

ΤΟΜΟΣ 34ος

ΜΑΡΤΙΟΣ - ΑΠΡΙΛΙΟΣ 1969

ΑΡΙΘΜΟΣ 3 - 4

# Χημικά Χρονικά

## Chimika Chronika

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΙΣ

VOLUME 34th

MARCH - APRIL 1969

NUMBER 3 - 4

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

# Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ  
ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

REVIEW PUBLISHED BY THE ASSOCIATION  
OF THE GREEK CHEMISTS

## ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως

ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ

### Μέλη

ΜΙΛΤΙΑΔΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑΣ  
ΠΑΣΧΑΛΗΣ ΜΟΣΧΟΣ  
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΟΡΟΣ  
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΛ

'Εκ του Διοικητικού Συμβουλίου

ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ, Γεν. Γραμματέας  
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ, Ταμίας



## ΓΡΑΦΕΙΑ

### ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

'Οδός Κάνιγγος 27 (δροφος 6ος)  
Τηλ. 621-524 και 629-266

## ΕΤΗΣΙΑΙ ΣΥΝΔΡΟΜΑΙ

I. α) Βιομηχανία, 'Οργανισμοί,	
'Επιχειρήσεις . . . . .	» 500
β) Τράπεζαι . . . . .	» 500
γ) 'Ιδιώται . . . . .	» 200
δ) Φοιτηταί . . . . .	» 100
II. 'Εξωτερικού . . . . .	\$ 12

## SUBSCRIPTION

For 1 year . . . . .	\$ 12
Single copy . . . . .	\$ 1

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

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ



- ◊ Ε. Γ. ΜΑΥΡΟΓΙΑΝΝΑΚΗ : Μία τεχνική ύπολογισμού τής παραγωγής υπερουρανίων νουκλιδίων Σελ. 25
  
- ◊ Π. ΛΥΚΟΥΡΕΖΟΥ, Ε. ΒΡΑΧΝΟΥ - ΑΣΤΡΑ και Δ. ΚΑΤΑΚΗ : Ραδιόλυσις διαλυμάτων έξασθενούς χρωμίου . . . . . 32
  
- ◊ Θ. ΚΑΛΛΙΝΗ : 'Ο άφομοιώσιμος φωσφόρος και αί άνόργανοι μορφαί του εις τά έλληνικά έδάφη . . 37
  
- ◊ Α. Χ. ΧΑΤΟΥΠΗ : Περί τής θερμικής σταθερότητος τών έξουδετερωθέντων έλαίων, δια φυσικής προσροφήσεως τών όξέων αυτών επί άνιονανταλλακτικής ρητίνης Duolite A<sub>6</sub> (O<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) . . . . . 46



## CONTENTS

- ◊ E. G. MAVROYANNAKIS: A technique for the buildup calculations of transuranium nuclides . . . . . p. 25
  
- ◊ P. LYKOUREZOS, E. VRACHNOU - and D. KATAKIS : Radiolysis of Hexavalent Chromium Solutions . . . . . p. 32

## A TECHNIQUE FOR THE BUILDUP CALCULATIONS OF TRANSURANIUM NUCLIDES

By E G. Mavroyannakis \*

### Abstract

*In this work a technique is presented for the buildup calculation of transuranium nuclides. This technique takes into account every process of formation and/or transformation which take place during and after neutron irradiation of these nuclides.*

*A full development of the technique is given as well as some examples in order to show its applicability in practical cases.*

### Introduction

The buildup problem of transuranium nuclides is of significant importance in the power and high flux reactors. An accurate calculation of the concentration of particular nuclides, or elements, is undoubtedly demanded for the evaluation of spent fuels, or the estimations of nuclides produced by irradiation of appropriately selected transuranium isotopes, in high flux reactors [1] [2] [3]. The evaluation of the concentration can be used also for other purposes, e.g. the calculation of heat generated during and after irradiation of transuranium nuclides.

In this work the above problem will be studied in detail and a model will be used, for the integration of the differential equations which describe the concentration buildup of these nuclides. All processes inherent to the formation and transformation, of a mixture of transuranium nuclides, are considered and recurrence relations are deduced for the concentration.

The differential equations which describe the formation and the transformation processes in a mixture of radionuclides, forming mass chains of higher order, are so complicated that their integration is very difficult. Simplifications must therefore be done for the reduction of the higher order mass chains to more simple ones [4] [5], in order to solve the problem.

The model which will be used in this work does not simplify a priori higher order mass chains, so that the resulting relations are not affected by omissions in their deduction.

Simplifications can be performed in the resulting relations a posteriori, depending mainly on the accuracy and magnitude of the constants which enter to these relations.

The model used in this work has been applied [6] successfully in the fission product calculations.

\* N.R.C. Democritos, Athens.

### Formation and Transformation Processes of Transuranium Nuclides

The main processes which take place during and after neutron irradiation, in a mixture of transuranium nuclides and their fertile isotopes, are the following :

- (a) neutron capture
- (b) electron capture
- (c) fission by neutron absorption
- (d) spontaneous fission
- (e)  $\alpha$  or  $\beta^-$  decay
- (f) isomeric transition

Electron capture and isomeric transition are more rare processes than (a), (c), (d) and (e). Electron capture can be neglected in a first approximation while in some cases it has to be considered.

Isomeric transitions can be taken into consideration by linearisation of mass chains [6] [7]. In the case of mass chains including three nuclides and one isomer, as in Fig. 1, the transformation is per-

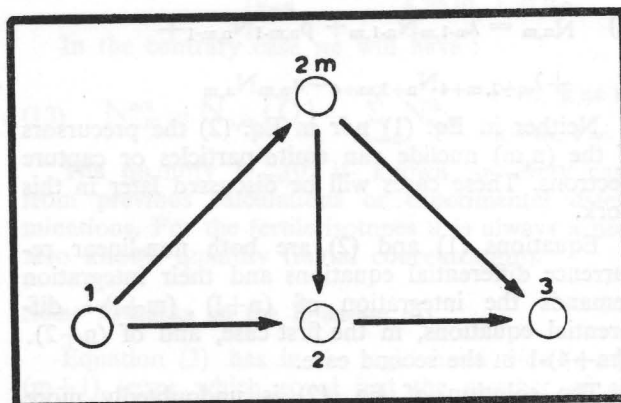


Fig. 1

formed by considering three linear mass chains, instead of the one non-linear, as in Fig. 2.

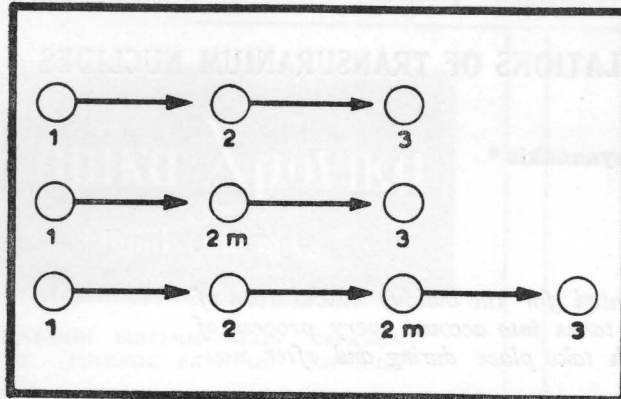


Fig. 2

**Formulation of the Problem**

The mathematical expression which describes the buildup of a transuranium nuclide in  $\beta$ -decay, is of the following form :

$$(1) \quad \dot{N}_{n,m} = \lambda_{n-1,m} N_{n-1,m} + \rho_{n,m-1} N_{n,m-1} - \alpha_{n,m} N_{n,m}$$

- where :
- $\lambda$  radioactive decay constant
  - $\sigma$  microscopic neutron capture cross section
  - $\phi$  neutron flux ( $\rho = \sigma\phi$ )
  - $a$  transformation constant ( $a = \lambda + \rho + \delta + f$ )
  - $\delta$  spontaneous fission constant
  - $f$  fission rate ( $f = \sigma_f \phi$ )
  - $\sigma_f$  microscopic fission cross section
  - $n$  atomic number ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots, N$ )
  - $m$  mass number ( $m = 0, 1, 2, 3, \dots, M$ )
  - $N_{n,m}$  atomic density

In the above relation is not included a quantity which is added to the  $(n,m)$  nuclide by  $\alpha$ -emission processes. In that case we have the following differential equation :

$$(2) \quad \dot{N}_{n,m} = \lambda_{n-1,m} N_{n-1,m} + \rho_{n,m-1} N_{n,m-1} + \lambda_{n+2,m+4} N_{n+2,m+4} - \alpha_{n,m} N_{n,m}$$

Neither in Eq. (1) nor in Eq. (2) the precursors of the  $(n,m)$  nuclide can emit  $\alpha$ -particles or capture electrons. These cases will be discussed later in this work.

Equations (1) and (2) are both non-linear recurrence differential equations and their integration demands the integration of  $(n+1) \cdot (m+1)-1$  differential equations, in the first case, and of  $(n+2) \cdot (m+4)-1$  in the second case.

The solution of Eq. (2) is undoubtedly more difficult than that of the first one, because it demands a priori the unknown solution  $N_{n+2,m+4}$  which obviously depends on the  $N_{n,m}$ . Any way Eq. (1) holds for many transuranic nuclides, but for the rest ones

holds only to a first approximation. This equation will be studied as a first step.

**Integration of Equation (1).**

The transuranium nuclides form higher order mass chains as is shown in Fig. 3, without any symmetrical arrangement in their formation and trans-

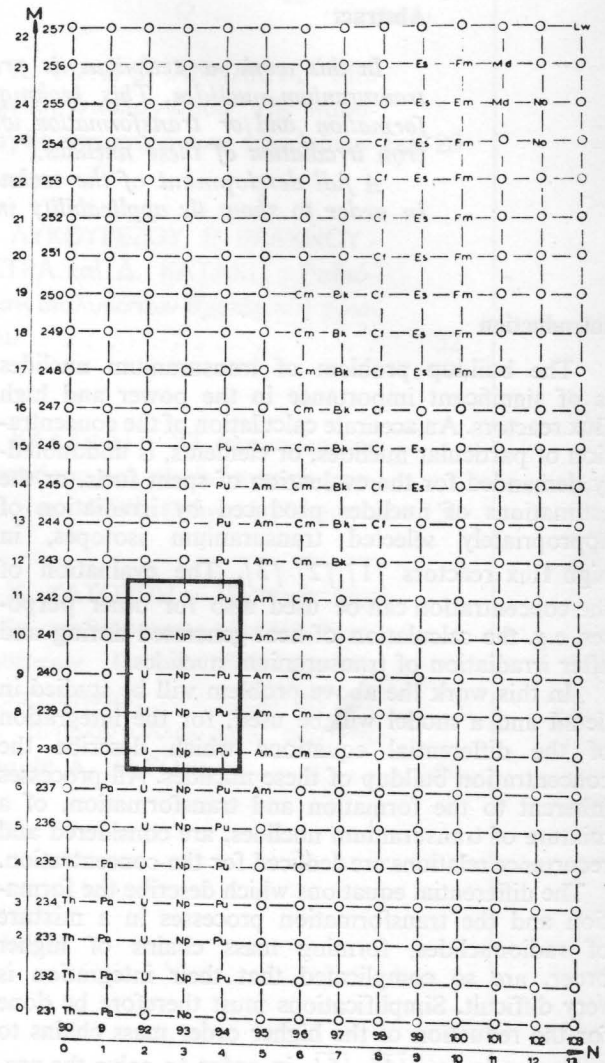


Fig. 3

formation ways [8]. In order to avoid this fail of symmetry, which excludes certain ways of formation and transformation, we will do the following assumptions :

- (a) the whole system of transuranic nuclides and their fertile isotopes, are described by a differential equation of the form (1) or (2),
- (b) the whole system of nuclides is self-contained in a table of N.M. dimensions, Fig. 3.

With these assumptions the transuranium nuclides system is rendered symmetrical, and every way of formation and transformation can be followed by any nuclide of the N.M. group. In this system we have gained the symmetry but the simplicity has been lost. As will be shown immediately the first one is necessary for the mathematical treatment of the problem, while the second is necessary for the finding of simple expressions.

An other simplification is the linearisation of the problem, that is taking constant neutron flux during the irradiation time.

From the above assumptions follows that : for the first mass chain it must be  $m = 0$  and  $n = 0, 1, 2, \dots, N$ , in expression (1) the second term in the right hand side vanishes, therefore, for every nuclide ( $m \geq 0$ ). For  $n = 0, m = 0, 1, 2, \dots, M$ , in the expression (1) vanishes the first term in the right hand side ( $n \geq 0$ ).

It is obvious that assumptions (a) and (b) introduce a great number of fictitious nuclides which do not exist. However the introduction of these nuclides does not effect the results.

The solution of the linearised recurrence differential Eq. (1) is of the form  $\sqrt{6}$  :

$$(3) \quad N_{nm}(t) = \sum_{i,k=0}^{n,m} N_{n,m}^{ik} e^{-\alpha_{ik}t}$$

The sum contains  $(n+1) \cdot (m+1)$  terms which are characterised by the upper indices  $i$  and  $k$ . The lower indices denote the nuclide under consideration in the higher order mass chain. Introducing relation (3) in Eq. (1) and analogous relations for  $N_{n-1, m}$  and  $N_{n, m-1}$  we find :

$$(4) \quad \sum_{i,k=0}^{n,m} (\alpha_{ik} - \alpha_{nm}) N_{nm}^{ik} e^{-\alpha_{ik}t} + \lambda_{n-1,m} \sum_{i,k=0}^{n-1,m} N_{n-1,m}^{ik} e^{-\alpha_{ik}t} + \rho_{n,m-1} \sum_{i,k=0}^{n,m-1} N_{n,m-1}^{ik} e^{-\alpha_{ik}t} = 0$$

In this relation the sums can be analyzed in order to have terms with the same limits. In so doing the coefficients with the exponential function in every term, must be put equal to zero in order to be verified this equation. Therefore we find the following recurrence relations for the coefficients  $N_{nm}^{ik}$ .

$$(5) \quad N_{n,m}^{ik} = \frac{\lambda_{n-1,m} N_{n-1,m}^{ik} + \rho_{n,m-1} N_{n,m-1}^{ik}}{\alpha_{nm} - \alpha_{ik}}$$

for :  $i = 0, 1, 2, \dots, n-1, \quad i = n, \quad k \neq m$   
 $k = 0, 1, 2, \dots, m-1, \quad k = m, \quad i \neq n$

$$N_{n,m}^{im} = \frac{\lambda_{n-1,m} N_{n,m}^{im}}{\alpha_{n,m} - \alpha_{im}}$$

$$N_{n,m}^{nk} = \frac{\rho_{n,m-1} N_{n,m-1}^{nk}}{\alpha_{nm} - \alpha_{ik}}$$

$i = 0, 1, 2, \dots, n-1$   
 $k = 0, 1, 2, \dots, m-1$

These recurrence relations can be summarised in one relation only according to our assumptions. Indeed we have that :

$$(6) \quad \rho_{n,m-1} N_{n,m-1}^{im} = 0 \quad \text{for } i = 0, 1, 2, \dots, n-1, \quad k = m$$

$$\lambda_{n-1,m} N_{n-1,m}^{nk} = 0 \quad \text{for } k = 0, 1, 2, \dots, m-1, \quad i = n$$

the relation (5) can be reduced therefore to the following one

$$(7) \quad N_{n,m}^{ik} = \frac{\lambda_{n-1,m} N_{n-1,m}^{ik} + \rho_{n,m-1} N_{n,m-1}^{ik}}{\alpha_{nm} - \alpha_{ik}}$$

for :

$$(8) \quad \begin{matrix} i = 0, 1, 2, \dots, n, & k \neq m & \text{for } i = n \\ k = 0, 1, 2, \dots, m, & i \neq n & \text{for } k = m \end{matrix}$$

From (8) follows that expression (7) gives  $(n+1)(m+1)-1$  combinations of  $i$  and  $k$ . We cannot find the coefficient  $N_{nm}^{nm}$  from this relation. This can be done through relation (3) and the initial conditions. For  $t = 0$  we take from Eq. (3) :

$$(9) \quad N_{nm}(0) = \sum_{i,k=0}^{n,m} N_{n,m}^{ik}$$

In the case of «clean» mixture of transuranium nuclides  $N_{n,m}(0)$  is zero, except for the fertile isotope, i.e. :

$$(10) \quad \sum_{i,k=0}^{n,m} N_{n,m}^{ik} = 0$$

and :

$$(11) \quad N_{nm}^{nm} = - \sum_{i,k=0}^{n,m} N_{n,m-1}^{ik} \quad \begin{matrix} i = n, & k \neq m \\ k = m, & i \neq n \end{matrix}$$

In the contrary case we will have :

$$(12) \quad N_{n,m}^{nm} = N_{n,m}(0) - \sum_{i,k=0}^{n,m} N_{n,m}^{ik} \quad \begin{matrix} i = n, & k \neq m \\ k = m, & i \neq n \end{matrix}$$

The quantity  $N_{n,m}(0)$  is known in every case from previous calculations or experimental determinations. For the fertile isotopes it is always a non zero known quantity (initial concentration).

**Some Remarks on the Equation (3)**

Equation (3) has in the right hand side  $(n+1)(m+1)$  terms which equal just the number of all nuclides in the  $n,m$  group. Every term has a recurrence coefficient which is multiplied by an exponential function and each coefficient has the same lower indices, while the upper ones obtain all possible combinations according to the (8).

From the physical point of view it means that the concentration of the (n,m) nuclide depends on all its precursors and its fertile nuclides, which can contribute by any possible way of transformation to the buildup of its concentration.

In fact they do not exist too many transformation ways in practical cases, therefore, a certain number of recurrence coefficients vanishes. On the other hand the number of these coefficients can be further decreased by doing proper simplifying assumptions.

The relation (3) can also assume an other expression more known in radioactive transformation problems. Indeed this relation can be written in the following form :

$$(13) \quad N_{n,m}(t) = N_{n,m}^{nm} e^{-a_{mi}t} + \sum_{ik=0}^{n,m} N_{n,m}^{ik} e^{-a_{ikt}}$$

where :  $i = n, k \neq m$  and  $k = m, i \neq n$

Introducing in this relation (12) we obtain :

(14)

$$N_{n,m}(t) = \sum_{i,k=0}^{n,m} N_{n,m}^{ik} (e^{-a_{ikt}} - e^{-a_{nmt}}) + N_{n,m}^{(o)} e^{-a_{nmr}t}$$

Taking for instance  $(n,m) = (0,0)$  we find from the above relation :

$$(15) \quad N_{0,0}(t) = N_{0,0}(0) e^{-a_{00}t}$$

This is the well known burn-up relation of U-235 or Pu-239 with initial concentration  $N_{0,0}(0)$  atoms/cm<sup>3</sup>.

#### An Example of the Application of this Technique

As an example which will clarify the present technique let us consider the production of Pu-242 from U-238 (see Fig. 3), neglecting isomers and  $\alpha$ -emission processes.

In this example expressions (3), (7), (11) and (14) will be used. We give in Table I the nuclear constants  $\lambda$  and  $\sigma$  of existing nuclides which are involved in the production of Pu-242 from U-238 according to our model.

Instead of the values of the constants we have used sign equal (=) and different from equal ( $\neq$ ) in order to show which constants are zero or different from zero. In some cases we have used an interrogative sign to show that these constants are not known [9]. The transformation constants are given in the last column of the same Table.

From the exposed technique follows for Pu-242 that  $n = 2, m = 4$  and for U-238  $n = 0, m = 0$ . It is obvious that upper and lower indices have 15 combinations, Table II. From Fig. 3 results that a number of nuclides underlined in Table II do not exist in reality. Also the constants  $\lambda_{00}, \lambda_{22}, \lambda_{21}, \lambda_{24}, \sigma_{02}, \sigma_{10}, \sigma_{12}, \sigma_{13}$  (Table I) do not exist.

Table I : Nuclear constants of the higher order mass chain U-238 — Pu-242

Nuclide	n, m	$\lambda$	$\sigma$	a
U-238	00	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
U-239	01	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
U-240	02	$\neq 0$	?	$\neq 0$
Np-239	11	$\neq 0$	?	$\neq 0$
Np-240	12	$\neq 0$	?	$\neq 0$
Np-241	13	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Pu-239	21	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Pu-240	22	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Pu-241	23	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Pu-242	24	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$

Table II : Combinations of upper and lower indices

i,n/k,m	0	1	2	3	4
0	0 0	0 1	0 2	<u>0 3</u>	<u>0 4</u>
1	<u>1 0</u>	1 1	1 2	1 3	1 4
2	<u>2 0</u>	2 1	2 2	2 3	2 4

It follows then that only ten combinations of the upper and lower indices exist. The recurrence coefficient  $N_{0,0}^{ik}$  has always the seam value for every combination of i and k. The indices i and k affect only the second term in the denominator of the relation (7). The existing recurrence coefficients are given in Table III.

After finding the existing combinations we can proceed in a further development of the coefficients of the Table III, as well as of the transformation constants  $a_{ik}$ .

The expression (3) has for Pu-242 the form :

$$(16) \quad N_{2,4}(t) = \sum_{ik=0}^{2,4} N_{2,4}^{ik} e^{-a_{ikt}}$$

This expression can be calculated having in mind Table I.

The development of the recurrence coefficient  $N_{2,4}^{ik}$  can be easily find from Tables II and III. It has the form :

(17)

$$N_{2,4}^{ik} = \frac{N_{0,0}(0) \rho_{23}}{a_{24} - a_{ik}} \left[ \frac{\lambda_{13} \cdot \lambda_{12} \cdot \lambda_{01} \cdot \rho_{01} \cdot \rho_{00}}{(a_{23} - a_{ik})(a_{13} - a_{ik})(a_{12} - a_{ki})(a_{01} - a_{ik})(a_{02} - a_{ik})} + \frac{\lambda_{12} \cdot \lambda_{02} \cdot \rho_{22} \cdot \rho_{01} \cdot \rho_{00}}{(a_{23} - a_{ik})(a_{22} - a_{ik})(a_{12} - a_{ik})(a_{01} - a_{ik})(a_{02} - a_{ik})} \right]$$

TABLE III:  
RECURRENCE COEFFICIENTS

1)	$N_{24}^k = \frac{\lambda_{14} N_{14}^{ik} + \rho_{23} N_{23}^{ik}}{\alpha_{24} - \alpha_{ik}}$	6)	$N_{21}^{ik} = \frac{\lambda_{11} N_{11}^{ik} + \rho_{20} N_{20}^{ik}}{\alpha_{21} - \alpha_{ik}}$
2)	$N_{23}^{ik} = \frac{\lambda_{13} N_{13}^{ik} + \rho_{22} N_{22}^{ik}}{\alpha_{23} - \alpha_{ik}}$	7)	$N_{11}^{ik} = \frac{\rho_{01} N_{01}^{ik}}{\alpha_{02} - \alpha_{ik}}$
3)	$N_{13}^{ik} = \frac{\lambda_{03} N_{03}^{ik}}{\alpha_{13} - \alpha_{ik}}$	8)	$N_{11}^{ik} = \frac{\lambda_{01} N_{01}^{ik}}{\alpha_{11} - \alpha_{ik}}$
4)	$N_{22}^{ik} = \frac{\lambda_{12} N_{12}^{ik} + \rho_{21} N_{21}^{ik}}{\alpha_{22} - \alpha_{21}^{ik}}$	9)	$N_{01}^{ik} = \frac{\rho_{00} N_{08}^{ik}}{\alpha_{01} - \alpha_{ik}}$
5)	$N_{12}^{ik} = \frac{\lambda_{02} N_{02}^{ik} + \rho_{11} N_{11}^{ik}}{\alpha_{12} - \alpha_{ik}}$	10)	$N_{00}^{ik} = N_{00}(0)$

Further simplifications are obviously possible in this relation if some terms in parenthesis or some transformation constants are negligible.

If the transuranic nuclide Pu-242 does not have only U-238 as fertile nuclide but also U-235, we can take U-235 as first nuclide of the mass chain and follow the same technique. After determination of the existing combinations of the upper and lower indices as well as of the constants  $\lambda$  and  $\sigma$ , relation (7) can be developed.

Following the above technique for the production of U-236 ( $n, m = 0, 1$ ) from U-235 ( $n, m = 0, 0$ ), with the assumption  $N_{0,1}(0) \neq 0$ , we find easily from the expression (14) and (9), (10) of the Table III :

$$(18) \quad N_{0,1}(t) = \frac{\rho_{0,0} N_{0,0}}{\alpha_{01} - \alpha_{00}} \left[ e^{-\alpha_{00}t} - e^{-\alpha_{01}t} \right] + N_{0,1}(0)e^{-\alpha_{01}t}$$

This is the same expression given by E.D. Arnold [10] in his work.

**Integration of Equation (2).**

The emission of  $\alpha$ -particles suppose the existence of two nuclides : one which emits the particle and another which receives the rest of the decayed nuclide, in this way the concentration of both nuclides is directly related in a complicated manner.

