

ΤΟΜΟΣ 34ος

ΜΑΪΟΣ — ΙΟΥΝΙΟΣ 1969

ΑΡΙΘΜΟΣ 5 - 6

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΙΣ

VOLUME 34th

MAY — JUNE 1969

NUMBER 5 - 6

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 ΤΟΥΛΑ

Έκ του Διοικητικού Συμβουλίου

ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ, Γεν. Γραμματέας
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ, Ταμίας



ΓΡΑΦΕΙΑ

ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

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

ΕΤΗΣΙΑΙ ΣΥΝΔΡΟΜΑΙ

I. α) Βιομηχανία, Όργανισμοί,		
Έπιχειρήσεις	»	500
β) Τράπεζαι	»	500
γ) Ίδιώται	»	200
δ) Φοιτηται	»	100
II. Έξωτερικοῦ	\$	12

SUBSCRIPTION

For 1 year	\$	12
Single copy	\$	1

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

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ



◊ Κ. Θ. ΚΑΒΒΑΣΙΑΔΗ, Ο. Χ. ΠΑΠΑ- ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ και Θ. Α. ΚΟΥΪ·Μ- ΤΖΗ: Μελέτη μικτών συμπλόκων τινῶν ἐνώσεων Cu(II) - ο - φαιναν- θρολίνης μεθ' ἐτέρων χημικῶν μέσων	Σελ. 49
◊ Θ. Α. ΚΟΥΪ·ΜΤΖΗ: Πολαρογρα- φική μελέτη τῶν συμπλόκων ἐνώ- σεων χαλκοῦ - βενζυλομηλονικοῦ ὀ- ξέος	53
◊ ΔΑΝΑΗΣ ΧΑΤΖΗΓΕΩΡΓΙΟΥ-ΓΙΑΝ- ΝΑΚΑΚΗ: Ό ὑπό τῶν ἐσπεριδοει- δῶν προσλαμβανόμενος Zn ἐν σχέ- σει με τὸν διὰ MgCl ₂ ἐκχυλιζόμε- νον ἐκ τοῦ ἐδάφους	56
◊ Ι. Ν. ΟΙΚΟΝΟΜΟΠΟΥΛΟΥ: Έκ- μετάλλευσις οὐρανούχων λιγνιτο- φόρων κοιτασμάτων	62



CONTENTS

◊ C. TH. KAWASSIADES, O. CH. PA- PAVASSILIOU und A. KOUIMTZIS: Untersuchung einiger Komplexe von Cu(II) - Ortho - Phenanthrolin mit zwei- zähligen Liganden	p. 49
◊ TH. A. KOUIMTZIS: A polarographic study of Copper benzylmalonate com- plexes	53

UNTERSUCHUNG EINIGER KOMPLEXE VON Cu (II) - ORTHO - PHENANTHROLIN MIT ZWEIZÄHNIGEN LIGANDEN

Von C. TH. KAWASSIADES *, O. CH. PAPA VASSILIOU * und TH. A. KOUIMTZIS *

ZUSAMMENFASSUNG

Die Wechselwirkung zwischen Cu (II) - Ionen und verschiedenen zweizähligen Chelatbildern wird mittels potentiometrischen Messungen untersucht. Speziell wird die Bildung von Chelatkomplexen zwischen Cu (II) - PHEN und folgenden Chelatbildern untersucht: Pyrokatechol, Salicylsäure, 5-sulfosalicylsäure, di-Natrium-chromotropsäure (di-Natrium-3,6-disulfo-1,8-dihydroxynaphthalen) und di-Natrium-3,5-disulfopyrokatechol (TIRON) im Molverhältnis Cu (II) - PHEN - Ligand = 1 : 1 : 1.

Die Bildungskonstanten der Komplexe werden aus den potentiometrischen Messergebnissen ermittelt.

Einleitung

In den letzten Jahren wurden mehrere Arbeiten (1,2,3) veröffentlicht, die daraufhinweisen, dass Chelatkomplexe bei denen keine vollständige Substitution der mit dem Metallion gebundenen Wassermolekülen durch Liganden vorliegt, in der Lage sind stabile Chelatkomplexe mit neuen Liganden zu bilden. Wie bekannt (4,5) bildet Cu (II) 1 : 1 Chelatkomplexe mit zweizähligen Polyaminen - wie z. B. α , α' - dipyridyl - die mit vielen als Donator wirkenden zweizähligen Liganden Mischkomplexe liefern.

In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen zur Bildung von Mischkomplexen zwischen dem Cu (II) - o - Phenanthrolin (PHEN) - chelat und verschiedenen zweizähligen Liganden wie: Pyrokatechol (PYR), Salicylsäure (SA), 5-sulfosalicylsäure (SSA), di-Natrium-chromotropsäure (CS) und di-Natrium-3,5-disulfopyrokatechol oder Tiron (TIR).

Die Untersuchung der genannten Reaktionen erfolgte potentiometrisch durch Messung der pH-Änderung während der Bildung des Komplexes. Diese pH-Änderung beruht auf die Substituierung eines oder mehrerer H⁺ - Ionen des Liganden durch das Metallion.

Experimentelles

Die verwendeten Liganden waren Reagenzien der Fa. Merck (p. a.), deren Lösungen durch potentiometrische Titration mit NaOH (Titrisol) kontrolliert wurden. In die eingesetzten PHEN - Lösungen wurde HClO₄ im Molverhältnis HClO₄ : PHEN = 2 : 1 zugegeben, damit das PHEN - Salz schon beim Titrationsbeginn vorhanden ist.

* Institut für anorg. Chemie der Universität Thessaloniki (Griechenland).

In den SSA - Liganden wurde die stoechiometrische NaOH - Menge zugegeben. Sämtliche Liganden können als zweibasische Säuren betrachtet werden. Die CS - und PYR - Lösungen wurden erst kurz vor ihrer Verwendung hergestellt um eine Oxidation beim längeren Liegen möglichst zu vermeiden. Cu (II) lag in Form von Perchloratlösung vor (Fa. K und K p.a.) und wurde jodometrisch bestimmt. Die Cu (II) - Konzentration und die der Liganden war 1,25 · 10⁻³ M. Wegen der kleinen Löslichkeit des (Cu-PHEN)²⁺ - Ions im Wasser wurde 15% - ige Alkohollösung verwendet (6).

Die H⁺ - Konzentrationsmessung erfolgte mittels eines pH - Meters vom Typ 12 ANC der Fa. Pustl (Genauigkeit $\pm 0,02$ pH - Einheiten) unter Verwendung von Glas - Kalomel - Elektroden. Zur Eichung des pH - Meters wurden Pufferlösungen von pH - Wert 2,00, 3,86 und 7,00 verwendet. Die Ionenstärke (I=0,10 M) wurde durch Zugabe von NaClO₄ konstant gehalten.

Die Messungen wurden unter ständigem Rühren in 100 ml Zellen durchgeführt deren Temperatur konstant auf 25° C \pm 0,1 gehalten wurde.

Die Messungen erfolgten unter Schutzgas (gut gereinigter Stickstoff).

Ergebnisse

Die Ergebnisse der potentiometrischen Titration sind in der Abbildungen 1 bis 5 wiedergegeben. Aus der Steigung der Titrationskurven für $\alpha=2$ (α =Zahl der Grammäquivalente der Base pro Ligandenmol) geht hervor, dass für Systeme, die Cu (II) und zweizählige Liganden im Verhältnis 1:1 enthalten Misch-

komplexe 1:1 entstehen. Niederschlagsbildung wird in folgenden Fällen beobachtet :

- 1) Cu(II) — PHEN ($\alpha > 2$, pH $> 6,0$) Abb. 1
- 2) Cu(II) — TIR ($\alpha > 2,4$, pH $> 8,2$) » 2
- 3) Cu(II) — SSA ($\alpha > 2,2$, pH $> 7,8$) » 3
- 4) Cu(II) — CS ($\alpha > 2,7$, pH $> 10,4$) » 4
- 5) Cu(II) — SA ($\alpha > 1,8$, pH $> 6,4$) » 5

Die Erscheinung des Niederschlags ist wahrscheinlich auf Zersetzung des Komplexes unter Bildung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und von Chelatkomplexen zwischen Liganden und $\text{Cu}(\text{II})$ -Ionen im Verhältnis 2:1 zurückzuführen⁶.

der oberen Kurven mit der des Systems $\text{Cu}(\text{II})$ —PHEN für $2 \gg \alpha \gg 0$ (Abb. 1) verfolgt werden. Die Kurven in diesem Bereich zeigen, dass die Bildung des Komplexes $\text{Cu}(\text{II})$ —PHEN vor dem Beginn der Mischkomplexe $\text{Cu}(\text{II})$ —PHEN—A vollständig abläuft. Der Verlauf der Reaktion in den genannten Systemen wird durch folgendes Schema gegeben:

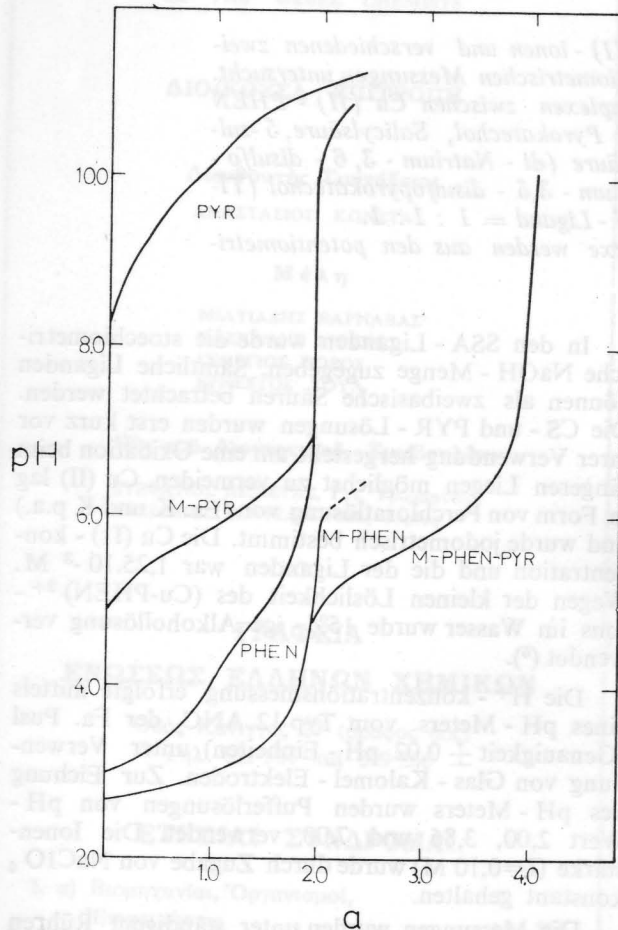
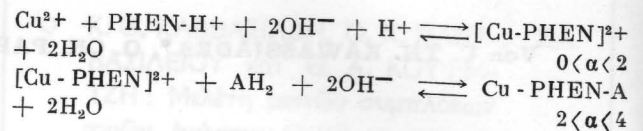


Abb. 1. Kurven der potentiometrischen Titration von o-Phenanthrolin und Pyrokatechol. $\text{M} = \text{Cu}^{++}$

Σχ. 1. Καμπύλοι ποτενσιομετρικής όγκομετρήσεως ο-φαινανθρολίνης και πυροκατεχόλης. $\text{M} = \text{Cu}^{++}$.

Der Verlauf der Kurven der potentiometrischen Titration für die Systeme $\text{Cu}(\text{II})$ —PHEN—PYR, $\text{Cu}(\text{II})$ —PHEN—TIR und $\text{Cu}(\text{II})$ —PHEN—CS im Verhältnis 1:1 bestätigt die Bildung von Mischkomplexen (Abb. 1,2 und 4).

Die stufenweise Bildung der Liganden PHEN und A^{2-} (wobei $\text{A} = \text{PYR}$, TIR, CS, SA oder SSA darstellt) mit $\text{Cu}(\text{II})$ -Ionen kann durch Vergleich

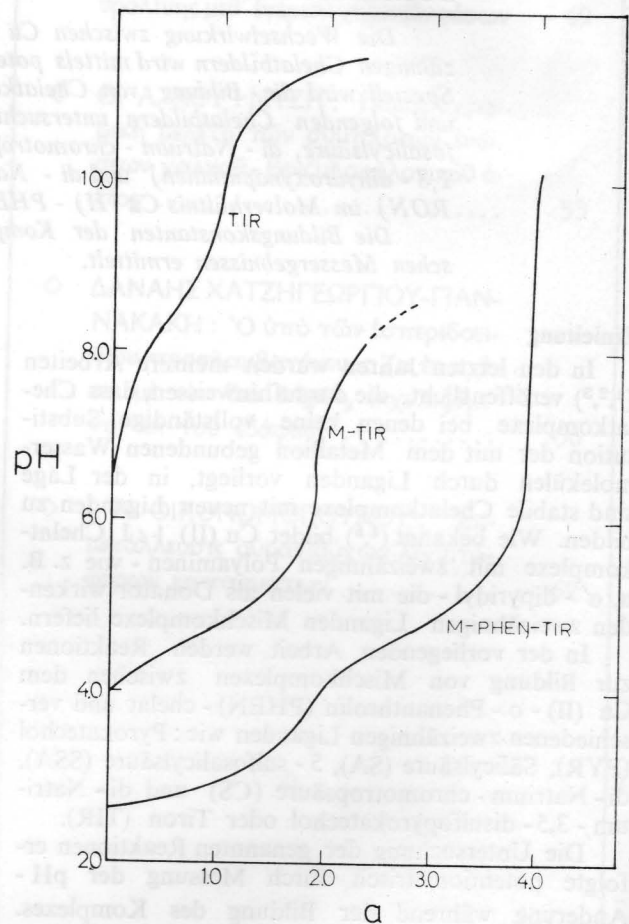


Abb. 2. Kurven der potentiometrischen Titration von Tiron. $\text{M} = \text{Cu}^{++}$.

