψευδαργύρου (0,144 ppm) εἶναι 100 φορές περίπου μικροτέρα τῆς προσδιοριζομένης εἰς τὰ φύλλα (15,4 ppm).

Ἐπίσης ἐξ αὐτῶν καθίσταται φανερόν ὅτι αἱ διακυμάνσεις τοῦ ἐκχυλιζομένου ψευδαργύρου τοῦ ἐδάφους (ἀπὸ 0,034 ppm ἕως 2,09 ppm) εἶναι περισσότερον ἔντονοι τῶν ἀντιστοιχῶν φύλλων (9,10 ppm ἕως 72,8 ppm). Ἐπὶ πλέον δὲ δείγματα ἐδάφους πρὸς ἀνάλυσιν δύνανται νὰ ληφθοῦν καθ' ὄλην τὴν διάρκειαν τοῦ ἔτους.

Εἰς τὸ διάγραμμα II τὰ ἐρευνθηέντα ἐδάφη κατατάσσονται συμφώνως πρὸς τὸ pH αὐτῶν. Οὕτω παρουσιάζεται ἡ συμμεταβολὴ τοῦ ἀπορροφουμένου ὑπὸ τῶν φύλλων καὶ τοῦ ἐκχυλιζομένου ψευδαργύρου τοῦ ἐδάφους.

Ἀποτελέσματα στατιστικῆς ἐπεξεργασίας

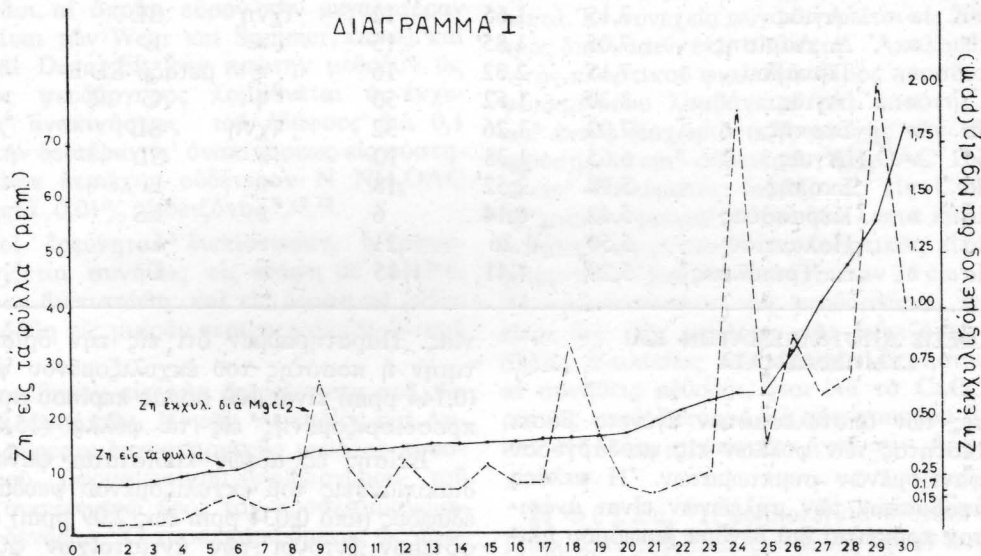
Ἐψηλὴ συσχέτισις ἐπετεύχθη μεταξὺ τοῦ προσλαμβανομένου ὑπὸ τῶν δένδρων ψευδαργύρου καὶ τοῦ ἐκχυλιζομένου ἐκ τοῦ ἐδάφους διὰ 2 N MgCl₂ (r=0,683)*** ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος III.

ΠΙΝΑΞ II

Ψευδάργυρος έκχυλιζόμενος εκ του εδάφους και αντίστοιχος περιεκτικότης εις τὰ φύλλα.

α/α	Έκχ. Ζη εδάφ. p.p.m.	Ζη φύλλων p.p.m.	Παρατηρήσεις	α/α	έκχ. Ζη εδάφ. p.p.m.	Ζη φύλλων p.p.m.	Παρατηρήσεις
1	0,034	9,10	έντονα συμπ. τροφ.	16	0,312	16,90	Ουδέν σύμπτωμα τροφοπενίας
2	0,044	9,10	συμπ. τροφ.	17	0,188	16,80	»
3	0,048	9,60	» »	18	0,181	17,20	»
4	0,072	10,60	» »	19	0,455	17,60	»
5	0,127	11,59	» »	20	0,200	18,60	»
6	0,170	11,59	Άσθενή συμπ. τροφ.	21	0,172	20,20	»
7	0,116	13,60	» »	22	0,196	22,00	»
8	0,133	13,80	» »	23	0,268	23,60	»
9	0,696	14,90	ουδέν συμπ. τροφ.	24	0,388	25,40	»
10	0,300	15,00	» »	25	0,880	32,80	»
11	0,144	15,40	» »	26	0,592	41,60	»
12	0,330	16,00	» »	27	0,693	48,00	»
13	0,868	17,30	» »	28	2,090	56,32	»
14	0,293	16,40	» »	29	1,000	72,80	»
15	0,186	16,20	» »	30	1,880	24,32	»

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ I



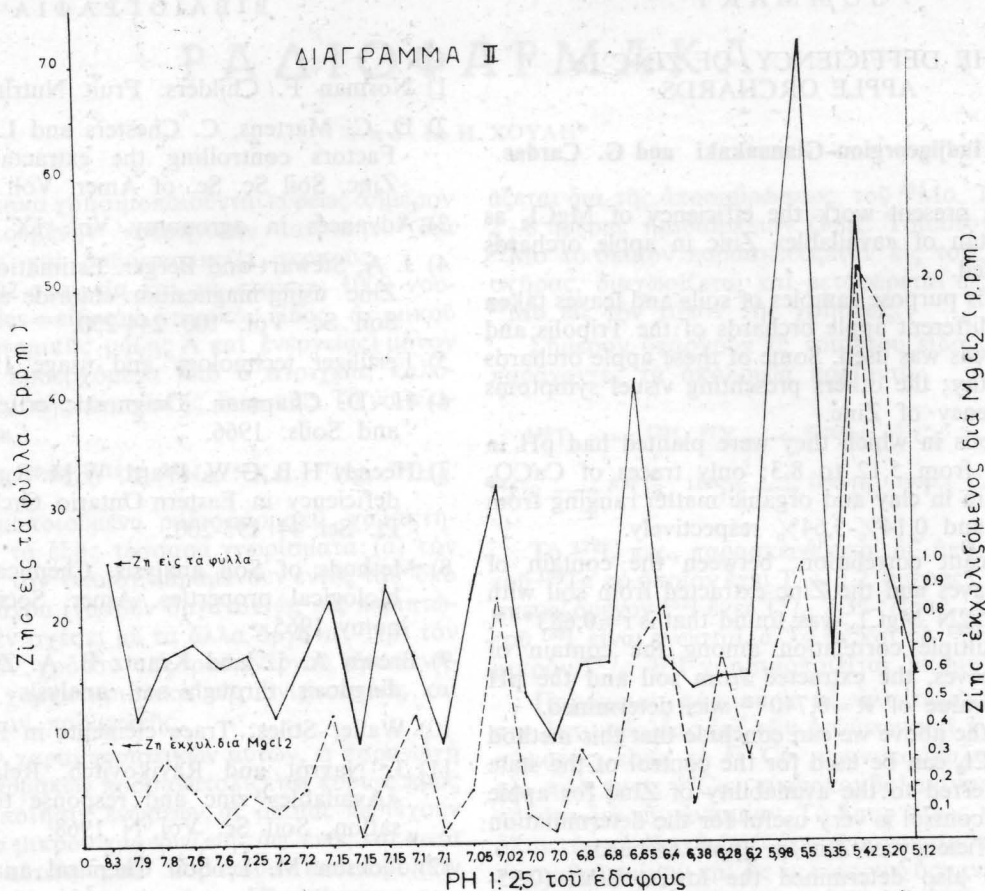
Σχέσις μεταξύ του περιεχομένου Ζη εις τὰ φύλλα των δένδρων των όπωρώνων τροφοπενικών και ύγιων και του Ζη του έκχυλιζόμενου διά 2N MgCl₂ εκ του εδάφους.

Ός εκ τούτου ή μέθοδος αυτή δύναται νά χρησιμοποιηθή με ίκανοποιητικὰς πιθανότητας προς διαπίστωσιν τής καταστάσεως του εδάφους από απόψεως άφομοιωσίμου ψευδαργύρου διά την μηλέαν. Όμοίως εύρέθη άρνητική συσχέτισις μεταξύ του έκχυλιζόμενου ή του προσλαμβανομένου υπό των φύλλων ψευδαργύρου και του pH (r: -0,555) και (r: -0,436). Τουτό είναι άπολύτως σύμφωνον και με τὰ αναφερόμενα εις την βιβλιογραφίαν περι τής εμφανίσεως τής τροφοπενίας ψευδαργύρου ως

έπι τὸ πλείστον εις εδάφη με pH > 7. Υπάρχουν φυσικά πλείστοι μηλεώνες ύγιεις έχοντες pH > 7.