In the Eq. (2) the integration becomes difficult because of this dependence. The atomic concentration of the nuclide ( $n, m$ ) depends on the concentration of the nuclide ( $n+2, m+4$ ) and vice versa. That is between the nuclides  $\alpha$ -closed ring is formed, in which an increasing atomic concentration circulates during irradiation. The emission of  $\alpha$ -particles creates

therefore serious difficulties for the integration of Eq. (2) especially when the initial concentrations are not known.

Let us consider first the case  $N_{n,m}(0) = 0$ . We can suppose that at least for the first moments of the production of the nuclides ( $n, m$ ) and ( $n+2, m+4$ ), their concentration increases but their decay is quite negligible. The production of the nuclide ( $n+2, m+4$ ) follows therefore an expression analogous of (3) :

$$(19) \quad N_{n+2, m+4}^{ik}(t) = \sum_{ik=0}^{n+2, m+4} N_{n+2, m+4}^{ik} e^{-\alpha_{ik}t}$$

while the nuclide ( $n, m$ ) follows the expression (3).

In a certain instant where  $\alpha$ -decay is not negligible any more, we know the expression  $N_{n+2, m+4}(t)$  and we can integrate Eq. (2).

Following the same technique as for Eq. (1) we find the following recurrence coefficients :

$$(20) \quad N_{n,m}^{ik} = \frac{\lambda_{n-1,m} N_{n-1,m}^{ik} + \lambda_{n+2, m+4} N_{n+2, m+4}^{ik} + \rho_{nm-1} N_{n,m-1}^{ik}}{\alpha_{nm} - \alpha_{ik}}$$

for :  $i = 0, 1, 2, \dots, n$ , and for  $i = n$ ,  $k \neq m$   
 $k = 0, 1, 2, \dots, m$ , and for  $k = m$ ,  $i \neq n$

and :

$$(21) \quad N_{n,m}(0) = \sum_{i,k=0}^{n,m} N_{n,m}^{ik}$$

In this case we find that the expression (20) has in its numerator one term more than expression (7), because of the  $\alpha$ -particles emission by the parent nuclide ( $n+2, m+4$ ).

If we know the initial concentrations  $N_{n,m}(0)$  and  $N_{n+2,m+4}(0)$  the problem can be still solved because we have in either cases :

$$(22) \quad N(t) = N(0) e^{-at}$$

### Generalised Case

The case where the  $(n,m)$  nuclide is produced by  $\alpha$ ,  $\beta$ -decay as well as by electron capture, gives the following equation :

$$(23) \quad \dot{N}_{n,m} = \lambda_{n-1,m} N_{n-1,m} + \lambda_{n+1,m} N_{n+1,m} + \rho_{nm-1} N_{n,m-1} \lambda_{n+2,m+4} N_{n+2,m+4} - \alpha_m N_{n,m}$$

By substituting for the quantities :

$$(24) \quad \begin{aligned} N_{n,m} &= \sum_{i,k=0}^{n,m} N_{n,m}^{ik} e^{-a_{ik}t} \\ N_{n-1,m} &= \sum_{i,k=0}^{n-1,m} N_{n-1,m}^{ik} e^{-a_{ik}t} \\ N_{n+1,m} &= \sum_{i,k=0}^{n+1,m} N_{n+1,m}^{ik} e^{-a_{ik}t} \\ N_{n,m-1} &= \sum_{i,k=0}^{n,m-1} N_{n,m-1}^{ik} e^{-a_{ik}t} \\ N_{n+2,m+4} &= \sum_{i,k=0}^{n+2,m+4} N_{n+2,m+4}^{ik} e^{-a_{ik}t} \end{aligned}$$

and operating in the same way as in the previous cases, we find the recurrence relations :

$$(25) \quad N_{n,m}^{ik} = \frac{\lambda_{n-1,m} N_{n-1,m}^{ik} + \rho_{nm-1} N_{n,m-1}^{ik} + \lambda_{n+1,m} N_{n+1,m}^{ik} + \lambda_{n+2,m+4} N_{n+2,m+4}^{ik}}{\alpha_{nm} - \alpha_{ik}}$$

for :  $i = 0,1,2,\dots,n$ , and  $i = n$ ,  $k \neq m$   
 $k = 0,1,2,\dots,m$ , and  $k = m$ ,  $i \neq n$

We obtain  $(n+1)(m+1)-1$  recurrence coefficients from the expression (25), the last one can be obtained from  $N_{n,m}(t)$  with the initial conditions. We find therefore the expression (12) for the coefficients  $N_{n,m}^{nm}$

Taking into consideration a new process a term is added to the differential equation and a term appears in the expression of the recurrence coefficients, without any other change in their structure.

In practical cases many simplifications can be done in the relations (25) without any decrease of the generality. For such simplifications we can find easily all previous cases. In the expression (25) every term which is referred to fictitious nuclides will vanish.

Attention must be drawn to the fact that real cases have always denominator different to zero in Eq. (25).

For the fictitious nuclides it is  $a_{nm} = 0$  and the coefficients  $\lambda$  and in the numerator of the expression (25) are zero.

This gives therefore a zero concentration of the fictitious nuclide. The only case which gives the underdetermined expression :

$$(26) \quad N_{n,m}^{ik} = \frac{0}{0}$$

is that of fictitious nuclides which have at least some-one of their precursor not existing in reality. Indeed to the development of the expression (25) appears in the denominator the following product :

$$(27) \quad \prod_{i,k=0}^{n,m} (\alpha_{nm} - \alpha_{ik})$$

which equals zero if and only if the nuclide  $(n,m)$  is fictitious and one of its precursors. In fact someone of the terms  $(\alpha_{nm} - \alpha_{ik})$  is referred to two fictitious nuclides and therefore must be zero.

From the previous treatment of the problem follows that  $\alpha$ -emission or electron capture processes of the precursors of a given nuclide, appears in the development of the expression (25). This is a point where most attention must be drawn in order to avoid erroneous explanations.

After irradiation time  $T$  the concentration of the generic nuclide  $(n,m)$  follows the expression :

$$(28) \quad N^{n,m}(t') = \left[ \sum_{i,k=0}^{n,m} N_{n,m}^{ik} e^{-a_{ik}t'} \right] e^{-a_{nm}t'} \quad t' > \tau$$

In this case the expression of the transformation constants  $a_{nm}$  as well as of the  $N_{n,m}^{ik}$  are simplified ( $\Phi = 0$ ).

### Conclusion

The technique developed in the previous paragraphs has been extended to various cases in order to make clear its application in practical cases.

This technique seems to be very useful because of the simplifications that are possible to be done a posteriori, in order to have the appropriate expression for the desired degree of accuracy.

This method has the very important characteristics that the necessary simplifications can be made after the mathematical process. However attention must be drawn to the fact that misleadings are possible during the development of the recurrence coefficients.

In order to avoid these misleadings it is suggested to begin the development of the recurrence coefficients



from the most complex expression (25), which corresponds to the most complicated case, otherwise it is rather easy to omit entire ways of formation or transformation. The same attention is also demanded for the development of the transformation coefficients  $a_{ik}$ . Their expression takes into consideration all the transformation processes which undergoes every nuclide in the higher order mass chain.

It is obvious that the technique developed in the previous paragraphs holds for all trans-thorium nuclides.

#### Acknowledgments

The author is grateful to Prof. A. Jannoussis and M. Komninos for helpful discussion on the paper, and Miss A. Stathatou for typing the work.

#### REFERENCE

1. W. H. BURGUS et al.: Burn-up determinations of nuclear fuels. TID-17385/1963.
2. W. HEBEL: Production d'Element lourds par irradiation d'americium-241 EUR-3560f/1967.
3. S. G. THOMSON et al.: Methods for production and research on transuranium elements. Second Int. Conf./P. U. A. E. /1958 Geneva 15/P/825.
4. R. P. SHUMAN et al.: Calculation of the composition of reactor irradiated heavy nuclides IDO-16571/1959.
5. T. R. ENGLAND et al.: A generalised treatment of fission product poisoning. Trans. Am. Nucl. Soc. 4, 1 (Nov. 1961).
6. E. G. MAVROYANNAKIS: The mechanism of formation and transformation of fission-products. to be published.
7. R. W. STOUGHTON: Oak Ridge National Laboratory Personal Communication 1964.
8. G. T. SCABORG: The transuranium elements. Yale Univ. Press 1958.
9. NUCLIDKARTE: Second Edition 1961 Bundesminister für Atomikernenergie Bundesrepublik, Deutschland.
10. E. D. ARNOLD: Effect of uranium recycle on transuranic element buildup. Nucl. Sci. and Eng. Vol. 3, pp. 707-725/1958.

#### ΜΙΑ ΤΕΧΝΙΚΗ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΠΕΡΟΥΡΑΝΙΩΝ ΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ

Υπό Ε. Γ. ΜΑΥΡΟΓΙΑΝΝΑΚΗ

Κέντρον Πυρηνικών Έρευνών «Δημόκριτος»

Ο υπολογισμός της συγκεντρώσεως των υπερουρανίων νουκλιδίων, των παραγομένων κατά την ακτινοβολήσιν σχασίμων και γονίμων υλικών εις τους πυρηνικούς αντιδραστήρας ισχύος και υψηλής ροής νετρονίων, αποτελεί πρόβλημα μεγάλης σημασίας.

Τα υπερουράνια νουκλίδια είναι ραδιενεργά, ως εκ τούτου δε υπόκεινται εις μετασχηματισμούς κατά την διάρκειαν της ζωής αυτών, καθώς και εις μετασχηματισμούς οφειλομένους εις την νετρονικήν ακτινοβολίαν. Οί μετασχηματισμοί αυτοί είναι:

- α) ή σύλληψις νετρονίου
- β) ή σύλληψις ηλεκτρονίου
- γ) ή σχάσις εξ απορροφήσεως νετρονίου
- δ) ή απότομος σχάσις (Spontaneous Fission)
- ε) οί ραδιενεργοί μετασχηματισμοί α και β
- η) αί ισομερείς μεταβάσεις.

Ένεκα τών μετασχηματισμών αυτών, και της αλληλεξαρτήσεως μεταξύ τών λύσεων μάζης, το πρόβλημα του υπολογισμού της συγκεντρώσεως τών υπερουρανίων νουκλιδίων καθίσταται τόσοσ πεπλεγμένον, ὥστε μόνον δι' ἀπλοποιήσεων δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ ἡ λύσις τούτου.

Αί διαφορικαί ἐξισώσεις, αἱ ὁποῖαι περιγράφουσι τούς ὡς ἄνω μετασχηματισμούς, εἶναι μὴ γραμμικαί καὶ ἀναδρομικαί-διαφορικαί καὶ ἔχουσι τὴν μορφήν της (23). Ἀπλούστεραι μορφαὶ αὐτῆς εἶναι (1) καὶ (2).

Ἡ ὀλοκλήρωσις τῶν διαφορικῶν ἐξισώσεων ἐπιτυγχάνεται διὰ τῶν ἐξῆς παραδοχῶν:

α) ὀλόκληρον τὸ σύστημα τῶν υπερουρανίων νουκλιδίων καὶ τῶν γονίμων αὐτῶν ἰσοτόπων περιγράφεται ἀπὸ ἐξισώσεις της μορφῆς (23), (1) ἢ (2).

β) ὀλόκληρον τὸ σύστημα τῶν υπερουρανίων

νουκλιδίων περιέχεται εἰς ἓνα ἄβακα N.M. διαστάσεων καὶ

γ) ἡ ροὴ νετρονίων εἶναι σταθερὰ συνάρτησις τοῦ χρόνου (γραμμικοποίησις τοῦ προβλήματος).

Ἡ λύσις τῶν διαφορικῶν ἐξισώσεων εἶναι της μορφῆς της (3), οἱ δὲ ἀναδρομικοὶ συντελεσταί, οἱ ὁποῖοι ἐμφανίζονται εἰς τὸ ἀθροιστικόν, ἔχουσι τὴν γενικὴν ἔκφρασιν (7) (12), (20) (12) καὶ (25). Ἡ συγκέντρωσις οἰουδήποτε υπερουρανίου νουκλιδίου δύναται νὰ υπολογισθῆ τῇ βοηθεῖα τῶν ἐν λόγω ἀναδρομικῶν συντελεστῶν καὶ της σχέσεως (3), εἰς περίπτωσιν ὅπου τὸ γόνιμον υλικὸν εἶναι καθαρὸν, ἤτοι ἀρχικὴ συγκέντρωσις υπερουρανίων νουκλιδίων μηδενικὴ.

Εἰς περίπτωσιν ὅπου ὑπάρχει ἀρχικὴ συγκέντρωσις, τότε ἡ σχέση (3) λαμβάνει τὴν γενικὴν μορφήν (14).

Ἐνα παράδειγμα ἐφαρμογῆς της περιγραφόμενης τεχνικῆς δίδεται διὰ τὸ PU-242, τὸ προερχόμενον ἐκ τοῦ U-238. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν οἱ ἀναδρομικοὶ συντελεσταί, ἀναπτυσσόμενοι, λαμβάνουσι τὴν μορφήν (17) καὶ εἶναι ἐπομένως δυνατόν νὰ υπολογισθοῦν ὡς ἔχουσι ἢ κατόπιν περαιτέρω ἀπλοποιήσεων.

Τὸ πλεονέκτημα της παρουσίας τεχνικῆς ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι αἱ ἀπλοποιήσεις γίνονται ἐκ τῶν ὑστέρων καὶ ἀναλόγως τῶν ἐκάστοτε ἀπαιτήσεων.

Τὸ ὅλον πρόβλημα διερευνᾶται λεπτομερῶς εἰς τρόπον ὥστε νὰ ἀρθῆ πᾶσα ἀμφιβολία ἢ δυσκολία, ὡς πρὸς τὴν ἐφαρμογὴν καὶ τὴν χρῆσιν τῶν μαθηματικῶν σχέσεων.

Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ αἱ εὐρεθεῖσαι σχέσεις εἶναι ἀκριβεῖς, αἱ δὲ ἀπλοποιήσεις ἔχουσι περιορισθῆ εἰς τὸ ἐλάχιστον.

## RADIOLYSIS OF HEXAVALENT CHROMIUM SOLUTIONS

by P. P. Lykourezos, E. Vrachnou-Astra and D. Katakis \*

### ABSTRACT

*Aqueous solutions of hexavalent chromium were irradiated with Co-60 gamma rays under a wide variety of conditions. The variables investigated include concentration of Cr<sup>VI</sup>, perchloric acid concentration, dose rate, temperature and a variety of scavengers such as H<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sup>III</sup> etc. The G-values obtained are generally not a simple combination of the G-values of the primary products in the radiolysis of water. Net reduction yields higher than expected from the usual action of the radiolysis products of water indicates that there are mechanisms operating leading to an eventual reduction of Cr<sup>VI</sup> by the normally oxidizing species formed during the radiolysis. In fact, radiation can be viewed as a means for generating and studying the unstable chromium species participating in such mechanisms.*

### Introduction

The radiolysis of aqueous Cr<sup>VI</sup> solutions has been studied by a number of investigators<sup>1-9</sup>. The interpretation of the data reported is in effect based on the assumption that the intermediate oxidation states of chromium (Cr<sup>V</sup> and Cr<sup>IV</sup>) or other unstable chromium species such as peroxo-compounds, do not enter into competition kinetics with other species. This assumption leads to a G(-Cr<sup>VI</sup>), expressed in equivalents, identical to that for ceric reduction and explains fairly well the experimental results reported. There is, however, an alarming discrepancy in the ratio  $\frac{k\text{Cr}^{\text{III}} + \text{HO}}{k\text{H}_2 + \text{OH}}$  for which the values  $7 \pm 2^9$  and  $0.0084^8$  have been reported, both determined with the aid of the Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> system<sup>10</sup>, but under different conditions. This discrepancy makes one suspect that the basic assumption may not be correct under all conditions and indeed in the present work it is demonstrated that this is the case. The complexity introduced by the reactions of the unstable chromium intermediates makes it difficult to use the Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> system in the study of the primary processes in radiation chemistry. In fact, it is perhaps more appropriate to view radiation as a means of generating the unstable chromium species and place emphasis on the study of their chemistry which is only incompletely known presently.

### Experimental

Irradiations in spectrosil cells were done with Co<sup>60</sup> gamma rays. The dose rate was determined with the Fricke dosimeter. Water was triply distilled. Reagents were of analytical grade and used without

further purification. The decrease in the Cr<sup>VI</sup> concentration was followed spectrophotometrically at 350 mμ; the extinction coefficients at various acid concentrations are given by Müller and Ferradini<sup>9</sup>. At 350 mμ, Cr<sup>III</sup> has a negligibly small extinction coefficient compared to Cr<sup>VI</sup>. The concentration of Cr<sup>III</sup> was determined at 572 mμ using  $\epsilon = 13.4$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, at this wavelength absorption by Cr<sup>VI</sup> is negligible. Irradiations were done at room temperature, except where a different temperature is specifically mentioned.

### Results

Figures 1-4 give the Cr<sup>VI</sup> concentration vs dose under various conditions. In these plots (Cr<sup>VI</sup>) is the total concentration of all the Cr<sup>VI</sup> species present. The data illustrate the effect of varying several variables in the system. The plots are generally non-linear and the G-values cannot be obtained as simple sums of differences of the yields of the primary products. The highest yields of reduction seem to occur in deaerated and H<sub>2</sub>-saturated solutions. A large part of the effect of H<sub>2</sub> in increasing the yield must be attributed to the removal of air when H<sub>2</sub> is added to the solution. Smaller yields are obtained if air is not removed and in the presence of chloride and sulphate. The effect of chloride and sulphate seems to a large extent independent on whether air was removed or not. There seems also to be a dependence on dose rate, the concentration vs dose curve at lower dose turning up earlier than at higher dose rate. Higher initial yields are generally obtained at higher Cr<sup>VI</sup> concentrations. G-values in the vicinity of the G-value for ceric reduction (2.4 equivalents) are approached at very low concentrations (of the order of 10<sup>-6</sup>M) and low dose rates (of the order of 10<sup>19</sup> eV/l.min.). A concentration of 10<sup>-3</sup>M Cl<sup>-</sup> seems enough for the

\* NRC «Democritos», Aghia Paraskevi Attikis, Athens.

manifestation of its full effect. The same is true for  $6 \times 10^{-3}M H_2SO_4$ . Smaller concentrations of these scavengers were not tried. Increased hydrogen ion concentration causes an increase in the rate of reduction both in aerated and deaerated solutions. The effect of acid does not seem to depend on the presence of air.

The only  $Cr^{III}$  product found in the radiolytic reduction of  $Cr^{VI}$  is  $Cr_{aq}^{3+}$ . Ion exchange separation showed that no dimer or other stable  $Cr^{III}$  species is formed. The yields of formation of  $Cr_{aq}^{3+}$  which

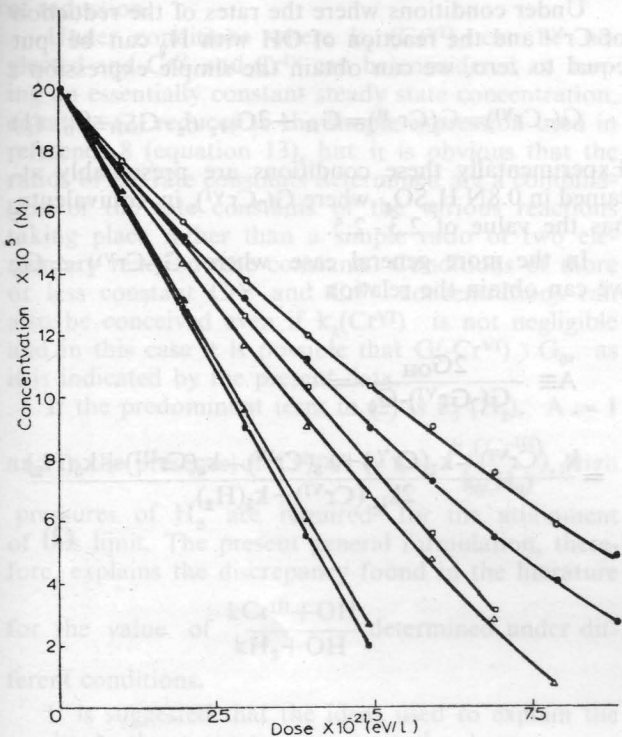


Fig. 1.

match those of the reduction of  $Cr^{VI}$  (in equivalents) seems to depend on the  $Cr_{aq}^{3+}$  that has been accumulated (Fig. 4), as it is also indicated by a decrease in the yield of  $Cr^{VI}$  reduction when  $Cr^{III}$  is added initially;  $Cr^{III}$ -dimer has a smaller inhibiting effect than the aquo ion.

Increase in temperature causes an overall decrease in the yield. Thus, in an Ar-purged solution  $0.1M$  in  $Na_2Cr_2O_7$  and  $0.1M$  in  $HClO_4$  the average  $G$ -value obtained at  $54^\circ C$  up to a dose of  $20^{24}$  eV/l (dose rate  $2.36 \times 10^{20}$  eV/l.min.) was lower than the corresponding value at room temperature by more than 20%.

The following observations are also useful in understanding the chemistry taking place:

Measurable amount of chlorate (from  $ClO_4^-$ ) is not found under the conditions of our experiments. The test was made with  $Fe^{2+}$ .

Interruption of the irradiation of the  $Cr^{VI}$  solutions showed that there is a post-irradiation effect: the thermal reactions in the system do not stop when irradiation is stopped. It is useful in this connection to note that this effect manifests itself as a small change in absorbance, but only a small dose is required again to bring to absorbance back to its original value.

An unsuccessful attempt was made to detect peroxy-compounds of chromium by extraction with

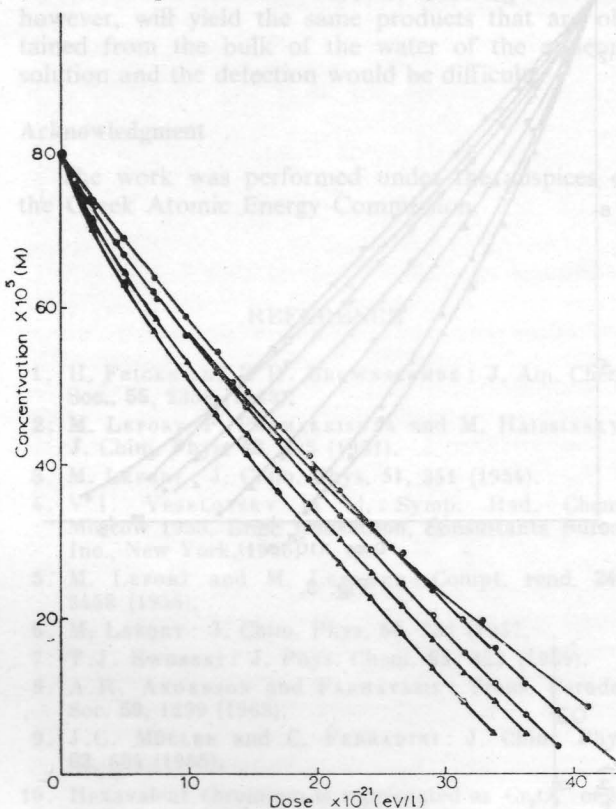


Fig. 2.

ether. Such compounds are perhaps formed in the radiolysis but their «steady state» amount is not sufficient for detection. Hydrogen peroxide is also absent (test with  $I^-$ ).

In  $0.4M H_2SO_4$  with and without  $Tl^+$  added we duplicate the literature yields<sup>7,8</sup>. The effect of  $Tl^+$  on the yields does not change when  $H_2SO_4$  is replaced by  $HClO_4$  or whether the solutions are air saturated, deaerated or  $H_2$ -saturated.

**Discussion**

All the highly complicated experimental data can be put in logical order if it is assumed that OH radicals can cause a net reduction of  $Cr^{VI}$  either by reacting with  $H_2$  to form hydrogen atoms or by oxygen abstraction from the oxyanions or by attacking peroxy-compounds formed by direct reaction of the  $Cr^{VI}$  species present in the solution with  $H_2O_2$ ,  $HO_2$  or  $HO$  itself. Under these circumstances the usual reducing action of  $H$ ,  $HO_2$  and  $H_2O_2$  is com-

plicated by the competitive reactions for formation or destruction of the intermediates that lead eventually to reduction by the normally oxidizing primary

products of the radiolysis of water. When other scavengers such as Cr<sup>III</sup>, Cr<sup>IV</sup>, Cr<sup>V</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl, H<sub>2</sub> etc. are added initially or are accumulated in the system during the radiolysis they will also, of course, compete for hydroxyl radicals. Hence, although a satisfactory understanding of the results can be obtained on the basis of the above picture, a detailed quantitative analysis of the data seems very complicated.