Σχ. 2. Καμπύλοι ποτενσιομετρικής όγκομετρήσεως TIRON $\text{M} = \text{Cu}^{++}$.

In den Systemen $\text{Cu}(\text{II})$ - PHEN - SA und $\text{Cu}(\text{II})$ - PHEN - SSA beginnt die Bildung der Mischkomplexe erst nach der völligen Dissoziation der Carboxylgruppe der SA und SSA (Abb. 5 und 3). Speziell im Fall von $\text{Cu}(\text{II})$ - PHEN - SA wird die Bildung des Mischkomplexes deutlich auch durch die Niederschlagsbildung bei pH-Wert unterhalb 4,5, während die einfachen $\text{Cu}(\text{II})$ - PHEN und Cu

(II) - SA eine Bildung von Niederschlag erst bei pH - Werten oberhalb 6,5 zeigen.

Der Reaktionsverlauf für letzten Systeme wird durch folgendes Schema gegeben :

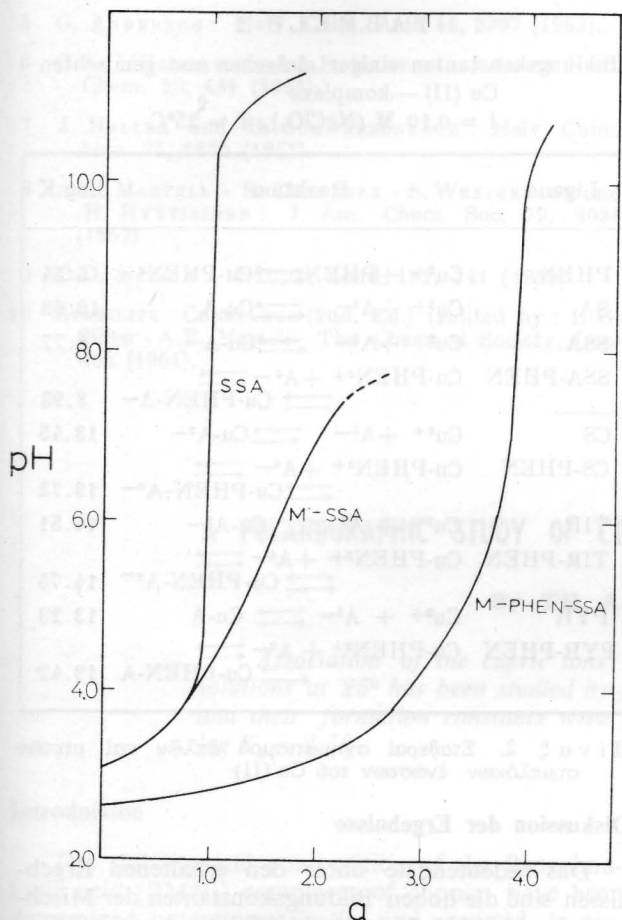
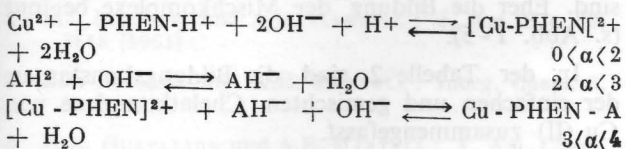


Abb. 3. Kurven der potentiometrischen Titration von 5-sulfosalicylsäure. M = Cu⁺⁺.

Σχ. 3. Καμπύλοι ποτενσιομετρικής όγκομετρήσεως 5-σουλφοσαλικυλικού όξέος. M = Cu⁺⁺.

Berechnungen

Zur Ermittlung der Bildungskonstanten, wurden die Dissoziationskonstanten der Liganden nach bekannten potentiometrischen Methoden gemessen, unter denselben Bedingungen unter denen die Untersuchungen der Chelatkomplexe durchgeführt wurden. In manchen Fällen wurden die Dissoziationskonstanten aus der Literatur entnommen.

Tabelle 1 fasst die Berechnungsergebnisse zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten zusammen.

TABELLE 1

Dissoziationskonstanten der Liganden

Ligand	pK ₁	pK ₂
PHEN	4,95 ± 0,02	—
SSA	2,84 ± 0,05	11,07 ± 0,05
CS	5,82 ± 0,07	15,60(7)
TIR	8,35 ± 0,02	12,48(8)
PYR	9,55 ± 0,03	12,19 ± 0,04
SA	3,28 ± 0,05	13.60(9)

Πίναξ 1. Σταθεράι διαστάσεως ligands.

Die Bildungskonstanten der einfachen Chelatkomplexe :

$$K_{M-PHEN} = \frac{[\text{Cu-PHEN}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{PHEN}]}, \quad K_{M-A} = \frac{[\text{Cu-A}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{A}^{n-}]}$$

wurden aus den Daten der potentiometrischen Ti-

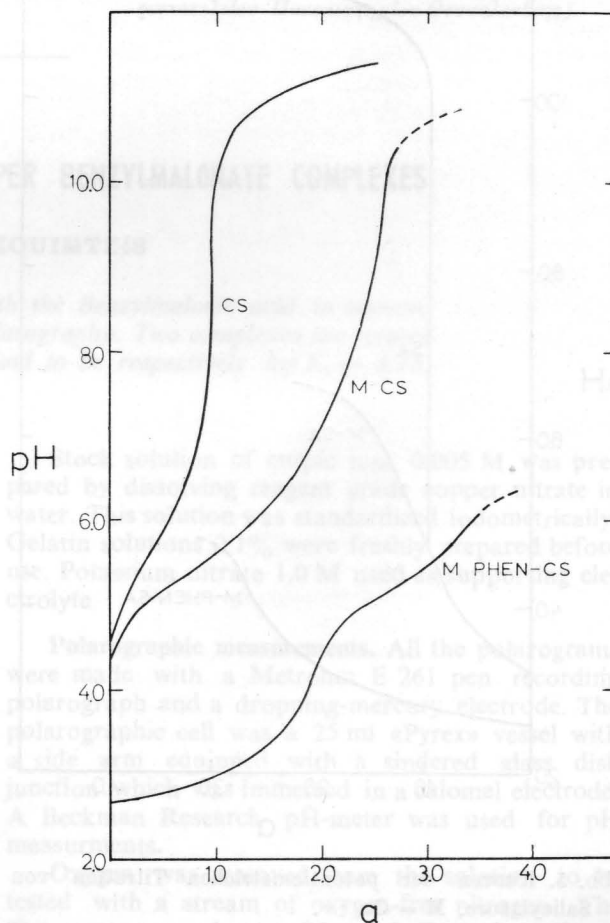


Abb. 4. Kurven der potentiometrischen Titration von di-Natriumchromotropsäure. M = Cu⁺⁺.

Σχ. 4. Καμπύλοι ποτενσιομετρικής όγκομετρήσεως του δι-νατρίου άλατος του χρωμοτροπικού όξέος. M = Cu⁺⁺.

trationen ermittelt, unter Verwendung folgender Gleichungen :

$$K_{M-PHEN} = \frac{C_{Cu^{2+}} - [PHEN] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1}\right)}{[PHEN]^2 \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1}\right)} \quad I$$

$$K_{M-A} = \frac{C_{Cu^{2+}} - [A^{n-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}\right)}{[A^{n-}]^2 \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}\right)} \quad II$$

wobei K_1 und K_2 die beiden Dissoziationskonstanten der Liganden sind.

Die Bildungskonstanten der gemischten Chelatkomplexe :

$$K_{M-PHEN-A} = \frac{[Cu-PHEN-A]}{[Cu-PHEN^{2+}] [A^{n-}]}$$

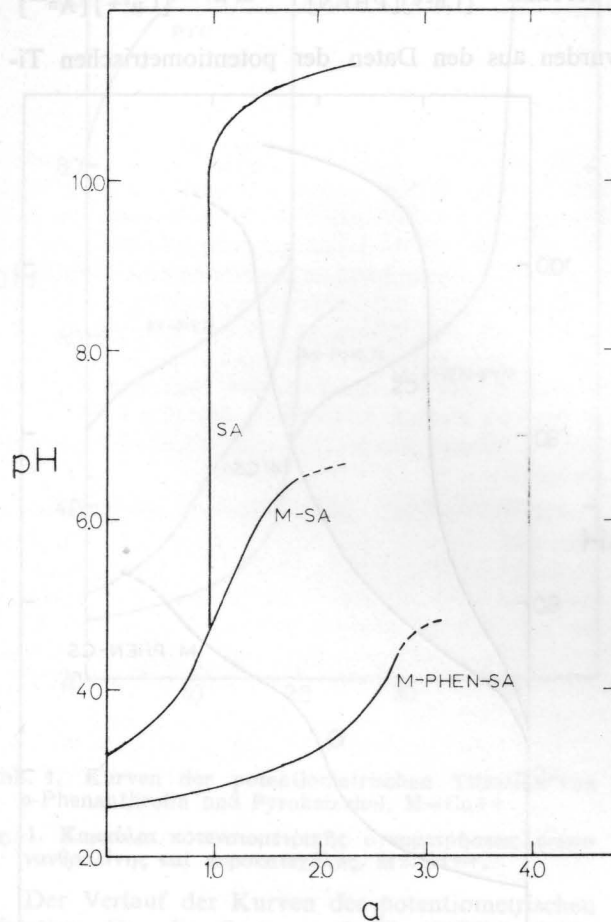


Abb. 5. Kurven der potentiometrischen Titration von Salicylsäure. $M = Cu^{++}$.

Σχ. 5. Καμπύλοι ποτενσιομετρικής όγκομετρήςσεως σαλικυλικού όξέος. $M = Cu^{++}$.

wurden ebenfalls aus der Gleichung II ermittelt, da die $Cu(II)$ -PHEN-Konzentration gleich der $Cu(II)$ -Konzentration angenommen werden darf, weil die $Cu(II)$ -Ionen mit der PHEN völlig gebunden sind. Eher die Bildung der Mischkomplexe beginnt (s. Abb. 1-5).

In der Tabelle 2 sind die Bildungskonstanten der einfachen und gemischten Chelatkomplexe von $Cu(II)$ zusammengefasst.

TABELLE 2

Bildungskonstanten einiger einfachen und gemischten $Cu(II)$ -komplexe
 $I = 0,10 M (NaClO_4)$, $T = 25^\circ C$

Ligand	Reaktion	Log K
PHEN	$Cu^{2+} + PHEN \rightleftharpoons Cu-PHEN^{2+}$	6.54
SA	$Cu^{2+} + A^{2-} \rightleftharpoons Cu-A$	10.68
SSA	$Cu^{2+} + A^{2-} \rightleftharpoons Cu-A^{-}$	8.77
SSA-PHEN	$Cu-PHEN^{2+} + A^{2-} \rightleftharpoons Cu-PHEN-A^{-}$	8.93
CS	$Cu^{2+} + A^{4-} \rightleftharpoons Cu-A^{2-}$	13.45
CS-PHEN	$Cu-PHEN^{2+} + A^{4-} \rightleftharpoons Cu-PHEN-A^{2-}$	13.72
TIR	$Cu^{2+} + A^4 \rightleftharpoons Cu-A^{2-}$	14.51
TIR-PHEN	$Cu-PHEN^{2+} + A^4 \rightleftharpoons Cu-PHEN-A^{2-}$	14.75
PYR	$Cu^{2+} + A^{2-} \rightleftharpoons Cu-A$	13.23
PYR-PHEN	$Cu-PHEN^{2+} + A^{2-} \rightleftharpoons Cu-PHEN-A$	13.42

Πίναξ 2. Σταθεράι σχηματισμού άπλών και μικτών συμπλόκων ένώσεων του $Cu(II)$

Diskussion der Ergebnisse

Das bedeutendste unter den erhaltenen Ergebnissen sind die hohen Bildungskonstanten der Mischkomplexe (Abb. 2). Daraus folgt, dass in allen Fällen die Affinität des Chelatkomplexes $Cu(II)$ -PHEN für den Anionkomplex höher ist als die des hydratisierten Ions.

Aus den Literaturangaben (^{10,6}) und aus den Werten der Tabelle 2 geht hervor, dass die Addition eines zweiten Anions zu den 1:1 Chelatkomplexen von $Cu(II)$ -PHEN eine Bildungskonstante zeigt, die 2-3 logK-Einheiten grösser ist, als der Wert der für die Addition eines zweiten Ligandenanions normalerweise angenommen wird.

Die Zunahme der Stabilität der gemischten Chelatkomplexe kann gut erklärt werden, durch die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Ladungen der gebildeten Komplexionen⁶.

L I T E R A T U R

- 1 G.H. CAREY - R.F. BOGUCKI und A.E. MARTELL : Inorg. Chem. 3, 1288 (1964)
- 2 B.J. INTORRE und A.E. MARTELL : J. Am. S c. 83, 3618 (1961)
- 3 B.J. INTORRE und A.E. MARTELL : Inorg. Chem. 3, 81 (1964)
- 4 R.L. GUSTAFSON und A.E. MARTELL : J. Am. Chem. Soc. 81, 525 (1959).
- 5 G. ANDEREGG : Helv. Chim. Acta 46, 2397 (1963).
- 6 G.A. L'HEUREUX und A.E. MARTELL : J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 481 (1966).
- 7 J. HELLER und G. SCHWARZENBACH : Helv. Chim. Acta 34, 1876 (1955).
- 8 A.E. MARTELL - S. CHABEREK - S. WESTERBAGK und H. HYYTIAINEN : J. Am. Chem. Soc. 79, 3036 (1957)
- 9 D.D. PERRIN : Nature, Lond. 182, 741 (1958)
- 10 STABILITY CONSTANTS (2nd. Ed.) (Edited by : L.G. Sillen - A.E. Martell) The Chemical Society, London (1964).