Προφανώς ή άλκαλικότης είναι ένας από τους παράγοντας τους συντελοῦντας εις την εκδήλωσιν τής τροφοπενίας.

Διά τὰς εξετασθείσας ύφ' ήμων περιπτώσεις ή εμφάνισις τής τροφοπενίας είναι άσχετος προς την περιεκτικότητα του εδάφους εις όργανικήν ούσιαν και άργιλον. Η ύπαρξις ίχνων μόνον CaCO₃ δέν μās δίδει την δυνατότητα εξετάσεως τής δράσεως τούτου εις την εκδήλωσιν τής τροφοπενίας.



‘Η περιεκτικότης εις Ζη φύλλων δένδρων Μηλέας εκ Μηλεώνων Τριπόλεως και Λαρίσης συγκρινομένη με τον διά 2N Mgcl₂ εκχυλιζόμενον Ζη εκ των αντίστοιχων έδαφών

ΠΙΝΑΞ ΙΙΙ

Συσχετίσεις μεταξύ του Ζη του προσλαμβανομένου υπό των δένδρων, του εκχυλιζόμενου και των ιδιοτήτων των έδαφών

Έξηρημένη μεταβλητή	Ανεξάρτητος μεταβλητή	Συντελεσταί	
		άπλης συσχέτισεως	πολλαπλής συσχέτισεως
Έκχυλ. Ζη διά 2N Mgcl ₂	Ζη εις φύλ. pH	0,683***	0,673**
	Όργ. ουσία %	-0,555**	
	Άργιλος %	-0,257	
Ζη εις τὰ φύλλα	Ζη εκχυλιζ. διά 2N Mgcl ₂	0,065	0,740**
	pH	0,683***	
	Όργ. ουσία %	-0,436*	
	Άργιλος %	-0,099	
			0,123

Εις τας περιπτώσεις ένθα εκδηλοϋται μεγάλη στέρησις του Ζη με τα χαρακτηριστικά μακροσκοπικά συμπτώματα επί των δένδρων τής μηλέας ή ανάλυσις δύναται να μη είναι αναγκαία. Όταν όμως

ή τροφοπενία εύρισκεται εις τα πρώτα στάδια τής εκδηλώσεώς της ή ανάλυσις φύλλων και έδαφους ή του έδαφους μόνον, αν ή φυλλοληψία δεν είναι δυνατή λόγω έποχης, δύναται να βοηθήσουν τα μέγιστα εις την διαπίστωσίν της.

SUMMARY

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

THE DEFFICIENCY OF ZINC IN APPLE ORCHARDS

by D. Hadjigeorgiou-Giannakaki and G. Cardas

In the present work the efficiency of MgCl₂ as an extractant of «available» Zinc in apple orchards was studied.

For this purpose samples of soils and leaves taken from 30 different apple orchards of the Tripolis and Larissa areas was used. Some of these apple orchards were healthy; the others presenting visual symptoms of defficiency of Zinc.

The soils in which they were planted had pH in the range from 5,12 to 8,3; only traces of CaCO₃ and contain in clay and organic matter ranging from 5%-50% and 0,14%-5,64% respectively.

Significant correlation between the contain of Zinc in leaves and the Zinc extracted from soil with the aid of 2N MgCl₂ was found that is r=0,683***.

By multiple correlation among the contain of Zinc in leaves, the extracted from soil and the pH of soil a value of R=0,740** was determined.

From the above we can conclude that this method using MgCl₂ can be used for the control of the state of soil referred to the availability of Zinc for apple tree. This control is very useful for the determination of the defficiency of Zinc in apple orchards.

It was also determined the lowest limit (0,15-0,17 ppm) of the extracted Zn from the soil, below which limit the defficiency and the corresponding contain in Zn of the leaves (15,4 ppm) appeared.

- 1) Norman F. Childers. Fruit Nutrition 1966.
- 2) D. C. Martens, C. Chesters and L. A. Peterson. Factors controlling the extractability of soil Zinc. Soil Sc. Sc. of Amer. Vol. 30 1966.
- 3) Advances in agronomy Vol. IX 1957.
- 4) J. A. Stewart and Berger. Estimation of available Zinc using magnesium chloride as extraction;- Soil Sc. Vol. 100 244-250.
- 5) Fertilizer technology and usage 1963.
- 6) H. D. Chapman. Diagnostic criteria for Plant and Soils. 1966.
- 7) Heeney H.B.,G.W. Ward, W.M. Ruthertord. Zinc defficiency in Eastern Ontario Orchards. Can J. Pl. Sci. 44 195-200.
- 8) Methods of Soil analysis. Chemical and micro-biological properties. Amer. Society of Agronomy 1965.
- 9) Brown A. L. and Krantz B. A. Zinc defficiency diagnosis through soil analysis 1961.
- 10) Waller Stiles: Trace elements in Plants 1961.
- 11) J. Navrot and Ravikovitch. Relation between «Available» zinc and response to zinc fertiliation. Soil Sc. Vol. N 1968.
- 12) Jackson M. L. Soil Chemical analysis 1958.
- 13) Martens D. C. Plant availability of extractable Boron Copper and Zinc as related to selected soil properties. V. 106 23-28 1968.

ΡΑΔΙΟΦΑΡΜΑΚΑ

Υπό Ν. Η. ΧΟΥΛΗ*

Ραδιοφάρμακα χρησιμοποιούνται εϊρέως σήμερον εις την καλουμένην «πυρηνικήν ιατρικήν» διά θεραπευτικούς και διαγνωστικούς σκοπούς.

Από τὰ 102 στοιχεΐα και τὰ περίπου 1000 νουκλίδια (nuclides=ειδικόν άτομικόν είδος, άτομικού αριθμού Ζ, άτομικής μάζης Α και ενεργείας) μόνον 9 νουκλίδια, προερχόμενα από 6 στοιχεΐα, καλύπτουν τὰ 70% τής πυρηνικής ιατρικής. Τὰ νουκλίδια αυτά είναι :

^{131}I , ^{51}Cr , ^{125}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{132}I , ^{22}Na , ^{85}Kr , ^{197}Hg , ^{203}Hg .

Τὰ χρησιμοποιούμενα ραδιοφάρμακα χαρακτηρίζονται από τὰ εξής τέσσαρα γνωρίσματα: (α) τόν χρόνον κατά τόν όποϊον παραμένουν εντός του υπό εξέτασιν όργανου (νοσοῦν όργανον ως εις περιπτώσεις όγκων) εν σχέσει με τὰ άλλα όργανα· (β) τόν τύπον και τόν χρόνον τής ραδιενεργού εξασθενήσεως (γ) τὰ χαρακτηριστικά τής ανιχνεύσεως και (δ) τόν τρόπον παραγωγής.

Λόγω τών χαρακτηριστικών αυτών, η παραγωγή νέων ραδιοφαρμάκων προσανατολίζεται κυρίως προς την χρησιμοποίησιν ενώσεων, αι όποϊαι περιέχουν ραδιοϊσότοπα μικρού χρόνου ζωής αφ' ενός και κατά προτίμησιν αυτών που παράγουν ακτινοβολίαν γ ή ακτινοβολίαν ποσιτρονίων. Πλεονέκτημα τοιούτων ραδιοϊσοτόπων είναι ότι έχουν αρκετήν ακτινοβολίαν ώστε να ανιχνεύονται εύχερώς και πολύ ασθενή ακτινοβολίαν β, καθώς επίσης πολύ μικράν ήμιδιάρκειαν ζωής ($T^{1/2}$) και κατά συνέπειαν βραχυτέρας διάρκειας ακτινοβολίαν εις τó σωμα του ασθενούς.

Σήμερον 33 περίπου γ-ακτινοβολούντα νουκλίδια χρησιμοποιούνται εις την πυρηνικήν ιατρικήν υπό μορφήν όργανικών ενώσεων. Η ήμιδιάρκεια ζωής αυτών κυμαίνεται μεταξύ εϊρέων όριών, ως π.χ. τó ^{68}Ga , μία ώρα, ενώ τó ^{85}Kr 10,3 έτη.

Μία δυσχέρεια διά την πυρηνικήν ιατρικήν είναι η δυσκολία εις την σύνθεσιν καταλλήλων ραδιοφαρμάκων με καθορισμένην βιοχημικήν συμπεριφοράν και μικρόν χρόνον ζωής. Όπωςδήποτε όμως επιτυχή παρασκευάσματα έχουν δημιουργηθή, ως π.χ. τó $^{92\text{m}}\text{Tc}$ με ήμιδιάρκειαν ζωής 6 μόνον ώρας. Πολλά ενώσεις, σπουδαίου βιολογικού χαρακτήρος έχουν παρασκευασθή με τó $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ως π.χ. κολλοειδές $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -σουλφίδιον, χρησιμοποιούμενον διά την ανίχνευσιν εις τó ήπαρ. $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -θειοκυάνιον, ως ενέσιμον, διά τόν ίδιον σκοπόν και $^{99\text{m}}\text{Tc O}_4^-$ διά την ανίχνευσιν όγκων εις τόν εγκέφαλον.