To test the above hypothesis further, we examine some limiting cases :

Under conditions where the rates of the reduction of Cr<sup>VI</sup> and the reaction of OH with H<sub>2</sub> can be put equal to zero, we can obtain the simple expression :

$$G(-Cr^{VI}) = G(Cr^{II}) = G_H + 2G_{H_2 O_2} - G_{OH} = C_0 \quad (1)$$

Experimentally these conditions are presumably attained in 0.8N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> where G(-Cr<sup>VI</sup>), in equivalents, has the value of 2.3 - 2.5.

In the more general case where G(-Cr<sup>VI</sup>) ≠ G<sub>0</sub> we can obtain the relation :

$$A \equiv \frac{2G_{OH}}{G(-Cr^{VI}) - G_0} = \frac{k_1(Cr^{VI}) + k_2(Cr^V) + k_3(Cr^{IV}) + k_4(Cr^{III}) + k_5(H_2)}{2k_1(Cr^{VI}) + k_5(H_2)} \quad (2)$$

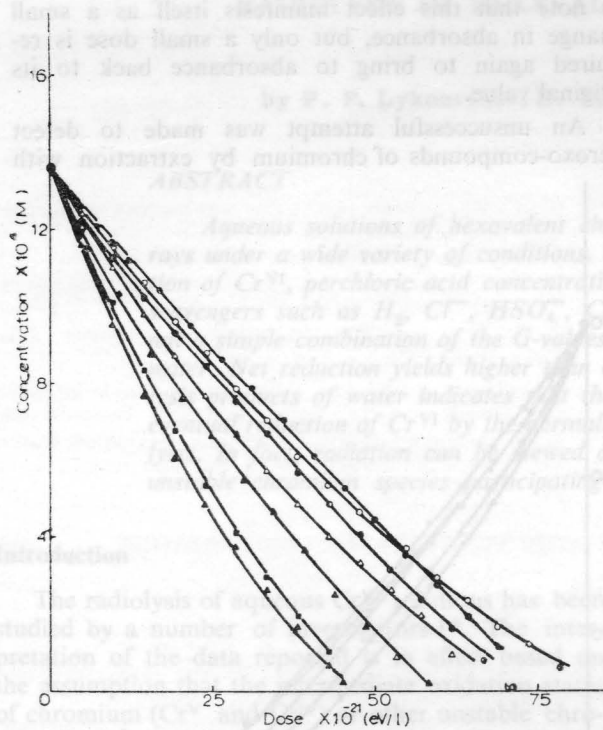


Fig. 3.

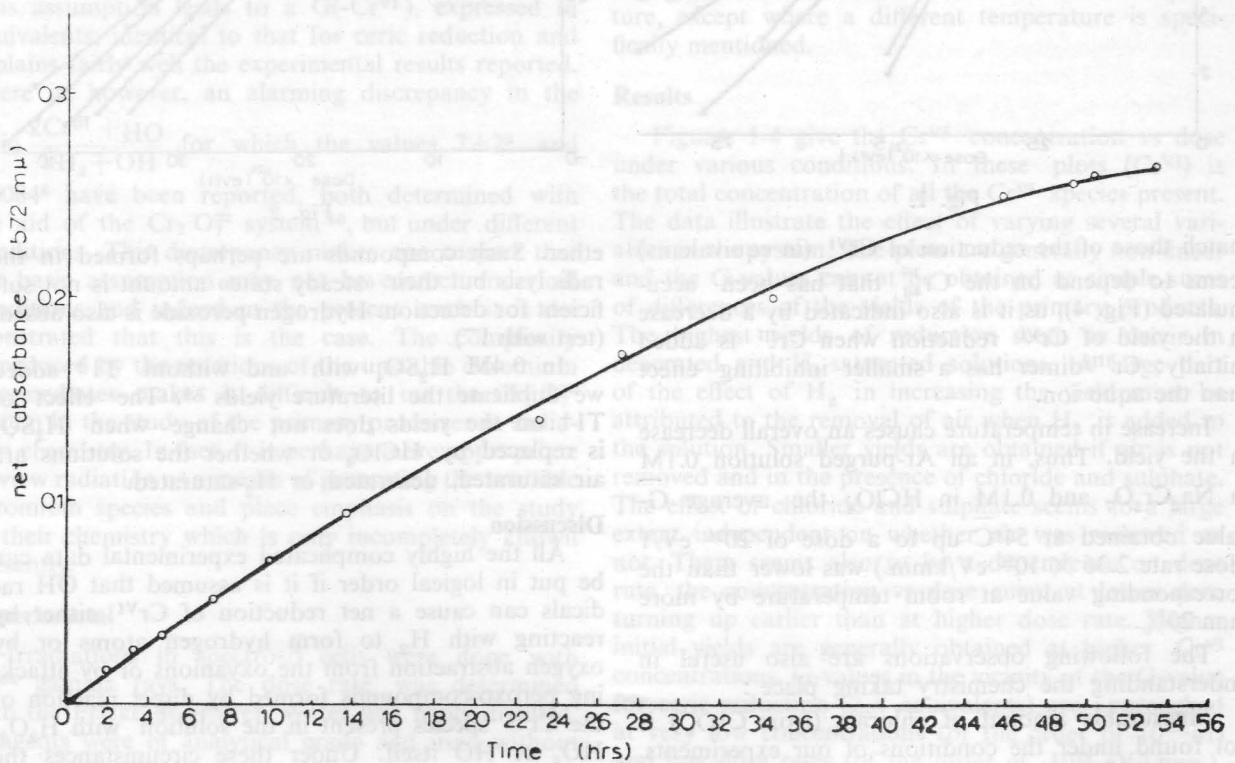


Fig. 4.

Incorporation into (2) of terms for the reaction of OH with  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , etc., is straightforward. The expression is a schematic representation of the competition kinetics for the OH radicals and all the terms on the right hand side contain the effective rate constants and concentrations, which generally depend also on the possible competitive reactions of the other species. For  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , in particular,  $k_1$  and  $(\text{Cr}^{\text{VI}})$  are the effective rate constants and concentration, respectively, for the reduction of  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  by OH, irrespectively of the detailed mechanism by which this reduction proceeds.  $G(-\text{Cr}^{\text{VI}})$  is in equivalents of reduction.

Under conditions where  $k_1(\text{Cr}^{\text{VI}})$  can be neglected and  $\text{Cr}^{\text{V}}$  and  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  can be considered as having an essentially constant steady state concentration, equation (2) reduces to the simple expression used in reference 8 (equation 13), but it is obvious that the ratios of the rate constants determined are a combination of the rate constants of the various reactions taking place rather than a simple ratio of two elementary reaction rate constants. Conditions of more or less constant  $\text{Cr}^{\text{V}}$  and  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  concentrations can also be conceived even if  $k_1(\text{Cr}^{\text{VI}})$  is not negligible and in this case it is possible that  $G(-\text{Cr}^{\text{VI}}) > G_0$ , as it is indicated by the present data.

If the predominant term in (2) is  $k_5(\text{H}_2)$ ,  $A = 1$  and in the presence of  $\text{Cr}^{\text{III}}$   $A = 1 + \frac{k_4(\text{Cr}^{\text{III}})}{k_5(\text{H}_2)}$ . High

pressures of  $\text{H}_2$  are required<sup>9</sup> for the attainment of this limit. The present general formulation, therefore, explains the discrepancy found in the literature

for the value of  $\frac{k\text{Cr}^{\text{III}} + \text{OH}}{k\text{H}_2 + \text{OH}}$  determined under different conditions.

It is suggested that the ideas used to explain the results in the present paper may also have a more general usefulness in understanding better the radiation chemistry of certain oxyanions both in acid and alkaline solutions. When the metal ion is coordinated

with oxygen,  $\text{NH}_3$ , etc., the chemistry usually becomes more complicated. This has been observed in the radiation chemistry of  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{C}_0^{\text{III}}$ -complexes,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ , Vanadium +4 and +5,  $\text{ClO}_3^-$  etc., in acid or alkaline solutions. The reason most likely is that in these cases it is not only the reactivity of the metal ion itself that is involved but also that of the ligand, as modified by the presence of the metal ion. Water itself, coordinated to the metal ion, may also be attacked in a similar way; the resulting reactions, however, will yield the same products that are obtained from the bulk of the water of the aqueous solution and the detection would be difficult.

#### Acknowledgment

The work was performed under the auspices of the Greek Atomic Energy Commission.

#### REFERENCE

1. H. FRICKE and E. R. BROWNSCOMBE: J. Am. Chem. Soc., **55**, 2358 (1933).
2. M. LEFORT, P. PADHAKRISHNA and M. HAISSINSKY: J. Chim. Phys. **48**, 485 (1951).
3. M. LEFORT: J. Chim. Phys. **51**, 351 (1954).
4. V. I. VESELOVSKY et al.: Symp. Rad. Chem., Moscow 1955, Engl. translation, Consultants Bureau Inc., New York, 1956.
5. M. LEFORT and M. LEDERER: Compt. rend. **242**, 2458 (1956).
6. M. LEFORT: J. Chim. Phys. **54**, 782 (1957).
7. T. J. SWORSKI: J. Phys. Chem. **63**, 823 (1959).
8. A. R. ANDERSON and FARHATAZIZ: Trans. Faraday Soc. **59**, 1299 (1963).
9. J. C. MÜLLER and C. FERRADINI: J. Chim. Phys. **62**, 654 (1965).
10. Hexavalent chromium is represented as  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  or by  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , but it is of course known that there are several species in equilibrium; the «collective» symbols  $\text{Cr}^{\text{V}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  are also used for the other oxidation states of chromium.

#### ΡΑΔΙΟΛΥΣΙΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

\*Υπό Π. ΛΥΚΟΥΡΕΖΟΥ, Ε. ΒΡΑΧΝΟΥ-ΑΣΤΡΑ και Δ. ΚΑΤΑΚΗ

Ἡ ραδιόλυσις ὕδατικῶν διαλυμάτων  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ἔχει μελετηθῆ ἀπὸ ἀρκετοὺς ἐρευνητὰς. Πρὸς ἐξήγησιν τῶν ἀποτελεσμάτων ἐγένετο πάντοτε ἡ ὑπόθεσις ὅτι αἱ ἐνδιάμεσοι ἀσταθεῖς μορφαὶ τοῦ  $\text{Cr}^{\text{V}}$  καὶ  $\text{Cr}^{\text{IV}}$ , καθὼς καὶ ἄλλαι ἀσταθεῖς ἐνώσεις τοῦ χρωμίου, ὡς τὰ ὑπεροξειδία, δὲν δροῦν ἀνταγωνιστικῶς διὰ τὰ ἐνδιάμεσα τῆς ραδιόλυσεως τοῦ ὕδατος. Ἡ εὐρεθεῖσα ὁμῶς ὑπὸ δύο ἐρευνητῶν σημαντικὴ διαφορά εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ λόγου  $\frac{k\text{Cr}^{\text{III}} + \text{OH}}{k\text{H}_2 + \text{OH}}$  τῆ βοθηαῖα τοῦ διχρωμικοῦ συστήματος, ἐδημιούρ-

γησε τὴν ὑπόψιν, ὅτι ἡ ἀνωτέρω βασικὴ ὑπόθεσις πιθανὸν νὰ μὴ εἶναι ὀρθή. Ἡ παροῦσα ἐργασία ἐπανεξετάζει τὸν μηχανισμόν τῶν ἀντιδράσεων κατὰ τὴν ραδιόλυσιν, λαμβάνουσα ὑπ' ὄψιν τὰς ἀσταθεῖς μορφὰς τοῦ Cr.

Ἡ ἀκτινοβόλησις τῶν δειγμάτων ἐγένετο μὲ ἀκτῖνας γ πηγῆς  $\text{Co}^{60}$ . Ἡ παρατηρουμένη ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , καθὼς καὶ ἡ αὐξησις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ὑπὸ διαφόρους συνθήκας, προσδιωρίζοντο φασματοφωτομετρικῶς.

Αἱ μέγιστα ἀκτινοχημικὰ ἀποδόσεις (G) ἀναγωγῆς ἐπιτυγχάνονται εἰς ἀπαερωμένα ἢ κεκορε-

σμένα δι'  $H_2$  διαλύματα. Μικρότεροι ακτινοχημικοί αποδόσεις λαμβάνονται παρουσία ατμοσφαιρικού αέρος και παρουσία χλωριούχων ή θεικών ιόντων. Φαίνεται επίσης, ότι η ακτινοχημική απόδοσις εξαρτάται εκ του ρυθμού δόσεως. Μεγαλύτεροι αρχικοί ακτινοχημικοί αποδόσεις λαμβάνονται γενικώς εις ύψηλότερας συγκεντρώσεις  $Cr^{VI}$ . Έλάττωσις του  $G$  προκαλεί αύξησιν της ταχύτητος αναγωγής παρουσία ή μη όξυγόνου. Ός μόνον προϊόν της αναγωγής του  $Cr^{VI}$  εύρεθη το  $Cr^{3+}_{ag}$  η σχηματιζομένη ποσότης του  $Cr^{3+}_{ag}$  είναι αντίστοιχος προς την εξαφανιζομένην του  $Cr^{VI}$  και η αύξησις αυτής επιδρά ανασταλτικώς επί της αναγωγής. Η διμερής μορφή του  $Cr^{III}$ , προστιθεμένη αρχικώς, έχει μικρότερον ανασταλτικόν επίδρασιν επί αυτής. Αύξησις της θερμοκρασίας προκαλεί γενικώς ελάττωσιν της ακτινοχημικής αποδόσεως. Ποσότης χλωρικών ανιόντων ικανή να μετρηθῆ δὲν ανευρέθη ως προϊόν της ραδιόλυσεως υπερχλωρικών διαλυμάτων  $Cr^{VI}$ . Διεπιστώθη ότι αἱ θερμικαὶ ἀντιδράσεις του συστήματος συνεχίζονται καὶ μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀκτινοβολήσεως. Προσπάθειαι ἀνιχνεύσεως  $H_2O_2$  καὶ ὑπεροξειδίων του  $Cr$  δὲν ὠδήγησαν εἰς θετικὸν ἀποτέλεσμα, πιθανῶς διότι ταῦτα ἀντέδρων εὐθὺς ὡς ἐσχηματίζοντο.

Πρὸς ἐξήγησιν τῶν ἰδιαίτερος περιπλόκων πειραματικῶν δεδομένων, γίνεται ἡ ὑπόθεσις ὅτι αἱ ρίζαι  $OH$  δύνανται νὰ προκαλέσουν καθαρὰν ἀναγωγὴν του  $Cr^{VI}$ . Ὑπὸ αὐτὰς τὰς συνθήκας, τόσον τὰ συνήθη ἀναγωγικὰ προϊόντα τῆς ραδιόλυσεως του ὕδατος,  $H$ ,  $OH_2$ ,  $H_2O_2$ , ὅσον καὶ τὰ ὀξειδωτικὰ τοιαῦτα, δροῦν ἀναγωγικῶς. Τοῦτο πιθανὸν νὰ ὀφείλεται εἰς τὰς πολυπλόκους ἀνταγωνιστικὰς ἀντιδράσεις πρὸς σχηματισμὸν ἢ καταστροφὴν τῶν ἐνδιαμέσων μορφῶν του  $Cr$ . Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν προστίθενται ἀρχικῶς ἄλλαι οὐσίαι, ὡς  $Cr^{II}$ ,  $Cr^{IV}$ ,  $Cr^{V}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2$  κλπ.,

ἢ συσσωρεύονται ἐντὸς του συστήματος κατὰ τὴν ραδιόλυσιν, δροῦν καὶ αὐτὰ βεβαίως ἀνταγωνιστικῶς ὡς πρὸς τὰς ρίζας  $OH$ . Δι' αὐτὸν τὸν λόγον, μολονότι εἶναι δυνατὸν νὰ ἐξηγηθοῦν ἱκανοποιητικὰ τὰ ἀποτελέσματα βάσει τῆς ὑποθέσεως αὐτῆς, τὸ σύστημα εἶναι τόσον περίπλοκον, ὥστε μιὰ λεπτομερὴς ποσοτικὴ ἀνάλυσις τῶν πειραματικῶν δεδομένων νὰ μὴ εἶναι ἐφικτή.

Ὁρισμένοι ὀριακαὶ συνθήκαι ἐξητάσθησαν πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῆς ἀνωτέρω ὑποθέσεως. Μαθηματικὴ ἐπεξεργασία του συστήματος ἀντιδράσεων καταλήγει εἰς μιάν ἐξίσωσιν περιέχουσαν ὄρους ἐξαρτωμένους ἐκ τῆς συγκεντρώσεως καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως τῶν ἐνδιαμέσων μορφῶν του  $Cr$ . Βάσει αὐτῆς τῆς σχέσεως μιὰ ἐξήγησις δίδεται διὰ τὴν εύρεθεῖσαν διαφορὰν εἰς τὰς τιμὰς του λόγου  $\frac{k_{Cr^{III}} + OH}{k_{H_2} + OH}$  αἱ ὁποῖαι ὑπελογί-

σθησαν ὑπὸ διαφόρους συνθήκας καὶ ἀπὸ διαφόρους ἐρευνητὰς.

Προτείνεται ὅπως γίνῃ εύρύτερα χρήσις τῶν ἰδεῶν, αἱ ὁποῖαι ἐξετέθησαν εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν, πρὸς ἐξήγησιν τῆς ἀκτινοχημείας ὠρισμένων ὀξυανιόντων, τόσον εἰς ὀξίνα ὅσον καὶ εἰς ἀλκαλικὰ διαλύματα. Ὅταν τὸ κεντρικὸν μεταλλικὸν ἰὸν περιέχῃ ὀξυγόνον, ἀμμωνίαν κλπ. εἰς τὴν στοιβάδα συντάξεως, ὁ μηχανισμὸς τῆς ραδιόλυσεως συνήθως γίνεται πλέον περίπλοκος. Ἡ πλέον πιθανὴ αἰτία εἶναι ὅτι εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς τόσον ἡ δραστηκότης του μεταλλικοῦ ἰόντος, ὅσον καὶ ἡ δραστηκότης του ὑποκαταστάτου ἐπηρεάζουν τὴν πορείαν τῶν ἀντιδράσεων. Καὶ αὐτὸ τὸ ὕδωρ ἐνυδατώσεως του μεταβολικοῦ ἰόντος εἶναι δυνατὸν νὰ συμπεριφέρεται ὡς ἀνωτέρω κατὰ τὴν ραδιόλυσιν, δίδον ὅμως προϊόντα ὅμοια πρὸς τὰ του ὕδατος του διαλύματος, ὥστε ἀνιχνεύσις αὐτῶν ἰδιαίτερος νὰ εἶναι λίαν δυσχερής.

# Ο ΑΦΟΜΟΙΩΣΙΜΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ ΚΑΙ ΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΟΙ ΜΟΡΦΑΙ ΤΟΥ ΕΙΣ ΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΕΔΑΦΗ

\*Υπό ΘΩΜΑ ΚΑΛΛΙΝΗ\*

## Εισαγωγή

Ο φωσφόρος εδρίσκεται εις τὸ ἔδαφος ὑπὸ ἀνόργανον καὶ ὀργανικὴν μορφήν. Ἐκ τῆς ἀνοργάνου μορφῆς σπουδαιότεραι εἶναι αἱ ἀπλαῖ καὶ σύνθετοι ἑνώσεις τοῦ φωσφορικοῦ ἀνιόντος ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) μετὰ τοῦ Ca, Al καὶ Fe, ἕκ δὲ τῆς ὀργανικῆς ἢ φυτίνης, τὰ νουκλεϊκὰ ὀξέα καὶ τὰ παράγωγα αὐτῶν. Ἡ περιεκτικότης τῶν ἔδαφῶν εἰς ὀλικὸν φωσφόρον καθὼς καὶ ἡ κατανομή τῶν διαφόρων μορφῶν αὐτοῦ ρυθμίζονται ὑπὸ πολλῶν παραγόντων, κυριώτεροι ἕκ τῶν ὁποίων εἶναι : ἡ προέλευσις τοῦ ἔδαφους, τὸ κλίμα, τὸ σύστημα καλλιέργειας καὶ ἡ διάβρωσις.

Ἡ μελέτη τῆς δράσεως τοῦ φωσφόρου εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῶν φυτῶν ἤρχισε μετὰ τὴν παραδοχὴν τῆς θεωρίας τῆς θρέψεως τῶν φυτῶν ἀπὸ ἀνόργανα στοιχεῖα τοῦ ἔδαφους (1840). Ἀμέσως ἐπιστοποιήθη ἡ σπουδαιότης του καὶ ἀνεγνωρίσθη ὡς ἓν ἕκ τῶν βασικωτέρων στοιχείων διὰ τὴν θρέψιν τῶν φυτῶν.

Ἐκ τῶν πρώτων ἐρευνητῶν, οἱ ὅποιοι ἔδωσαν ἰδιαιτέραν προσοχὴν εἰς τὸν φωσφόρον τοῦ ἔδαφους ἦτο ὁ Daubeny, ὁ ὁποῖος μάλιστα τὸ 1845 ἀνέπτυξε καὶ ἀναλυτικὴν μέθοδον προσδιορισμοῦ τοῦ ἀφομοιωσίμου ὑπὸ τῶν φυτῶν P τοῦ ἔδαφους. Ἀργότερον καὶ ἄλλοι ἐρευνηταὶ ἀνέπτυξαν διαφόρους τοιαύτας μεθόδους διὰ νὰ ἐκτιμήσουν τὴν γονιμότητα τοῦ ἔδαφους διὰ χημικῆς ἀναλύσεως. Βασικὴ προϋπόθεσις διὰ τὴν ἐφαρμογὴν ὧν τῶν ἀνωτέρω ἀναπτυχθεισῶν μεθόδων εἶναι τὰ ἐκχυλιστικά των διαλύματα νὰ παραλαμβάνουν ἀπὸ τὸ ἔδαφικὸν δείγμα ὀλόκληρον τὸ ποσὸν τοῦ ἀφομοιωσίμου ὑπὸ τῶν φυτῶν φωσφόρου ἢ πάντοτε ἀνάλογα ποσὰ αὐτοῦ. Ὁ ὅρος ἀφομοιωσίμος φωσφόρος ἀναφέρεται εἰς τὰς ὑπαρχούσας εἰς τὸ ἔδαφος χημικὰς μορφὰς φωσφόρου, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ προσληφθοῦν ὑπὸ τοῦ ριζικοῦ συστήματος τῶν φυτῶν ἢ αἱ ὁποῖαι εὐκόλως δύνανται νὰ μετατραποῦν εἰς προσληψίμους μορφὰς. Ἡ δυσκολία εἶναι ὅτι δὲν ὑπάρχει σαφὴς διαχωρισμὸς μεταξὺ τῆς ἀφομοιωσίμου καὶ μὴ μορφῆς P εἰς τὸ ἔδαφος καὶ πάντοτε τὰ ἐκχυλιζόμενα ποσὰ ἐπηρεάζονται ἀπὸ τὰς φυσικο-χημικὰς ιδιότητας τοῦ ἔδαφους.

Οἱ Nelson et al. (19) διακρίνουν τὰς μεθόδους αὐτὰς εἰς 4 μεγάλας κατηγορίας, ἀναλόγως τῆς φύ-

σεως τοῦ διαλύματος τοῦ χρησιμοποιουμένου διὰ τὴν ἐκχύλισιν τοῦ P ἕκ τοῦ ἔδαφικοῦ δείγματος. Τὰ χρησιμοποιούμενα ἐκχυλιστικά διαλύματα εἰς τὰς τρεῖς πρώτας κατηγορίας εἶναι ἀντιστοίχως : α)  $\text{H}_2\text{O}$ , β)  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  καὶ γ) διαλύματα ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν ὀξέων, βάσεων καὶ ἀλάτων.

Εἰς τὴν τετάρτην κατηγορίαν ἢ παραλαβὴ τοῦ P γίνεται διὰ ἠλεκτροδιαλύσεως ἢ διὰ τῆς χρήσεως ἰοντοανταλλακτικῶν ρητινῶν.

Αἱ γνωστότεροι μέθοδοι προσδιορισμοῦ ἀφομοιωσίμου P εἶναι τοῦ Bingham ( $\text{H}_2\text{O}$ ), τοῦ McGeorge ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ), τοῦ Von Eigmund (0,001 N HCl), τοῦ Bondorff (0,2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), τοῦ Truog (0,002 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pH 3,0), τοῦ Morgan ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  pH 4,8), τοῦ Bray (0,03 N  $\text{NH}_4\text{F} + 0,025$  N HCl), τοῦ Olsen (0,5 M  $\text{NaHCO}_3$  pH 8,5) καὶ τῶν Dirks - Scheffer ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  μετὰ προσθήκην  $\text{CaCO}_3$ ).