Π ε ρ ί λ η ψ ι ς

ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΙΝΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ Cu(II) - 0 - ΦΑΙΝΑΝΘΡΟΛΙΝΗΣ ΜΕΘ'
ΕΤΕΡΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ

Υπό Κ. Θ. ΚΑΒΒΑΣΙΑΔΗ, Ο. Χ. ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ
και Θ. Α. ΚΟΥΙΜΤΖΗ

Είς την παρούσαν έργασίαν μελετάται ποτενσιομετρικώς ή άλληλεπίδρασις μεταξύ ίόντων Cu (II) και διαφόρων χηλικών μέσων, των όποιων τα μόρια περιέχουν δύο δότας ζεύγους ήλεκτρονίων (bidentate ligands). Ειδικώς μελετάται ό σχηματισμός μικτών χηλικών συμπλόκων μεταξύ ίσομοριακών ποσοτήτων Cu (II) - PHEN μετά : πυροκατεχόλης, σαλικυλικού όξέος, 5 - σουλφοσαλικυλικού όξέος, δινατρίου άλατος χρωμοτροπικού όξέος και δινατρίου άλατος της 3,5 - διουλοφυροκατεχόλης (TIRON) είς μοριακάς σχέσεις Cu (II) - PHEN - ligand = 1 : 1 : 1.

Υπολογίζονται βάσει των έκ των ποτενσιομετρικών μετρήσεων δεδομένων αί σταθεραί σχηματισμού των σχηματιζομένων συμπλόκων.

(Έκ του Έργαστηρίου Άνοργάνου Χημείας του Άριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

A POLAROGRAPHIC STUDY OF COPPER BENZYLMAONATE COMPLEXES

By TH. A. KOUIMTZIS

Association of the cupric ions with the Benzylmalonic acid in aqueous solutions at 25° has been studied by polarography. Two complexes are formed and their formation constants were found to be respectively $\log K_1 = 4.78$, $\log K_2 = 2.58$.

Introduction

The stability and composition of the Benzylmalonic acid (BMH₂) complexes of copper have been determined potentiometrically and reported in previous study (1).

Several complex ions of copper were studied by means of the dropping mercury electrode in order to determine the effect of specific coordinating agent on the stability of the cuprous and cupric oxidation states (2,3).

In this paper there is reported the polarographic study of cupric benzylmalonate complexes and the determination of their formation constants.

Experimental

Reagents. A standard 0.20 M solution of Benzylmalonic acid was prepared by dissolving the reagent in distilled water. This solution was standardized against standard sodium hydroxide solution.

Stock solution of cupric ions 0.005 M was prepared by dissolving reagent grade copper nitrate in water. This solution was standardized iodometrically. Gelatin solutions 0.1% were freshly prepared before use. Potassium nitrate 1.0 M used as supporting electrolyte.

Polarographic measurements. All the polarograms were made with a Metrohm E 261 pen recording polarograph and a dropping-mercury electrode. The polarographic cell was a 25 ml «Pyrex» vessel with a side arm equipped with a sintered glass disk junction which was immersed in a calomel electrode. A Beckman Research pH-meter was used for pH measurements.

Oxygen was removed from the solution to be tested with a stream of oxygen-free nitrogen. The Temperature was kept at 25 ± 0.1 . Potassium nitrate (0.10 M) was used as supporting electrolyte and gelatin (0.01 %) as a maximum suppressor. Required concentrations of the solution were made by proper

dilution of the above stock solutions. In all cases the copper concentration was maintained constant (4.0×10^{-4} M). The concentration of Benzylmalonic acid varied but it was always in a large excess so that an increase of it, due to the reduction of the metal and dissociation of the complex, could be neglected.

The half-wave potentials were found by plotting the logarithm of $i/(i_d - i)$ (where i is the current corresponding to the particular voltage and i_d is the diffusion current) against applied voltage.

Calculation of formation constants

According to Lingane (4) complex formation results in a shift of the reduction potential of a metal at the dropping mercury electrode to more negative values. Under certain limitations potential and ligand concentration measurements may be used for calculating the formula and the formation constants of the complexes. D. DeFord and D. Hume (5) had described a method of mathematical analysis of the shift of half-wave potential with ligand concentration which makes possible the identification of the successive complex ions formed and the evaluation of their formation constants. According to their method the final equation (when BMH_2 is the ligand) can be given as

$$\Delta E = (E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c = \frac{R \cdot T}{nF} \ln \left(1 + K_1[\text{BM}^-] + K_1K_2[\text{BM}^-]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[\text{BM}^-]^n \right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_c}{I_s} \quad (1)$$

where $(E_{1/2})_s$ = Half-wave potential of the simple metal ion

$(E_{1/2})_c$ = half-wave potential of the complex ion

I_s = diffusion current constant of simple metal ion

I_c = diffusion current constant of the complex ion

K_1, K_2, \dots, K_n = consecutive formation constants

$[\text{BM}^-]$ = free ligand concentration which is determined by equation

$$[\text{BM}^-] = \frac{C_{\text{BMH}_2}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2}} \quad (2)$$

when the total concentration of BMH_2 and the corresponding dissociation constants K_1, K_2 (4) are known.

Considering that between metal ion and ligand two complexes are formed, the equation (1) is transformed to

T A B L E I

Variation of $E_{1/2}$ as a Function of Benzylmalonate ions Concentration

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 4.0 \times 10^{-4}$ M, $\text{KNO}_3 = 0.1$ M, Gelatin 0.1%
 $t = 25^\circ\text{C}$

$C_{\text{BMH}_2} \times 10^2$	pH	$[\text{BM}^-] \times 10^2$	$E_{1/2}$ (Volts)	I (μamp)
0.0	—	—	+0.019	2.22
0.8	4.74	0.171	-0.044	2.20
1.6	4.81	0.410	-0.063	2.12
1.6	5.23	0.762	-0.074	2.04
2.4	5.50	1.517	-0.091	2.06
3.0	5.41	1.775	-0.097	2.04
4.0	5.50	2.572	-0.105	2.02
4.8	5.42	2.880	-0.107	1.98
4.0	7.07	3.865	-0.114	2.00
6.0	5.60	4.180	-0.116	2.02
6.0	6.48	5.668	-0.124	2.00

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln (1 + K_1[\text{BM}^-] + K_1K_2[\text{BM}^-]^2) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_c}{I_s} \quad (3)$$

or

$$K_1 + K_1K_2[\text{BM}^-] = \frac{\text{antilog} \left[\frac{n}{0.059} \Delta E + \log \frac{I_s}{I_c} \right] - 1}{[\text{BM}^-]} \quad (4)$$

Thus a plot of $\frac{\text{antilog} \left[\frac{n}{0.059} \Delta E + \log \frac{I_s}{I_c} \right] - 1}{[\text{BM}^-]}$ against $[\text{BM}^-]$ should give a straight line with slope equal to K_1K_2 and intercept equal to K_1 .

Results and discussion.

In solutions containing cupric ions (4.0×10^{-4} M) add potassium nitrate (0.1 M), a reversible two-electron wave was observed with a half-wave potential $(E_{1/2})_s = 0.019$ V, relative to the saturated calomel electrode.

The polarographic behaviour of solutions containing a large excess of benzylmalonate ion is summarized in Table 1.

Reversibility of the electrode reaction was tested by determining the slope of the taken waves recording to the equation⁶

$$\Delta E = \frac{100.7}{n} \quad (5)$$

All the results lead to the assumption of a reversible two-electron reduction.

On the basis of half-wave potential shifts and in connection with the concentration of BM^- , successive formation constants were calculated by using equation (4). The representation of this equation is given in Fig. 1, where it is shown that between

cupric and benzylmalonate ions two complexes are formed, $\text{Cu}(\text{BM})$ and $\text{Cu}(\text{BM})_2^-$. Formation constants of these complexes calculated as above described, was found to be respectively $\log K_1=4.78$ and $\log K_2=2.58$. There is a good agreement with those of $\log K_1=4.75$ and $\log K_2=2.70$ determined by a potentiometric method. (1)

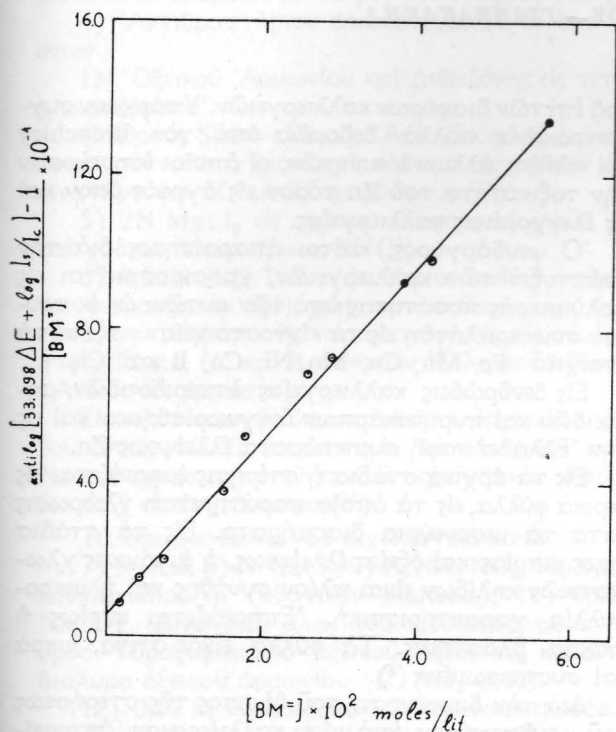


Fig 1. Computation of K_1 and K_2 for $\text{Cu}(\text{BM})_2^-$ complex by plotting values of table I according to the equation (4).

1 Acknowledgement: Thanks are due to Dr. D. Janakoudakis for helpfull discussions.

REFERENCES

1. C. TH. KAWASSIADES, TH. KOUIMTZIS, I. TOSSIDIS : *Chimika Chronika* 33A. 1 (1968).
2. H. LAITINEN, E. ONSTOTT, S. BAILAR, S. SWANN : *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1550 (1949).
3. E. GELLES, C. NANCOLLAS : *J. Chem. Soc.*, 4847 (1956)
4. J. LINGANE : *Chem. Revs.*, 29, 1 (1944)
5. D. DEFORD, D. HUME : *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 5321 (1951)
6. J. HEYROVSKI, J. KUTA : «Grundlagen der Polarographie», Akademie-Verlag-Berlin (1965) p. 107.
(From the Laboratory of Inorganic Chemistry of the University of Thessaloniki).

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΧΑΛΚΟΥ - ΒΕΝΖΥΛΟΜΗΛΟΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Υπό Θ. Α. ΚΟΥΙΜΤΖΗ

Μελετώνται πολαρογραφικώς οί σύμπλοκοι ενώσεις, αί όποίαι σχηματίζονται μεταξύ των ιόντων χαλκού και του βενζυλομηλονικού όξεος. Έκ της μετατόπισεως του δυναμικού αναγωγής ήμίσεος κύματος των ιόντων χαλκού, συναρτήσει της συγκεντρώσεως των βενζυλομηλονικών ιόντων, διαπιστούται ό σχηματισμός δύο συμπλόκων ενώσεων $\text{Cu}(\text{BM})$ και $\text{Cu}(\text{BM})_2^-$, με σταθεράς σχηματισμού $\log K_1=4.78$ και $\log K_2=2.58$ αντίστοιχως.

(Εργαστήριον Άνοργάνου Χημείας του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης).

Ο ΥΠΟ ΤΩΝ ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΩΝ ΠΡΟΣΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΟΣ Ζn ΕΝ ΣΧΕΣΕΙ ΜΕ ΤΟΝ ΔΙΑ MgCl₂ ΕΚΧΥΛΙΖΟΜΕΝΟΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

ὑπὸ Δ. ΧΑΤΖΗΓΕΩΡΓΙΟΥ — ΓΙΑΝΝΑΚΑΚΗ *

Γενικά

Ὁ ψευδάργυρος, ὡς στοιχεῖον οὐσιώδες διὰ τὴν διατροφήν τοῦ φυτοῦ, ἀνεγνωρίσθη ἀπὸ τὸ 1930, ὁπότε οἱ ἐρευνηταὶ Chandler καὶ ἄλλοι μελετῶντες χαρακτηριστικὰς ἀνωμαλίας ἐπὶ τῆς ἀναπτύξεως τῶν φύλλων ροδακινεῶν καὶ οἱ Johnston καὶ Parker ἐπὶ ἐσπεριδοειδῶν ἐπέτυχον νὰ διορθώσουν μικροφυλλίαν καὶ σαφεῖς κηλίδας ἐμφανισθείσας ἐπὶ τῶν φύλλων διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ἐνώσεων ψευδαργύρου. Ἀργότερον οἱ Hoagland (1935) καὶ Chapman (1937) ἐργαζόμενοι ἐπὶ ἐλεγχόμενων καλλιιεργειῶν εἶδον παρόμοια συμπτώματα ἐπὶ τῶν φύλλων καὶ διώρθωσαν ταῦτα διὰ ψευδαργύρου, ἐπιβεβαιώσαντες οὕτω τὰς παρατηρήσεις των ἐπὶ τῶν δημιουργουμένων ἀνωμαλιῶν ἀπὸ τὴν στέρησιν τοῦ ψευδαργύρου εἰς διαφόρους καλλιιεργείας.

Προσφάτως ἐλλείψεις Ζn παρατηρήθησαν εἰς διάφορα ἔδαφη ἀνὰ τὸν κόσμον καὶ συνεχῶς ἀναφέρονται καὶ νέαι περιπτώσεις.

Αἱ ἔδαφικαὶ συνθήκαι ὑπὸ τὰς ὁποίας ἐμφανίζονται ἐλλείψεις Ζn εἶναι λίαν διάφοροι. Ἐχουν ἀναγνωρισθῆ ἐλλείψεις εἰς βαρέα ἀργιλώδη ἔδαφη, ἀργιλοπηλώδη, εἰς ἀμμώδη μὲ μικρὰν ποσότητα χούμου, εἰς χουμώδη, εἰς ὄξινα καὶ ἀσβεστοῦχα ἔδαφη μὲ pH ἀπὸ 4 - 8,5.