Τó στοιχείον τουτο, $^{99\text{m}}\text{Tc}$, παρασκευάζεται ως τó μετά Νατρίου άλας του $^{99\text{m}}\text{Tc O}_4^-$ διά τής άπομαστεύσεως τής γεννητριάς εντός τής όποϊας παρασκευ-

άζεται διά τής άποσαθρώσεως του ^{99}Mo . Τουτο έχει 2-8 ήμερας ήμιδιάρκειαν ζωής. Τοιουτοτρόπως τó ^{99}Mo τó όποϊον παρασκευάζεται εις τούς αντιδραστήρας, διαχωρίζεται και μεταφέρεται ως γεννητής ^{99}Mo εις τόν τόπον τής χρήσεως.

Σήμερον υπάρχουν έξ τοιούτου είδους γεννηται παράγοντες τὰ ακόλουθα προϊόντα.

$^{132}\text{Te} \longrightarrow ^{132}\text{I}$, $^{87}\text{Y} \longrightarrow ^{87\text{m}}\text{Sr}$, $^{137}\text{Cs} \longrightarrow ^{137}\text{Ba}$

$^{68}\text{Ge} \longrightarrow ^{68}\text{Ga}$, $^{113}\text{Sn} \longrightarrow ^{113\text{m}}\text{In}$, $^{103}\text{Pd} \longrightarrow ^{103\text{m}}\text{Rh}$

Τó ^{132}I , π.χ., παρασκευάζεται δι' άποσαθρώσεως του ^{132}Te τó όποϊον έχει $T^{1/2}$ 3.2 ήμερας. Τó παρασκευαζόμενον ^{132}I έχει $T^{1/2}$ 2.33 ώρας. Αί χρήσεις του ^{132}I είναι γνωσταί, αλλά αν και τó ^{132}I έχει πολύ μικρόν $T^{1/2}$, ^{131}I χρησιμοποιείται ακόμη εύρέως.

Παρόμοιον φάρμακον με ήλαττωμένην επίδρασιν ακτινοβολίας επί τών όργάνων και εν γένει του σώματος, είναι τó ^{57}Co -κυανοκομβαλαμίνη. Μέχρι πρό τινος ^{60}Co κυανοκομβαλαμίνη έχρησιμοποιεϊτο διά την αναιμίαν. Τó ήπαρ όμως κατακρατεί όλην την μη εξαχθεϊσαν εκ του όργανισμού ^{60}Co -κυανοκομβαλαμίνη και ως εκ τουτου ό όργανισμός εκτίθεται εις παρατεταμένην ακτινοβολίαν καθότι ό βιολογικός $T^{1/2}$ του ^{60}Co είναι μεταξύ 315-450 ήμερών. Διά τής εισαγωγής του ^{57}Co , η ανεπιθύμητος ακτινοβολία η εισερχομένη εις τó ήπαρ ήλαττώθη κατά 29 φορές.

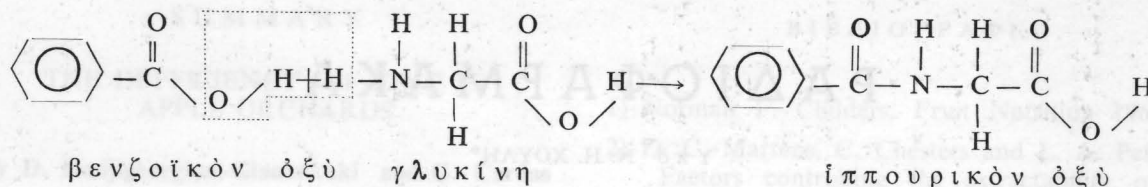
Αντιθέτως προς τó ήπαρ, διά την εξέτασιν τών νεφρών χρησιμοποιεϊται ^{203}Hg , έχων $T^{1/2}$ 2.7. Ουτος αντικατέστησε τόν μέχρι πρό τινος ^{197}Hg χρησιμοποιούμενον, έχοντα $T^{1/2}$ 47 ήμερας.

Ο σπλήν εξετάζεται με 1-ύδραργυρο-2-ύδροξυπροπάνιον, ^{197}Hg , καθώς επίσης και με έρυθρά κύτταρα, τὰ όποϊα έχουν προηγουμένως έπεξεργασθή με χλωριούχον νάτριον.

Τó πάγκρεας εξετάζεται δι' έρεθισμόν, καρκίνον η μορφολογικός διαταραχάς διά τής χρήσεως τής ^{75}Se -L-μεθιονίνης. Τó ^{75}Se έχει $T^{1/2}$ 128 ήμερας και εκπέμπει γ-ακτινοβολίαν. Η ίδια ένωση έχει τελευταίως προταθή ως αντιδραστήριον διά την ανίχνευσιν του παραθυρεοειδούς καθώς επίσης και διά αδενώματα.

Προσπάθειαι γίνονται τελευταίως διά την δημιουργίαν ραδιοφαρμάκων, τὰ όποϊα να είναι εις θέσιν να παρακολουθήσουν τας βιοχημικας λειτουργίας του όργανισμού. Π.χ. ^{131}I εις ιωδοίπυρρικών δξύ, έχρησιμοποιήθη διά την παρακολούθησιν τής λειτουργίας τών νεφρών. Η όλη έργασία έβασίσθη εις τόν γνωστόν μεταβολισμόν του βενζοϊκού δξέος εις ίππουρρικών:

* Texas Southern University Houston—Texas



και έν συνεχεία έκκρίσεως του έκ τών νεφρών ως ιωδοίππουρικού. Ίωδοίππουρικόν νάτριον, ^{131}I , έχει εύρυτάτην έφαρμογήν, περιλαμβάνεται δε είς τήν Αμερικανικήν Φαρμακοποιάν έκδ. ΧVΠ.

Δυσκολία πιθανόν νά δημιουργηθῆ όταν τό κατάλληλον ραδιοϊσότοπον ένός στοιχείου δέν ύπάρχει, όπως π.χ. είς τήν περίπτωση τού χλωρίου, τότε αυτό αντικαθίσταται από άλλο άνάλογον στοιχείον.

Π.χ. ^{82}Br χρησιμοποιείται άντι ίόντος Cl, καθότι τό ^{82}Br (με $T^{1/2} = 36$ ώρας) έχει τήν ίδίαν διασποράν είς τό σώμα όπως και τό Cl. Επίσης ήμπορεί νά χρησιμοποιηθῆ ^{86}Rb άντι K και λοιπά.

Η ανάπτυξις θεραπευτικών ραδιοφαρμάκων βαινει παραλλήλως πρὸς τήν ανάπτυξιν διαγνωστικῶν αντιδραστηρίων. Ούτω πρὸς διάγνωσιν άνωμαλίας τινός, ή άπόκλισις είς τό μέγεθος, τό σχῆμα, τήν τοποθεσίαν και τά μορφολογικά χαρακτηριστικά ένός ὄργάνου, φαίνονται διά φωτογραφικής άπομονώσεως τού χορηγηθέντος ραδιονουκλιδίου.

Διά τήν θεραπείαν κακοήθων καταστάσεων τού ὄρρου, χορηγείται ^{90}Y υπό τήν μορφήν ραδιενεργού κολλοειδοῦς. Τό στοιχείον αυτό, τό ὅποιον εκπέμπει σχεδόν καθαρὰς άκτίνας β και έχει $T^{1/2} 65$ ώρας, μετατρέπεται είς τό μετά χλωρίου άλας, τό ὅποιον και υδρολύεται είς pH 7-7,8 και συμπεριφέρεται ως κολλοειδές.

Είς τήν πυρηνικήν ιατρικήν σήμερα, τά περισσότερα από τά ραδιοφάρμακα που χρησιμοποιούνται, έχουν εκλεγῆ με βάση τά χαρακτηριστικά τού έμπεριεχομένου ραδιοϊσοτόπου ή τήν φυσικήν ή τήν χημικήν των κατάστασιν μάλλον, παρά τήν βιολογικήν των συμπεριφοράν. Μόνον τέσσαρα

από τά πλέον κοινὰ ραδιοφάρμακα δύνανται νά θεωρηθοῦν ως «βιοχημικά» και χρησιμοποιούνται με βάση τήν βιοχημικήν των συμπεριφοράν. Ταῦτα είναι : ή ίχνηθετημένη κυανοκομβλαμίνη, ή θυροξίνη, ή τρι-ιωδο-θυρονίνη και ή ^{75}Se σείχνηθετημένη -Se-μεθιονίνη.

Σύμφωνα με συγγραφείς τινας τά ίχνηθετημένα ίόντα ιωδίου, φωσφόρου και άσβεστίου θά ήδύναντο νά ύπαχθοῦν είς τήν ίδίαν κατηγορίαν.

Σήμεραν αί προσπάθειαι τείνουν πρὸς τήν δημιουργίαν ραδιοφαρμάκων ὁμοιοζόντων πρὸς τά φυσικά βιοχημικά, τά ὅποια και θά δύνανται νά ένοῦνται με τούς ίστους και τὰς βιολογικά κατασκευὰς τού σώματος. Τοιαῦτα ραδιοφάρμακα θά πρέπει νά έχουν τὰς καταλλήλους ιδιότητες διά τήν εύκολον άνίχνευσίν των είς τὰς διάφορους χρήσεις των είς τήν πυρηνικήν ιατρικήν.