Αἱ περισσότεραι ἕκ τῶν μεθόδων αὐτῶν ἀνεπτύχθησαν μᾶλλον ἐμπειρικῶς καὶ ὄχι κατόπιν ὑπολογισμοῦ καὶ ἐκτιμήσεως τῶν διαφόρων κλασμάτων τοῦ ἔδαφικοῦ φωσφόρου, τὰ ὁποῖα ἔχουν σχέσιν μετὰ τὴν ἀφομοιωτικότητά του (1). Πολλὰ ἐξ αὐτῶν ἀνταποκρίνονται ἄρκετὰ ἱκανοποιητικῶς εἰς ἓν πρόγραμμα συμβουλευτικῆς λιπάνσεως διὰ φωσφόρου. Ἡ ἀνταπόκρισις ὅμως αὐτῆ δὲν ἔχει γενικὴν ἐφαρμογὴν, διότι περιορίζεται εἰς τὰς ἔδαφικὰς ομάδας καὶ φυτὰ ὅπου ἔγινεν ὁ πειραματισμὸς.

Τὰ διάφορα κλάσματα τοῦ ἔδαφικοῦ φωσφόρου, ἀνοργάνου καὶ ὀργανικοῦ, τὰ ὁποῖα ὑπάρχουν εἰς τὰς διαφόρους ἔδαφικὰς ομάδας, ἔθεωρήθησαν τελευταίως ἀπαραίτητα στοιχεῖα α) διὰ τὴν καλλιτέραν ἐξήγησιν τῆς κινήσεως τοῦ φωσφόρου εἰς τὸ σύστημα ἔδαφος - φυτὸν, β) διὰ τὴν μελέτην τῶν παραγόντων, οἱ ὅποιοι ἐπηρεάζουν τὴν κίνησιν αὐτὴν, γ) διὰ τὴν ἀποτελεσματικὴν ἀντιμετώπισιν προβλημάτων σχετιζομένων μετὰ τὴν λίπανσιν καὶ τὴν δέσμευσιν τοῦ P ἐντὸς τοῦ ἔδαφους καὶ δ) διὰ τὴν ἀνάπτυξιν καταλληλοτέρων ἀναλυτικῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ τοῦ ἀφομοιωσίμου φωσφόρου.

Τὰ κλάσματα τῆς ἀνοργάνου μορφῆς τοῦ P ἔχουν περισσότερον μελετηθῆ ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα τῆς ὀργανικῆς, ἴσως ἐπειδὴ ἡ πρώτη εἶναι ἐπικρατεστέρα καὶ ἀποτελεῖ τὴν κυρίαν πηγὴν τροφοδοτήσεως τῶν φυτῶν διὰ P (16). Τὰ διάφορα κλάσματα τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου ἐμελετήθησαν ὑπὸ τῶν : Fraps (1906), Fisher καὶ Thomas (1935), Dean (1938), Chani (1943), Williams (1950) κλπ.

\* Διεύθυνσις : Ἰνστιτοῦτον Ἐδαφολογίας - Λιπασματολογίας. Λυκόβρυσις — Ἀττικῆς.

Οί Stelly και Piere<sup>(24)</sup> και Bishop και Barber<sup>(3)</sup> διά να προσδιορίσουν τὰ διάφορα κλάσματα τοῦ φωσφόρου ἐξεχύλιζον τὸ ἔδαφικὸν μίγμα μετὰ διαλύματα διαφόρου pH 2-10. Συγκρίνοντας κατόπιν τὰς καμπύλας διαλυτότητος τοῦ P πρὸς τὰς ἀντιστοιχοῦσας καμπύλας διαλυτότητος γνωστῶν φωσφορικῶν ὀρυκτῶν εἶχον μίαν ἀρκετὰ καλὴν ἔνδειξιν τῶν ἐνώσεων τοῦ P, αἱ ὁποῖαι ἐπεκράτουν εἰς τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν δείγμα.

Ὁ Williams<sup>(28)</sup> χρησιμοποιοῦν ἄλλην τεχνικὴν διεχώριζε τὸν ἀνόργανον ἔδαφικὸν φωσφόρον εἰς δυο κλάσματα: τὸν διαλυτὸν εἰς τὰ ὀξέα καὶ τὸν διαλυτὸν εἰς τὰ ἀλκάλεια.

Οἱ Chang και Jackson<sup>(5)</sup>, λαβόντες ὡς βάσιν τὴν μελέτην τῶν Stelly και Piere<sup>(24)</sup>, ἀνέπτυξαν ἰδίαν τεχνικὴν διαχωρισμοῦ καὶ ἀναλυτικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν διαφόρων κλασμάτων τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου εἰς τὸ ἔδαφος. Ἡ μέθοδος τῶν βασίζεται εἰς τὴν ἐκλεκτικὴν διαλυτότητα τῶν διαφόρων ἀνοργάνων φωσφορικῶν ἐνώσεων τοῦ ἐδάφους εἰς διάφορα ἐκχυλιστικά διαλύματα. Διὰ τῆς τεχνικῆς αὐτῆς διαχωρίζονται 6 κλάσματα ἀνοργάνου φωσφόρου.

Σήμερον ἡ πλέον χρησιμοποιουμένη τεχνικὴ διαχωρισμοῦ τῶν ἀνοργάνων κλασμάτων τοῦ P καὶ ἀναλυτικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ αὐτῶν εἶναι ἐκείνη τῶν Chang και Jackson. Εἰς τὴν ἀρχικῶς ἀναπτυχθεῖσαν μέθοδον ἐγένοντο ἀργότερον ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν τροποποιήσεις εἰς τὴν σειράν τῶν ἐκχυλίσεων καὶ τὸ pH τοῦ ἐνὸς ἐκ τῶν ἐκχυλιστικῶν διαλυμάτων<sup>(9,11,21)</sup>, αἱ ὁποῖαι ὁμως δὲν ἐπέφερον ριζικὴν μεταβολὴν εἰς τὴν μέθοδον.

Διὰ τοὺς ἀσχολουμένους μετὰ τὴν Ἑλληνικὴν γεωργίαν ἡ μελέτη τοῦ φωσφόρου παρουσιάζει μεγαλύτερον ἐνδιαφέρον ἀπὸ τὴν μελέτην τῶν στοιχείων ἀζώτου καὶ καλίου, διότι τὸ πρόβλημα διὰ τὰ δύο αὐτὰ στοιχεία ἔχει σχεδὸν λυθῆ. Ἡ δι' ἀζώτου λίπανσις τῶν Ἑλληνικῶν ἐδαφῶν κρίνεται ἀναγκαία διὰ τὸ πλεῖστον τῶν καλλιεργειῶν, ἐνῶ ἡ διὰ καλίου δὲν θεωρεῖται ἀπαραίτητος. Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν φωσφοροῦχον λίπανσιν ὑπάρχουν δύο ἀπόψεις. Κατὰ τὴν πρώτην ἄποψιν, τὰ Ἑλληνικὰ ἐδάφη εἶναι ἀνεπαρκῶς ἐφοδιασμένα εἰς ἀφομοίωσιμον P καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ διὰ φωσφόρου λίπανσις, ἐν συνδυασμῷ μετὰ τοῦ ἀζώτου, κρίνεται ἀναγκαία διὰ τὸ πλεῖστον τῶν καλλιεργειῶν. Ἡ ἄποψις αὐτὴ ἐνισχύεται καὶ ὑπὸ πειραματικῶν δεδομένων ἐξαχθέντων κατὰ τὸ παρελθόν. Οἱ ὑποστηρίζοντες τὴν ἄποψιν αὐτὴν θεωροῦν, ὅτι ἀκόμη καὶ τὰ ἐπαρκῶς ἐφοδιασμένα ἐδάφη πρέπει νὰ λιπαίνωνται διὰ μικρῶν ποσοτήτων φωσφόρου διὰ νὰ διατηρηθῆται ἡ χημικὴ γονιμότης τοῦ ἐδάφους.

Κατὰ τὴν δευτέραν ἄποψιν, ἡ διὰ φωσφόρου λίπανσις τῶν ἐδαφῶν πρέπει νὰ εἶναι πολὺ περιορισμένη, διότι ἡ κατὰ τὸ παρελθόν ἐφαρμοσθεῖσα ἰσχυρὰ φωσφοροῦχος λίπανσις εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν δημιουργίαν μεγάλων ἀποθεμάτων P εἰς τὸ ἔδαφος. Οἱ ὑποστηρίζοντες τὴν ἄποψιν αὐτὴν τονίζουν ὅτι, ἐὰν ἡ φωσφοροῦχος λίπανσις συνεχισθῆ

μετὰ τὴν αὐτὴν ἔντασιν (ἰδίως εἰς τὰ ἐσπεριδοειδῆ) αἱ τροφογενεῖαι ἰχνοστοιχείων (κυρίως Zn) θὰ ἐπικρατοῦν καὶ θὰ ἐπιφέρουν σοβαρὰς ζημίας εἰς τὰς παραγωγὰς.

Αἱ δύο ἀπόψεις ἐνισχύονται διὰ πειραματικῶν δεδομένων, τὰ ὁποῖα δίδει ἡ ξένη βιβλιογραφία. Βασικὸν σημεῖον συμφωνίας εἶναι ὅτι ἀμφότεραι δέχονται τὴν ἀνάλυσιν τοῦ ἐδάφους καὶ τοῦ φυτοῦ (φυλλοδιαγνωστικὴ) ὡς βοηθητικὸν μέσον συμβουλευτικῆς λιπάνσεως διὰ φωσφόρου.

Πρὸ καιροῦ ἤρχισεν εἰς τὸ Ἰνστιτούτον Ἑδαφολογίας καὶ Λιπασματολογίας Ἀθηνῶν καὶ τὸν Σταθμὸν Ἐρεύνης Ἑδαφολογίας καὶ Λιπασματολογίας Θεσσαλονίκης μία ἐρευνητικὴ προσπάθεια διὰ τὴν ἐκλογὴν τῆς καταλληλοτέρας διὰ τὰ Ἑλληνικὰ ἐδάφη μεθόδου προσδιορισμοῦ τοῦ ἀφομοιωσίμου P καὶ τὴν βαθμολογήσιν αὐτῆς. Τὰ πρῶτα συμπεράσματα ἐξ ἀντιστοιχῶν συσχετίσεων ἀναλυτικῶν καὶ πειραματικῶν δεδομένων, ἀγρῶν καὶ δοχείων, παρέχουν μόνον ἐνδείξεις σχετικὰς μετὰ τὰς μεθόδους, εἰς τὰς ὁποίας πρέπει νὰ δοθῆ ἰδιαιτέρα προσοχὴ κατὰ τὸν συνεχιζόμενον πειραματισμόν. Ὁ ἀριθμὸς τῶν πειραματικῶν δεδομένων εἶναι ἐλάχιστος διὰ τὴν ἐξαγωγήν τελικῶν συμπερασμάτων τόσο διὰ τὴν ἐκλογὴν τῆς καταλληλοτέρας διὰ τὰ Ἑλληνικὰ ἐδάφη μεθόδου προσδιορισμοῦ ἀφομοιωσίμου P, ὅσον καὶ διὰ τὴν βαθμολογήσιν αὐτῆς.

Σκοποὶ τῆς μελέτης αὐτῆς εἶναι α) ὁ προσδιορισμὸς τῶν κλασμάτων τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου, τὰ ὁποῖα ἐπικρατοῦν εἰς καλλιεργούμενα ἐδάφη καὶ β) ἡ συσχέτισις τῶν κλασμάτων αὐτῶν τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου πρὸς τὸν ἀφομοιωσίμον P, ὅπως οὗτος προσδιορίζεται διὰ τῶν τεσσάρων διαφορετικῶν μεθόδων. Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν δύνανται νὰ ἐξαχθοῦν χρήσιμα συμπεράσματα ὡς πρὸς τὴν καταλληλότητα τῶν χρησιμοποιουμένων μεθόδων προσδιορισμοῦ ἀφομοιωσίμου P, τὴν περιεκτικότητα τῶν ἐδαφῶν εἰς ἀνόργανα κλάσματα P καὶ τὸν βαθμὸν τῆς χημικῆς ἀποσαθρώσεως αὐτῶν.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

### α) Δείγματα ἐδάφους

Τὰ δείγματα ἐδάφους, τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποιήθησαν εἰς τὴν παρούσαν μελέτην, προήρχοντο ἐξ 84 ἀγρῶν διαφόρων περιοχῶν τῆς Ἑλλάδος. Ἐξ αὐτῶν τὰ 11 προήρχοντο ἀπὸ ἀγροὺς τῆς Θράκης, τὰ 33 τῆς Μακεδονίας, τὰ 12 τῆς Θεσσαλίας, τὰ 4 τῆς Ἠπείρου, τὰ 20 τῆς Στερεᾶς Ἑλλάδος καὶ τὰ 4 τῆς Πελοποννήσου.

Ὅλα τὰ δείγματα ἦσαν ἀντιπροσωπευτικὰ τῶν περιοχῶν, εἰς τὰς ὁποίας γίνεται καλλιέργεια βάμβακος. Ἦσαν δὲ δείγματα σύνθετα ἐπιφανειακά (0-30 cm) μὴ ἀλατοῦχα, μετὰ περιεκτικότητας εἰς ὀργανικὴν οὐσίαν κατωτέραν τοῦ 4%.

Ἐκ τῶν δειγμάτων αὐτῶν τὰ 51 δὲν περιεῖχον ἀνθρακικὰ ἄλατα, ἐνῶ τὰ ὑπόλοιπα 33 περιεῖχον



άνθρακικά άλατα, έκπεφρασμένα εις  $\text{CaCO}_3$ , από 1 - 32 %. Η περιεκτικότης των έδαφοδειγμάτων εις άργιλλον ήτο μεταξύ 9 - 55 % και εις άμμον 18 - 20 %. Το pH των δειγμάτων ήτο από 5,8 έως 7,9.

Τα 84 δείγματα τής μελέτης διεχωρίσθησαν εις τρείς κατηγορίας βάσει τής αντίδρασεως (pH) αυτών και τής περιεκτικότητός των εις  $\text{CaCO}_3$ . Εις την πρώτην κατηγορίαν περιελήφθησαν 23 δείγματα όξινου αντίδρασεως. Εις την δευτέραν κατηγορίαν 28 δείγματα άλκαλικής αντίδρασεως έλευθερα  $\text{CaCO}_3$ , ενώ εις την τρίτην 33 δείγματα άλκαλικής αντίδρασεως περιέχοντα  $\text{CaCO}_3$ .

### β) Μέθοδοι αναλύσεως

Ο προσδιορισμός τής άμμου και τής άργίλλου έγινε διά τής μεθόδου του Βουγιούκου. Τα άνθρακικά άλατα προσδιορίσθησαν διά τής μεθόδου του Bernard, ή όργανική ούσια διά τής μεθόδου των Walkley-Black, ή δέ αντίδρασις του έδάφους (pH εις κεκορεσμένον δι' ύδατος πολτών έδάφους) έμετρήθη δι' ήλεκτρικού pHμέτρου.

Ο διαχωρισμός των άνοργάνων κλασμάτων του έδαφικού φωσφόρου και οί προσδιορισμοί αυτών έγιναν διά τής μεθόδου των Chang και Jackson<sup>(5,13)</sup>. Έκ των 6 κλασμάτων προσδιορίσθησαν μόνον 4 κλάσματα. Η σειρά των έκχυλίσεων εις την μέθοδον αυτήν είναι :

$\text{N NH}_4\text{Cl}$ , 0,5 N  $\text{NH}_4\text{F}$ , 0,1 N  $\text{NaOH}$  και 0,5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Η πρώτη έκχύλισις διά  $\text{NH}_4\text{Cl}$  παραλαμβάνει έκ του έδαφικού δείγματος τας ύδατοδιαλυτάς φωσφορικές ένώσεις. Κατόπιν το  $\text{NH}_4\text{F}$  διαλύει κατά το πλείστον διαφόρους μορφάς του φωσφορικού άργιλλίου. Το  $\text{NaOH}$  διαλύει κυρίως διαφόρους μορφάς του φωσφορικού σιδήρου, ενώ το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  τά άλατα του φωσφορικού άσβεστίου.

Τα διάφορα αυτά κλάσματα του έδαφικού φωσφόρου αναφέρονται εις την μελέτην ως 1) ( $\text{H}_2\text{O} - \text{P}$ ) ύδατοδιαλυτός φωσφόρος, ό έκχυλιζόμενος διά  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 2) ( $\text{Al} - \text{P}$ ) φωσφόρος υπό μορφήν φωσφορικού άργιλλίου, ό έκχυλιζόμενος διά  $\text{NH}_4\text{F}$ , 3) ( $\text{Fe} - \text{P}$ ) φωσφόρος υπό μορφήν φωσφορικού σιδήρου, ό έκχυλιζόμενος διά  $\text{NaOH}$  και 4) ( $\text{Ca} - \text{P}$ ) φωσφόρος υπό μορφήν φωσφορικού άσβεστίου, ό έκχυλιζόμενος διά  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Διά τον προσδιορισμόν του άφομοιωσίμου φωσφόρου έχρησιμοποιήθησαν τέσσαρες μέθοδοι :

1. Μέθοδος των Dirks - Scheffer<sup>(8)</sup>. Έκχυλιστικόν  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  με προσθήκην  $\text{CaCO}_3$ . Αναλογία έκχυλιστικού έδάφους 2,5/1. Χρόνος έκχυλίσεως 60' λεπτά.

2. Μέθοδος Olsen et al.<sup>(20)</sup>. Έκχυλιστικόν 0,5 M  $\text{NaHCO}_3$  pH 8,5. Αναλογία έκχυλιστικού - έδάφους 10/1. Χρόνος έκχυλίσεως 30' λεπτά.

3. Μέθοδος Bray No 1<sup>(4)</sup>. Έκχυλιστικόν διάλυμα 0,03 N  $\text{NH}_4\text{F} + 0,025$  N  $\text{HCl}$ . Αναλογία έκ-

χυλιστικού - έδάφους 7/1. Χρόνος έκχυλίσεως 1' λεπτόν.

4. Μέθοδος Bray No 2. (4). Έκχυλιστικόν διάλυμα 0,03 N  $\text{NH}_4\text{F} + 0,1$  N  $\text{HCl}$ . Αναλογία έκχυλιστικού - έδάφους 7/1. Χρόνος έκχυλίσεως 1' λεπτόν.

Αί ως άνω μέθοδοι προσδιορισμού του άφομοιωσίμου P προεκρίθησαν, διότι κατά τας πρώτας πειραματικές δοκιμάς άπεδείχθη ότι ανταποκρίνονται καλλίτερον εις την έκτίμησιν των άναγκών εις φωσφορούχα λιπάσματα των Έλληνικών έδαφών<sup>(2,14,18)</sup>.

Εις τον Πίνακα 1 δίδονται κατά κατηγορίαν ό μέσος όρος και αί άκράϊαι τιμαί τής περιεκτικότητος των έδαφοδειγμάτων εις άφομοιωσίμον P, καθώς και εις τά άνόργανα κλάσματα αυτού. Όλαι αί τιμαί δίδονται εις P p.p.m.

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Έκ τής μελέτης των τιμών του Πίνακος 1 καθίσταται φανερόν ότι έκ των τεσσάρων μεθόδων προσδιορισμού άφομοιωσίμου P ή μέθοδος Bray No 2 είναι εκείνη διά τής όποίας έκχυλίζονται μεγαλύτερα ποσά P, ενώ διά τής μεθόδου των Dirks - Scheffer έκχυλίζονται τά μικρότερα. Αί μέθοδοι Olsen και Bray No 1 έκχυλίζουν τά αυτά περίπου ποσά, μικρότερα εκείνων τής Bray No 2 και μεγαλύτερα τών τής Dirks - Scheffer. Η σειρά των μεθόδων ως πρός τά ποσά P, τά όποία έκχυλίζουν, είναι ή αυτή και εις τας τρείς κατηγορίας έδαφών (όξινα, άλκαλικά και άσβεστούχα).

Διάφοροι μελέται επί τής διαλυτότητος των φωσφορικών ένώσεων του έδάφους έχουν δείξει ότι ή διαλυτότης αυτών έπηρεάζεται α) από την αναλογίαν έκχυλιστικού διαλύματος και έδάφους και β) από την ενεργότητα των κατιόντων<sup>(20)</sup> και την φύσιν του ανιόντος του έκχυλιστικού διαλύματος<sup>(15)</sup>. Όσον μεγαλύτερα είναι ή αναλογία έκχυλιστικού διαλύματος και έδάφους τόσον μεγαλύτερα ποσά φωσφόρου έκχυλίζονται. Η αύξησις των ιόντων του  $\text{H}^+$  του έκχυλιστικού διαλύματος έχει ως συνέπειαν την αύξησιν τής διαλυτότητος του φωσφορικού άσβεστίου του έδάφους, ενώ με την αύξησιν των ιόντων του  $\text{Ca}^{++}$  ή διαλυτότης περιορίζεται. Παρομοίαν δρᾶσιν πρός τά ίόντα του  $\text{Ca}^{++}$  έχουν και τά ίόντα του Al και Fe.

Η φύσις του ανιόντος του έκχυλιστικού διαλύματος έπιδρᾷ εις την διάστασιν του άνταλλαξίμου P και των άλάτων του φωσφορικού άργιλλίου και σιδήρου. Κατά τους Kurtz et al.<sup>(15)</sup> εις την σειράν των ανιόντων :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ,  $\text{K}_1$ -τρικόν, όξυαλικόν και F, τά χλωριούχα έχουν την μικροτέραν ίκανότητα διαστάσεως των φωσφορικών ένώσεων, ενώ τά φθοριούχα την μεγαλύτεραν.

Η μέθοδος των Dirks - Scheffer έκχυλίζει μικροτέρας ποσότητας P από την μέθοδον Olsen διότι α) ή αναλογία έκχυλιστικού διαλύματος-έδάφους εις αυτήν είναι μικρότερα και β) ή διαλυτική

ΠΙΝΑΞΙ

Φωσφόρος εις p.p.m.					
	ΕΔΑΦΗ				
	ΟΞΙΝΑ Δείγμ. 23	ΑΛΚΑΛΙΚΑ Δείγμ. 28	ΑΣΒΕΣΤΟΥΧΑ Δείγμ. 33	ΣΥΝΟΛΟΝ Δείγμ. 84	
ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ					
H <sub>2</sub> O-P	0,5 - 16,0	0,5 - 19,0	0,5 - 17,0	0,5 - 19,0	Όρια
	4,3	3,3	4,2	4,0	Μέσος όρος
Al-P	10,0 - 52,5	2,0 - 45,5	2,5 - 47,0	2,0 - 47,0	Όρια
	27,7	21,0	21,0	22,8	Μέσος όρος
Fe-P	3,5 - 67,5	1,0 - 61,0	1,0 - 64,0	1,0 - 67,5	Όρια
	31,1	21,4	10,4	19,7	Μέσος όρος
Ca-P	10,0 - 327,0	13,0 - 292,5	32,5 - 275,0	10,0 - 327,0	Όρια
	86,6	87,7	157,2	114,8	Μέσος όρος
ΑΦΟΜΟΙΩΣΙΜΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ					
DIRKS SCHEFFER	0,05 - 1 ,65	0-05 - 1,35	0,05 - 1,30	0,05 - 1,65	Όρια
	0,40	0,33	0,22	0,30	Μέσος όρος
OLSEN	1,5 - 29,5	0,5 - 25,5	1,5 - 25,5	0,5 - 29,5	Όρια
	10,1	8,0	6,1	7,8	Μέσος όρος
BRAY No I	2,0 - 35,5	0,5 - 36,5	0,5 - 27,0	0,5 - 36,5	Όρια
	12,0	8,5	5,3	8,2	Μέσος όρος
BRAY No 2	5,5 - 85,5	4,0 - 51,5	3,0 - 108,5	3,0 - 108, 5	Όρια
	33,0	34,0	23,9	29,8	Μέσος όρος

ΠΙΝΑΞΙΙ

Συντελεσται γραμμικής συσχέτισεως μεταξύ όλων των αναλυτικών δεδομένων 84 έδαφών

	DIRKS Y <sub>1</sub>	OLSEN Y <sub>2</sub>	BRAY Y <sub>3</sub>	BRAY2 Y <sub>4</sub>	H O-P X <sub>1</sub>	AL-P X <sub>2</sub>	Fe-P X <sub>3</sub>	Ca-P X <sub>4</sub>	*Αθροισ. 3 κλασμάτων X <sub>1</sub> + X <sub>2</sub> + X <sub>3</sub>	*Αθροισ. 4 κλασμάτ. X <sub>1</sub> + X <sub>2</sub> + + X <sub>3</sub> +X <sub>4</sub>
DIRKS Y <sub>1</sub>	—	0,864**	0,891***	0,764***	0,468***	0,709***	0,369***	0,148	0,616***	0,380***
OLSEN Y <sub>2</sub>	—	—	0,879***	0,697***	0,392**	0,828***	0,418***	0,015	0,716***	0,430***
BRAY 1 Y <sub>3</sub>	—	—	—	0,787***	0,433**	0,756***	0,496***	0,002	0,706	0,388***
BRAY 2 Y <sub>4</sub>	—	—	—	—	0,541**	0,662***	0,364***	0,242**	0,669***	0,558***
H <sub>2</sub> O-P X <sub>1</sub>	—	—	—	—	—	0,386***	0,073	0,251**	—	—
Al-P X <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	0,374***	0,153	—	—
Fe-P X <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	-0,123	—	—
Ca-P X <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\*\*\* Στατιστικώς σημαντικοί εις επίπεδον 0,001

\*\* Στατιστικώς σημαντικοί εις επίπεδον 0,01

\* Στατιστικώς σημαντικοί εις επίπεδον 0,05

ΠΙΝΑΞ III

Συντελεσται γραμμικής συσχέτισεως μεταξύ όλων των αναλυτικών δεδομένων εις δξίνα, αλκαλικά και άσβεστουχα έδαφη.