Ἐδάφη εἰς τὰ ὁποῖα συνήθως παρουσιάζονται ἐλλείψεις Ζn εἶναι :

1) Ὁξίνα, ἐκπλυμένα, ἀμμώδη ἔδαφη εἰς τὰ ὁποῖα ὁ ὀλικὸς Ζn εὐρίσκεται εἰς χαμηλὰ ἐπίπεδα.

2) Ἀλκαλικά ἔδαφη εἰς τὰ ὁποῖα εἶναι μειωμένη ἡ ἀφομοιωσιμότης τοῦ Ζn λόγῳ σχηματισμοῦ ἐνώσεων μὴ δυναμένων νὰ προσληφθοῦν ὑπὸ τῶν φυτῶν.

3) Ἐδάφη προερχόμενα ἀπὸ γρανίτας, γνευσίους κ.λ.π.

4) Ὁργανικά τινα ἔδαφη, εἰς τὰ ὁποῖα ὁ Ζn εἶναι δεσμευμένος εἰς μὴ ἀφομοιωσίμους μορφάς.

5) Ἐδάφη περιέχοντα ἀργίλους μὲ χαμηλὴν σχέσιν Si/Mg· καὶ εἰς αὐτὰ ὁ Ζn δεσμεύεται εἰς μὴ ἀφομοιωσίμους μορφάς.

Ἡ ἐλλείψις τοῦ Ζn προκαλεῖ εἰς τὰ φυτὰ τὴν μείωσιν τῆς συνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν, ἐνῶ ἐπίσης ὁ Ζn ἔχει ἀνευρεθῆ εἰς μεγάλον ἀριθμὸν ἐνζύμων προαγόντων ποικίλους τύπους ἀντιδράσεων ἀπαραιτήτων διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν φυτῶν^(3,5).

Ἐν τούτοις πρέπει νὰ σημειωθῆ, ὅτι ὄχι μόνον ἡ ἐλλείψις ἀλλὰ καὶ ἡ περίσσεια τοῦ ψευδαργύρου ἐπι-

δρα ἐπὶ τῶν διαφόρων καλλιιεργειῶν. Ὑπάρχουν συγκεντρωμένα πολλὰ δεδομένα ἀπὸ τὸν Brenchley καὶ πλῆθος ἄλλων ἐρευνητῶν, οἱ ὁποῖοι ἐσημείωσαν τὴν τοξικότητα τοῦ Ζn τόσο εἰς ἀγρούς ὅσον καὶ εἰς ἐλεγχόμενας καλλιιεργείας.

Ὁ ψευδάργυρος, καίτοι ἀπαραίτητος διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν καλλιιεργειῶν, χρησιμοποιεῖται εἰς πολὺ μικρὰς ποσότητας ὑπὸ τῶν φυτῶν ὡς ἐκ τούτου συμπεριελήθη εἰς τὰ «ἰχνοστοιχεῖα» μαζί μὲ τὰ στοιχεῖα Fe, Mn, Cu, Mo, Ni, Co, B καὶ Cl₂.

Εἰς δεινρώδεις καλλιιεργείας ἐσπεριδοειδῶν, μηλοειδῶν καὶ πυρηνοκάρπων ἀνεγνωρίσθησαν καὶ εἰς τὴν Ἑλλάδα σαφεῖς συμπτώματα ἐλλείψεως Ζn.

Εἰς τὰ ἀρχικά στάδια ἡ στέρησις ἐμφανίζεται εἰς μερικά φύλλα, εἰς τὰ ὁποῖα παρατηρεῖται χλώρωσις κατὰ τὰ μεσονεῦρια διαστήματα. Εἰς τὰ στάδια ὅμως μετρίως καὶ ὀξείως ἐλλείψεως, ἡ ἐμφάνισις χλωρωτικῶν κηλίδων εἶναι πλέον συνήθης καὶ ἡ μικροφυλλία χαρακτηριστικὴ. Ἐπιηρέαζεται κυρίως ἡ ἀκραία βλάστησις. Τὰ φύλλα εἶναι στενά, μικρὰ καὶ συσπειρωμένα⁽⁴⁾.

Διὰ τὴν διερεύνησιν τοῦ θέματος τῆς στέρησεως τοῦ ψευδαργύρου ἀπὸ μίαν καλλιίεργειαν ἀπαιτεῖται συνδυασμένη μελέτη τόσο τοῦ ψευδαργύρου τοῦ ἔδαφους, ὅστις δυνατὸν νὰ χαρακτηρισθῆ ὡς ἀφομοιώσιμος, ὅσον καὶ τῆς περιεκτικότητος τῶν φύλλων εἰς τὸ στοιχεῖον τοῦτο. Εἰς τὸ ἔδαφος δύναται νὰ μελετηθῶν ὁ ὀλικὸς καὶ ὁ διὰ διαφόρων μέσων ἐκχυλιζόμενος Ζn.

Ὁ ὀλικὸς Ζn κυμαίνεται, συμφώνως πρὸς τὸν Swaine (1955), ἀπὸ 10 - 300 p.p.m. καὶ κατὰ τὸν Hibbard⁽⁷⁾ συγκεντρώνεται εἰς τὰ ἐπιφανειακά δείγματα ἔδαφους, τὰ ὁποῖα καὶ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν μελέτην τοῦ Ζn. Ἡ ἔρευνα ὅμως τοῦ ὀλικοῦ Ζn δὲν ἔχει τόσην σημασίαν ὅσον ἡ μελέτη τοῦ διὰ διαφόρων ἐκχυλιστικῶν μέσων ἐκχυλιζομένου τοιοῦτου, ὅστις δύναται νὰ συσχετισθῆ καλύτερον μὲ τὸν προσλαμβανόμενον ὑπὸ τῶν καλλιιεργειῶν.

Ἐκχυλιζόμενος Ζn

Οἱ ἔδαφικοὶ παράγοντες, οἱ ὁποῖοι ἔχουν σχέσιν, ὡς εἰδείχθη ἐξ ἐρευνητικῶν ἐργασιῶν, μὲ τὸν ἐκχυλιζόμενον Ζn διὰ διαφόρων ἐκχυλιστικῶν μέσων, εἶναι ἡ περιεκτικότης τοῦ ἔδαφους εἰς ὀλικὸν Ζn καὶ ἀνθρακικὸν Ca, τὸ pH ὡς καὶ ἡ περιεκτικότης εἰς ἀργίλλον καὶ ὀργανικὸν ἀνθρακὰ⁽¹⁾.

Πολλὰ ἐκχυλιστικά μέσα ἔχουν μέχρι σήμερον χρησιμοποιηθῆ μὲ περισσότερον ἢ ὀλιγότερον καλὰ ἀποτελέσματα.

* Διεύθυνσις: Ἰνστιτοῦτον Ἐδαφολογίας - Λιπασματολογίας. Λυκόβρυσις Ἀττικῆς.

Ταῦτα εἶναι :

1) O, 1N HCl κατάλληλον δι' ὄξινα ἐδάφη. Τοῦτο ἐχρησιμοποίηθη εἰς σχέσιν ἐδάφους ὑγροῦ 1 : 10 καὶ χρόνον ἐκχυλίσεως 1 ὥρας.

2) 1N HCl εἰς σχέσιν ἐδάφους 1 : 10

3) O, 1N MgSO₄. Σχέσις ἐδάφους ὑγροῦ 1 : 10 μὲ τὸ pH τοῦ ἐκχυλιστικοῦ ὑγροῦ ρυθμισμένον, ὥστε νὰ εἶναι ὅμοιον μὲ τὸ pH τοῦ ἐδάφους (Bergh).

4) Ἀντιδραστήριον ἀποτελούμενον ἐκ δύο φάσεων :

1N Ὄξεικοῦ Ἀμμωνίου καὶ Διθειζόνης εἰς τετραχλωράνθρακα.

(Μέθοδος Shaw - Dean). Ἀνὰ 25 cm³ ἐξ ἐκάστου ἀνακινουῦνται συγχρόνως εἰς κάθετον μηχανικὸν ἀνακινήτηρα ἐπὶ 60' μὲ 2,5 gr ἐδάφους (10).

5) 2N MgCl₂ εἰς σχέσιν ἐδάφους - ὑγροῦ 1 : 5 καὶ χρόνον ἀνακινήσεως 45' (16).

6) 0,02N E.D.T.A. (Δινάτριον - αἰθυλενοδιαμινον τετραοξεικὸν ὄξύ), χρησιμοποίηθῆν καὶ ὑφ' ἡμῶν κατὰ τὴν μελέτην τῆς περιεκτικότητος εἰς τὰ ἰχνοστοιχεῖα Zn, Cu καὶ B τυπικῶν Ἑλληνικῶν ἐδαφῶν (Ἀνέκδοτος ἐργασία).

Εἰς τελευταίως δὲ δημοσιευθεῖσαν ἐργασίαν (Sol. Sci. 1968) τῶν S. Ravicovitch, M. Margolin καὶ J. Navrot ἐχρησιμοποίησαν 8 ἐκχυλιστικά μέσα, ἐξ ὧν τὰ 7 νέοι συνδυασμοί (14).

Τὰ δοκιμασθέντα νέα ἐκχυλιστικά εἶναι :

7) N. KCl, 8) N. CaCl₂, 9) N, NH₄ NO₃, 10) 0,01M Αἰθυλενοδιαμίνη (ὑδατικὸν διάλυμα), 11) 0,01 M Na₂ DP. Δινάτριον ἄλας τοῦ αἰθυλενοδιαμινον - δι-ορθο - ὑδροξυφαινυλο - ὀξεικοῦ ὀξέος εἰς κανονικὸν διάλυμα ὀξεικοῦ ἀμμωνίου (N. NH₄ OAc)

12) 0,02 M κυκλοξεανο-1,2-διαμινον-τετραοξεικὸν ὄξύ δινάτριον ἄλας εἰς N NH₄ OAc (N₂, CD) καὶ 13) 0,02 M αἰθυλενο - διαμινον - τετραοξεικὸν ὄξύ - δινάτριον ἄλας εἰς κανονικὸν διάλυμα NH₄ OAc (Na₂ Ca E.D.T.A.). Ταῦτα συνεσχέτισθησαν εἰς πειράματα ἐν θερμοκηπίῳ μετὰ 6 καλλιεργειῶν, ἥτοι μὲ τριφύλλι, ἀραβόσιτον, φασόλια, καπνόν, ἀρακὰν καὶ μαρούλια.

Ἐξ αὐτῶν τρία ἐκχυλιστικά τὸ NH₄ NO₃ καὶ KCl ἐκ τῶν ἀνοργάνων ἀλάτων καὶ τὸ Na₂ DP ἐκ τῶν χηλικῶν ἐνώσεων εὐρέθησαν νὰ δίδουν τοὺς καλλιτέρους συντελεστὰς συσχετίσεως διὰ τὰς 6 δοκιμασθείσας καλλιεργείας (9).

Ἡ ἐπιτυχὴς ἐκλογή μιᾶς χημικῆς τεχνικῆς διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀφομοιωσίμου Zn ἔγκειται εἰς τὴν ἱκανότητα, τὴν ὁποίαν θὰ ἔχη τὸ ἐκχυλιστικὸν νὰ ἐκχυλίῃ Zn ἀπὸ τὰς ἐνώσεις του ἐκείνας, αἵτινες θεωροῦνται ὅτι μετέχουν περισσότερον εἰς τὸν ἐφοδιασμὸν τῆς καλλιεργείας διὰ ψευδαργύρου.

Ἐξ ὄλων τῶν μέχρι σήμερον χρησιμοποιηθεισῶν ἀνοργάνων ἐνώσεων ἢ διὰ Χλωριούχου Μαγνησίου μέθοδος ἐμφανίζεται ὡς καλλιτέρα. Αὕτη συγκρινομένη μὲ τὴν δι' ὀξεικοῦ ἀμμωνίου-διθειζόνης μέθοδον, ἦτις ἦτο μέχρι σήμερον περισσότερον ἐν χρήσει, δίδει ὑψηλότερον συντελεστὴν συσχετίσεως (16). Ἐπίσης ἐξηκριβώθη, ὅτι ὁ διὰ Χλωριούχου Μαγνησίου ἐκχυλιζόμενος ψευδάργυρος συσχετίζεται στενῶς (r=0,85) μὲ τὸν προσλαμβανόμενον ὑπὸ ἀρα-

βοσίτου (καλλιέργειαν παρουσιάζουσαν ὑψηλὴν εὐαισθησίαν εἰς τὸ ἰχνοστοιχεῖον τοῦτο) καλλιεργηθέντος εἰς 16 ἐδάφη, τὰ ὁποῖα διέφερον εὐρέως ὡς πρὸς τὸ pH, τὴν ὑφὴν καὶ τὴν περιεκτικότητα εἰς ὀργανικὴν ὑλην (15).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Χρησιμοποιηθὲν ὕλικόν

Ἐλήφθησαν δείγματα ἐδάφους 0-30 cm ἐξ ὀπωρώνων, κυρίως πορτοκαλεῶνων καὶ λεμονεῶνων, οἵτινες εἶχον ἐπιλεγῆ ὡς πειραματικοὶ ἢ δοκιμαστικοὶ ἄγροὶ διὰ τὴν μελέτην τῆς λιπάνσεως καὶ τῶν τροφοπενιῶν εἰς τὰ ἐσπεριδοειδή. Οἱ ἐπιλεγέντες ὀπωρῶνες εἶναι ἐγκατεστημένοι εἰς διαφόρους περιοχὰς τῆς χώρας μας ὑπὸ τῆς Δ/νσεως Γεωργ. Ἐρευνῶν καὶ Γεωργ. Ἐφαρμογῶν.