Τὰ ραδιοφάρμακα διαιροῦνται είς δύο κυρίως κατηγορίας

(α) είς τά χρησιμοποιούμενα διά διαγνωστικούς σκοπούς και

(β) είς τά χρησιμοποιούμενα διά θεραπευτικούς σκοπούς.

Ραδιοφάρμακα διά διαγνωστικήν και θεραπευτικήν χρήσιν φέρονται υπό διάφορους μορφὰς είς τό εμπόριον. Κάψουλαι είναι ή πλέον διαδεδομένη μορφή. Επίσης άνθρώπινος ὄρρος άλβουμίνης (με Ραδιοϊώδιον) φέρεται είς πλαστικάς σύριγγας μιάς και μόνον χρήσεως, αί ὅποια και χρησιμοποιούνται έν συνδυασμῷ πρὸς ήλεκτρονικούς έγκεφάλους διά ταχύν προσδιορισμόν τού ὄγκου τού αίματος.

Μερικά διαγνωστικά φάρμακα είναι :

	ΧΡΗΣΙΣ	ΔΟΣΙΣ
Liothyronine (^{131}I , ^{125}I)	Μελέτη λειτουργίας θυρεοειδοῦς	1 μc
Sodium Iodohippurate (^{131}I , ^{125}I)	Μελέτη λειτουργίας νεφρῶν	10-50 μc
Oleic Acid (^{135}I)	Μελέτη άπορροφήσεως λιπῶν	20-50 μc
Sodium Phosphate (^{32}P)	Ανίχνευσις ὄγκων έγκεφάλου	250-500 μc
Sodium Chromate (^{51}Cr)	Μελέτη μάξης ὄγκου έρυθρῶν κυττάρων	10-25 μc
Gold (^{198}Au)	Προσδιορισμός καρκίνου ήπατος	300 μc
$^{99\text{m}}\text{Tc}$ Sodium Pertechnate	Ανίχνευσις καρκίνου έγκεφάλου	10.000 μc

Μερικά θεραπευτικά φάρμακα είναι :

	ΧΡΗΣΙΣ	ΔΟΣΙΣ
Sodium Iodide	ύπερθυρεοειδισμός καρδιακαί παθήσεις	2-10 μc 25-50 μc
Sodium Phosphate (^{32}P)	χρονία λευχαιμία μεταστατικός καρκίνος ὀστέων	1-2 κάθε εβδομάδα 10-15 » »
Strontium 90	θεραπεία ὀφθαλμολογικῶν παθήσεων	Διάφοραι δόσεις
Tantalum 182	καρκίνος χολῆς	Διάφοραι δόσεις

RADIOMEDICAMENTS

by N. H. Choulis*

Radiomedicaments for diagnosis or therapy of human diseases are actually widely applied in the so called «nuclear medicine».

For both of the above uses, radiomedicaments based on 9 nuclides deriving from 6 elements cover 70% of the applications, The author describes the

* Texas Southern University Houston, Texas

most important of these radiomedicaments and mentions the uses and doses for each type of therapeutic or diagnostic application.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 «Radioactive Pharmaceuticals» 1966, Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tennessee
- 2 «Είσαγωγή εις την Ραδιοφαρμακευτικήν», Αρχεία Φαρμακευτικής, 11 147, 1965 Ν. Η. Χούλης.
- 3 Radiopharmaceuticals, J. Pharm. Sci 56, 1, 1967. W. Wolf and M. Tubis.

Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR)*

ΥΠΟ

Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ

Καίτοι αί χημικαί ιδιότητες τών ατόμων και μορίων είναι έντοπισμένοι εις τήν έξωτάτην ηλεκτρονιακήν στοιβάδα τών ατόμων, έν τούτοις πρός καθορισμόν τής δομής τού μορίου, είναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθοῦν αί ενεργειακαί στάθμαι τών πυρήνων, καθ' ὅσον αὐταί έξαρτῶνται ἀπό τήν πυκνότητα τού ηλεκτρονιακοῦ νέφους τὸ ὁποῖον περιβάλλει αὐτούς. Ἡ ἄκρως εὐπαθής μέθοδος τού πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ (NMR) ἐπιτρέπει ὄχι μόνον τὸν καθορισμόν τού ἀριθμοῦ μὴ ἰσοδυνάμων ατόμων τού αὐτοῦ εἴδους ἐντός τού μορίου, ἀλλὰ λόγῳ τής μαγνητικῆς συζεύξεως αὐτῶν και τὸν βαθμόν τής γειννιάσεως τών.

Εἰς κατάστασιν θερμοκῆς ἰσορροπίας ὁ πληθυσμὸς μιᾶς ενεργειακῆς στάθμης έξαρτᾶται ἐκθετικῶς ἐκ τής θερμοκρασίας T τού δείγματος, βάσει τής σχέσεως τού Boltzmann :

$$\frac{N^+}{N^-} = e^{-\frac{\mu H}{KT}}$$

ὅπου N^+ και N^- ὁ ἀριθμὸς τών πυρήνων τών εὐρισκομένων εις τήν ἀνωτέραν και κατωτέρα στάθμην ἀντιστοίχως, μ , ἡ πυρηνική μαγνητική ροπή, H, ἡ έντασις τού μαγνητικοῦ πεδίου και K ἡ σταθερὰ τού Boltzmann. Ἐὰν δι' οἰονδήποτε λόγον N^+/N^- ἔχει τιμὴν διάφορον τής ἀντιστοιχούσης εις τήν τιμὴν ἰσορροπίας, τότε τὸ σύστημα τείνει νά έξισώσῃ τὰς διαφοροὺς ταύτας τιμάς, ἤτοι τείνει πρός τήν θερμοκῆν ἰσορροπίαν. Ὁ χρόνος ὁ ἀπαιτούμενος πρός τοῦτο καλεῖται χρόνος ἀποκαταστάσεως. Εἰς περίπτωσιν ὅπου $N^+/N^- = 1$ τὸ σύστημα δὲν δύναται νά ἀπορροφήσῃ ἐνέργειαν ὡς ἐκ τούτου ἡ τιμὴ τού N.M.R. μηδενίζεται. Ὅμιλοῦμεν τότε περὶ κορεσμοῦ. Ὅταν τὸ $N^+/N^- > 1$ δυνάμεθα νά ὀμιλήσωμεν τυπικῶς περὶ ἀρνητικῆς θερμοκρασίας. Τοῦτο δὲν σημαίνει ὅτι ἡ θερμοκρασία τού συστήματος κατῆλθε ὑπὸ τὸ ἀπόλυτον μηδέν, ἀλλὰ ὅτι ἀπλῶς πρόκειται περὶ μαθηματικῆς φορμαλιστικῆς ἀντιστοιχίας. Εἰς ἕνα

σολῆνα Laser π.χ. τὰ ἄτομα εὐρίσκονται, ὀλίγον πρός τής ἐκπομπῆς τής ἀκτινοβολίας εις τιαυτήν κατάστασιν ἀρνητικῆς θερμοκρασίας, καθ' ὅσον ὁ πληθυσμὸς τών ἐν διεγέρσει ατόμων είναι μεγαλύτερος τού τής βασικῆς καταστάσεως.

Κατὰ τήν διάρκειαν τής διαλέξεως προβλήθη σειρά φασμάτων N.M.R. διὰ τών ὁποίων ἀνιχνεύεται ἡ δομὴ διαφορῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων και ἀνεπτύχθησαν αἱ έννοιαι τών χρόνων ἀποκαταστάσεως, τού φαινομένου κορεσμοῦ τών ταινιῶν, τού βαθμοῦ καταλήψεως ενεργειακῶν σταθμῶν και τής έξ αὐτῆς προκυπούσης ἀρνητικῆς θερμοκρασίας.

Ἐν συνεχείᾳ ὁ κ. Καραγκούνης έξέθεσεν ἐν συντομίᾳ τὰς ἐργασίας τού Κέντρου Φυσικοχημείας τού Βασιλικοῦ Ἰδρύματος Ἐρευνῶν, τῆ βοήθεια τού N.M.R. και ἀνέφερον, ὅτι εὐρέθη νέα μέθοδος προσδιορισμοῦ τής ἐνθαλπίας, ἣτις συνοδεύει τήν διάσπασιν τού εξαφαινυλομεθανίου εις ἐλευθέρως ρίζας. Διὰ συγκρίσεως τών θερμοκῶν συντελεστῶν τού εὗρους τών N.M.R. ταινιῶν τού εξαφαινυλοαιθανίου και τού τετραφαινυλομεθανίου ὀδηγούμεθα εις πιθανοὺς χρόνους διὰ τήν διάσπασιν εις ἐλευθέρως ρίζας. Ἀφ' ἑτέρου εὐρέθη ποσοτικὴ σχέσις μεταξὺ τής χημικῆς μετατοπίσεως τών φαινυλικῶν πρωτονίων και τής ἀκτίνος τού κεντρικοῦ μετάλλου τών ἐνώσεων $(C_6H_5)_4C$, $(C_6H_5)_4Si$, $(C_6H_5)_4Ge$, $(C_6H_5)_4Sn$, $(C_6H_5)_4Pb$.