	OLSEN Y <sub>2</sub>	BRAY 1 Y <sub>3</sub>	BRAY 2 Y <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O-P X <sub>1</sub>	Al-P X <sub>2</sub>	Fe-P X <sub>3</sub>	Ca-P X <sub>4</sub>	Αθροισ. 3 κλασμάτ. X <sub>1</sub> +X <sub>2</sub> +X <sub>3</sub>	Αθροισ. 4 κλασμάτ. X <sub>1</sub> +X <sub>2</sub> +X <sub>3</sub> +X <sub>4</sub>	ΕΛΑΦΗ
DIRKS Y <sub>1</sub>	0,927*** 0,930*** 0,637***	0,907*** 0,888*** 0,831***	0,808*** 0,808*** 0,743***	0,521* 0,310 0,742***	0,845*** 0,709*** 0,598***	0,494* 0,238 0,019	0,382 0,103 0,390*	0,780*** 0,525** 0,548**	0,330 0,303 0,472**	ΟΞΙΝΑ ΑΛΚΑΛ. ΑΣΒΕΣΤ.
OLSEN Y <sub>2</sub>		0,965*** 0,914*** 0,630***	0,881*** 0,814*** 0,385*	0,608** 0,294 0,342	0,883*** 0,852*** 0,807***	0,591 0,384** -0,021	0,129 0,054 0,404*	0,867*** 0,678*** 0,588***	0,462* 0,321 0,493**	ΟΞΙΝΑ ΑΛΚΑΛ. ΑΣΒΕΣΤ.
BRAY 1 Y <sub>3</sub>			0,825*** 0,810*** 0,765***	0,624** 0,297 0,518**	0,869*** 0,860*** 0,596***	0,499* 0,380* 0,308	0,134 -0,007 0,320	0,806*** 0,680*** 0,693***	0,442* 0,266 0,444**	ΟΞΙΝΑ ΑΛΚΑΛ. ΑΣΒΕΣΤ.
BRAY 2 Y <sub>4</sub>				0,581** 0,429* 0,701***	0,777*** 0,773*** 0,558***	0,578** 0,260 0,190	0,491* 0,287 0,371*	0,802*** 0,587*** 0,627***	0,749*** 0,495** 0,439**	ΟΞΙΝΑ ΑΛΚΑΛ. ΑΣΒΕΣΤ.
H <sub>2</sub> O-P X <sub>1</sub>					0,380 0,318 0,413*	0,119 0,164 -0,018	0,142 0,039 0,467**			ΟΞΙΝΑ ΑΛΚΑΛ. ΑΣΒΕΣΤ.
Al-P X <sub>2</sub>						0,517* 0,547** 0,058	0,001 0,052 0,482**			ΟΞΙΝΑ ΑΛΚΑΛ. ΑΣΒΕΣΤ.
Fe-P X <sub>3</sub>							0,199 0,005 0,031			ΟΞΙΝΑ ΑΛΚΑΛ. ΑΣΒΕΣΤ.

\*\*\* Στατιστικώς σημαντικοί εις επίπεδον 0,001

\*\* Στατιστικώς σημαντικοί εις επίπεδον 0,01

\* Στατιστικώς σημαντικοί εις επίπεδον 0,05

ικανότης του άσθενους δξέος H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> περιορίζεται λόγω της παρουσίας Ιόντων του Ca<sup>++</sup>. Το H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> αντίδρα με το CaCO<sub>3</sub> του έδαφους, εάν περιέχεται τοιοϋτον και το προστιθέμενον κατά την άναλυσιν, προς διαλυτόν Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Τα Ιόντα του Ca<sup>++</sup> αυξάνουν με άποτέλεσμα, δια να διατηρηθῆ ή χημική Ισορροπία, τον περιορισμόν της υδρολυτικής διαστάσεως των φωσφορικων άλάτων.

Η δράσις του εκχυλιστικού διαλύματος της μεθόδου Olsen είναι αντίθετος. Το NaCHO<sub>3</sub> εις pH 8,5 αντίδρα και δεσμεύει τα ελεύθερα Ιόντα του Ca<sup>++</sup> προς άδιάλυτον CaCO<sub>3</sub>, με άποτέλεσμα την αύξησιν της υδρολύσεως των φωσφορικων άλάτων.

Τα ποσά P, τα όποια εκχυλίζονται δια της μεθόδου Olsen είναι πάντοτε μικρότερα εκείνων, τα όποια εκχυλίζονται δια της μεθόδου Bray No 2. Τοϋτο συμβαίνει, διότι το αλκαλικής αντιδράσεως εκχυλιστικόν διάλυμα της μεθόδου Olsen δύναται να υδρολύη τα άλατα του φωσφορικού άργιλίου και σιδήρου, αλλά δεν διαλύει τα άλατα του φωσφορικού άσβεστιου. Η μεγαλυτέρα διαλυτική Ικανότης της μεθόδου Bray No 2 έγκειται εις το ότι το εκχυλιστικόν της διάλυμα διαλύει επί πλέον και το φωσφορικόν άσβέστιον. Το 0,1 N HCl ήμπορει να διαλύση τα άλατα του φωσφορικού άσβεστιου, ενώ το N<sub>4</sub>HF εις δξινον διάλυμα σχηματίζει εδδιαλύτους συμπλόκους ενώσει μετὰ των φωσφορικων άλάτων του Al και Fe.

Η μέθοδος Bray No 1 εκχυλίζει μικρότερα ποσά P από την μέθοδον Bray No 2, διότι ή ενεργότης των Ιόντων του H<sup>+</sup> είναι μικροτέρα.

Η περιεκτικότης των εδαφοδειγμάτων εις διάφορα κλάσματα του άνοργάνου φωσφору ποικίλλει πολύ.

Ο Ca - P κυμαίνεται μεταξύ 10 και 327 p.p.m. (μέσος όρος 115 p.p.m.), ο Al - P μεταξύ 2,0 - 72,5 p.p.m. (μέσος όρος 22,8 p.p.m.) και ο Fe - P μεταξύ 1,0 - 67,5 p.p.m. (μέσος όρος 19,7 p.p.m.). Η περιεκτικότης των εδαφοδειγμάτων εις H<sub>2</sub>O - P είναι πολύ μικρή (0,5-19,0 p.p.m., μέσος όρος 3,9 p.p.m.).

Γενικώς ο Ca - P είναι 5 φορές περισσότερος των Al - P και Fe - P και 30 φορές του H<sub>2</sub>O - P. Ο Ca - P είναι επίσης περισσότερος και εις τās τρεις κατηγορίας εδαφοδειγμάτων.

Μόνον εις 5 εκ των 23 εδαφοδειγμάτων δξίνου αντιδράσεως ο Al - P ή Fe - P υπερτερεί του Ca - P. Εις τα αλκαλικής αντιδράσεως δείγματα, άσβεστουχα και μη, ο Ca - P είναι κατά πολύ περισσότερος των Al - P ή Fe - P. Μόνον εις τρία δείγματα αλκαλικά μη άσβεστουχα, ο Al - P ή Fe - P υπερτεροϋν του Ca - P.

Τα ποσά του Al - P και Fe - P είναι σχεδόν τα αυτὰ εις τα αλκαλικά δείγματα. Εις τα άσβεστουχα δείγματα ο Al - P υπερτερεί κατά πολύ του Fe - P, ενώ εις τα δξίνης αντιδράσεως ο Fe - P υπερτερεί κατά τι του Al - P.

Αἱ περιεκτικότητες τῶν ἔδαφοδειγμάτων εἰς  $H_2O - P$  εἶναι κατὰ πολὺ μικρότεροι καὶ εἰς τὰς τρεῖς κατηγορίας ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς περιεκτικότητας τῶν ἄλλων κλασμάτων.

Ὁ προσδιορισμὸς τῶν διαφόρων κλασμάτων τοῦ ἀνοργάνου ἔδαφικοῦ φωσφόρου τελευταίως ἔχει μεγάλην χρῆσιν εἰς προβλήματα ἐρεύνης σχετιζόμενα μὲ τὴν γένεσιν, ἐξέλιξιν καὶ γονιμότητα τοῦ ἔδαφους. Ὁ ὑπάρχων εἰς τὸ ἔδαφος φωσφόρος ὑπὸ διαφόρους ἐνώσεις προέρχεται κυρίως ἀπὸ τὴν ἀποσάθρωσιν, φυσικὴν καὶ χημικὴν τῶν πετρωμάτων, τὰ ὁποῖα περιέχουν τὸ ὀρυκτὸν ἀπατίτην ( $[Ca_3(PO_4)_2]_3 \cdot CaCO_3$ ). Ἡ μορφή αὐτὴ τείνει νὰ ἐξαφανισθῇ μετατρεπομένη εἰς ἄλλας περισσότερον σταθερὰς ὅσον ἢ ἀποσάθρωσις τοῦ ἔδαφους προχωρεῖ (<sup>26, 27</sup>).

Οἱ Chang καὶ Jackson (<sup>6</sup>) ἔχουν δεῖξει, ὅτι ἡ κατανομή τῶν διαφόρων κλασμάτων τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου ἀποτελεῖ μέτρον ἐκτιμῆσεως τοῦ βαθμοῦ ἀποσαθρώσεως τοῦ ἔδαφους. Ἡ ἀναλογία μὲ τὴν ὁποῖαν τὰ διάφορα κλάσματα τοῦ φωσφόρου περιέχονται εἰς τὸ ἔδαφος σχετίζεται στενῶς πρὸς τὸ pH τοῦ ἔδαφους, τὴν ἐνεργότητα τῶν κατιόντων (Ca, Al, Fe κτλ.), τὴν διαλυτότητα τῶν φωσφορικῶν ἐνώσεων, τὸν βαθμὸν ἀποσαθρώσεως, ὁ ὁποῖος ἔχει λάβει χώραν καὶ τὴν ἐφαρμοσθεῖσαν λίπανσιν.

Οἱ Hsu καὶ Jackson (<sup>12</sup>) ἀναφέρουν ὅτι αἱ ὀλιγότερον ἀνθιστάμενοι ἐνώσεις τοῦ φωσφόρου εἰς τὴν χημικὴν ἀποσάθρωσιν εἶναι τὸ φωσφορικὸν ἀσβέστιον καὶ τὸ φωσφορικὸν ἀργίλλιον. Παρατηροῦν δὲ ὅτι ὁ φωσφορικὸς σίδηρος εἶναι ἐπικρατέστερος τῶν ἄλλων ἐνώσεων εἰς τὰ πολὺ ἀποσαθρωμένα καὶ ὄξινα ἔδαφα, ἐνῶ εἰς τὰ κακῶς στραγγιζόμενα ὁ σχηματισμὸς τοῦ φωσφορικοῦ ἀργιλίου εὐνοεῖται.

Ἀπὸ τὰ ἀναλυτικὰ ἀποτελέσματα τῆς παρούσης μελέτης φαίνεται ὅτι ἐπικρατεστέρα μορφή ἀνοργάνου φωσφόρου καὶ εἰς τὰς τρεῖς ὡς ἄνω διαχωρισθείσας κατηγορίας ἔδαφῶν εἶναι τὸ φωσφορικὸν ἀσβέστιον. Αἱ σχέσεις τοῦ φωσφορικοῦ ἀσβεστίου πρὸς τὸ φωσφορικὸν ἀργίλλιον καὶ τὸν φωσφορικὸν σίδηρον εἶναι μεγαλύτεραι εἰς τὰ ἀσβεστοῦχα ἔδαφα καὶ μικρότερα εἰς τὰ ὄξινα. Ἐκ τῶν σχέσεων αὐτῶν πιστοποιεῖται ὅτι ἡ χημικὴ ἀποσάθρωσις τῶν μελετηθέντων ἔδαφῶν εἶναι περιορισμένη εἰς τὰ ἀσβεστοῦχα ἔδαφα, ἐνῶ εἰς τὰ ὄξινα περισσότερον προκεχωρημένη.

Τὰ ἀποθέματα τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου εἶναι ἱκανοποιητικά. Ὡς ἐκ τούτου ἡ λύσις τοῦ προβλήματος τῆς φωσφοροῦχου λίπανσεως ἢ μὴ τῶν ἔδαφῶν, τὰ ὁποῖα ἀντιπροσωπεύονται ὑπὸ τῶν δειγμάτων τῆς μελέτης, πρέπει νὰ ἀναζητηθῇ εἰς τοὺς παράγοντας ἐκείνους, οἱ ὁποῖοι ἐλέγχουν καὶ ρυθμίζουν τὴν μετατροπὴν τῶν ἀποθεμάτων αὐτῶν εἰς ἀφομοιωσίμον μορφήν. Τοιοῦτοι παράγοντες εἶναι τὸ pH τῶν ἔδαφῶν, ἡ περιεκτικότης αὐτῶν εἰς ἀνθρακικά ἄλατα, ὀρυκτὰ τοῦ Fe, Al καὶ Mn, ὀργανικὴν οὐσίαν καὶ ἀφομοιωσίμον Ca καὶ Mg.

Τὰ διάφορα ἐκχυλιστικά διαλύματα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται ὑπὸ τῶν διαφόρων μεθόδων προσδιορισμοῦ ἀφομοιωσίμου P, διαλύουν φωσφόρον ἐξ ὄλων τῶν μορφῶν καὶ κλασμάτων του. Τὸ ὀλικὸν ποσὸν τοῦ P καθὼς καὶ τὰ σχετικὰ ποσά, τὰ ὁποῖα θὰ διαλυθοῦν ἀπὸ τὰ ἀνόργανα κλάσματα αὐτοῦ, ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν περιεκτικότητα τῶν ἔδαφικῶν δειγμάτων εἰς αὐτὰ καὶ τὴν ἐκλεκτικὴν διαλυτότητα αὐτῶν εἰς τὰ ἐκχυλιστικά διαλύματα τῶν μεθόδων.

Ἐκ τῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ ἀφομοιωσίμου φωσφόρου μεγαλυτέρας πιθανότητος νὰ δώσουν τιμὰς στενῶς συσχετιζόμενας μεταξύ των ἔχουν αἱ μέθοδοι ἐκεῖναι, αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦν ἐκχυλιστικά διαλύματα μὲ σχετικὴν ὁμοιότητα εἰς τὴν ἐκλεκτικὴν διάλυσιν τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου. Διὰ τὴν ἀνεύρεσιν τυχόν ὁμοιότητος μεταξύ τῶν τεσσάρων μεθόδων προσδιορισμοῦ ἀφομοιωσίμου P, ἀνεζητήθησαν οἱ βαθμοὶ τοῦ γραμμικοῦ συσχετισμοῦ (<sup>17</sup>) μεταξύ ὄλων τῶν ἀναλυτικῶν δεδομένων ἀνὰ δύο. Εἰς τοὺς Πίνακας II καὶ III δίδονται οἱ συντελεσταὶ τῆς γραμμικῆς συσχέτισεως.

Ἡ γραμμικὴ συσχέτισις τῶν ἀναλυτικῶν τιμῶν τῶν τεσσάρων μεθόδων, Dirks - Scheffer, Olsen, Bray No 1 καὶ Bray No 2, δεικνύει ὅτι οἱ βαθμοὶ συσχετισμοῦ τῶν μεθόδων ἀνὰ δύο εἶναι ὑψηλοὶ, θετικοὶ καὶ στατιστικῶς ὑψηλότατα σημαντικοί. Οἱ βαθμοὶ συσχετισμοῦ εἶναι ἐπίσης ὑψηλοὶ καὶ ὅταν γίνῃ διαχωρισμὸς τῶν ἔδαφοδειγμάτων εἰς ὄξινα, ἀλκαλικά καὶ ἀσβεστοῦχα. Εἰς τὰς ὑψηλὰς αὐτὰς συσχετίσεις, μικρότεροι τιμαὶ συντελεστῶν συσχετισμοῦ δίδονται εἰς τὰ ἀσβεστοῦχα δείγματα, ἐνῶ αἱ τιμαὶ εἰς τὰ ὄξινα καὶ ἀλκαλικά εἶναι ὑψηλότεραι καὶ περίπου αἱ αὐταί. Ἄξισημείωτον ἐξαίρεσιν εἰς τὴν στενὴν συσχέτισιν ἀποτελοῦν αἱ τιμαὶ τῶν μεθόδων Olsen καὶ Bray No 2 εἰς τὰ ἀσβεστοῦχα δείγματα, εἰς τὰς ὁποίας ὁ συντελεστὴς συσχετισμοῦ εἶναι  $r = 0,385$ , ἐνῶ εἰς τὰ ἀλκαλικά καὶ ὄξινα εἶναι  $r = 0,814$  καὶ  $r = 0,881$  ἀντιστοίχως.

Ἐξ ὄλων τῶν ἀνωτέρω συσχετίσεων φαίνεται ὅτι τὰ ἐκχυλιστικά καὶ τῶν τεσσάρων μεθόδων ἔχουν μίαν σχετικὴν ὁμοιότητα εἰς τὴν ἐκλεκτικὴν διάλυσιν τῶν φωσφορικῶν ἐνώσεων τοῦ ἔδαφους. Ἡ ὁμοιότης αὐτὴ φαίνεται καλλίτερον εἰς τὰς συσχετίσεις τῶν τιμῶν μιᾶς ἐκάστης μεθόδου μὲ τὰς τιμὰς τῶν κλασμάτων τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου. Ὅλαι αἱ τιμαὶ συσχετίζονται στενῶς μόνον μὲ τὰς τιμὰς τοῦ Al - P καὶ μετρίως μὲ τὰς τιμὰς τοῦ  $H_2O - P$  καὶ Fe - P. Καλλιτέραν συσχέτισιν μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν τιμῶν  $H_2O - P + Al - P + Fe - P$  δίδουν αἱ τιμαὶ τῶν μεθόδων Olsen καὶ Bray No 1, ἐνῶ μὲ τὸ ἄθροισμα καὶ τῶν τεσσάρων κλασμάτων καλλιτέραν συσχέτισιν δίδει ἡ μέθοδος Bray No 2.

Ἀναλυτικώτερον εἰς τὰς τρεῖς κατηγορίας τῶν δειγμάτων τὰ ἀποτελέσματα τῶν συσχετίσεων ἔχουν ὡς ἐξῆς :

Μὲ τὰς τιμὰς τοῦ  $H_2O - P$  συσχετίζονται στενότερον αἱ τιμαὶ P κατὰ Dirks - Scheffer καὶ Bray

Νο 2 εις τὰ άσβεστούχα δείγματα, ένφ̄ ολιγώτερον συσχετίζονται αί τιμαί Ρ κατά Olsen και Bray Νο 1 εις τὰ άλκαλικά. Εις τὰ όξινα δείγματα αί τιμαί τών συντελεστών συσχετισμού μεταξύ Η<sub>2</sub>O - Ρ και άφομοιωσίμου Ρ και εις τās τέσσαρες μεθόδους είναι τής αὐτής τάξεως περίπου  $r = 0,600$ .

Οί βαθμοί συσχετισμού τών τιμών του ΑΙ - Ρ με τās τιμάς Ρ κατά Dirks - Scheffer, Olsen, Bray Νο 1 και Bray Νο 2 είναι ύψηλοί, θετικοί και στατιστικώς ύψηλότατα σημαντικοί, εις τὰ όξινα και άλκαλικά δείγματα. Εις τὰ άσβεστούχα δείγματα οί βαθμοί συσχετισμού είναι μέτριοι πλην τών τιμών Ρ κατά Olsen, αί όποια συσχετίζονται ύψηλώς.

Οί βαθμοί συσχετισμού τών τιμών Fe - Ρ με τās τιμάς Ρ και τών τεσσάρων μεθόδων είναι μέτριοι εις τὰ όξινα δείγματα, ένφ̄ εις τὰ άσβεστούχα δέν συσχετίζονται. Εις τὰ άλκαλικά δείγματα αί συσχετίσεις μεταξύ Fe - Ρ και Ρ κατά Olsen και Bray Νο 1 είναι χαμηλαί. Αί τιμαί Ρ κατά Dirks - Scheffer και Bray Νο 2 δέν συσχετίζονται με τās τιμάς Fe - Ρ.

Αί τιμαί του Ca - Ρ γενικώς δέν συσχετίζονται με τās τιμάς του άφομοιωσίμου Ρ, όπως αὐται προσδιορίζονται δια τών υπό μελέτην μεθόδων. Μία πολύ χαμηλή συσχέτισις πιστοποιείται α) με τās τιμάς Ρ κατά Dirks - Scheffer και Bray Νο 2 εις τὰ όξινα και άσβεστούχα δείγματα και β) με τās τιμάς Olsen και Bray Νο 1 εις τὰ άσβεστούχα. Μεγαλύτερον συντελεστήν συσχετισμού με τās τιμάς του Ca - Ρ δίδουν αί τιμαί Bray Νο 2 εις τὰ όξινα δείγματα.

Μεταξύ τών τιμών Ρ τών τεσσάρων κλασμάτων του άνοργάνου φωσφόρου δέν ύπάρχει συσχέτισις πλην τών τιμών του Η<sub>2</sub>O - Ρ, αί όποια συσχετίζονται μετρίως με τās τιμάς του Ca - Ρ εις τὰ άσβεστούχα έδάφη. Αί τιμαί ΑΙ - Ρ συσχετίζονται μετρίως εις τὰ όξινα δείγματα με τās τιμάς του Fe - Ρ και εις τὰ άσβεστούχα με τās τιμάς Ca - Ρ.

Οί βαθμοί συσχετισμού τών τιμών του άθροίσματος τών τριών κλασμάτων του άνοργάνου Ρ (Η<sub>2</sub>O - Ρ + ΑΙ - Ρ + Fe - Ρ) με τās τιμάς του άφομοιωσίμου Ρ και τών τεσσάρων μεθόδων είναι ύψηλοί εις τὰ όξινα δείγματα και μέτριοι εις τὰ άλκαλικά και άσβεστούχα.

Με τὸ άθροισμα τών τεσσάρων κλασμάτων παρουσιάζουν ύψηλήν συσχέτισιν μόνον αί τιμαί Ρ κατά Bray Νο 2 εις τὰ όξινα δείγματα. Αί λοιπαί συσχετίσεις είναι μέτριοι.

Οί άνωτέρω βαθμοί συσχετισμού συμφωνοῦν με άντιστοιχούς βαθμούς διδομένους υπό άλλων έρευνητῶν. Οί Pratt και Garber (23) εις μελέτην με 31 όξινα δείγματα έδάφους τής Καλιφορνίας δίδουν ύψηλόν βαθμόν συσχετισμού μεταξύ τών τιμών Ρ κατά Olsen και Bray Νο 1. Επίσης σημειώνουν στενήν συσχέτισιν τών τιμών του Ρ κατά Olsen και Bray Νο 1 μόνον με τὸν ΑΙ - Ρ και τὸν Η<sub>2</sub>O - Ρ.

Ο Hanley (10) έξ άλλου, εις μελέτην επί όξίνων και άλκαλικῶν έδαφῶν τής Ίρλανδίας, δίδει ύψηλόν βαθμόν συσχετίσεως μεταξύ τών τιμών Ρ κατά Bray Νο 1 και ΑΙ - Ρ και μέτριον μεταξύ Olsen και Ca - Ρ.

Οί Chang και Juo (7) μελετῶντες τήν σχέσιν του άφομοιωσίμου Ρ, προσδιοριζομένου δι' έπτὰ διαφόρων μεθόδων (μεταξύ τών όποιων και αί μέθοδοι Olsen, Bray Νο 1 και Νο 2), πρὸς τὰ κλάσματα του άνοργάνου φωσφόρου εύρίσκουν επίσης ύψηλούς βαθμούς συσχετίσεως μεταξύ τών τιμών του Ρ κατά Olsen, Bray Νο 1 και Νο 2. Εις τήν ομάδα τών δειγμάτων, εις τὰ όποια ὁ Ca - Ρ είναι επικρατέστερος, αί τιμαί του Ρ κατά Olsen και Bray Νο 1 συσχετίζονται στενῶς με τās τιμάς του ΑΙ - Ρ, ένφ̄ ὁ βαθμός συσχετισμού τής Bray Νο 2 με τὸν Ca - Ρ είναι ύψηλός και με τὸν ΑΙ - Ρ μέτριος.