Δειγματοληψία ἐδάφους. Ἐκ διαφόρων θέσεων ὅσον τὸ δυνατόν περισσότερον ἐξ ἐκάστου ὀπωρώνος ἐλήφθησαν δείγματα ἐκ βάθους 0-30 cm. Ταῦτα ἀνεμίχθησαν καλῶς καὶ ἀπετέλεσαν ἐν ἐνιαίῳ δεῖγμα πρὸς ἀνάλυσιν. Συνεκεντρώθησαν δὲ συνολικῶς 18 τοιαῦτα δείγματα. Τὰ ἐδάφη ἐξηράνθησαν εἰς τὸν ἀέρα, ἐλειοτριβήθησαν εἰς ἰγδίων ἐκ πορσελάνης καὶ ἐκοσκινίσθησαν εἰς πλαστικὸν κόσκινον, πρὶν ἢ χρησιμοποιοῦν πρὸς ἀνάλυσιν. Στοιχεῖα τῶν ἐρευνηθέντων ἐδαφῶν ἀναγράφονται εἰς τὸν Πίν. 1. Ἐξ αὐτῶν καθίσταται φανερόν, ὅτι τὰ ἐρευνηθέντα ἐδάφη διαφέρουν εὐρέως ὡς πρὸς τὴν περιεκτικότητα εἰς CaCO₃ ἀπὸ 0 - 49,5% ἢτοι ἀπὸ μὴ ἀσβεστοῦχα μέχρις ὑψηλῆς περιεκτικότητος εἰς CaCO₃, ἔχουν περίπου ἀνάλογα pH ἀπὸ οὐδετέρας μέχρις ἐλαφρῶς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως, ἢ περιεκτικότητος τῶν εἰς χουμάδα κυμαίνεται ἀπὸ 0,52 - 3,57%, ἢ δὲ ὑφὴ των εἶναι διάφορος. Περιλαμβάνονται εἰς αὐτὰ ἀπὸ χονδροκόκκων μέχρι λίαν λεπτοκόκκων ἐδαφῶν, ἢ δὲ περιεκτικότητος εἰς ἄργιλον εὐρίσκεται ἐντὸς τῆς περιοχῆς τοῦ 6% - 54%.

Δειγματοληψία φύλλων. Εἰς τοὺς πειραματικούς καὶ δοκιμαστικούς τούτους ἄγρους, οἵτινες ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον παρουσιάζον συμπτώματα ἐλλείψεως Zn, ἐφηρμόσθησαν διάφοροι λιπαντικοὶ συνδυασμοί, ὡς πρὸς N, P, K, οἱ αὐτοὶ τόσον εἰς τὰ ψεκάσθέντα διὰ Zn δένδρα ὅσον καὶ εἰς τὰ μὴ ψεκάσθέντα.

Διὰ τὴν παροῦσαν μελέτην ἐχρησιμοποίηθησαν τὰ ἀποτελέσματα ἀναλύσεως τῶν φύλλων τῶν μὴ ὑποβληθέντων εἰς ψεκάσμὸν δένδρων. Κατ' ἔτος καὶ κατὰ τὸ πρῶτον δεκάημερον τοῦ μηνὸς Αὐγούστου διενηργεῖτο ἡ δειγματοληψία φύλλων ὡς κάτωθι :

Ἐξ ἐκάστου μὴ ψεκάσθέντος δένδρου τῆς αὐτῆς μεταχειρίσεως ἐλαμβάνοντο 15 φύλλα τῆς πρώτης βλαστῆσεως (ἀνοιξέως) μέσου μεγέθους, ἐκ 15 μὴ καρποφόρων βλαστῶν τῆς περιφερείας καὶ ἀπὸ ὕψος 1 - 2 μ. ἀπὸ τοῦ ἐδάφους. Τὰ φύλλα ἐξ ἐκάστης μεταχειρίσεως καὶ τῶν τριῶν ἐπαναλήψεων ἀνεμιγνύοντο καὶ ἀπετέλουν ἐν δεῖγμα. Αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι τιμαὶ περιεκτικότητος τῶν φύλλων εἰς Zn ἀποτελοῦν τὴν μέσην τιμὴν ὄλων τῶν ἐφαρμο-

σθεισών μεταχειρίσεων, ως και την μέσην εύρεθείσαν τιμήν επί σειράν τριών έτων.

ΠΙΝΑΞΙ

Χαρακτηριστικά ιδιότητες τών έρευνηθέντων έδαφών

*Έδαφος	Περιοχή	CaCO ₃ %	pH κεκορεσι- έκχ. πλάτος	*Οργαν. ύλη %	*Αργίλος %
Α/Α *Αμμοπηλώδη					
(3)	Χανίων	ίχνη	7,8	1,62	12
(4)	Τροιζηνίας	ίχνη	8,1	1,6	15
(8)	*Αργολίδος	ίχνη	7,9	1,55	20
(9)	Κρήτης	3,3	7,7	1,60	8
(11)	Λακωνίας	1,4	8,1	0,91	6
(13)	Τροιζηνίας	21,0	7,8	2,22	2
(15)	Κρήτης	0	7,1	0,72	12
(16)	Πρεβέζης	ίχνη	7,5	0,80	20
*Αργιλοπηλώδη					
(5)	Χίου	26,8	7,8	2,14	30
(7)	Κορινθίας	49,5	8,0	1,49	32
(10)	*Αχαΐας	2,7	7,8	3,57	50
(17)	*Αχαΐας	22,6	8,0	1,78	33
Πηλώδη					
(12)	Λακωνίας	ίχνη	7,6	1,75	24
(18)	*Αχαΐας	22,6	8,0	1,98	20
(14)	*Αργολίδος	19,3	7,9	0,52	26
*Αργιλώδη					
(2)	Αίτωλο/νίας	15,5	7,8	2,96	54
Κονιορταργιλώδη					
(1)	*Αρτης	2,5	8,1	1,75	18
*Αμμοαργιλοπηλώδες					
(6)	Αιγίου	ίχνη	7,4	1,23	30

Μέθοδοι αναλύσεως

*Αναλύσεις έδαφών. Χρησιμοποιηθείσα μέθοδος έκχυλίσεως του άφομοιωσίμου Zn ή δια 2N MgCl₂. Ο προσδιορισμός του έκχυλιζόμενου Zn γίνεται επί άεροξηρανθέντος δείγματος έδαφους ως κάτωθι: 20 gr. έδαφους τοποθετούνται έντός κωνικής φιάλης με έσφυρισμένον πώμα και προστίθενται 100 cm³ 2N MgCl₂. Το περιεχόμενον άνακινείται επί 45'

εις όριζόντιον μηχανικόν άνακινήτηρα. Μετά ταύτα μεταφέρεται εις κωνικούς σωληνίσκους φυγοκεντρήσεως και φυγοκεντρείται εις 2000 r.p.m. επί 10'. Εις τό διαυγές ύγρόν λαμβάνει χώραν ό προσδιορισμός του Zn. Λαμβάνεται ποσότης συνήθως από 25 - 75 cm³ έντός διαχωριστικής χοάνης, ήτις περιέχει 10 cm³ ούδετέρου N NH₄OAc και 25 cm³ 0,01% διθειζόνης εις CCl₄. Η χοάνη άνακινείται επί 2' δια να μεταφερθή ό Zn και αι άλλαι μεταλλικαι ένώσεις τής διθειζόνης εις την όργανικήν φάσιν και ή φάσις αύτη μεταφέρεται ποσοτικώς εις άλλην καθαράν διαχωριστικήν χοάνην, ή όποία περιέχει 25 cm³ 0.02N HCl. Η άπομόνωσις και ό χρωματομετρικός προσδιορισμός του Zn συμπληρώνεται με καταλλήλως τροποποιηθείσαν δια διθειζόνης μέθοδον. *Απαντα τα χρησιμοποιούμενα άντιδραστήρια έχουν προηγουμένως άπαλλαγή και τών τελευταίων ίχνών ψευδαργύρου δια καθαρισμού αύτων με κεκαθαμένην διθειζόνην 0,01% (*).

Δια τας χρωματομετρήσεις έχρησιμοποιήθη Beckman B. σπεκτροφωτόμετρον.

Δι' όλας τας άλλας αναλύσεις τών έδαφών έχρησιμοποιήθησαν αι συνήθεις αναλυτικαι μέθοδοι. (*, 10, 17).

*Αναλύσεις φύλλων

Τα άποστελλόμενα δια του ταχυτέρου μέσου δείγματα έφυλάσσοντο εις ψυγείον, όπόθεν έλαμβάνοντο δια την μετέπειτα έπεξεργασίαν των, ή όποια περιλαμβάνει 5 στάδια: την έκπλυσιν, την ξήρανσιν, την άλεσιν, την φύλαξιν και την άνάλυσιν. Η έκπλυσις γίνεται κατά σειράν με 0,1 NCHl 0,1% διάλυμα ύποκαταστάτου σάπωνος, 3 φορές με άπιονισμένον ύδωρ έντός καψών με τελικήν έκπλυσιν εκάστου φύλλου δι' ύδροβολέως (12). Η ξήρανσις κατ' αρχάς γίνεται επί διηθητικού χάρτου και τελικώς εις 65° έντός πυριατηρίου με ρεύμα άέρος επί 48 ώρας. Η άλεσις τών φύλλων γίνεται εις τον ειδικώς παραγγελθέντα ύπό του Ίνστιτούτου μύλον Prolabo No 7505, όστις είναι έφωδιασμένος δια δύο δοχείων άλέσεως. Το έν δοχείον έξ άνοξειδώτου χαλυβος με σφαιρίδια άλέσεως άνοξειδωτα, το δε έτερον το όποιον έχρησιμοποιήθη εις την έργασίαν αύτην εκπλαστικοϋ, με σφαιρίδια εκ κορουνδίου, μη παρέχοντος ούδεμίαν μόλυσιν εκ βαρέων μετάλλων εις το δείγμα, κατάλληλον δι' αναλύσεις ίχνοστοιχείων εις τούς φυτικούς ιστούς.

Διατήρησις τών δειγμάτων

Τα άλεσμένα δείγματα έτοποθετοϋντο εις πλαστικά δοχεία, παρέμενον εις το πυριατήριον εις 65° επί 24 ώρας, εκλείοντο καλώς και διετηροϋντο εις ξηρόν και ψυχρόν μέρος. Η άνάλυσις τών δειγμάτων έλάμβανε χώραν εις διάστημα 3 - 8 μηνών.

Δια την άνάλυσιν έχρησιμοποιήθη ή μέθοδος τής ξηράς καύσεως (11) εις 520° εις φούρνον με άνοξειδωτον έπένδυσις μη παρέχοντα μόλυνσεις δια Zn εκ του πυριμάχου ύλικου.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Έκ του πίνακος II εμφανίζεται ότι ο έκχυλιζόμενος διά 2N MgCl₂ ψευδάργυρος εις τὰ έρευνηθέντα έδάφη κυμαίνεται μεταξύ 0,01 - 0,57 p.p.m., ή δέ περιεκτικότης τών φύλλων τών αντίστοιχών όπωρώνων άπό 9,10 - 22,10 p.p.

Έκει ένθα παρατηρήθησαν αί μεγαλύτεραι ποσότητες έκχυλιζόμενου Zn είναι αί περιπτώσεις (9) (15) και (6), κατά τας όποίας ό έκχυλιζόμενος Zn

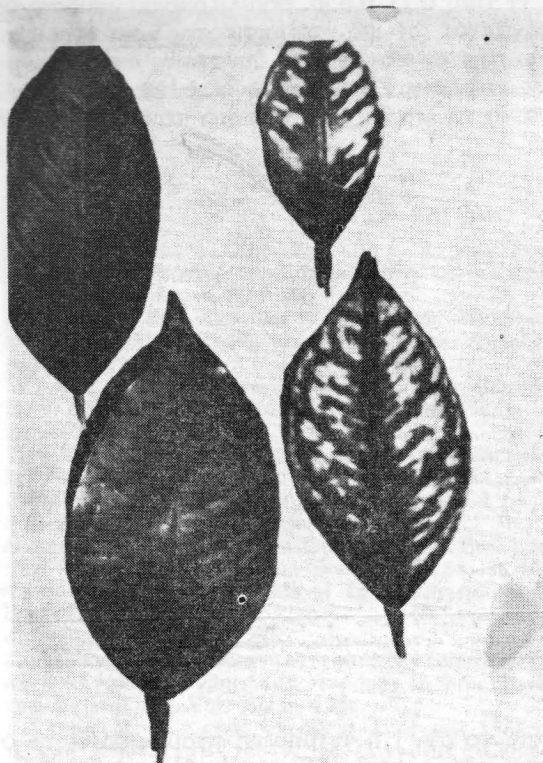
ΠΙΝΑΞ II

Zn έκχυλιζόμενος εκ του έδάφους διά 2N MgCl₂ και Zn περιεχόμενος εις τὰ φύλλα

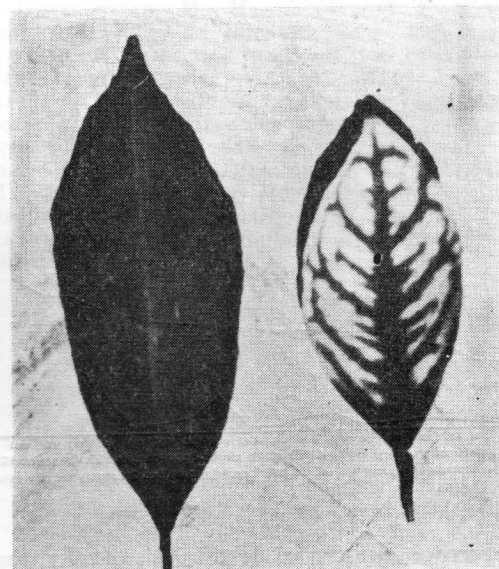
A/A	Zn έκχυλιζόμενος εκ του έδάφους διά 2 N MgCl ₂	Zn περιεχόμενος εις τὰ φύλλα
1	0,01	13,16
2	0,07	13,53
3	0,06	17,53
4	0,01	14,20
5	0,01	15,25
6	0,25	19,20
7	0,02	11,33
8	0,02	12,08
9	0,67	19,46
10	0,02	13,93
11	0,01 (0,006)	9,10
12	0,01	9,20
13	0,02	15,00
14	0,01	16,33
15	0,17	22,10
16	0,05	14,50
17	0,02	14,03
18	0,01	14,03

διαφέρει λίαν χαρακτηριστικώς τών ύπολοίπων. Αντιστοίχως διά τας περιπτώσεις αυτές εύρεθή ότι και ή περιεκτικότης τών φύλλων εις Zn εύρσκεται πλησίον τής περιοχής του κατωτάτου όριου (25 p.p.m.) ως καθορίζεται τουτο εκ τής ξένης βιβλιογραφίας.