Τέλος ὁ κ. Καραγκούνης ἀνέπτυξεν ἐν συντομίᾳ τὰ λοιπὰ ἐν τῷ Κέντρῳ Φυσικοχημείας ἐπεξεργαζόμενα ἐρευνητικὰ θέματα, ὡς ἡ φασματοσκοπικὴ παρακολούθησις τού φαινομένου τής προσροφήσεως N.M.R., IR, RAMAN), ἡ ἀφαλάτωσις τού θαλασσίου ὕδατος, αἱ φωτοχημικαὶ ἀντιδράσεις με ἀκτίνες Laser, ὡς και ἡ σύνθεσις ὑπιπολυμερῶν δακτυλιωτῶν ἐνώσεων.

* Περίληψις διαλέξεως δοθείσης ὑπὸ τού καθηγητοῦ κ. Γ. Καραγκούνη τὴν 15 Ὀκτωβρίου εις τὸ Εὐγενίδειον Ἰδρυμα.

Περίληψεις Έργων

Συμπεριφορά στοιχείων εις εκχυλιστικά συστήματα τριόσπεντυλαμίνης - άραιωτού ($C_6H_6 + C_6H_5NO_2$, $CHCl_3$) - Ύδροχλωρικού όξέος - Ύδατος. Επίδρασις κοινού ίόντος και άριθμού όξειδώσεως *

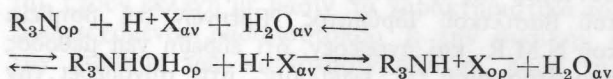
Υπό Η.Π. Μπέγκα **

Έκχύλισις - Μηχανισμός εκχύλισεως.

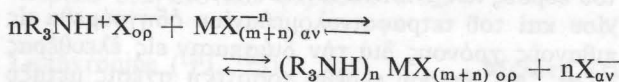
Η χρήση άμινών ύψηλου μοριακού βάρους ως μέσων εκχύλισεως, είναι γνωστή από είκοσιν έτών, κατόπιν μίς εργασίας των Smith και Page τó 1948. Ούτοι έδειξαν, ότι αι άμίναι ήσαν ίκαναι να εκχυλίζουν εκλεκτικώς ισχυρά όξέα έξ ύδατικής φάσεως περιεχούσης μίγματα αυτών μετά άσθενών όξέων δια σχηματισμού, κατά κανόνα, άλάτων άδιαλύτων εις τό ύδωρ και διαλυτών εις τους οργανικούς άραιωτάς.

Η εκχυλιστική ίκανότης των άμινών είναι άμελητέα άπουσία όξέος, όπερ σημαίνει ότι ουχι αι άμίναι άλλα τά άλατα αυτών δρούν ως εκχυλιστικά μέσα. Ούτω αι άμίναι, εύρισκόμεναι έν διαλύσει εις ένα οργανικόν άραιωτήν, εκχυλίζουν όξυ έκ της ύδατικής φάσεως πρός σχηματισμόν αντιστοίχου άλκυλαμμωνιακού άλατος. Τό άνιον τοϋ σχηματισθέντος άλατος δύναται ν' άντικατασταθί υπό συμπλόκου μεταλλικού άνιόντος, εκχυλιζόμενου ούτω τοϋ μετάλλου. Κατά συνέπειαν ό μηχανισμός της εκχύλισεως δι' άμινών δύναται να άποδοθί ως εξής :

Έκχύλισις όξέος (σχηματισμός άλατος)



Έκχύλισις μετάλλου



Ο μηχανισμός της εκχύλισεως δι' άμινών, ως περιεγράφη, άποδίδει μίαν τυπικήν πορείαν άνιονανταλλαγής. Πράγματι ύπάρχει μεγάλη όμοιότης μεταξύ των χαρακτηριστικών της εκχύλισεως δι' άμινών και των της ίονανταλλαγής με στερεάς άνιονανταλλακτικές ρητίνας, λ.χ.αι καμπύλαι εκχύλισεως δι'

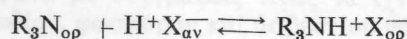
* Σύντομος περίληψις έκ της διδακτορικής διατριβής έγκριθείσης υπό της Φυσικομαθηματικής Σχολής τοϋ Πανεπιστημίου Αθηνών κατά την συνεδρίαν της 14ης Ιουνίου 1969.

** Χημικού ΚΠΕ (Δημόκριτος), Άγία Παρασκευή Άττικής. Παρούσα διεύθυνσις : National Bureau of Standards Analytical Chemistry Division Spectrochemical analysis Section Washington, D.C. 20234 U.S.A.

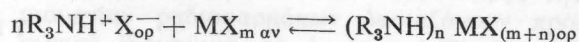
άμινών έχουν την ίδιαν μορφήν με τας καμπύλαις ίονανταλλαγής των στερεών άνιονανταλλακτών. Η άναλογία αύτη πάντως δεν πρέπει να υπερεκτιμηθί. Η οργανική φάσις των άμινών περιέχουσα όλίγον ή καθόλου ύδωρ είναι τελείως άνομοία της αντιστοίχου φάσεως των άνιονανταλλακτικών ρητινών, όπου λόγω της διογκώσεως και της έφυδατώσεως εμφανίζεται άποτελεσματική διηλεκτρική σταθερά.

Έξ άλλου ό μηχανισμός της εκχύλισεως δι' άμινών δύνατον να εξηγηθί και δια μεταφοράς ή προσθήκης ούδετέρων μορίων, ήτοι :

Έκχύλισις όξέος (σχηματισμός άλατος)



Έκχύλισις μετάλλου



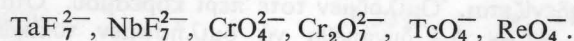
Οί δύο ούτοι πιθανοί μηχανισμοί εκχύλισεως είναι θερμοδυναμικώς ίσοδύναμοι, δυνάμενοι να λάβουν χώραν άμφοτέροι.

Πειραματικόν μέρος - Συμπεράσματα.

Εις την παρούσαν εργασία έμελετήθη ή εκχυλιστική συμπεριφορά έξήκοντα στοιχείων έναντι τριόσπεντυλαμίνης διαλελυμένης άφ' ένός μόν εις μίγμα 75 % $C_6H_6 + 25$ % $C_6H_5NO_2$, άφ' έτέρου δέ εις $CHCl_3$, έκ διαλυμάτων HCl, συγκεντρώσεων 0,5 - 12 M και διαλυμάτων HCl - LiCl, συγκεντρώσεων 12 M HCl + (2 - 6) M LiCl. Τά διαλύματα της τριόσπεντυλαμίνης ήσαν συγκεντρώσεων 0,25 M. Ωσαύτως εξητάσθησαν ή επίδρασις τοϋ άριθμού όξειδώσεως πολλών έκ των μελετηθέντων στοιχείων επί της εκχύλισεως αυτών, ή εκχυλιστική ίκανότης των καθαρών άραιωτών δια τά εκχυλιζόμενα υπό των διαλυμάτων των άμινών στοιχεία και τέλος, εξητάσθη ή επίδρασις επί της εκχύλισεως, της αύξήσεως της συγκεντρώσεως των χλωριόντων (προερχομένων έκ LiCl), πέραν της μεγίστης της παρεχομένης υπό τοϋ HCl. Οί λόγοι κατανομής προσδιορίσθησαν δι' έφαρμογής της τεχνικής της ραδιοίχνηθετήσεως και της φασματοφωτομετρικής τοιαύτης.

Έν συμπεράσματι δύναται να λεχθί ότι :

α) δια να εκχυλισθί έν στοιχείον υπό της τριόσπεντυλαμίνης, έξ όξίνων δι' HCl διαλυμάτων, πρέπει να είναι ίκανόν να δώση κατάλληλον άνιονικόν χλωρισύμπλοκον ή να σχηματίση έτερον σταθερόν άνιονικόν σύμπλοκον ίκανόν να ανταλλαγί μετά τοϋ χλωριόντος τοϋ άλατος της άμίνης, ως συμβαίνει εις τας περιπτώσεις των



β) κατάλληλοι πρός εκχύλισιν είναι αι άνιονικαι μορφαι αι έχουσαι φορτίον 1 - ή 2 - , ένθ' μεγαλύτερον άρνητικόν φορτίον προκαλεί πτώσιν της

έκχυλίσσεως, λόγω δεσμεύσεως περισσοτέρων μορίων αμίνης.

γ) η αύξησις της συγκεντρώσεως των χλωριόντων εις επίπεδα υψηλότερα της τοιαύτης του πυκνού HCl επιδρά άλλοτε μὲν θετικῶς, ἢτοι αὐξάνει τὴν ἐκχύλισιν (περίπτωσης Ti^{4+} , Hf^{4+} , Ta^{5+} , Tc^{7+} , Re^{7+} , As^{5+} , Ce^{4+}), ἄλλοτε δὲ ἀρνητικῶς (περίπτωσης V^{5+} , W^{6+} , (W^{6+} , F), Mn^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{4+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , In^{3+}).