Οί Susuki et al. (25) δέχονται ὅτι με τὰ έκχυλιστικά τών μεθόδων Olsen και Bray Νο 1 παραλαμβάνεται από τὸ έδαφικόν δείγμα κυρίως ὁ ΑΙ - Ρ. Εις τὸ συμπέρασμα τουτο κατέληξαν, διότι κατά τήν μελέτην έδαφῶν του Michigan διεπίστωσαν στενήν συσχέτισιν τών τιμών του Ρ κατά Olsen και Bray Νο 1 μόνον με τὸν ΑΙ - Ρ.

Η τελική έκλογή μιᾶς μεθόδου δια τήν εκτίμησιν τής γονιμότητος τών έδαφῶν είναι θέμα πειραματισμού. Γίνεται πάντοτε κατόπιν δοκιμῆς πολλῶν μεθόδων εις έδάφη με γνωστήν αντίδρασιν εις τήν φωσφοροῦχον λίπανσιν, εις διάφορα φυτά. Από ὅλας τās μεθόδους καλλιτέρα είναι εκείνη, τής όποιας τὰ αναλυτικά αποτελέσματα συσχετίζονται στενώτερον είτε με τās άποδόσεις τών πειραματικῶν άγρῶν, είτε με τὰ ποσά φωσφόρου, τὰ όποια παραλαμβάνονται από τὰ φυτά.

Αν άποδειχθῆ πειραματικῶς ὅτι τὰ αναλυτικά δεδομένα μιᾶς εκ τών τεσσάρων υπό μελέτην μεθόδων συσχετίζονται στενῶς με τήν αντίδρασιν τών φυτῶν εις τήν φωσφοροῦχον λίπανσιν, ύπάρχουν μεγάλαί πιθανότητες νά δώσουν και αί άλλαι μέθοδοι τήν αὐτήν συσχέτισιν. Αί ύψηλαί συσχετίσεις μεταξύ τών τιμών Ρ τών τεσσάρων μεθόδων, καθὼς και αί συσχετίσεις εκάστης με τὰ κλάσματα του άνοργάνου φωσφόρου δίδουν τās αὐτάς πιθανότητας εις ὅλας, όταν εφαρμόζονται εις τὰ αὐτά έδάφη και φυτά. Αί πιθανότητες δια τήν αὐτήν συσχέτισιν τών τιμών Ρ τών μεθόδων με τήν άπόδοσιν μεγαλώνουν, όταν ὁ πειραματισμός περιορίζεται εις τὰ όξινα και άλκαλικά μη άσβεστούχα έδάφη, και τουτο διότι εις αὐτά οί βαθμοί συσχετισμού είναι ύψηλότεροι. Τουναντίον εις τὰ άσβεστούχα έδάφη αί πιθανότητες περιορίζονται. Οί βαθμοί συσχετισμού μεταξύ τών τιμών Ρ τών μεθόδων είναι μικρότεροι.

Εις τήν χώραν μας έχουν δοκιμασθῆ και δοκιμάζονται ακόμη και αί τέσσαρες μέθοδοι. Τὰ πρῶτα ὀλίγα συμπεράσματα εξ άντιστοιχῶν συσχετίσεων αναλυτικῶν και πειραματικῶν δεδομένων εύρίσκονται εις συμφωνίαν με τās άνωτέρω ύποθέσεις.

Οί Μπέρκος και Καλλίνης (18) εύρίσκουν ὅτι αί μέθοδοι Dirks - Scheffer και Olsen διαχωρίζουν με τήν αὐτήν επιτυχίαν τὰ έδάφη από άπόψεως άντιδράσεως του βάμβακος εις τήν φωσφοροῦχον λίπανσιν. Έκ τών 56 πειραματικῶν άγρῶν βάμβακος, οί όποιοι χωρίζονται βάσει του αναλυτικού άποτε-

λέσματος κατά Dirks - Scheffer και Olsen εις δύο κατηγορίας (άντιδρώντας και μη εις την φωσφορούχον λίπανσιν) μόνον 4 δέν κατατάσσονται εις την αυτήν κατηγορίαν υπό άμφοτέρων των μεθόδων. Άλλά και εις αυτούς άκόμη αϊ αναλυτικαι τιμαι εύρίσκονται εις τὰ όρια των τιμών διαχωρισμού των έδαφών.

Οϊ Κατακουζηνός και Κελπερή (14) συγκρίνοντες 6 μεθόδους προσδιορισμού άφομοιωσίμου Ρ, εύρίσκουν ότι αϊ μέθοδοι Dirks - Scheffer και Olsen και έν μέρει ή Bray No 1 άνταποκρίνονται εις τον ύπολογισμόν των λιπαντικών άναγκών του σίτου εις φωσφόρον με την αυτήν έπιτυχίαν. Οϊ προαναφερθέντες εύρίσκουν έπίσης ότι, όταν ή πειραματική σύγκρισις των μεθόδων περιορίζεται εις τὰ άσβεστούχα έδάφη, ή μέθοδος Olsen υπερέχει των μεθόδων Dirks - Scheffer και Bray No 1. Η στενή συσχέτισις μεταξύ του ποσού Ρ κατά Olsen εις τὰ έδάφη και της άποδόσεως του σίτου πιστοποιείται και από την μελέτην των Πολυζοπούλου - Τασουλά - Σχοινά (22).

Ο μικρός αριθμός των Έλληνικών πειραματικών δεδομένων δέν έπιτρέπει την εξαγωγήν τελικών συμπερασμάτων δια την καλλιτέραν μέθοδον. Η συνεχιζόμενη έρευνα, βάσει των εκάστοτε ένδειξεων, άποσκοπεϊ εις τὸ νὰ άποκαλύψη την καλλιτέραν δια τὰ Έλληνικά έδάφη μέθοδον ή μεθόδους προσδιορισμού του Ρ δια συμβουλευτικήν λίπανσιν.

Δια νὰ εϊναι μία μέθοδος προσδιορισμού άφομοιωσίμου Ρ δια συμβουλευτικήν λίπανσιν έπιτυχής, πρέπει τὸ εκχυλιστικόν της διάλυμα νὰ παραλαμβάνη από τον έδαφικόν φωσφόρον τὸ κλάσμα ή τὰ κλάσματα εκείνα, τὰ όποια εϊναι κύριαι πηγαί τροφοδοτήσεως του έδάφους δι' άφομοιωσίμου Ρ από τὰ φυτά.

Οϊ Chang και Juo (?) ύποστηρίζουν ότι, όταν ή κυρία πηγή τροφοδοτήσεως των φυτών δια άφομοιωσίμου Ρ εϊναι τὸ κλάσμα του φωσφορικού άσβεστίου, τότε αϊ μέθοδοι με εκχυλιστικά διαλύματα όξίνης άντιδράσεως δύνανται καλλίτερον νὰ άποκαλύψουν τὰ έπίπεδα του άφομοιωσίμου έδαφικού Ρ. Όταν κύριαι πηγαί εϊναι τὸ φωσφορικόν άργίλλιον και ὁ φωσφορικὸς σίδηρος, τότε καλλίτερα εϊναι τὰ εκχυλιστικά διαλύματα άλκαλικής άντιδράσεως. Τέλος, όταν και αϊ τρεῖς μορφαί άποτελοῦν τὰς κυρίας πηγὰς άφομοιωσίμου Ρ, τότε καλλίτεροι εϊναι αϊ μέθοδοι με εκχυλιστικά διαλύματα όξίνου NH<sub>4</sub>F. Οϊ άνωτέρω έρευνηταί άσχολούμενοι με έδάφη της Taiwan, εύρίσκουν ότι ή άντίδρασις της όρύζης εις την φωσφορούχον λίπανσιν συσχετίζεται καλλίτερον με τον Ρ, τον εκχυλιζόμενον δι' άλκαλικῶν διαλυμάτων, όλιγότερον με τον εκχυλιζόμενον δι' όξίνου NH<sub>4</sub>F και έλάχιστα με εκείνον, ὁ όποῖος εκχυλίζεται δι' ισχυρῶν όξέων. Τοῦτο συμβαίνει, διότι εις τὰ έδάφη αυτά κυρία πηγή τροφοδοτήσεως δι' άφομοιωσίμου Ρ εϊναι ὁ φωσφορικὸς σίδηρος.

Οϊ Al - Abbas και Barber (4) έχουν δείξει, ότι εκ των κλασμάτων του άνοργάνου φωσφόρου των

έδαφών της Indiana, τὸ κλάσμα του φωσφορικού σιδήρου συσχετίζεται στενώτερον με τον υπό των φυτών άφομοιώσιμον φωσφόρον. Ύποστηρίζουν δε και αυτοῖ ότι ή μέθοδος προσδιορισμού άφομοιωσίμου Ρ δια τὰ έδάφη αυτά πρέπει νὰ εκχυλίση τὸ κλάσμα του φωσφορικού σιδήρου εις μεγαλύτερον βαθμόν από ὅ,τι τὰ άλλα κλάσματα. Οϊ προαναφερθέντες, με βάση την εκχύλισιν του φωσφορικού σιδήρου, άνέπτυξαν νέαν μέθοδον προσδιορισμού Ρ δια τὰ έδάφη της Indiana. Τὰ αναλυτικά δεδομένα της νέας μεθόδου συσχετίζονται καλλίτερον με τον υπό των φυτών προσλαμβανόμενον φωσφόρον από ὅ,τι τὰ αναλυτικά δεδομένα των μεθόδων Purdue, Olsen, Bray No 1, Bray No 2 και water - extracted.

Εις τὰ Έλληνικά έδάφη, τὰ όποια ως έπί τὸ πλείστον εϊναι άλκαλικά και άσβεστούχα, δέν έχει πιστοποιηθῆ άκόμη ὁ βαθμὸς άποσθρώσεως των φωσφορικῶν ένώσεων, καθὼς και τὸ ποσοστὸν συνεισφορᾶς των εις τον έφοδιασμόν του έδάφους δι' άφομοιωσίμου φωσφόρου, υπό τὰς επικρατούσας έδῶ έδαφολογικὰς και κλιματολογικὰς συνθήκας.

Τὰ συμπεράσματα της παρούσης μελέτης δεικνύουν, ότι εις τὰ μελετηθέντα έδάφη επικρατεστέρα μορφή του φωσφόρου εϊναι ή ήνωμένη μετὰ του άσβεστίου και ότι αϊ τιμαί του Ca - Ρ δέν συσχετίζονται στενῶς με τὰς τιμὰς Ρ των υπό δοκιμὴν μεθόδων Dirks - Scheffer, Olsen, Bray No 1 και Bray No 2.

Δεχόμενοι τὰς άνωτέρω άπόψεις των Chang και Juo καθὼς και των Al - Abbas και Barber κρίνομεν σκόπιμον ὅπως εις την έρευνητικήν προσπάθειαν πρὸς εκλογήν της καλλιτέρας μεθόδου προσδιορισμού άφομοιωσίμου Ρ συμπεριληφθοῦν πρὸς δοκιμὴν και μέθοδοι, των όποίων τὰ αναλυτικά άποτελέσματα συσχετίζονται στενώτερον πρὸς τὸ Ca - Ρ. Οὔτως, ή πειραματική συγκριτική δοκιμὴ των μεθόδων θὰ καλύπτῃ και τὰ τέσσαρα βασικά κλάσματα του άνοργάνου έδαφικού φωσφόρου.

#### Περίληψις και συμπεράσματα

Εις δείγματα έδάφους εξ 84 άγρῶν διαφόρων περιοχῶν της Ελλάδος προσδιωρίσθη ὁ άφομοιώσιμος φωσφόρος δια των μεθόδων Dirks - Scheffer, Olsen, Bray No 1 και Bray No 2. Εις τὰ αυτά δείγματα προσδιωρίσθησαν έπίσης, δια της μεθόδου των Chang και Jackson, τέσσαρα κλάσματα άνοργάνου φωσφόρου : ὁ ύδατοδιαλυτὸς φωσφόρος (H<sub>2</sub>O - Ρ), ὁ φωσφόρος υπό μορφήν φωσφορικού άργιλίου (Al - Ρ), ὁ φωσφόρος υπό μορφήν φωσφορικού σιδήρου (Fe - Ρ) και ὁ φωσφόρος υπό μορφήν φωσφορικού άσβεστίου (Ca - Ρ).

Τὰ 84 δείγματα της μελέτης βάσει της άντιδράσεως (pH) αυτών και της περιεκτικότητός των εις CaCO<sub>3</sub> διεχωρίσθησαν εις τρεῖς κατηγορίας : όξινα, άλκαλικά και άσβεστούχα.

Δια την άνεύρεσιν τυχόν όμοιότητος μεταξύ των τεσσάρων μεθόδων προσδιορισμού άφομοιωσίμου

P εις την έκλεκτικὴν διάλυσιν τῶν ἀνοργάνων κλασμάτων τοῦ P ὑπελογίσθησαν οἱ συντελεσταὶ τῆς γραμμικῆς συσχέτισεως μεταξύ ὄλων τῶν ἀναλυτικῶν δεδομένων.

Τὰ ἀποτελέσματα τῆς μελέτης ἔδειξαν ὅτι :

1. Διὰ τῆς μεθόδου Bray No 2 ἐκχυλίζονται καὶ εἰς τὰς τρεῖς κατηγορίας δειγμάτων τὰ μεγαλύτερα ποσὰ φωσφόρου, ἐνῶ διὰ τῆς μεθόδου τῶν Dirks - Scheffer τὰ μικρότερα. Αἱ μέθοδοι Olsen καὶ Bray No 1 ἐκχυλίζουν τὰ αὐτὰ περίπου ποσὰ P, μικρότερα ἐκείνων τῆς Bray No 2 καὶ μεγαλύτερα τῶν τῆς Dirks - Scheffer.

2. Ἐπικρατεστέρα μορφή τοῦ ἀνοργάνου ἔδαφικοῦ φωσφόρου καὶ εἰς τὰς τρεῖς κατηγορίας δειγμάτων εἶναι τὸ φωσφορικὸν ἀσβέστιον. Τὰ ποσὰ τοῦ φωσφορικοῦ ἀργιλίου εἶναι μεγαλύτερα τῶν ποσῶν τοῦ φωσφορικοῦ σιδήρου εἰς τὰ ἀσβεστοῦχα δείγματα, ἐνῶ εἰς τὰ ἀλκαλικά εἶναι περίπου τὰ αὐτά. Εἰς τὰ ὄξινα δείγματα ὁ φωσφορικὸς σίδηρος ὑπερτερεῖ κατὰ τι τοῦ φωσφορικοῦ ἀργιλίου.

3. Αἱ περιεκτικότητες τῶν ἔδαφοδειγμάτων εἰς ὕδατοδιαλυτὰς φωσφορικὰς ἐνώσεις εἶναι πολὺ μικραὶ ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς περιεκτικότητας εἰς ἄλλα κλάσματα P.

4. Τὰ ἀποθέματα τοῦ ἀνοργάνου φωσφόρου εἶναι ἱκανοποιητικά. Ὡς ἐκ τούτου ἡ λύσις τοῦ προβλήματος τῆς φωσφοροῦχου λιπάνσεως ἢ μὴ τῶν ἔδαφῶν, τὰ ὁποῖα ἀντιπροσωπεύονται ὑπὸ τῶν δειγμάτων τῆς μελέτης, πρέπει νὰ ἀναζητηθῇ εἰς τοὺς παράγοντας ἐκείνους, οἱ ὁποῖοι ἐλέγχουν καὶ ρυθμίζουν τὴν μετατροπὴν τῶν ἀποθεμάτων αὐτῶν εἰς ἀφομοιώσιμον μορφήν.

5. Αἱ σχέσεις τοῦ φωσφορικοῦ ἀσβεστίου πρὸς τὸ φωσφορικὸν ἀργίλλιον καὶ τὸν φωσφορικὸν σίδηρον εἶναι μεγαλύτεραι εἰς τὰ ἀσβεστοῦχα ἔδαφη καὶ μικρότεραι εἰς τὰ ὄξινα. Ἐκ τούτου πιστοποιεῖται ὅτι ἡ χημικὴ ἀποσάθρωσις τῶν μελετηθέντων ἔδαφῶν εἶναι περιορισμένη εἰς τὰ ἀσβεστοῦχα ἔδαφη, ἐνῶ εἰς τὰ ὄξινα εἶναι περισσότερον προχωρημένη.

6. Αἱ γραμμικαὶ συσχέτισεις τῶν ἀναλυτικῶν τιμῶν P τῶν τεσσάρων μεθόδων προσδιορισμοῦ ἀφομοιώσιμου P δεικνύουν ὅτι οἱ βαθμοὶ συσχετισμοῦ τῶν μεθόδων ἀνὰ δύο εἶναι ὑψηλοὶ, θετικοὶ καὶ στατιστικῶς ὑψηλότατα σημαντικοί. Μικρότεραι τιμαὶ συντελεστῶν συσχετισμοῦ δίδονται εἰς τὰ ἀσβεστοῦχα δείγματα καὶ μεγαλύτεραι εἰς τὰ ὄξινα καὶ ἀλκαλικά. Ὅλαι αἱ τιμαὶ P συσχετίζονται στενῶς μόνον μετὰ τὰς τιμὰς P ὑπὸ μορφήν φωσφορικοῦ ἀργιλίου καὶ μετρίως πρὸς τὸν ὕδατοδιαλυτὸν P καὶ τὸν φωσφόρον ὑπὸ μορφήν φωσφορικοῦ σιδήρου.

7. Ἐκ τῶν συσχέτισεων αὐτῶν φαίνεται ὅτι τὰ ἐκχυλιστικὰ διαλύματα τῶν τεσσάρων μεθόδων ἔχουν μίαν μεγάλην ὁμοιότητα εἰς τὴν έκλεκτικὴν διάλυσιν τῶν ἀνοργάνων ἔδαφικῶν φωσφορικῶν ἐνώσεων.

8. Αἱ πιθανότητες ὄλων τῶν μεθόδων νὰ δώσουν τὴν αὐτὴν συσχέτισιν μετὰ τὴν ἀντίδρασιν τῶν φυτῶν εἰς τὴν φωσφοροῦχον λίπανσιν μεγαλώνουν, ὅταν ὁ πειραματισμὸς περιορίζεται εἰς τὰ ὄξινα καὶ ἀλκαλι-

κὰ ἔδαφη. Τουναντίον εἰς τὰ ἀσβεστοῦχα, αἱ πιθανότητες περιορίζονται.

9. Οὐδεμιᾶς ἐκ τῶν μελετηθεισῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ ἀφομοιώσιμου P αἱ τιμαὶ συσχετίζονται στενῶς μετὰ τὸν φωσφόρον ὑπὸ μορφήν φωσφορικοῦ ἀσβεστίου. Κρίνεται σκόπιμον ὅπως εἰς τὴν ἐρευνητικὴν προσπάθειαν πρὸς ἐκλογὴν τῆς καλλιτέρας μεθόδου προσδιορισμοῦ ἀφομοιώσιμου φωσφόρου διὰ συμβουλευτικὴν λίπανσιν συμπεριληφθοῦν πρὸς δοκιμὴν καὶ μέθοδοι, τῶν ὁποίων τὰ ἀναλυτικὰ δεδομένα συσχετίζονται στενώτερον πρὸς τὸν φωσφόρον ὑπὸ μορφήν φωσφορικοῦ ἀσβεστίου.

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

THOMAS L. KALLINIS: The available phosphorus and its inorganic fractions in some greek soils.

Available P was determined in 84 soil samples taken from different sites of Greece, by the Dirks-Scheffer, Olsen, Bray No 1, and Bray No 2 methods. In the same samples four fractions of soil P by the Chang and Jackson method was also determined. These fractions were: water soluble P (H<sub>2</sub>O-P), b) aluminium phosphate (Al-P), c) iron phosphate (Fe-P) and d) calcium phosphate (Ca-P).

The 84 soil samples studied were separated into 3 categories according to their pH, and CaCO<sub>3</sub> content: a) acid soils, b) alkaline soils and c) calcareous soils.

To express the relative similarity in selectivity of extraction of the inorganic fractions of soil phosphates of the four methods tested, the correlation coefficient between the values of available P of the soils selected and the various P fractions of the same soils was calculated.

The results led to the following conclusions :

1. From all the samples of all three soil categories method Bray No 2 extracts the greater quantity of P and method Dirks-Scheffer the smaller. Methods Olsen and Bray No 1 extract almost the same quantity of P which lies between the quantities extracted by the Bray No 1 and Dirks-Scheffer method.

2. The predominant fraction of soil P is calcium phosphate in all three soil categories. In the calcareous soils the aluminum phosphate is more than the iron phosphate, while in the alkaline soils these fractions are in equal quantities. In the acid soils iron phosphate is more than aluminum phosphate.

3. The water soluble P of the soils studied is much lesser than the other P fractions.

4. The inorganic P reserves are adequate. Consequently the problem of the P fertilization of the soils lies in the factors controlling the conversion of these P reserves into the available for the plants P form.

5. The Ca-P/Al-P and the Ca-P/Fe-P ratios are larger in the calcareous soils as compared with the acid soils. This gives evidence to conclude that the weathering is more advanced in the acid than in the calcareous soils.

6. The linear correlation of the values of P content obtained by the four methods tested shows that the correlation coefficients of these methods are positive and highly statistically significant. These coefficients are higher in the acid and alkaline soils and smaller in the calcareous soils. All values of the available P are highly correlated only with the Al-P and moderately with the H<sub>2</sub>O-P as well as with the Fe-P.

7. These correlations show that the extractants of the four different methods tested are similar in their

ability to extract selectively the inorganic fractions of the soil P.

8. All methods have the same probability to be correlated with the plant response to the P-fertilization when experimenting with acid and alkaline soils. This correlation is limited when experimenting with calcareous soils.

9. There no correlation between the various soil tests studied and the Ca-P.

It is proposed that a new investigation is necessary among other soil tests whose results are closer correlated with the Ca-P fraction of the soil P.

(Contribution from the Inst. of Soils and Fertilizers of the Ministry of Agriculture, Athens, Greece).

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- AL-ABBAS, A.H. and BARBER, S.A. (1964): Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28: 218-224.
- ΑΡΓΥΡΙΑΔΗΣ Γ. (1966): 'Επιστ. Δελτ. Νο 1 Σταθ. 'Ερευν. και λιπασμ. Θεσσαλονίκης.
- BISHOP, W.D. and BARBER, S.A. (1958): Soil Sci. Soc. Am. Proc. 22: 435-439.
- BRAY, R.H. and KURTZ, L.T. (1945): Soil Sci. 59: 39-46.
- CHANG, S.C. and JACKSON, M.L. (1957): Soil Sci. 84: 133-144.
- CHANG, S.C. and JACKSON, M.L. (1958): J. Soil Sci. 9: 109-119.
- CHANG, S.C. and JUO, S.R. (1963): Soil Sci. 95: 91-96.
- DIRKS, B and SCHEFFER, F (1955): In Methodenbuch Band I. Neumann Verlag-Radebenl und Berlin.
- FIFE, C.V. (1959): Soil Sci. 87: 83-88.
- GLENN, R.C. et al. (1959): Agr. Als. p. 9.
- HANLEY, K. (1962): In Soil Phosphorus Tech. Bul. No. 13, M.A.F.F.
- Hsu, P.H. and JACKSON, M.L. (1960): Soil Sci. 90: 16-24.
- JACKSON, M.L. (1958): Soil Chemical Analysis. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J.
- ΚΑΤΑΚΟΥΖΗΝΟΣ Δ. και ΚΕΛΠΕΡΗ ΕΛ. (1964): Γεωργ. Δελτ. Παρ. 8 Τεύχ. 18.
- KURTZ, L.T. et al. (1946): Soil Sci. 61: 111-124.
- LYON T.L. et al. (1956): In The Nature and Properties of Soils, p. 475. N.Y. McMillan Co.
- ΜΗΤΑΚΙΔΗΣ Θ. (1963): 'Εφαρμογή Στατιστικών μεθόδων. Συνδ. Χημ. Ε. 'Ελλάδος.
- ΜΠΕΡΚΟΣ Ν. και ΚΑΛΛΙΝΗΣ Θ. (1964): 'Επιστ. Δελτ. Νο 5 'Ινστ. 'Εδαφ. και Λιπασμ.
- NELSON, W.T. et al. (1953): In Soil and Fertilizer Phosphorus in Crop Nutrition. Acad. Press, N.Y.
- OLSEN, J.T. et al. (1954): U.S.D.A. Cir. 939.
- PETERSON, G.W. and COREY, R.B. (1966): SSS Am. Proc. 30: 563-565.
- ΠΟΛΥΖΟΠΟΥΛΟΣ Ν. και ΤΑΣΟΥΛΑΣ Ι. ΣΧΟΙΝΑΣ ΣΤ. 'Επ. Δελ. Νο 1 Στ. 'Ερ. 'Εδαφ. και Λιπ. Θεσ/νίκη.
- PRATT, P.F. and GARBER, M.J. (1964): SSS Am. Proc. 28: 23-26.
- STELLY, M. and PIERRE, W.H. (1943): SSS Am. Proc. 7: 139-147.
- SUSUKI, A., LAWTON, K. and DOLL, E.C. (1963): SSS Am. Proc. 27: 401-403.
- TEUSCHER, H. and ADLER, R. (1960): In The Soil and its Fertility. p. 206, Reinhold Publ., N.Y.
- TISDALE, S.L. and NELSON, W. (1964): In Soil Fertility and Fertilizers, p. 64, The McMillan Co.
- WILLIAMS, C.H. (1950): J. Agr. Sci. 40: 233-242.

### ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΟΣ ΤΩΝ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΘΕΝΤΩΝ ΕΛΑΙΩΝ, ΔΙΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ ΤΩΝ ΟΞΕΩΝ ΑΥΤΩΝ ΕΠΙ ΑΝΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ DUOLITE A<sub>6</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

'Υπό Α. Χ. ΧΑΤΟΥΠΗ

Αί κατιονανταλλακτικά ρητίναι χρησιμοποιούνται υπό πολλών έρευνητών διά τήν απομάκρυνσιν ίχνών βαρέων μετάλλων έξ ελαίων ίνα έπαυξηθῆ ή σταθερότης αυτών έναντι τῆς όξειδώσεως (1,2).

'Επίσης έχρησιμοποιήθησαν άνιονανταλλακτικά ρητίναι διά τήν έξουδετέρωσιν τών ελαίων και εύρέθη, ότι αυτή έχει εύνοϊκήν επίδρασιν επί τῆς σταθερότητος αυτών. (3)

Εκτός όμως τῆς έξουδετερώσεως τών ελαίων υπό άνιονανταλλακτικῶν ρητινῶν εύρισκομένων υπό ύδροξυλικήν μορφήν, άπεδείχθη ότι ή έξουδετέρωσις τών όξεών αυτών δύναται να έπιτευχθῆ διά φυσικῆς προσροφήσεως επί άνιονανταλλακτικῶν ρητινῶν εύρισκομένων υπό μορφήν αλάτων (4).

Η τελευταία αυτή μέθοδος παρουσιάζει τό πλεονέκτημα τῆς εύκόλου αναγεννήσεως τῆς στήλης δι' άπλῆς αλλαγῆς διαλύτου, ώς λ.χ. προσρόφησης έκ διαλύτου βενζίνης - αναγέννησις διά διαλύτου βενζίνης: αιθανόλης 1:1

Τό άντικείμενον τῆς παρουσίης μελέτης είναι ή εξέτασις τῆς θερμικῆς σταθερότητος τών διά τῆς ώς άνω μεθόδου έξουδετερωθέντων ελαίων.

Πειραματικόν μέρος

A) Χρησιμοποιηθεῖσαι ὕλαι:

- Βενζίνη σημ. ζέσ. 35° - 45° C
- Αϊθανόλη 95°
- 'Ανιονανταλλακτική ρητίνη Duolite A<sub>6</sub> άσθενοῦς βασικοῦ τύπου.
- Alumina Merck.
- Tonsil Optimum τοῦ Γερμανικοῦ οἴκου Süb Chemie.
- 'Αποχρωστικός άνθραξ B.D.H.

B) Χρησιμοποιηθεῖσαι μέθοδοι άνάλυσεως.

1) Προσδιορισμός όξύτητος. Οὔτος έπιτελείται ώς αναγράφεται εις τό Official and Tentative Methods of the American Oil Chemist's Society.



2) Προσδιορισμός της θερμικής σταθερότητας των ελαίων. Ο προσδιορισμός ούτος επιτελείται ως εξής:

Εντός ποτηρίου ζέσεως 100 ml φέρονται 5,0 γρ. έλαιου, ζυγίζονται με ακρίβειαν 1/10 mgr και διατηρούνται εντός πυριατηρίου θερμοκρασίας 64°C. Άνα 24ωρον διά ζυγίσεως παρακολουθείται η αύξησις του βάρους αυτών εκ της προσλήψεως του οξυγόνου. Η απότομος αύξησις του βάρους των ελαίων δεικνύει το τέλος της περιόδου της οξειδωτικής έπφάσεως, ό δε σημειούμενος χρόνος είναι το μέτρον της σταθερότητας αυτών.

3) Μέθοδος έξουδετερώσεως των ελαίων. Διά την παρασκευήν των στηλών έξουδετερώσεως χρησιμοποιούνται χρωματογραφικά στήλαι ύψους 50cm και έσωτερικής διαμέτρου 19mm. Διά την πλήρωσιν των στηλών αυτών χρησιμοποιείται ρητίνη Duolite A<sub>6</sub> μέσης διαμέτρου κόκκων 0,2-0,5 mm. Η παρασκευή του φωσφορικού άλατος της ρητίνης γίνεται διά διαβίβάσεως ύδατικού διαλύματος φωσφορικού όξέος 5% εις αναλογίαν 100 πλασίαν της όλικής χωρητικότητος της στήλης. Η περίσσεια του όξέος άπομακρύνεται διά διαβίβάσεως αιθυλικής άλκοόλης και έν συνεχεία η εκτόπισις αυτής υπό βενζίνης (περίπου 200 ml). Η έκπλυσις της στήλης διά βενζίνης συνεχίζεται μέχρις ότου τα 100 ml της έξερχομένης βενζίνης παύσουν να δίδουν σταθμητόν υπόλειμμα.

Διά της στήλης διαβιβάζεται διάλυμα έλαιου εις βενζίνην 20% και εις ποσότητα τοιαύτην, ώστε η εις ελεύθερα όξέα ποσότης αυτού να είναι μικροτέρα των 0,5 gr. Το έξουδετερωθέν έλαιον παραλαμβάνεται έν συνεχεία διά διαβίβάσεως 150 ml βενζίνης. Ο διαλύτης περαιτέρω άπομακρύνεται δι' άποστάξεως και τα τελευταία ίχνη διά διαβίβάσεως ρεύματος άζώτου εις θερμοκρασίαν 100°C.

4) Κατεργασία διά ένεργοποιουμένου όξειδίου του άργιλίου (Alumina). Πρό της χρησιμοποίησεως του όξειδίου του άργιλίου γίνεται ένεργοποίησις αυτού διά θερμάνσεως επί 3 ώρας εις 400°C. Διά την κατεργασίαν των ελαίων χρησιμοποιείται ένεργοποιημένον όξειδιον του άργιλίου εις αναλογίαν 20% και το έλαιον άναδεύεται ίσχυρώς επί 20 λεπτά. Μετά ταύτα άπομακρύνεται το όξειδιον του άργιλίου διά διηθήσεως.

5) Κατεργασία διά Tonsil ή άποχρωστικού άνθρακος. Κατ' άνάλογον τρόπον το έλαιον κατεργάζεται με Tonsil optimum ή κόνιν άποχρωστικού άνθρακος εις αναλογίαν 20% επί 20 λεπτά και έν συνεχεία άπομακρύνεται διά διηθήσεως.

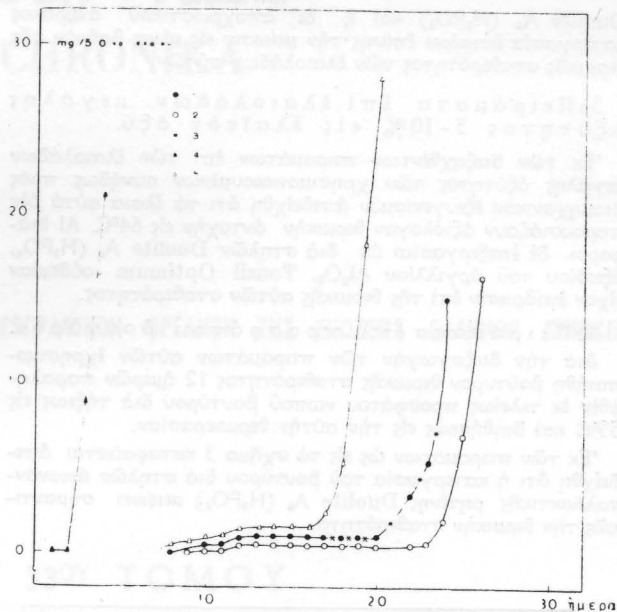
ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΟΣ ΤΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

1) Πειράματα επί ελαιολάδων μικράς όξύτητος 0,5-0,56% εις ελαϊκόν όξύ μετρίας θερμικής σταθερότητος εις 64°C.

Τα άποτελέσματα των πειραμάτων των διεξαχθέντων επί των ελαιολάδων αυτών άνευ και μετά κατεργασίαν δι' άνιονανταλλακτικής ρητίνης Duolite A<sub>6</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), όξειδίου του άργιλίου Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tonsil optimum και άποχρωστικού άνθρακος περιλαμβάνονται εις το σχήμα 1. Έκ των καμπυλών του σχήματος αυτού άποδεικνύεται: α) ότι η έξουδετέρωσις διά στήλης Duolite A<sub>6</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ούσιωδώς συντελεί εις την έπαύξησιν της θερμικής σταθερότητος των ελαιολάδων αυτών. β) Η κατεργασία διά Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ούδεμίαν ούσιώδη μεταβολήν επιφέρει επί της θερμικής σταθερότητος αυτών. γ) Η κατεργασία διά άποχρωστικής γής Tonsil Optimum επιφέρει ούσιώδη μείωσιν της θερμικής σταθερότητος αυτών και δ) κατεργασία δι' άποχρωστικού άνθρακος επιφέρει τελείαν καταστροφήν της σταθερότητος αυτών.

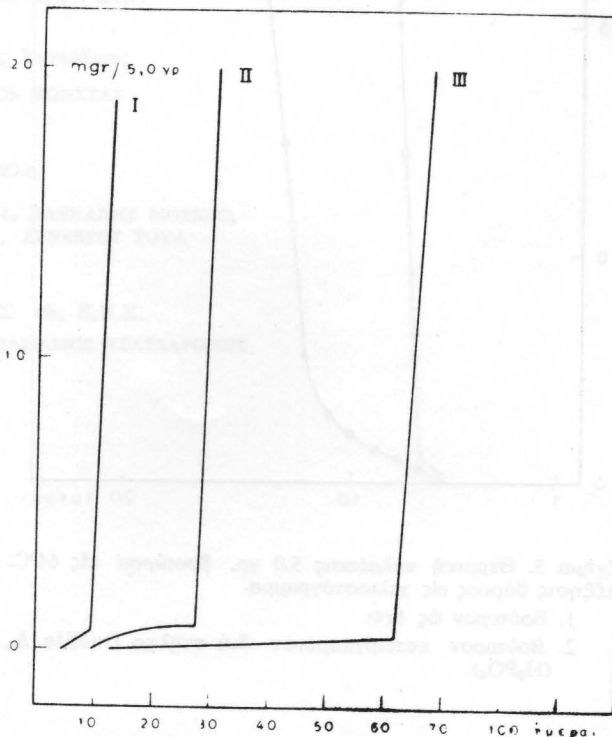
2) Πειράματα επί άγουρελαίων έξαιρετικής θερμικής άντοχής (62 ήμερών) εις 64°C.

Τα άποτελέσματα εκ των γενομένων πειραμάτων επί των ελαιολάδων αυτών αναφέρονται εις το σχήμα 2. Έκ της μελέτης αυτού καταφαίνεται ότι η θερμική σταθερότης μειούται σημαντικώς κατά την έξουδετέρωσιν των όξέων διά στήλης



Σχήμα 1. Θερμική παλαίωσις 5,0 γρ. παρθ. ελαιολάδου (όξύτητος 0,56%) εις 64°C. Αύξησις βάρους εις χιλιοστόγρ.

1. Άκατέργαστον έλαιόλαδον
2. Έλαιόλαδον κατεργασμένον διά στήλης Duolite A<sub>6</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
3. Έλαιόλαδον κατεργασμένον δι' όξειδίου του άργιλίου Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
4. Έλαιόλαδον κατεργασμένον δι' άποχρωστικού άνθρακος B.D.H.
5. Έλαιόλαδον κατεργασμένον διά Tonsil Optimum.



Σχήμα 2. Θερμική παλαίωσις 5,0 γρ. άγουρελαίου έξαιρετικής ποιότητος εις 64°C.

- I. Άγουρέλαιον κατεργασμένον δι' άποχρωστικού άνθρακος.
- II. Άγουρέλαιον κατεργασμένον διά στήλης Duolite A<sub>6</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
- III. Άγουρέλαιον άνευ κατεργασίας

Duolite A<sub>6</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) και ή δι' άποχρωστικού άνθρακος κατεργασία επιφέρει επίσης την μείωσιν εις μέγα βαθμόν τής θερμικής σταθερότητος τών ελαιολάδων αυτών.

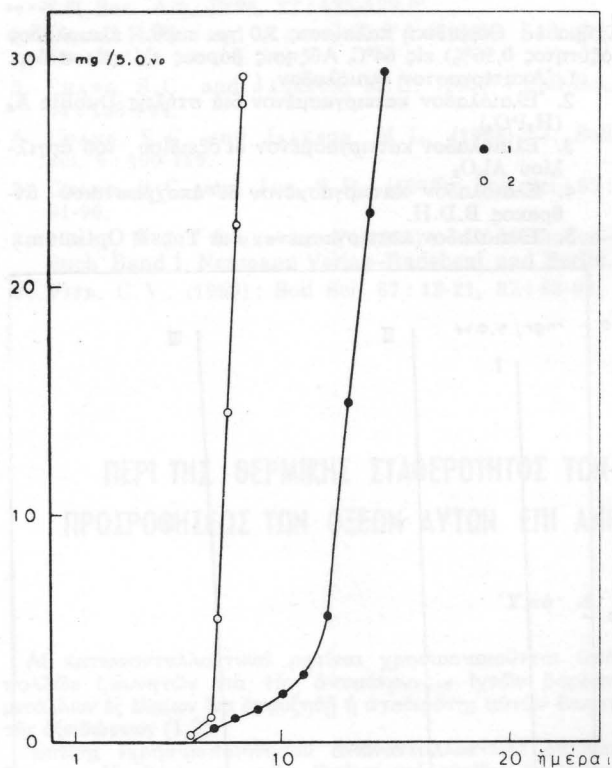
3) Πειράματα επί ελαιολάδων μεγάλης όξύτητος 5-10% εις ελαϊκόν όξύ.

Έκ τών διεξαχθέντων πειραμάτων επί τών ελαιολάδων μεγάλης όξύτητος τών χρησιμοποιουμένων συνήθως πρός βιομηχανικόν έξευγενισμόν άπεδείχθη ότι τά ελαια αυτά δέν παρουσιάζουν αξιόλογον θερμικήν άντοχήν εις 64°C. Αί διάφοροι δέ έπεξεργασίαι ώς διά στηλών Duolite A<sub>6</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), όξειδίου του άργιλίου Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tonsil Optimum ούδεμίαν είχον επίδρασιν επί τής θερμικής αυτών σταθερότητος.

4) Πειράματα επί προσφάτου βουτύρου.

Διά τήν διεξαγωγήν τών πειραμάτων αυτών έχρησιμοποίηθη βούτυρον θερμικής σταθερότητος 12 ήμερών παραληφθέν εκ τελείως προσφάτου νωπού βουτύρου διά τήξεως εις 55°C και διηθήσεως εις τήν αυτήν θερμοκρασίαν.

Έκ τών πειραμάτων ώς εις τό σχήμα 3 καταφαίνεται άπεδείχθη ότι ή κατεργασία του βουτύρου διά στηλών άνιονανταλλακτικής ρητίνης Duolite A<sub>6</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) μειώνει σημαντικώς τήν θερμικήν σταθερότητα.



Σχήμα 3. Θερμική παλαίωσις 5,0 γρ. βουτύρου εις 64°C. Αύξησις βάρους εις χιλιοστόγραμμα.

1. Βούτυρον ώς έχει
2. Βούτυρον κατεργασμένον διά στήλης Duolite A<sub>6</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

## Σχόλια

Έκ του πειραματικού μέρους τής παρούσης έργασίας άποδεικνύεται ότι ή έξουδετέρωσις τών ελαιολάδων διά φυσικής προσροφήσεως τών όξέων επί στηλών άνιονανταλλακτικής ρητίνης Duolite A<sub>6</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) έπαυξάνει τήν θερμικήν άντοχήν τών ελαιολάδων μόνον έφ' όσον παρουσιάζουν αξιόλογον θερμικήν άντοχήν. Ούδεμίαν δέ βελτίωσιν επιφέρει εις τά μη παρουσιάζοντα θερμικήν άντοχήν ελαιολάδα μεγάλης όξύτητος.

Αί διάφοροι κατεργασίαι επί τών έξαιρετικής ποιότητας άγουρελαίων επιφέρουν μικράν ή μεγάλην μείωσιν τής θερμικής άντοχής αυτών εις 64°C.

Η έπερχομένη εις τά ελαιολάδα μετρίας θερμικής άντοχής βελτίωσις τής σταθερότητος όφείλεται πιθανώς εις τήν άπομάκρυνσιν διά προσροφήσεως έξ αυτών τών προσξειδωτικώς δρώντων σωμάτων ώς λ.χ. τών ύδροϋπεροξειδίων.

## Εύχαριστίαι

Θεωρώ ύποχρέωσίν μου όπως εκφράσω τās άπείρους εύχαριστίας μου εις τόν 'Υφηγητήν κ. Λυσ. Νιννήν διά τās πολυτίμους συμβουλās ός μοι παρέσχε κατά τήν έν γένει διεσχ γήν τής παρούσης έργασίας.

## RESUME

HATOUPIS A. H.: La stabilité thermique des huiles neutrales par absorption naturelle des acides contenus sur anionexchange résine Duolite A<sub>6</sub>.

Dans la presente thèse on recherche l'action sur la neutralisation des huiles par absorption naturelle des acides indépendants sur anionexchange résine Duolite A<sub>6</sub> sous forme du phosphate.

Dans ce but on a pris des solutions des huiles dans la benzine 40 - 60° C et de contenance 20% en huile et on a transmis par la pile Duolite A<sub>6</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Ensuite l'huile neutre a été pris par evaporation du soluble dans le courant d'azote.

La stabilité des huiles primitives ainsi que ceux qui ont été neutralisées a été déterminé par l'augmentation du poids des échantillons constatée toutes les 24 heures sur une quantité d'huile 5,0 gr dans un verre d'une capacité de 50 ml durant leur conservation au four a une temperature de 64° C.

D'après la recherche expérimentale a été prouvée que la stabilité thermique de l'huile d'olive d'une petite stabilité thermique (0,-2,0 jours) nullement a été influencée.

Par contre la stabilité thermique d'une stabilité thermique moyenne (10 - 20 jours) s'améliore, alors que la stabilité thermique des huiles d'une grande stabilité thermique (30 - 60 jours) diminue.

Aussi d'après les expériences sur du beurre frais d'une stabilité thermique de 12 jours a été constaté une faible diminution de sa stabilité thermique.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Ollero Gomez και A. Soto Cartaya, Crassas y aceites, 1958, σελ. 296.
2. A. Vioque, M. del Pilar Villagran και R. Gutierrez - Quijano, Crassas y aceites 10, 119 (1958).
3. T.A. Ven Katasubrahmanian και S. Dee, Science and Culture (Ind.) 1951 σελ. 180.
4. A. Νιννης και M. Νιννη. Πρακτικά 'Ακαδημίας 'Αθηνών 1961, σελ. 186.

# Χημικά Χρονικά

## CHIMIKA CHRONIKA

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΝ, ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΟΝ ΧΗΜΙΚΟΝ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ 33ΟΥ ΤΟΜΟΥ

ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως  
ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ

Μέλη

ΜΙΛΤΙΑΔΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑΣ, ΠΑΣΧΑΛΗΣ ΜΟΣΧΟΣ,  
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΟΡΟΣ, ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΛΑ

Ἐκ τοῦ Δ. Σ. τῆς Ε.Ε.Χ.  
ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ, ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ

Τόμος  
Volume 33ος

Ἔτος  
Year 1968

# ΕΛΛΗΝΙΚΟΝ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

## A

	Σελίς
*Αλουμίνιον : Παραγωγή μετά τὸ 1966 . . . . .	26B
*Ανώτατον Χημικὸν Συμβούλιον . . . . .	41B, 92B
*Απολογισμὸς—Προϋπολογισμὸς—Ἰσολογισμὸς 49B, 50B, 51B	
*Αρωματικοὶ Πολυπυρηνικοὶ Ὑδρογονάνθρακες :	
Δράσεις εἰς τὸ ἄμεσον περιβάλλον τοῦ ἀνθρώπου . . . . .	15A
*Αφαλάτωσης θαλασσοῦ ὕδατος . . . . .	196B

## B

Βασιλικὸν Ἴδρυμα Ἑρευνῶν . . . . .	191B
Βιβλιοθήκη . . . . .	48B, 98B, 137B, 160B
Βιβλιοκρισία . . . . .	12A, 46B, 48B, 134B
Βιομηχανία Νέαι . . . . .	152B, 206B
Βιομηχανικὰ Ἐργοστάσια . . . . .	158B
Βιομηχανικαὶ περιοχαὶ καὶ ἀνάπτυξις τῆς βιομηχανίας . . . . .	189B

## E

Εἰδήσεις ἀπὸ τὸν Ἑλληνικὸν Τύπον 43B, 44B, 95B, 134B	
Εἰδήσεις ἀπὸ ὅλον τὸν Κόσμον . . . . .	45B, 97B, 135B
*Ἐκδόσεις . . . . .	173B, 202B, 229B
*Ἐκθέσεις : 33η Δ.Ε. Θεσσαλονίκης καὶ ἡ συμμετοχή τῆς Ε.Ε.Χ. . . . .	161B
*Ἐλαιόλαδον : Διεθνὴς παραγωγή κατὰ τὸ 1967-68 . . . . .	40B
*Ἐλαίων μεταφορὰ ἐκ τοῦ φυσικοῦ φορέως εἰς τὰ διαλυτικὰ μέσα (περίληψις ἐργασίας) . . . . .	106Απ
*Ἐλαστικοῦ συνθετικοῦ βιομηχανία . . . . .	188B
*Ἑλληνικὴ Βιομηχανία : Ἐνα νέον σύγχρονον συγκρότημα παραγωγῆς . . . . .	
*Ἑλληνικὴ Ἐπιτροπὴ Ἀτομικῆς Ἐνεργείας . . . . .	118A
*Ἐπιστημονικὴ ἔρευνα : Ἡ φύσις τῆς εἰς τὰς ἐφηρμοσμένας ἐπιστήμας καὶ εἰδικώτερον εἰς τὴν Χημικὴν Τεχνικὴν . . . . .	19B
*Ἐπιστημονικαὶ συζητήσεις . . . . .	172B
*Ἐπιστολαὶ . . . . .	126B
*Ἐπιστολαὶ πρὸς τὴν Σύνταξιν . . . . .	5B
*Ἐργοστάσια νέα . . . . .	131B
*Ἐρευνα . . . . .	197B

## Θ

Θεϊκὸν ἀμμώνιον : ὡς παραπροϊὸν χημικῶν βιομηχανιῶν . . . . .	96A
Θεῖον : Παραγωγή . . . . .	154B

## I

*Ἴόντων ἐναλλαγὴ εἰς τὸ ἔδαφος . . . . .	113A
*Ἴνες φυσικαὶ καὶ χημικαὶ : Παγκόσμιος παραγωγή . . . . .	79B

## K

Κίνησις Ε.Ε.Χ. . . . .	1B, 16B, 24B, 25B, 27B, 30B, 67B, 71B, 73B, 77B, 87B, 127B, 155B, 169B, 170B, 191B, 195B, 198B, 200B, 227B
Κίνησις Κλαδικῶν Συλλόγων . . . . .	3B, 4B, 5B, 6B, 14B, 15B, 31B, 32B, 34B, 35B, 89B, 132B, 197B, 200B, 202B,

## Λ

Λινελαϊνικὸν ὀξύ : Προφυλακτικὴ δράσις ἐπὶ ἐμφράγματος τῶν στεφανιαίων . . . . .	25B
Λιπαρὰ οὐσίαι : Νεώτεροι μέθοδοι ἀναλύσεων . . . . .	60A
Λιπάσματα : Τὰ χημικὰ λιπάσματα συντελοῦν εἰς τὴν αὐξησιν τῆς γεωργικῆς παραγωγῆς . . . . .	113B
Λιπάσματα σύνθετα κοκκοποιημένα τῆς ΑΕΕΧΠ&Λ . . . . .	36B

## M

Μέλη νέα τῆς Ε.Ε.Χ. . . . .	131B
Μεσολόγγι «Α.Ε. Χημικῶν Προϊόντων» . . . . .	196B

## N

Νιτρικὸν ὀξύ : Παραγωγή . . . . .	228B
Νόμοι—Διατάγματα—Ἀποφάσεις . . . . .	39B, 40B, 91B, 130B, 133B, 174B