Έπίσης αί χαμηλότερον εύρεθείσαι τιμαί έκχυλιζόμενου Zn, 0,01 p.p.m. τών περιπτώσεων (4), (11), (5), (1), (18), (14) παρουσίαζον και μακροσκοπικώς σαφή συμπτώματα έλλείψεως Zn εκτός τής χαρακτηριστικής αναλύσεως τών φύλλων των. Εις τας πλείστας δέ εκ τών περιπτώσεων αυτών έπετεύχθη λίαν έντυπωσιακή βελτίωσις έξαλείψεως τών χαρακτηριστικών συμπτωμάτων τροφοπενίας Zn εις τὰ φύλλα διά ψεκασμών με διάλυμα ZnSO₄ 0,5% ως εμφανίζεται και άπό τας δημοσιευόμενας φωτογραφίας.

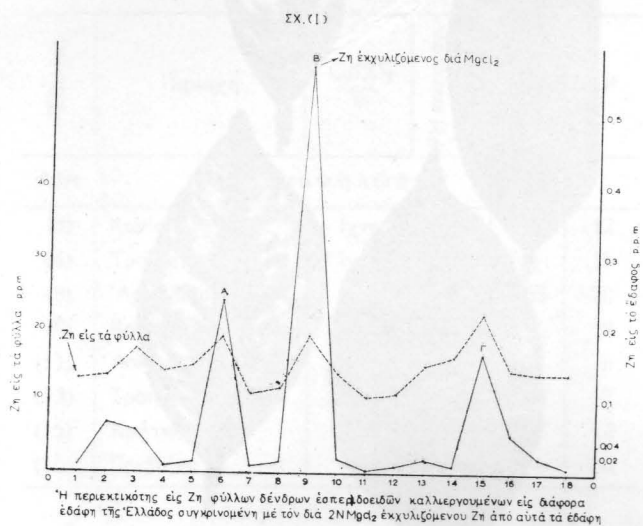


(A) Περίπτωσης (11)
Zn έκχυλιζόμενος διά 2N MgCl₂, 0,01 p.p.m.
Zn εις τὰ μη ψεκασθέντα δένδρα 9,1 p.p.m.
Zn εις τὰ ψεκασθέντα 22,0 p.p.m.

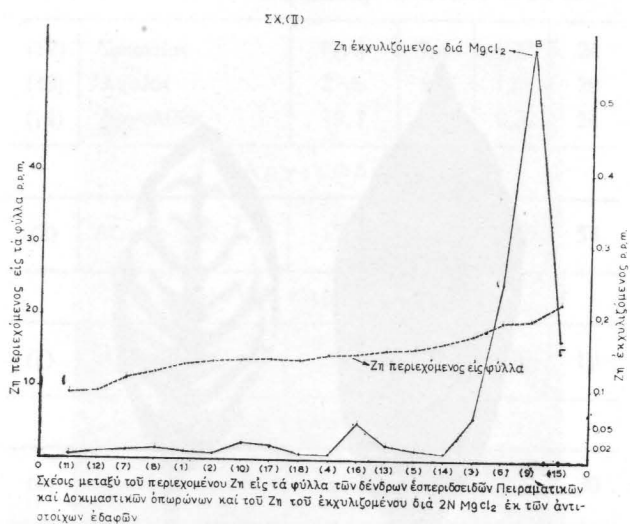


(B) Περίπτωσης (12)
Zn έκχυλιζόμενος διά 2N MgCl₂ 0,01 p.p.m.
Zn εις τὰ μη ψεκασθέντα δένδρα 9,2 p.p.m.
Zn εις τὰ ψεκασθέντα 26,8 p.p.m.

Η τιμή 0,17 p.p.m. έκχυλιζόμενου ψευδαργύρου εμφανίζεται ως μία περιεκτικότης χαρακτηριστική, κάτω τῆς ὁποίας εἶναι δυνατὸν νὰ δημιουργηθοῦν στερήσεις Zn εἰς ὀπωρῶνας ἔσπεριδοειδῶν καὶ δύναται νὰ ληφθῆ ὡς βᾶσις διὰ περαιτέρω ἔρευναν.



Εἰς τὸ σχ. I ἡ τετμημένη περιλαμβάνει τὰ ὑπὸ ἔρευναν ἔδαφα κατ' αὐξοῦντα ἀριθμὸν, ἢ δεξιὰ τεταγμένη τὸν διὰ MgCl₂ ἐκχυλιζόμενον Zn καὶ ἡ ἀριστερὰ τὴν περιεκτικότητα τῶν φύλλων.



Παρατηροῦμεν ὅτι αἱ μεταβολαί, αἵτινες παρουσιάζονται εἰς τὸν ἐκχυλιζόμενον ἐκ τοῦ ἔδαφους Zn εἶναι περισσότερο ἔντονοι τῶν ἀντιστοιχῶν μεταβολῶν τῆς περιεκτικότητος τῶν φύλλων. Ἐπομένως εἰς τὴν περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν πρόκειται νὰ ἐγκατασταθοῦν νέοι ὀπωρῶνες ἔσπεριδοειδῶν, ἢ ἐκτίμησις τῆς καταστάσεως τοῦ ἔδαφους ἀπὸ ἀπόψεως ὠφελίμου Zn, διὰ 2N MgCl₂ δίδει σαφῆ ἀποτελέσματα καὶ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ με ἱκανο-

ποιητικὰ ποσοστὰ προβλέψεως διὰ τὴν ἐμφάνισιν μελλοντικῆς τροφοπενίας Zn εἰς τὰ δένδρα, μετὰ τὰς γνωστὰς συντελείας αὐτῆς.

Εἰς ἤδη δὲ ἐγκατεστημένους ὀπωρῶνας ἢ συνδυασμένη ἀνάλυσιν φύλλων καὶ ἔδαφους καὶ αἱ παρατηρήσεις ἐπὶ τῶν ἀναπτυσσομένων δένδρων θὰ δίδουν μίαν πλήρη καὶ πλέον ἀκριβῆ ἐκτίμησιν τῆς στερήσεως.

Εἰς τὸ σχ. 2 ἡ τετμημένη περιλαμβάνει τὰ ὑπὸ ἔρευναν ἔδαφα τακτοποιημένα κατὰ τάξιν αὐξοῦσης περιεκτικότητος τῶν φύλλων τῶν ἀντιστοιχῶν ἔσπεριδοειδῶνων εἰς Zn.

Ἐξ αὐτοῦ ἐμφαίνεται ὅτι ἐκεῖ ἔνθα ἡ περιεκτικότης τῶν φύλλων ἐπλησίαζε τὸ κατώτερον ἀνεκτὸν ὄριον τῶν 20 p.p.m. ὁ ἐκχυλιζόμενος Zn εὐρέθη νὰ ἔχη τιμὰς ἄνω τοῦ 0,17 p.p.m.

Ἀποτελέσματα στατιστικῆς ἐπεξεργασίας

Στατιστικῶς σημαντικὴ συσχέτισις ἐπετεύχθη μεταξύ τοῦ διὰ 2N MgCl₂ ἐκχυλιζόμενου Zn καὶ τοῦ Zn τοῦ προσλαμβανομένου ὑπὸ δένδρων ἔσπεριδοειδῶν.

Ὁ εὐρέθεις συντελεστῆς ἀπλῆς συσχέτισεως εἶναι $r = 0,651^{**}$. Διὰ πολλαπλῆς δὲ συσχέτισεως μεταξύ τοῦ περιεχομένου Zn εἰς τὰ φύλλα, τοῦ ἐκχυλιζόμενου διὰ 2N MgCl₂ καὶ τοῦ περιεχομένου εἰς τὸ ἔδαφος CaCO₃ εὐρέθη ἡ τιμὴ τοῦ $R = 0,74^*$. Εὐρίσκομεν δηλ. ὑψηλότερον συντελεστὴν συσχέτισεως, ὅταν ἡ πρόσληψις τοῦ Zn ὑπὸ τῶν δένδρων θεωρηθῆ ὡς ἔργον ὄχι μόνον τοῦ ἐκχυλιζόμενου Zn ἀλλὰ καὶ τοῦ περιεχομένου CaCO₃ εἰς τὸ ἔδαφος.

Προτιθέμεθα νὰ συνεχίσωμεν καὶ νὰ ἐπεκτείνωμεν τὴν ἔρευναν αὐτὴν διὰ τὰ ἔσπεριδοειδῆ καὶ εἰς ἄλλας δενδρώδεις καλλιεργείας.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ὁ σκοπὸς τῆς μελέτης αὐτῆς ἦτο νὰ προσδιορισθῆ ἡ ἀποτελεσματικότης τῆς διὰ 2N MgCl₂ μεθόδου προσδιορισμοῦ ἀφομοιωσίμου ψευδαργύρου διὰ τὰ ἔσπεριδοειδῆ. Πρὸς τοῦτο ἐχρησιμοποιήθησαν 18 δείγματα ἔδαφους ἐκ Πειραματικῶν καὶ Δοκιμαστικῶν ὀπωρῶνων ἐγκατεστημένων εἰς διαφόρους περιοχὰς τῆς χώρας μας, εἰς ἔδαφα περιέχοντα CaCO₃ ἀπὸ 0,0 - 49,5%, χοῦμον ἀπὸ 0,52 - 3,67%, ἄργιλον ἀπὸ 6 - 54% καὶ pH εἰς τὴν περιοχὴν ἀπὸ 7,1 - 8,1.

Στατιστικῶς σημαντικὴ συσχέτισις εὐρέθη δι' ἀπλῆς συσχέτισεως τῆς περιεκτικότητος τῶν φύλλων εἰς Zn καὶ τοῦ Zn τοῦ ἐκχυλιζόμενου ἀπὸ τὸ ἔδαφος διὰ 2N MgCl $r = 0,651^{**}$.

Διὰ πολλαπλῆς δὲ συσχέτισεως μεταξύ τοῦ περιεχομένου Zn εἰς τὰ φύλλα, τοῦ διὰ MgCl₂ ἐκχυλιζόμενου καὶ τοῦ περιεχομένου CaCO₃ εὐρέθη $R = 0,74^*$.

Ἐκεῖ ἔνθα ἡ περιεκτικότης τῶν φύλλων ἐπλησίαζε πρὸς τὸ κατώτερον ἀνεκτὸν ὄριον τῶν 25 p.p.m.,

ώς τουτο αναφέρεται εις την ξένην Βιβλιογραφίαν η έκυμαίνετο περίξ του 20 p.p.m εις τας ιδικάς μας περιπτώσεις, ο εκχυλιζόμενος Zn εύρέθη να έχη τιμάς άνω του 0,17 p.p.m.

Η τιμή 0,17 p.p.m. εκχυλιζόμενου Zn φαίνεται ως μία περιεκτικότης χαρακτηριστική κάτω τής οποίας είναι δυνατόν να δημιουργηθούν στερήσεις Zn εις όπωρώνας έσπεριδοειδών και δύναται να ληφθή ως βάσις δια περαιτέρω έρευναν.

Τελικώς έξάγεται τό συμπέρασμα, ότι η δια MgCl₂ μέθοδος δύναται να χρησιμοποιηθή δια τόν έλεγχον τής καταστάσεως του έδάφους από άπόψεως άφομοιωσίμου Zn και πρό τής έγκαταστάσεως ένός όπωρώνος έσπεριδοειδών με ίκανοποιητικά ποσοστά δια την πρόβλεψιν εμφάνισεως μελλοντικής τροφοπενίας Zn.

SUMMARY

D. HADJIGEORGIOU - GIANNAKAKI: The uptake of Zinc in orange orchards correlated to Zinc extracted by MgCl₂ from the soils.

The aim of the present study was to determine the efficiency of 2N MgCl₂ as extractant of available Zn from the soil especially for orange trees.

They have used eighteen experimental orchards established in different parts of Greece.

Total lime content was found to be ranging from 0-49,5 per cent; organic matter ranging from 0,52-3,57 per cent; clay-size fraction (2 mg) from 6-54 per cent and pH ranging from 7,1-8,1.

Significant correlation was found with simple correlation between leaves Zn content and Zn extracted from soil by MgCl₂ $r = 0,651^{**}$.

Significant multiple correlation was also obtained with Zn uptake by the trees, amounts of soil Zinc extracted, and CaCO₃ of the soil $R = 0,74^*$.

When the content of leaves was approached in the lower limit of 25 p.p.m., or was in the range of 20 p.p.m. in our cases, the extracted Zn was found to be more than 0,17 p.p.m. The amount of 0,17 p.p.m. of extracted Zinc, seems to be like a characteristic content below which it is

possible to show Zn deficiency in the orange orchards, and can give basis for further research.