δ) ἡ προσθήκη χλωριόντων εἰς τὰ ὕδατικά διαλύματα πυκνοῦ HCl ἠύξησεν εἰς πολλὰς περιπτώσεις τὴν ἐκχυλιστικὴν ἰκανότητα τῶν καθαρῶν ἀραιωτῶν ὡς εἰς τὰς περιπτώσεις CrO_4^{2-} , Ga^{3+} , As^{3+} , Sb^{5+} , Se^{4+} , Th^{4+} , Pa^{5+} .

Μελέτη τῶν καμπυλῶν μεταβολῆς τοῦ λόγου κατανομῆς συναρτῆσει τῆς συστάσεως τῆς ὕδατικῆς φάσεως δύναται νὰ ὀδηγήσῃ, ἀναλόγως τῆς περιπτώσεως, εἰς προτάσεις διαχωρισμοῦ τόσοσιν στοιχείων, ὅσον καὶ ὁμάδων στοιχείων διὰ καταλλήλου συνδυασμοῦ ὕδατικῆς φάσεως, καθαρῶ ἀραιωτοῦ, ἀραιωτοῦ αμίνης καὶ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως τῶν στοιχείων. Μερικαὶ χαρακτηριστικαὶ περιπτώσεις εἶναι αἱ ἑξῆς :

α) τὰ Zr^{4+} καὶ Hf^{4+} δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν ἀπ' ἀλλήλων δι' ἐπανεπιλημμένων ἐκχυλίσεων.

β) Τὸ Ta^{5+} δύναται νὰ διαχωρισθῆ πλήρως καὶ εἰς ἓν «βῆμα» ἐκ τῶν Nb^{5+} καὶ W^{6+} (ἀπάντων μελετωμένων ὡς φθοριούχων συμπλόκων) διὰ χρήσεως ἀραιωτοῦ $CHCl_3$.

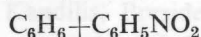
γ) χρωμικὰ καὶ διχρωμικὰ ἰόντα δύνανται εὐκόλως νὰ διαχωρισθοῦν ἐξ ἰόντων χρωμίου ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως τρία.

δ) τὸ Pd^{2+} δύναται νὰ διαχωρισθῆ πλήρως ἀπὸ τὰ Co^{2+} καὶ Ni^{2+} ἐκ διαλυμάτων μικρᾶς συγκεντρώσεως HCl.

ε) τὸ Al^{3+} δύναται εὐκόλως νὰ ἀπομακρυνθῆ ἀπὸ τὰ ἕτερα στοιχεῖα τῆς ὁμάδος III A. Ὡσαύτως τὸ Tl^{3+} δύναται νὰ διαχωρισθῆ πλήρως ἐκ τῶν ὑπολοίπων στοιχείων τῆς ὁμάδος του διὰ χρήσεως ἀραιωτοῦ $CHCl_3$ καὶ ἐκ διαλυμάτων μικρᾶς συγκεντρώσεως HCl. Ὁμοίως τὸ Tl^{3+} δύναται νὰ διαχωρισθῆ ἐκ τοῦ Tl^{1+} δι' ἐπανεπιλημμένων ἐκχυλίσεων τῆ βοήθειᾳ καθαρῶ ἀραιωτῶν.

στ) τὸ Pb^{2+} δύναται εὐκόλως νὰ διαχωρισθῆ ἐκ τῶν ἑτέρων ἑξετασθέντων στοιχείων τῆς ὁμάδος IV A. διὰ χρήσεως ἀμφοτέρων τῶν ἀραιωτῶν καὶ εἰς ὑψηλὰς συγκεντρώσεις HCl.

ζ) τὸ Bi^{3+} δύναται νὰ διαχωρισθῆ πλήρως ἐκ τῶν As^{3+} , $5+$ καὶ Sb^{3+} , $5+$ διὰ χρήσεως ἀμφοτέρων τῶν ἀραιωτῶν καὶ ἐκ διαλυμάτων HCl ὑψηλῆς συγκεντρώσεως. Ἐπίσης διὰ χρήσεως καθαρῶ ἀραιωτῶν δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν ἀπ' ἀλλήλων τὰ As^{3+} καὶ As^{5+} . Ὁμοίως τὸ Sb^{3+} δύναται νὰ διαχωρισθῆ ἀπὸ τοῦ Sb^{5+} διὰ χρήσεως καθαρῶ ἀραιωτοῦ



η) τὰ Se^{4+} καὶ Te^{4+} δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν ἀπ' ἀλλήλων διὰ χρήσεως ἀραιωτοῦ $CHCl_3$ καὶ ἐκ διαλυμάτων HCl συγκεντρώσεως 4 M.

θ) τὸ ραδιοτεχνῆτιον δύναται νὰ διαχωρισθῆ πλήρως ἀπὸ τοῦ μητρικοῦ αὐτοῦ μολυβδαινίου ἐκ διαλυμάτων HCl συγκεντρώσεως 0,5 M τῆ βοήθειᾳ ἀραιωτοῦ $CHCl_3$. Ὁμοίως τὸ ραδιοπρωτακτίτιον δύναται νὰ ἀπομακρυνθῆ ἀπὸ τοῦ μητρικοῦ αὐτοῦ θορίου διὰ χρήσεως ἀμφοτέρων τῶν ἀραιωτῶν καὶ ἐκ διαλυμάτων HCl συγκεντρώσεως 6 - 8 M.

ι) τὸ Ag^{1+} δύναται εὐκόλως νὰ διαχωρισθῆ ἐξ ὄλων τῶν μελετηθέντων στοιχείων τῶν ἐχόντων ἀριθμὸν ὀξειδώσεως ἓνα, διὰ χρήσεως $C_6H_6 + C_6H_5NO_2$ ὡς ἀραιωτοῦ.

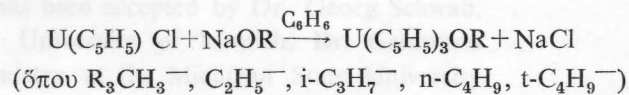
Μελέται ἐπὶ τοῦ πρωτονιακοῦ συντονισμοῦ παραμαγνητικῶν ὀργανομεταλλικῶν ἀλκοξυ - ἐνώσεων τοῦ τετρασθενοῦς οὐρανίου.

ὑπὸ R. von Ammon καὶ B. Κανελλακοπούλου (τῆς Ἑταιρείας Πυρηνικῶν Ἐρευνῶν Καρλσρούης) καὶ R.D. Fischer (τοῦ Ἰνστιτούτου Ἀνοργάνου Χημείας τοῦ Πολυτεχνείου τοῦ Μονάχου.

Ἐδημοσιεύθη εἰς τὸ περιοδικὸν Radiochimica Acta 11, 162 - 168 (1969).

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη, πορίσματα μελετῶν ἐπὶ τοῦ παραμαγνητικοῦ συντονισμοῦ διαφόρων ὀργανομεταλλικῶν ἐνώσεων τῶν στοιχείων μεταπτώσεως 3d ἐχρησιμοποιήθησαν εὐρέως πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς μετατοπίσεως τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ σπίν, ὡς ἐπίσης καὶ πρὸς ἐρμηνείαν τῆς μοριακῆς δομῆς τῶν ἐν λόγω συμπλόκων. Ἀνάλογοι μελέται ἐπὶ συστημάτων $4f^{4a}$ (λανθανοειδῆ στοιχεῖα) καὶ $5f^a$ (ἀκτινοειδῆ στοιχεῖα) εἶναι ἐλάχισται.

Εἰς τὰ πλαίσια τοῦ ἐρευνητικοῦ προγράμματος τῶν συγγραφέων, πρὸς συστηματικὴν μελέτην τῶν ὀργανομεταλλικῶν ἐνώσεων τῶν ἀκτινοειδῶν χημικῶν στοιχείων, μὲ ἀπώτερον σκοπὸν τὴν ἐρμηνείαν τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ εἰς τὰς ἐν λόγω ἐνώσεις, τ.ἔ. ἐὰν καὶ κατὰ πόσον τὰ ἠλεκτρόνια 5f λαμβάνουν μέρος εἰς τὸν χημικὸν δεσμόν, παρεσκευάσθη καὶ ἐμελετήθη σειρά ἐνώσεων τοῦ γενικοῦ τύπου $U(C_5H_5)_3OR$. Ἡ παρασκευὴ τῶν ἐνώσεων ἐπετεύχθη διὰ τῆς ἀντιδράσεως :



Ἡ ἀπομόνωσις τῶν ἐνώσεων καὶ ὁ καθαρισμὸς τούτων ἐγένετο δι' ἐκχυλίσεως διὰ βενζολίου ἢ πεντανίου. Ἡ παρουσία τοῦ ἀλκυλίου ἐπαυξάνει τὴν διαλυτότητα τῶν συμπλόκων (ἐν σχέσει μὲ τὸ τετράκις — (κυκλοπενταδιενυλ) — οὐράνιον). Αὐξανόμενου τοῦ μήκους τῆς ἀλύσου, αὐξάνεται καὶ ἡ διαλυτότης. Τὸ ἀντίθετον συμβαίνει προκειμένου περὶ τοῦ σημείου τήξεως.