## O

Οἰκονομικὴ ἀνάπτυξις τῆς Χώρας : Ἐκθεσις Διοικητοῦ Τραπέζης Ἑλλάδος . . . . .	96B
*Ὀμιλίαι—Διαλέξεις 53B, 57B, 60B, 64B, 64B, 85B, 99B . . . . .	101B, 203B
*Ὄρυζα : Διπλασιασμὸς τῆς πρωτεΐνης . . . . .	228B
*Ὄρυκτὸς πλοῦτος τῆς θαλάσσης . . . . .	214B
*Ὄστεων προσδιορισμὸς χρονολογίας . . . . .	131B
Ὄυράνιον : μέθοδοι ἀνακτῆσεως οὐρανοῦ ἀπὸ τοῦ ὕδωρ τῆς θαλάσσης . . . . .	157B

## Π

Πένθη ἐπιστημονικὰ . . . . .	90B, 192B
Πετρελαίου βιομηχανία : Ἐξελίξεις κατὰ τὴν τετραετίαν 1968—1971. . . . .	82B
Πυρηνικὰ ὄργανα εἰς βιομηχανίας τροφίμων . . . . .	132A

## P

Ραδιενέργεια : Σκοπὸς, σημασία καὶ ὀργάνωσις συστήματος παρακολούθησεως ραδιενεργείας εἰς τὴν διατροφήν . . . . .	91A
---	-----

## Σ

Σακχαρώεωσ Ἑλληνικὴ Βιομηχανία : Δραστηριότης κατὰ τὸ 1967 . . . . .	38B
Συνέδρια—Σεμινάρια—Συμπόσια—Διασκέψεις 2B, 26B, 38B, 47B, 112B, 122B, 128B, 129B, 136B, 139B, 149B, 159B, 162B, 175B, 201B, 228B . . . . .	
Συνελεύσεις . . . . .	3B, 229B

## T

Ταμείον Ἐπικουρ. Ἀσφαλίσεωσ Χημικῶν . . . . .	157B
---	------

## Υ

*Ὑδατος ψῦξις εἰς βιομηχανίαν . . . . .	115B
*Ὑδωρ πόσιμον : Συστατικά . . . . .	94B
*Ὑποτροφία . . . . .	228B
*Ὑπουργεῖον Ἐμπορίου : Ἐπιτεύγματα Γενικῆς Τεχνικῆς Διευθύνσεωσ . . . . .	37B

Φάρμακα γεωργικά . . . . .	220B
Φωσφόρος : Νεώτεροι έπιτεύξεις εις την 'Οργανικήν Χημείαν του φωσφόρου . . . . .	69A
Φωτοχημεία άρωματικών νιτροενώσεων. Παρασκευή και ιδιότητες ενός νέου άζωξυπαραγώγου . . . . .	121A

Χάλυβος παραγωγή . . . . .	151B
Χημικά έρευνα της 'Ισπανίας . . . . .	153B
Χημικά Χρονικά . . . . .	86B, 170B, 213B
Χημικοί Σχολοί Μέσαι . . . . .	163B, 184B, 209B
Χημικών προϊόντων βιομηχανία . . . . .	152B
Χρωματολογία των αρχαίων . . . . .	119B, 147B, 166B, 193B 224B

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ

A	
'Αγγελίδης 'Ορ. . . . .	106Απ

B	
Βάρβογλης Α. . . . .	54A, 69A, 121A
Βάρβογλης Γ. . . . .	101B
Βαρνάβας Μ. . . . .	113B, 220B
Βουγιούκαλος Σ. . . . .	115A
Βραχνού—'Αστρα Ε. . . . .	120Απ

Γ	
Γιαννακουδάκης Δ. . . . .	7A, 107A, 128A

Δ	
Δημήτρουλας Χ. . . . .	132A
Δουβόγιαννης Ι. . . . .	91A

Ι	
'Ιορδανίδης Χ. . . . .	57A, 110A,
'Ισηγόνης Μ. . . . .	69A
'Ισόπουλος Π. . . . .	75A

K	
Καββασιάδης Κ. . . . .	1A, 4A
Καλογεράς 'Αγγ. . . . .	189B
Καλόξυλος Π. . . . .	60A
Κανδήλης 'Ιω. . . . .	64B, 77B, 163B
Καραμπίνος Π. . . . .	128A
Κατσουλάκος Π. . . . .	13A, 89A
Κισσόπουλος Δ. . . . .	119B, 147B, 166B, 193B, 224B

Κονοφάγος Κ. . . . .	35A
Κουγιουμτζέλης Θ. . . . .	203B
Κουίμτζης Θ. . . . .	1A
Κούρνιας Γ. . . . .	82B
Κυπραίος Κ. . . . .	57B

M	
Μανουσάκης Γ. . . . .	4A
Μαργωμένου — Λεωνιδοπούλου Γ. . . . .	15A
Μαρίνος Γ. . . . .	214B
Μαυρίδης Π. . . . .	107A
Μιμίκος Μ. . . . .	91A
Μουμτζής Ι. . . . .	7A, 128A
Μπόρης Κ. . . . .	83A

Π	
Παπαβασιλείου 'Ορ. . . . .	4A
Παπαδημητράκοπουλος Γ. . . . .	60B
Παπαδόπουλος Γ. (Πρωθυπουργός) . . . . .	53B
Παπανικολάου Ε. . . . .	113A

Σ	
Σταματάκης Γ. . . . .	79B

T	
Τοσσίδης Ι. . . . .	1A, 4A
Τούλ Ερ. . . . .	188B

X	
Χούλης Ν. . . . .	79A
Χρύσης Γ. . . . .	96A

## INDEX

### ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΟΝ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

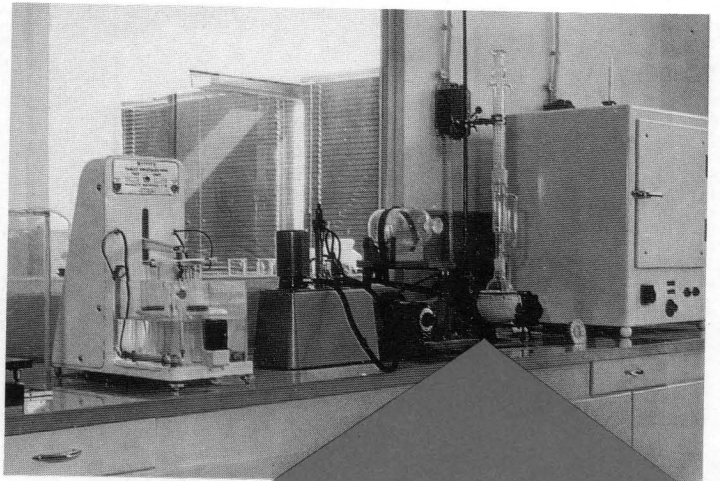
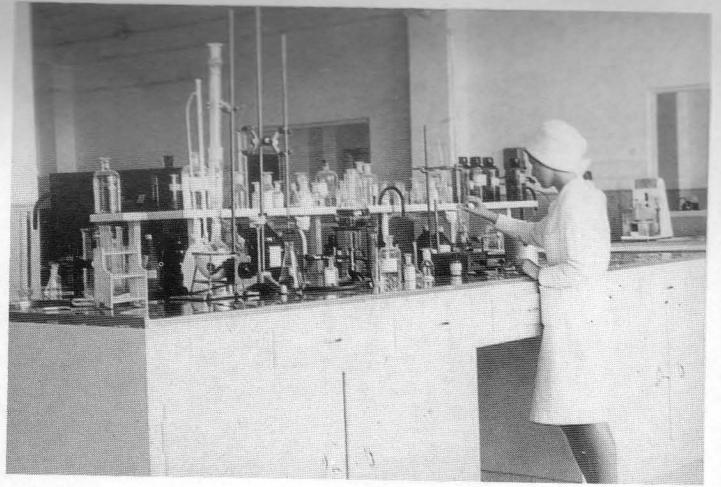
Aliphatische Säuren, Untersuchungen über die Dissoziation von, in Methanol durch Polarographische kinetische Parameter . . . . .	128A
Benzylmalonic acid. Dissociation constants of complexes with Cu <sup>++</sup> , Z <sup>++</sup> and Ni <sup>++</sup> . . . . .	1A
Deoxyaminosugars : Synthesis . . . . .	89A
Hydroxyphthalide des Substituierten Naphthalins . . . . .	57A
Hydroxyphthalide neue des Naphthalins . . . . .	110A
Iron and Nickel: Simultaneous spectrophotometric determination of traces of Fe (III) and Ni (III) . . . . .	75 A
Nitroäthan, Polarographische Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen Nitro - Forme und Aci - Ionen von, II. in methanolischen Lösungen . . . . .	107A
Nitrophenol. Untersuchungen über den Einfluss der Dielektrizitätskonstante und der Ham-	

met - Function des Lösungsmittels auf die Dissoziation des, nach spectrophotometrischen Messungen . . . . .	7A
Oxindole alkaloids, Specific Rotation : Concentration and Solvent effects upon the specific rotation of some, . . . . .	79A
Phosphorodichloridates : Preparation and Hydrolysis . . . . .	54A
Plate theory : Concept in the Interchange of cations with the cell wall components of woody tissues . . . . .	83A
Tellursäure, Untersuchung über die Dissoziation von in Methanol-, Äthanol- und Dioxan - Wassergemischen . . . . .	4A
Théorème general sur le rendement économique-technique absolu de la concentration d' un minéral . . . . .	35A
Triazoles : Synthesis . . . . .	13A

### ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ

Haselden G. . . . .	49B
---------------------	-----

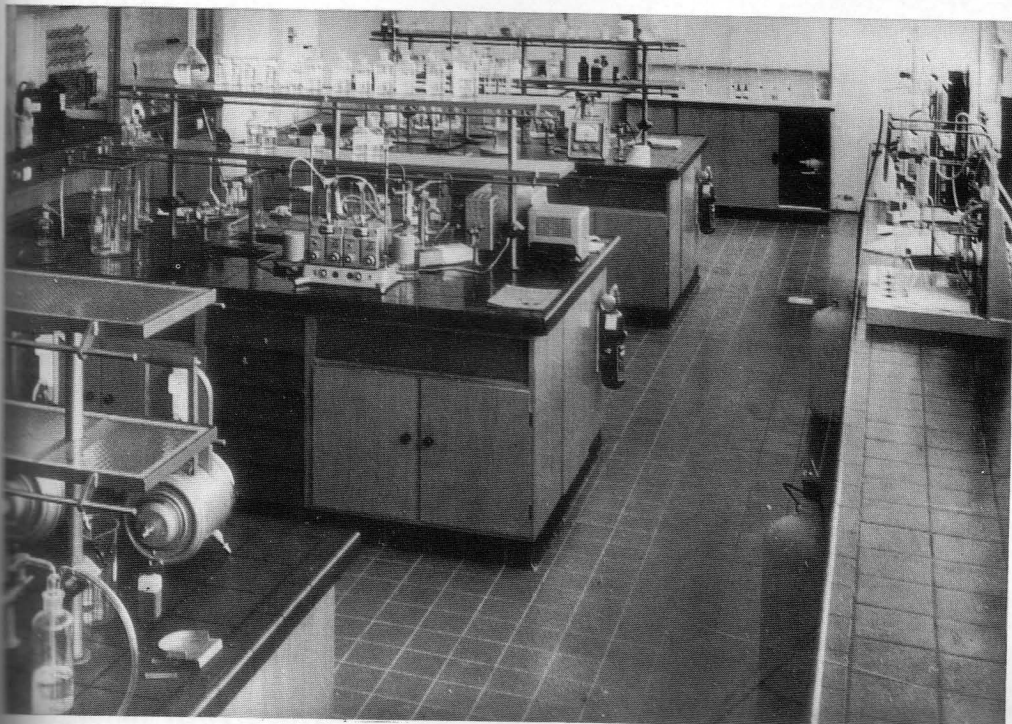
Malmstadt H. . . . .	85B
----------------------	-----



Α.Ε. ΦΑΡΜΑΚΩΝ "ΦΑΡΑΝ", ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ

ΜΕΡΙΚΑ ΑΠΟ ΤΑ ΕΞΟΠΛΙΣΘΕΝΤΑ ΠΡΟΣΦΑΤΩΣ ΧΗΜΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ ΕΝ ΕΛΛΑΔΙ :

"ΔΙΑΝΙΣ" ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟΝ ΦΑΡΜ. ΕΡΕΥΝΩΝ & ΠΑΡΑΣΚ/ΤΩΝ, ΑΘΗΝΑΙ ● "ΚΟΠΕΡ" Α.Ε. ΦΑΡΜΑΚΩΝ, ΑΘΗΝΑΙ  
 "ΘΕΣΣΑΛΙΚΗ" Α.Ε. ΧΑΡΤΟΥ, ΛΑΡΙΣΑ ● Α.Ε. ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ & ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ, ΠΕΙΡΑΙΕΥΣ  
 "ΠΟΛΥΧΕΜ" Ε.Π.Ε. ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ, ΚΕΡΚΥΡΑ ● "Κ. ΦΙΞ" & "ΧΥΜΟΦΙΞ" Α.Ε. ΖΥΘΟΥ & ΧΥΜΩΝ, ΑΘΗΝΑΙ  
 "VILCO" ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΦΑΡΜΑΚΩΝ, ΑΘΗΝΑΙ ● "VΙΟΜCΑ - HELLAS" Ε.Π.Ε. ΦΑΡΜΑΚΩΝ, ΑΘΗΝΑΙ  
 ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ ΚΑΙ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ● ΕΘΝΙΚΟΝ ΜΕΤΣΟΒΙΟΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΝ, ΑΘΗΝΑΙ



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ, INGOLSTADT, ΔΥΤΙΚΗ ΓΕΡΜΑΝΙΑ

**ΣΗΜΑΝΤΙΚΗ  
ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ**

**ΑΝΕΓΝΩΡΙΣΜΕΝΗ  
ΠΟΙΟΤΗΣ**

Ζητήσατε  
 τὸν ἀναλυτικὸ  
 Κατάλογο Νο 61  
 ὀργάνων καὶ συ-  
 σκευῶν χημείου

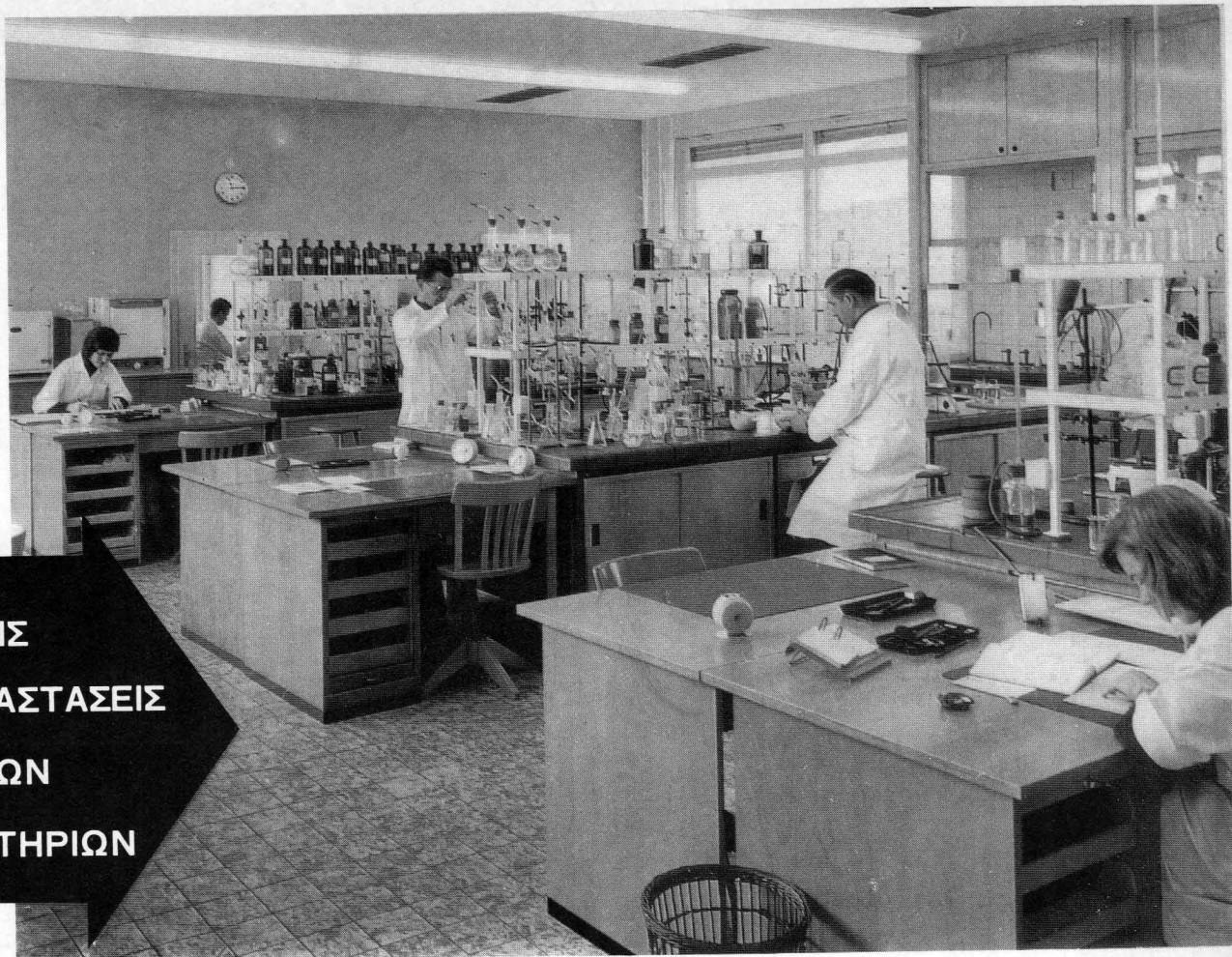


**H. JÜRGENS & CO.**  
**Laboratoriums - Bedarf**  
**BREMEN**

ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ

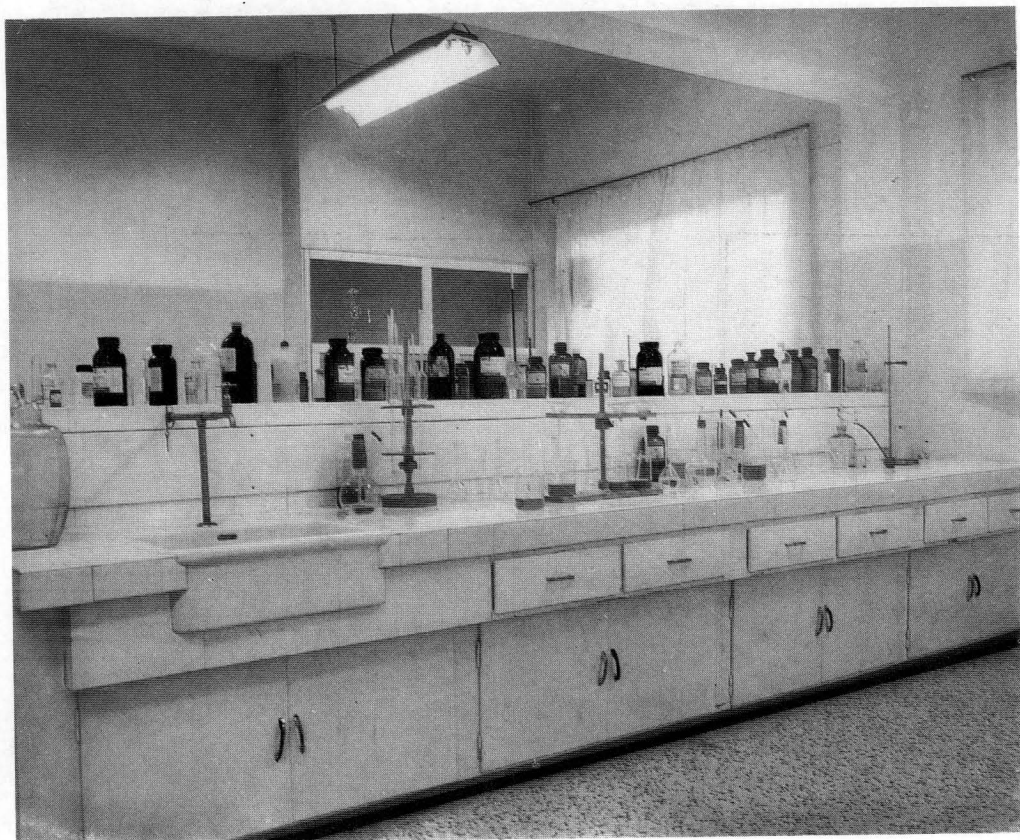
**ΔΡ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ**  
 ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙΑ

ΞΕΝΟΦΩΝΤΟΣ 10 - ΑΘΗΝΑΙ (118) - ΤΗΛ. 235.139



**ΠΛΗΡΕΙΣ  
ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ  
ΧΗΜΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΩΝ**

ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ, BREMEN, ΔΥΤΙΚΗ ΓΕΡΜΑΝΙΑ



Α.Ε. ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ "ΤΙΤΑΝ", ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΝ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΕΚΤΥΠΩΣΙΣ: Ι. ΜΑΚΡΗΣ Α.Ε. ΑΘΗΝΑΙ

Έξοικονομείτε  
χρήμα και χρόνο  
καλύπτοντας όλες  
τις ανάγκες του  
χημείου σας από  
έναν προμηθευτή:  
τόν άνεγνωρισμένο  
Γερμανικό Οίκο



**H. JÜRGENS & CO.**  
**Laboratoriums - Bedarf**  
**BREMEN**

ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ

**ΔΡ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ**  
**ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙΑ**

ΞΕΝΟΦΩΝΤΟΣ 10 - ΑΘΗΝΑΙ (118) - ΤΗΛ. 235.128

Αρχίζοντας το πρωί με **Artex**...  
**Χρωτέχ** ... το βράδυ έτοιμο!  
ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

Αρχίζοντας το πρωί με **Artex**...  
**Χρωτέχ** ... το βράδυ έτοιμο!  
ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

Αρχίζοντας το πρωί με **Artex**...  
**Χρωτέχ** ... το βράδυ έτοιμο!  
ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

Αρχίζοντας το πρωί με **Artex**...  
**Χρωτέχ** ... το βράδυ έτοιμο!  
ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

Αρχίζοντας το πρωί με **Artex**...  
**Χρωτέχ** ... το βράδυ έτοιμο!  
ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ



**SILOMETER S6**  
Δεικτής στάθμης απόστασης, υγρών ή στερεών εις κόκκους, διά μεταβολής χωρητικότητας

**Silometer MS 4**  
Ρυθμιστής όρλου στάθμης υγρών ή στερεών  
in Kompaktbauweise

**GAMMAPILOT NG & NIVOTESTER NU 70**  
Ρυθμιστάς στάθμης δι' ακτίνων γ ή δι' υπερήχων

**NIVOPILLOT VS**  
Ρυθμιστής όρου στάθμης δι' λαν παχύρευστα υλικά καί κόνεις με πολλή ύγρασία

**SILOPILOT B4B**  
Μηχανικός δείκτης στάθμης, συνεχούς ένδεξεως, στερεών υλικών

**ΡΥΘΙΣΤΗΣ ΣΙΛΟΜΕΤΡΗΣ S6**

2. Anzeigeeinstrument  
Sonde mit Metallrohr als Gegenelektrode  
Länge Leitung eigensicher (Ex) I G 5

**ENDRESS + HAUSER**

ΜΕΤΡΗΤΑΙ & ΡΥΘΙΣΤΑΙ  
ΣΤΑΘΜΗΣ ΚΑΙ ΡΟΗΣ



Συνεχής μέτρησης στάθμης ή/και ρυθμίσεις μεγίστου - ελαχίστου, δι' υγρά οίασδήποτε φύσεως, ή στερεά εις κόκκιν ή κόκκους. Λειτουργούν διά μεταβολής χωρητικότητας πυκνωτού, δι' ακτίνων γ, δι' υπερήχων ή δι' άγωγιμότητας.

Άντιπρόσωποι :

**ΒΥΡΩΝ Ν. ΚΑΤΣΑΡΟΣ Ε.Π.Ε.**  
«ΟΡΓΑΝΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ»  
Παπαρηγοπούλου 13 (Πλ. Κλαυθμώνος)  
Άθήναι 124, Τηλ. 226-109

**NIVOTESTER NW5**  
Ρυθμιστάς στάθμης άνω καί κάτω όρου δι' άγωγιμότητας

**ECOFLOW**  
Ρυθμιστής σταθεράς παροχής υγρών

Q  
Δp

**ΔΙΚΛΕΙΔΑΕΣ**  
Πνευματικές δι' παχύρευστα υλικά, κόνεις καί στερεά εις κόκκους

**ECOSONIC U 3**  
Άπαιριθμητής δι' υπερήχων

ΖΗΤΗΣΑΤΕ ΜΑΣ ΓΕΝΙΚΟΝ ΚΑΤΑΛΟΓΟΝ