Finally, the conclusion shows that this method of MgCl₂ can be used as an indicator of Zinc deficiency in orange orchards.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. D. C. MARTENS, G. CHESTERS and L. A. PETERSON: «Factors Controlling the Extractability of Soil Zinc» Soil Sc. Soc. Amer. Vol 30, 1966.
2. «Methods of Soil Analysis Chemical and Microbiological Properties» Published by the Amer. Society of Agronomy 1965.
3. WALTER STILLES: «Traces elements in Plants» 1961.
4. H. D. CHAPMAN: «Diagnostic Criteria of Plants and Soils» 1966.
5. T. WALLACE: «The Diagnosis of Mineral Deficiencies in Plants by visual symptoms» 1961.
6. Fertilizer Technology and usage. Published by the Soil Science Society of America 1963.
7. HIBBARD P. L.: Accumulation of Zinc in Soil under long-persistent Vegetation» Soil Sci. 50 : 53 - 55 1940.
8. VERIGINA K. V.: «Methods of Determination of Microelements in Soils and Plants» p.p, 6 - 34 Academy of Science, U.S.S.R. 1958.
9. J. NAVROT and S. RAVIKOVITCH: II Relation between «Available» Zinc and response to Zinc Fertilization» Soil Sc. Vol. No 3, 1968.
10. JACKSON M. L.: «Soil Chemical Analysis» 1968.
11. A VAN den HENDE et A. H. COTTENIE: Comptes rendus de Recherches I.R.S.I.A. No 25. October 1960.
12. HOMER D. CHAPMAN - PARKER F. PRATT: «Methods of Analysis for Soils, Plants and Waters» 1961.
13. BANDYOPADHYA A. K. and M. ADHIKARI: «Trace element relationships in Ria soils: Alluvial soils of West Bengal, Vol 105 : 244 - 247.
14. S. RAVIKOVITSH, M. MARGOLIN and J. NAVROT: Zinc Availability in calcareous Soils: I Comparison of chemical extraction Methods for estimation of plant «available» zinc, Vol 105 : 57-61, 1968.
15. MARTENS D. C.: «Plant availability of extractable Boron, Copper and Zinc as related to selected soil properties, Vol. 106 : 23 - 28, 1968.
16. STEWART J. A. and BERGER K. C.: «Estimation of available Zinc using Magnesium chloride as extraction». Soil Sci. Vol. 100 : 244-250.
17. ΚΑΤΑΚΟΥΖΗΝΟΥ Δ.: «Έδαφολογία—Λιπασματολογία» Τόμος Α.

ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΙΣ ΟΥΡΑΝΙΟΥΧΩΝ ΛΙΓΝΙΤΟΦΟΡΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ

(Μία νέα πηγή απόληψεως του ραδιενεργού μετάλλου)

Υπό ΙΩΑΝΝΟΥ Ν. ΟΙΚΟΝΟΜΟΠΟΥΛΟΥ

Κατά τὰ τελευταία ἔτη ἐμελετήθη μετ' ἰδιαίτερας προσοχῆς ἢ δυνατότης βιομηχανικῆς ἀπολήψεως ὠρισμένων σπανίων μετάλλων ἐμπεριεχομένων εἰς τοὺς ὀρυκτοὺς ἄνθρακας.

Εἰδικώτερον, κατόπιν ἐκτεταμένων ἐρευνῶν, διεπιστώθη ὅτι ὠρισμένα λιγνιτοφόρα κοιτάσματα ἀποτελοῦν σημαντικὰς πηγὰς Οὐρανίου, πλὴν ὅμως ἢ βιομηχανικῆ ἀπόληψις τοῦ ραδιενεργού τούτου στοιχείου ἐκ τῶν λιγνιτῶν περιωρίσθη ἀρχικῶς, διὰ τεχνικοὺς καὶ οἰκονομικοὺς λόγους, εἰς μικρὰς ποσότητας.

Ἡδὴ ἀναπτύσσεται εἰς τὰς Ἑνωμένας Πολιτείας μία νέα μεταλλευτικὴ - μεταλλουργικὴ βιομηχανία βασιζομένη ἐπὶ τῆς ἐκμεταλλεύσεως οὐρανίουχων λιγνιτικῶν στρωμάτων ἐξαιρετικῶς μικροῦ πάχους, ἐπὶ σκοπῶ βιομηχανικῆς ἀνακτῆσεως τοῦ Οὐρανίου ἐκ τῆς τέφρας τοῦ ἐξορυσσομένου καυσίμου.

Δοθέντος ὅτι τεράστια ποσότητες ἄνθρακος ἐξορύσσονται κατ' ἔτος, καθίσταται προφανὲς ὅτι μικρὸν ἔστω ποσοστὸν Οὐρανίου ἐν αὐτοῖς δύναται νὰ ἔχῃ σημαντικὴν βιομηχανικὴν σημασίαν, ἐφ' ὅσον ἀναπτυχθῆ ὁικονομικὴ μέθοδος ἀπολήψεως τοῦ ἐν λόγω μετάλλου.

Εἰς τὸ παρὸν ἄρθρον δίδονται γενικὰ χαρακτηριστικὰ στοιχεῖα ἐπὶ τῶν οὐρανίουχων λιγνιτῶν καὶ ἀναπτύσσονται συνοπτικῶς αἱ συνθήκαι ἐξορύξεως καὶ ἐπεξεργασίας αὐτῶν, προκειμένου ἐν συνεχείᾳ νὰ ὑποβληθῶσιν εἰς βιομηχανικὴν - μεταλλουργικὴν κατεργασίαν πρὸς ἀπόληψιν τοῦ ραδιενεργού μετάλλου.

1. Ἱστορικὸν

Ἡ παρουσία σπανίων χημικῶν στοιχείων καὶ εἰδικώτερον Οὐρανίου εἰς τοὺς ὀρυκτοὺς ἄνθρακας εἶναι γνωστὴ ἀπὸ πολλῶν δεκαετηρίδων.

Εἰς τὰς Ἑνωμένας Πολιτείας Οὐράνιον εἰς τοὺς ἄνθρακας παρατηρήθη τὸ πρῶτον κατὰ τὸ 1875, εἰς ἀνθρακοφόρον κοίτασμα πλησίον τοῦ Denver τῆς πολιτείας Colorado.

Ἐκ διαφόρων ἐρευνῶν ἀπεδείχθη, ὅτι τὸ Οὐράνιον ἐνυπάρχει εἰς τοὺς ὀρυκτοὺς ἄνθρακας ὡς ὀργανικοουρανίουχον σύμπλοκον καὶ ὅτι διακεκριμένα ὀρυκτὰ τοῦ μετάλλου σπανίως ὑφίστανται. Ἐν τούτοις ὀρυκτὰ τινὰ Οὐρανίου, ὡς ὁ καρνοτίτης, ὁ τορβερνίτης, ὁ μπεκερελίτης κ.ἄ., ἐπιστοποιοῦθησαν εἰς ὠρισμένους ἄνθρακας μετ' ὑψηλὸν σχετικῶς ποσοστὸν Οὐρανίου.

Ἐτεροι ἄνθρακες ἐμπεριέχουν τὸ Οὐράνιον μερικῶς ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν τυπικῶν ὀξειδίων του καὶ μερικῶς ὑπὸ μορφήν λεπτομερῆ καὶ ἀνεπιβεβαίωτων ἀπὸ πλευρᾶς συνθέσεως.

Σχετικαὶ μελέται, ἐκτελεσθεῖσαι ὑπὸ τῆς Γεωλογικῆς Ὑπηρεσίας τῶν Ἑνωμένων Πολιτειῶν, ἀπέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι οἱ λιγνίται περιέχουν γενικῶς τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν Οὐρανίου, ἔπονται δὲ οἱ ὑποπίσσοῦχοι ἄνθρακες.

Οἱ παλαιότερας γεωλογικῆς ἡλικίας πηλοῦχοι ἄνθρακες καὶ ἀνθρακίται σπανίως περιέχουν περισσότερον τοῦ 0,001% Οὐρανίου.

Ἡ ἔντασις τῶν ἐρευνῶν διὰ τὴν ἀνακάλυψιν νέων πηγῶν Οὐρανίου εἰς ΗΠΑ ὠδήγησεν εἰς τὴν διαπίστωσιν, ὅτι ὠρισμένα ἀνθρακοφόρα κοιτάσματα εἰς τὴν περιοχὴν τῶν Βραχωδῶν ὄρεων (Rocky mountains) περιέχουν 0,005 - 0,01% U καὶ τοπικῶς περισσότερον.

Κατὰ τὴν περίοδον 1950 - 1954 διενεργήθησαν ἐπισταμένα ἐρευναι εἰς τὴν περιοχὴν τῶν Πολιτειῶν Βορείου καὶ Νοτίου Dakota τῶν ΗΠΑ προκειμένου ἀφ' ἐνὸς μὲν νὰ ἀξιολογηθῶσιν τὰ αὐτόθι ὑφιστάμενα λιγνιτικά κοιτάσματα ἀπὸ πλευρᾶς τῆς εἰς Οὐράνιον περιεκτικότητός των, ἀφ' ἑτέρου δὲ νὰ προσδιορισθῶσιν οἱ παράγοντες, οἵτινες καθορίζουν τὴν ἀπόθεσιν καὶ συγκέντρωσιν τοῦ Οὐρανίου εἰς τὰ κοιτάσματα ταῦτα.

Τὰ ὡς εἶρηται κοιτάσματα, ἅτινα λόγῳ τῆς ὑψηλῆς σχετικῶς περιεκτικότητός των θεωροῦνται ὡς σημαντικὴ πηγὴ ἀπολήψεως Οὐρανίου, ἀποτελοῦν ἤδη ἀντικείμενον ἐκμεταλλεύσεως ὑπὸ λίαν ἐνδιαφερούσας συνθήκας, ὡς ἐν τοῖς ἐπομένοις ἐκτίθεται.

2. Γεωλογία - Κοιτασματολογία

Διάφοροι θεωρίαι διευτυπώθησαν πρὸς ἐξήγησιν τῆς ὑπάρξεως τοῦ Οὐρανίου ἐντὸς τῶν ὀρυκτῶν ἀνθράκων. Φαίνεται ὅτι τὸ Οὐράνιον δυνατὸν νὰ ἀπετέθη πρὸ τῆς ἀνθρακοποιήσεως τῆς φυτικῆς ὕλης, κατὰ τὴν διάρκειαν αὐτῆς ἢ καὶ μετ' αὐτήν, ὁπότε, εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν, πρόκειται περὶ ἐπιγενοῦς σχηματισμοῦ.

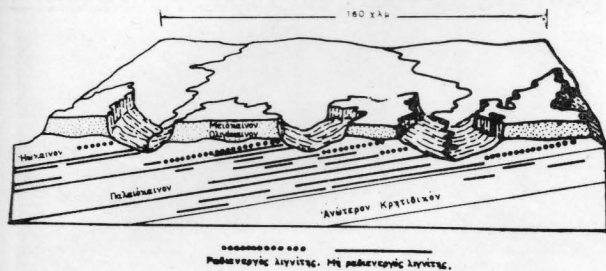
Γενικῶς, τὰ ἀνθρακοφόρα κοιτάσματα, εἰς ἅτινα παρατηρεῖται ἡ ὑψηλότερα περιεκτικότης εἰς Οὐράνιον, εἶναι καὶ τὰ περισσότερον ἀβαθῆ τοιαῦτα, τῆς περιεκτικότητος ἐλαττωμένης σὺν τῇ αὐξήσει τοῦ βάθους.

Παρατηρήθη, ἐπίσης, ὅτι ἡ μεγαλύτερα συγκέν-

τρωσις Ουράνιου εις τούς άνθρακας εμφανίζεται τοπικώς εκεί όπου τὰ άνθρακοφόρα στρώματα καλύπτονται υπό νεογενών κροκαλοπαγών πετρωμάτων. Μικροτέρα συγκέντρωσις αλλά μεγαλύτερα διασπορά παρατηρείται εκεί όπου τὰ υπερκείμενα ή γειτονικά πετρώματα αποτελούνται εξ υδροπερατών ψαμμιτών.

Έν προκειμένω ή ύφισταμένη στενή σχέση μεταξύ τής συγκεντρώσεως Ουράνιου εις τούς όρυκτους άνθρακας και τής υδροπερατότητος τών γειτνιαζόντων πετρωμάτων συνηγορεί υπέρ τής απόψεως ότι τὸ Ουράνιον απέτεθη έπιγενώς.

Τὰ προαναφερθέντα Ουρανιοϋχα λιγνιτοφόρα κοιτάσματα τὰ εύρισκόμενα εις τὰς Πολιτείας Βο-



Εικ. 1: Ουρανιοϋχα λιγνιτοφόρα κοιτάσματα έντός τριτογενών αποθέσεων εις τὰς Πολιτείας Β. και Ν. Dakota τών ΗΠΑ. (Κατά μήκος τομή).

ρείου και Νοτίου Dakota τών ΗΠΑ αναπτύσσονται έντός αποθέσεων Παλαιοκαινικής και Ήωκαινικής ήλικίας (εικ. 1).

Και εις τήν περίπτωση τών κοιτασμάτων τούτων φαίνεται ότι τὸ Ουράνιον απέτεθη συγχρόνως είτε μετά τής φυτικής ύλης, εκ τής οποίας έσχηματίσθη ό λιγνίτης, είτε εις γειτονικά πετρώματα, εμπλουτισθέν μεταγενεστέρως υπό διαλυμάτων κυκλοφορούντων διά τών αποτεθέντων άργότερον όλιγοκαινικών σχηματισμών, οίτινες έπεκάθησαν άσυμφώνως επί τών άνθρακοφόρων στρωμάτων.