Ἡ διπολικὴ ροπή τῶν ἐνώσεων εἶναι σχετικῶς μικρὰ (1, 6— 1,2 Debyes), πρᾶγμα τὸ ὁποῖον σημαίνει, ὅτι τὰ ἀλκοξυ - συμπλοκα παρουσιάζουν μο-

ριακήν δομήν, ήτις ελάχιστα διαφέρει εκ τής ιδεώδους τετραεδρικής δομής του $U(C_5H_5)_4$, του οποίου ή διπολική ροπή είναι 0 Deb.

Η εμφάνισις ενός μόνον σήματος διά τὰ 15 δακτυλιακά πρωτόνια ενισχύει τήν άποψιν, ότι οί τρεις περιφερειακοί ύποκαταστάται είναι συνδεδεμένοι μετά του κεντρικού ίόντος διά του αύτου είδους χημικού δεσμού και ότι οί δακτύλιοι του κυκλοπενταδιενυλίου (εις περίπτωσιν σημαντικών άλληλοεπιδράσεων έπαφής) θά πρέπει να περιστρέφονται ταχύτατα περι τόν άξονά των.

Έν αντιθέσει προς τὰ δακτυλιακά πρωτόνια, τὰ σήματα των άλκυλιακών πρωτονίων εμφανίζονται εις περιοχάς χαμηλοτέρων μαγνητικών πεδίων, άπ' ό,τι αί αντίστοιχοι γραμμαί άναλόγων διαμαγνητικών ένώσεων, ως λ.χ. αντίστοίχων συμπλοκών του τετρασθενούς θορίου.

Παρέχεται έκτενης συζήτησις επί του είδους τής έπαφής (έπαφή Fermi, ψευδοεπαφή) και επί του μέγθους τής μετατοπίσεως του σπίν.

Μελέται επί τής μαγνητικής έπιδεκτικότητας και τής δυνατής διασπάσεως του κρυσταλλικού πεδίου τής θεμελιώδους καταστάσεως δύο νέων όργανομεταλλικών συμπλόκων του τετρασθενούς νεπτουνίου.

Υπό R. D. Fischer, P. Laubereau (του Ίνστιτούτου Άνοργάνου Χημείας του Πολυτεχνείου του Μονάχου) και Β. Κανελλακοπούλου (τής Έταιρείας Πυρηνικών Έρευνών τής Καρλσρούης).

Έδημοσιεύθη εις τό περιοδικό Zeitschrift für Naturforschung, 24a 616-620 (1969).

Διεξήχθησαν έκτεταμένα μετρήσεις τής παραμαγνητικής έπιδεκτικότητας δύο όργανομεταλλικών ένώσεων του τετρασθενούς νεπτουνίου, του τετράκις - κυκλοπενταδιενυλ - νεπτουνίου $Np(C_5H_5)_4$ και του τρίς - κυκλοπενταδιενυλ - νεπτουνοχλωριδίου $Np(C_5H_5)_3 Cl$.

Αί μετρήσεις εγένοντο εις όλην τήν περιοχήν

θερμοκρασιών, μεταξύ θερμοκρασίας ύγρου ήλιου ($4,2^0 C$) και συνήθους θερμοκρασίας δωματίου.

Συμφώνως με πορίσματα παλαιότερων μετρήσεων των συγγραφέων επί όργανομεταλλικών ένώσεων του ουρανίου, πλουτωνίου και άμερικίου, διά των πορισμάτων τής παρούσης μελέτης ενισχύεται ή γνώμη, ότι ή ήλεκτρονιακή σύνταξις πολλών $5f^n$ - συστημάτων (άκτινοειδή στοιχεία) είναι δυνατόν να διευκρινηθή διά μαγνητικών μετρήσεων πολύ καλύτερον άπ' ό,τι εις τήν περίπτωση των $4f^n$ - συστημάτων (λανθανοειδή στοιχεία). Αί μέχρι τουδε διεξαχθείσαι και εις τήν διεθνή βιβλιογραφίαν περιγραφείσαι μαγνητικά μετρήσεις επί ένώσεων του τετρασθενούς νεπτουνίου είναι ελάχισται.

Αί μετρήσεις εγένοντο εις πολυκρυσταλλικά δείγματα εν λεπτῷ διμερισμῷ δι' έφαρμογής τής μεθόδου Faraday, τή βοηθεία μαγνητικού ζυγού. Αί ληφθείσαι μετρήσεις τής μαγνητικής έπιδεκτικότητας διωρθώθησαν ως προς τόν διαμαγνητισμόν των περιφερειακών ύποκαταστάτων και του κεντρικού ίόντος.

Τὰ πορίσματα συζητούνται τή βοηθεία συνδυασμού των καμπυλών $\frac{1}{\chi_m}$ ως προς T και μ^2_{eff} ως προς T (όπου χ_m ή μοριακή μαγνητική έπιδεκτικότητα, μ_{eff} ή μαγνητική ροπή εις μαγνητόνας Bohr και T ή άπόλυτος θερμοκρασία). Η μαγνητική έπιδεκτικότης άνω των 75^0C ακολουθεί μερικῶς τόν νόμον Curie - Wiess, πράγμα τό όποιον σημαίνει, ότι ύφίσταται τουλάχιστον μία διεγερμένη κατάσταση του κρυσταλλικού πεδίου εις ένέργειαν $250 cm^{-1}$ άνω τής βασικής στάθμης.

Άποδεικνύεται, ότι εις τό τετραεδρικής συντάξεως μόριον του $Np(C_5H_5)_4$ ή ιοντική βασική στάθμη του Np^{+4} με $J = 9/2$ διασπάται μόνον εις τρεις στάθμας κρυσταλλικού πεδίου, δύο εκ των οποίων ανήκουν εις τήν τετραπλῶς έκφυλισμένην κατάσταση 4G_8 τής διπλής κυβικής ομάδος. Η τρίτη είναι μία κανονική διπλή κατάσταση (doublet) $Kramer, ^2G_6$.

Παρέχεται συζήτησις επί των διαφόρων διεγερμένων καταστάσεων του ίόντος του τετρασθενού κεντρικού μετάλλου.

ΤΟ Δ' ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΝ ΧΗΜΙΚΟΝ ΣΥΝΕΔΡΙΟΝ ΣΥΓΚΑΛΕΙΤΑΙ
ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ ΑΠΟ 24 - 31 ΜΑΪΟΥ 1970

Ἡ Ἑνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ Τεχνικοῦ Ἐπιμελητηρίου Ἑλλάδος διοργανώνει διὰ τὸ χρονικὸν διάστημα 24 - 31 Μαΐου ἐ.ἔ. ἐν Ἀθήναις καὶ εἰς τὰς αἰθούσας τοῦ **Εὐγενιδείου Ἰδρύματος** τὸ Δ' Πανελληνιον Χημικὸν Συνέδριον. Κατ' αὐτὸ θὰ γίνουσι πρωτότυποι ἐπιστημονικαὶ ἀνακοινώσεις ἐπὶ θεμάτων τῆς καθαρᾶς καὶ ἐφαρμοσμένης χημικῆς ἐρεῦνης, σειρά δὲ διαπρεπῶν Ἑλλήνων τοῦ ἐξωτερικοῦ καὶ ξένων ἐπιστημόνων θὰ ὁμιλήσουσι ἐπὶ συγχρόνων θεμάτων τῆς εἰδικότητος αὐτῶν. Μέχρις στιγμῆς ἀπεδέχθησαν τὰς σχετικὰς προσκλήσεις τῆς ὀργανωτικῆς ἐπιτροπῆς οἱ καθηγηταὶ κ.κ. Georg Schwab, τῆς Φυσικοχημείας τοῦ Παν/μίου τοῦ Μονάχου, **Γεράσιμος Καραμπᾶτσος** τῆς Ὄργανικῆς Χημείας τοῦ Παν/μίου τοῦ Μίτσιγκαν καὶ **Σπύρος Ἀλιβιζᾶτος**, τῆς Βιοχημείας τῆς Ἰατρικῆς Σχολῆς τοῦ Σικάγου.

Τὴν διοργάνωσιν τοῦ Συνεδρίου ἔχει ἀναλάβει 25μελὴς ἐπιτροπὴ ἐξ ἐκπροσώπων τῶν Ἀνωτάτων Ἐκπαιδευτικῶν Ἰδρυμάτων, τῶν Ἐρευνητικῶν Ὄργανισμῶν τῆς Χώρας, τῶν Χημικῶν Ὑπηρεσιῶν τοῦ Κράτους καὶ τῶν διοργανωτικῶν ὀργανώσεων μετὰ Πρόεδρον τὸν Καθηγητὴν τοῦ Παν/μίου Ἀθηνῶν κ. Γεώργιον Βάρβογλην. Τὸ Προεδρεῖον περιλαμβάνει περαιτέρω τοὺς κ.κ. Ἰ. Κανδήλην, Πρόεδρον τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ Δ. Πικούλην, ἐκπρόσωπον τοῦ Τ.Ε.Ε. ὡς ἀντιπροέδρους, τὸν Καθηγητὴν τοῦ Παν/μίου Ἀθηνῶν κ. Αἰνεῖαν Βασιλειάδην ὡς γραμματέα καὶ τὸν Διευθυντὴν τοῦ Ὑπουργείου Βιομηχανίας κ. Ι. Κατσούλην ὡς ταμίαν.

THE 4th GREEK CONFERENCE OF CHEMISTS WILL TAKE PLACE
IN ATHENS FROM 24th TO 31st MAY 1970

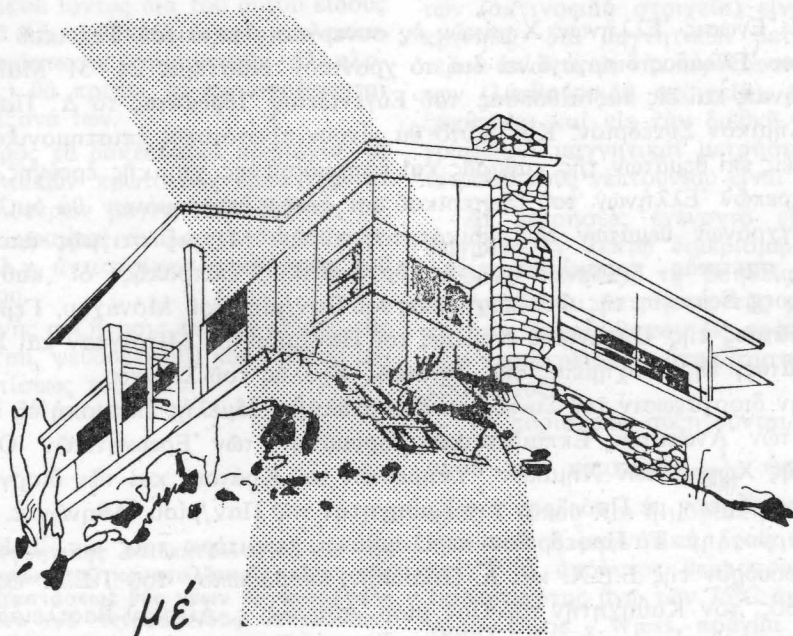
The Association of Greek Chemists and the Technical Chamber of Greece are organising the 4th Greek Conference of Chemists, that will take place in Athens from 24th to 31st May 1970 at the **Eugenidis Foundation**.

At the Conference papers will be presented on pure and applied chemical research, and distinguished scientists from abroad will deliver lectures on subjects of current interest in their particular field of research. Until now the invitation of the organising Committee has been accepted by Dr. Georg Schwab, Professor of Physical Chemistry at the University of Munich, **Dr. Gerasimos Karabatsos**, Professor of Organic Chemistry at the Michigan State University and **Spyros Alivisatos**, Professor of Biochemistry at the Chicago Medical School.

The Conference is being organised by a 25 - member Committee of representatives of our Universities and research Institutions, the Chemical Departments of the Civil Service and the organising Societies presided by Dr. George Varvoglis, Professor of Organic Chemistry at the University of Athens. Messrs J. Kandilis, President of the Association of Greek Chemists, and D. Pikoulis, representative of the Technical Chamber of Greece have been appointed Vice Presidents. General Secretary of the Committee is Professor A. Vassiliadis, and Mr J. Katsoulis, Director of the Ministry of Industry, is the Treasurer.

Ἀρχίζοντας τὸ πρῶτ'...

Τὸ βράδυ ἕτοιμο!!



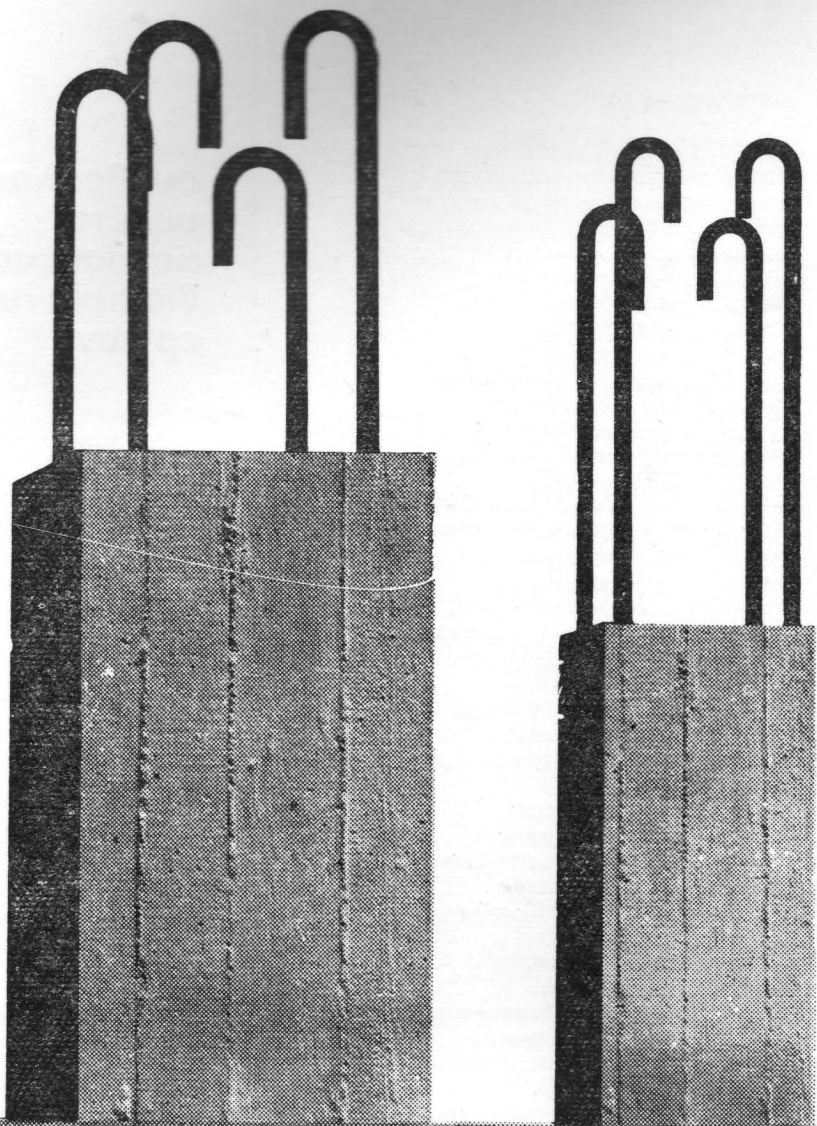
μὲ

Πλαστικὰ Χρώματα

Artex



Χρωτέχ



ΤΣΙΜΕΝΤΑ

ΗΡΑΚΛΗΣ



ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΩΝΣΤΑΣ Ε.Π.Ε.

Μελετά και εκτελεί πάσης φύσεως έργα αναγόμενα εις την ανόργανον και οργανικήν χημικήν βιομηχανίαν, βιομηχανίαν γεωργικῶν προϊόντων και τροφίμων, παραγωγήν και ραφινάρισμα ελαίων, λιπῶν και παραγῶγων πετρελαίου, ἐφαρμογὰς τοῦ ὕδατος εις τὴν βιομηχανίαν κ.λ.π.

Ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω πεδίων ἡ ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΩΝΣΤΑΣ

- ἀναλαμβάνει τὴν τεχνικήν και οἰκονομικήν προμελέτην και τελικήν μελέτην.
 - σχεδιάζει λεπτομερῶς τὸ πρὸς ἐκτέλεσιν ἔργον.
 - ἐκτελεῖ ὡς γενικός ἀνάδοχος τὰ ἀνωτέρω ἔργα ἐν συνεργασίᾳ με εἰδικευμένους οἴκους και τεχνικὰς ἐταιρείας.
 - μελετᾷ και προγραμματίζει ἐπεκτάσεις και ἐκσυγχρονισμοὺς ὑφισταμένων ἐργοστασίων βάσει τῆς νεωτέρας τεχνικῆς.
 - ἀναθέτει παραγγελίας μηχανημάτων και ὑλικῶν εις τὸ Ἐξωτερικόν και τὸ Ἐσωτερικόν.
 - διευθύνει τὰ ἔργα κατασκευῆς ἐργοστασίων.
 - παρέχει πᾶσαν τεχνικήν βοήθειαν μέχρι τῆς θέσεως εις λειτουργίαν.
- Ἡ ἀξία τῶν 100 βιομηχανικῶν ἔργων ποὺ ἔχομεν μελετήσῃ και ἐκτελέσῃ πλησιάζει τὸ ἐν δισεκατομμύριον δραχμὰς.

συμβουλαί
μελεταί
κατασκευαί
βιομηχανικῶν
ἐργῶν

KONSTAS

ENGINEERING LTD.

ΤΕΧΝΙΚΗ

ΚΩΝΣΤΑΣ

Ε.Π.Ε.

ΠΛΑΤΕΙΑ ΒΙΚΤΩΡΙΑΣ 5 · ΑΘΗΝΑΙ 104
ΤΗΛΕΦΩΝΑ: 839.974 · 887.669