Έν τούτοις, λεπτομερέστερα ίρευναι ένίσχυσαν τήν άποψιν, ότι τὸ Ουράνιον απέτεθη έπιγενώς. Πράγματι, είναι πιθανώτατον, ότι τὸ Ουράνιον μεταφέρθη διά διηθήσεως εκ τών υπερκείμενων ραδιενεργών — ως παρατηρήθη — πετρωμάτων όλιγοκαινικής και μειοκαινικής ήλικίας, συγκεντρωθέν εις τόν υποκείμενον λιγνίτην, όστις ένήργησεν ως «λήπτης - συλλέκτης», ούτως είπειν, τού μετάλλου διά σχηματισμού όργανικομεταλλικών ένώσεων.

Η έπιγενετική θεωρία ένισχύεται εξ άλλου και εκ τού γεγονότος, ότι αι συγκεντρώσεις Ουράνιου παρατηρούνται εις τὰ άνωτερα και έπομένως πλέον άβαθη λιγνιτικά στρώματα.

Έρευνηται τινες υποστηρίζουν σχετικώς, ότι τὰ χουμικά όξέα είναι λίαν σημαντικοί παράγοντες, οίτινες έπιβοηθούν τόν εμπλουτισμόν τής τύρφης δι' Ουράνιου.

Πετρογραφικά μελέται επί ουρανιοϋχων άνθράκων δέν έπεβεβαίωσαν συσχετισμόν τινά μεταξύ τής εις Ουράνιον περιεκτικότητος και τών διαφόρων συστατικών τού άνθρακος, πλην όμως δεικνύουν

ότι ύφίσταται σχέσις μεταξύ ύψηλης περιεκτικότητος και ποσότητος χουμικών ούσιών. Τούτο άποδεικνύεται και εκ τού γεγονότος, ότι κατά κανόνα, οι ύψηλης περιεκτικότητος εις Ουράνιον άνθρακες περιέχουν μεγαλύτερον ποσοστόν τέφρας έν συγκρίσει προς τούς εις Ουράνιον πτωχοτέρους.

3. Οικονομική σημασία

Παρ' όλον ότι, ως εμφανίζεται και εις τόν παρατιθέμενον πίνακα, τὸ ποσοστόν τού Ουράνιου εις τούς όρυκτους άνθρακας είναι σχετικώς μικρόν, δύνανται ούτοι νά θεωρηθοϋν ως λίαν ύπολογίσιμος πηγή άπολήψεως τού μετάλλου, έν όψει μάλιστα τής ραγδαίως άξαναομένης ζητήσεως αυτού.

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΣ ΕΙΣ ΟΥΡΑΝΙΟΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ

Προέλευσις όρυκτου άνθρακος	Ποσοστόν U εις τόν άνθρακα (%)
Βέλγιον	0,0054 έως 0,0090
Έλλάς (Λιγνιτικά κοιτάσματα Κοτύλης Ξάνθης)	0,052
Ένωμένοι Πολιτεΐαι Αμερικής	
Illinois	< 0,001 έως 0,008
Indiana	0,001
Montana	0,001 έως 0,0034
Nevada	0,003 έως 0,060
New Mexico	0,001 έως 0,62
North Dakota	0,045 έως 0,14
Pennsylvania	0,002 έως 0,014
South Dakota	0,005 έως 0,73
West Virginia	< 0,001 έως 0,003
Wyoming	0,001 έως 0,10
Ίαπωνία	0,00008 έως 0,0025
Ίταλία	0,00018 έως 0,00023
Ουγγαρία	0,017
Ρουμανία	0,0017 έως 0,0029
Σουηδία	1,4 έως 2,4
Τσεχοσλοβακία	0,0002 έως 0,0090

Όθεν ή οικονομική σημασία τών άνθρακοφόρων και ειδικώτερον τών λιγνιτοφόρων ουρανιοϋχων κοιτασμάτων είναι προφανής, παρ' όλον ότι ή άπόληψις τού Ουράνιου ως ύποπροϊόντος εκ τής τέφρας εξαρτάται και εκ τής καταλληλότητος τού άνθρακος, προκειμένου ούτος νά χρησιμοποιηθή ως καύσιμον, έν συγκρίσει προς έτέρους άνθρακας.

Ανεξαρτήτως όμως τών άνωτέρω, ή ύψηλή σχετικώς εις Ουράνιον περιεκτικότης δύνανται νά καταστήση έν άνθρακοφόρον στρώμα περισσότερον ύπολογίσιμον ως κοιτάσμα Ουράνιου παρά ως καύσιμον. Ούτω, λιγνιτικόν τι κοιτάσμα εις τήν έπαρχίαν Harding τής Νοτίου Dakota τών ΗΠΑ περιέχον 0,1% - 0,7% U, έθεωρήθη εξ ύπαρχής ως κοιτάσμα Ουράνιου και άντιμετωπίσθη ως τοιοϋτον, ένώ ή τυχόν άξία του ως καυσίμου ούδόλωσ έλήφθη υπ' όψιν.

Προς εκμετάλλευσιν τοιοϋτων κοιτασμάτων εκ τών όποιών έπιτυγχάνεται ή άνάκτησις τού Ουράνιου

μετά προηγούμενη καύσην του άνθρακος χρησιμοποιούνται σύγχρονοι μέθοδοι και κατάλληλος εξοπλισμός, δια τών οποίων επιτυγχάνεται οικονομικώς ή εξόρυξις του καυσίμου εις υπαίθριους εκμεταλλεύσεις, εις τας οποίας ή σχέσις άγόνων προς άνθρακα φθάνει μέχρι και 40 προς 1.

4. Έκμετάλλευσις και επεξεργασία ούρανιούχων κοιτασμάτων λιγνίτου

Έν τοις έπομένοις δίδονται χαρακτηριστικά στοιχεία εκ τής εκμεταλλεύσεως λιγνιτικών κοιτασμάτων εις τας Πολιτείας Βόρειον και Νότιον Dakota τών ΗΠΑ προς τόν σκοπόν άπολήψεως του εις αυτά έμπεριεχομένου Ούρανιού εκ τής τέφρας.

Γενικώς τó πάχος τών βιομηχανικώς εκμεταλλευσίμων κοιτασμάτων ποικίλλει από όλίγων εκατοστών του μέτρου έως 1,20 μ., ή έπίτευξις δέ οικονομικής εξορύξεως εξαρτάται εκ τής φύσεως και τών εν γένει χαρακτηριστικών τών υπερκειμένων πετρωμάτων ως και του διατιθεμένου μηχανικού εξοπλισμού.

Η Έταιρία Kermac Nuclear Fuels Corp. εκμεταλλεύεται εξαιρετικώς μικρού πάχους (0,15 μ. - 0,60 μ.) κοιτάσματα καλυπτόμενα υπό χαλαρών φαμιτιών, μέσου πάχους 12 μ., παρ' όλον ότι τουτο ποικίλλει από 0 - 35 μ.

Τó κοιτάσμα έχει μέση περιεκτικότητα 0,42% εις U_3O_8 . Ο λιγνίτης επικάθηται επί σκληρών φαμιτιών και σχιστολίθων, πράγμα όπερ άποτελεί σοβαρόν πλεονέκτημα, δεδομένου ότι δύναται να άπολαμβάνηται άνευ άπωλειών λόγω άποφυγής ανάμιξεως μετά τών εκ του δαπέδου άγόνων. Έπιπροσθέτως, τó σκληρόν δάπεδον προσφέρει εξαιρετικώς εύνοικας συνθήκας δια τήν όμαλήν άποχέυσιον τών υδάτων.

Δεδομένου ότι τó μέσον πάχος του άνθρακοφόρου κοιτάσματος είναι μόλις 0,30 μ., δίδεται ιδιαίτερα προσοχή ώστε να άποφεύγηται ανάμιξις του λιγνίτου μετά τών υπερκειμένων χαλαρών άγόνων, πράγμα όπερ δύναται να έπισυμβή, εάν ή όροφή-στέψις δέν καθαρισθή έπαρκώς εκ του άγόνου ύλικού.

Δια τήν άποκάλυψιν του κοιτάσματος χρησιμοποιούνται προωθητήρες γαιών, άποξεστήρες και έτερα ειδικά κατά περίπτωσιν μηχανήματα. Η χρησιμοποίησις έκρηκτικών ύλών είναι σπανιωτάτη.

Μετά τόν καθαρισμόν τής έπιφανείας τής «στέψεως» διενεργείται δειγματοληψία δια χαράξεως καταλλήλων τομών ανά 15 μ. περίπου. Τά δείγματα έλέγχονται ραδιομετρικώς και προσδιορίζεται ή εις U_3O_8 περιεκτικότης αυτών, ήτις δέον να είναι τουλάχιστον 0,15%. Τεμάχια κοιτάσματος, άτινα παρουσιάζουν περιεκτικότητα μικροτέραν του 0,15% έγκαταλείπονται.

Μετά τήν εξόρυξιν ό λιγνίτης φορτώνεται εις αυτοκίνητα και μεταφέρεται εις τας έγκαταστάσεις καύσεως.

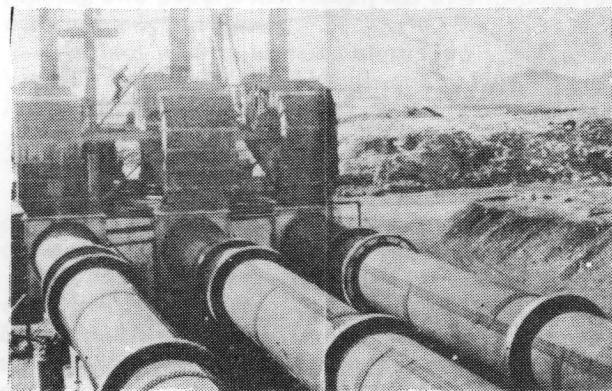
Έκ τών αυτοκινήτων διενεργείται εκ νέου δειγματοληψία. Τó δείγμα μετά τήν προετοιμασίαν ξηραί-

νεται επί 24ωρον εις 110°C προς ύπολογισμόν τής ύγρασίας, ήτις κυμαίνεται μεταξύ 32 - 52%.

Ο λιγνίτης άποκενουόται εις σιλό, εκ τών οποίων διοχετεύεται εις θραυστήρας, όπου και θραύεται εις τεμαχίδια κάτω τών 50 mm.

Παρ' όλον ότι έμπεριέχονται και μεγάλα τεμάχια, ό λιγνίτης είναι έπαρκώς ψαθυρός, ώστε 80% περίπου του συνόλου είναι μεγέθους κάτω τών 6 mesh. Έν συνεχεία, δι' άναβατορίων, ό λιγνίτης φέρεται εις τρεις περιστροφικούς κλιβάνους διαμέτρου 2,10 μ. και μήκους 36 μ. προς πύρωσιν (είκ. 2).

Ο λιγνίτης, όστις περιέχει 2 - 25% μόνιμον άνθρακα και είναι θερμογόνου δυνάμεως 550 - 2800 Kcal/kg, προκειμένου να έμπλουτισθή εις Ούρανιον, πυροόται εις 500 - 600°C επί 3 ώρας. Άπαλλάσσεται



Είκ. 2: Περιστροφικοί κλιβάνοι πυρώσεως ούρανιούχων λιγνιτών.

ούτω τής ύγρασίας, τής όργανικής ύλης και τών πτητικών, ενώ τó εις τήν τέφραν ποσοστόν του μόνιμου άνθρακος μειούται εις 3 - 4%. Η κατεργασία αύτη έχει ως άποτέλεσμα τήν αύξησιν τής περιεκτικότητος εις 0,7% U_3O_8 .

Έκαστος κλιβάνος είναι ίκανότητος κατεργασίας 3 τόν/ώρ. λιγνίτου και περιστρέφεται με 1 στρ./λεπτόν.

Οί κλιβάνοι, όστινες είναι έπενδεδυμένοι κατά τó μέγιστον μήκος των δια πυριμάχων πλίνθων, λειτουργούν δια φυσικού άερίου θερμογόνου δυνάμεως 9000 Kcal/m³ και καταναλίσκουν 170 m³ άερίου ώριαίως.

Τό εκ τών κλιβάνων προερχόμενον προϊόν θραύεται εις τεμαχίδια 6 mesh και φορτώνεται εις αυτοκίνητα, μεταφερόμενον προς τελικήν επεξεργασίαν δια τήν άνάκτησιν του Ούρανιού.

Άποτελεσματικόν σύστημα δεσμεύσεως - συλλογής τής κόνεως, άφ' ένός μόν διατηρεί τόν άέρα καθάρων, άφ' έτέρου δέ εξασφαλίζει τήν φόρτωσιν αύτής μετά του ύπολοίπου προϊόντος.

Λόγω τών επικρατουσών καιρικών συνθηκών ή εκμετάλλευσις διακόπτεται από του Νοεμβρίου μέχρι του Άπριλίου, καθ' ό διάστημα λειτουργούν μόνον αί έγκαταστάσεις καύσεως λιγνίτου, τροφοδοτούμεναι εκ του δημιουργηθέντος κατά τούς θερινούς μήνας άποθέματος.

Η Έταιρία Union Carbide εξορύσσει επίσης

λιγνιτικά στρώματα και προβαίνει εις την καύσιν του λιγνίτου προς απόληψιν του εν αὐτῷ περιεχομένου Ουρανίου.

Ὡς καὶ μετὰ τὴν προηγουμένην Ἑταιρίαν Kermac συμβαίνει, ὑφίσταται σχετικὴ σύμβασις μετὰ τῆς AEC (Atomic energy commission) διὰ τὴν εἰς αὐτὴν παράδοσιν τοῦ μεταλλεύματος.

Τὰ λιγνιτικά στρώματα κυμαίνονται εἰς πάχος ἀπὸ 0,15 - 0,20 μ. καὶ καλύπτονται ὑπὸ ὑπερκειμέ-



Εἰκ. 3: Ἐξαιρετικῶς μικροῦ πάχους οὐρανοῦχα λιγνιτοφόρα στρώματα (λ.) Τὰ ὑπερκείμενα ἄγωνα πετρώματα (α) ἀποτελοῦνται ἐκ ψαμμιτῶν.

νων πετρωμάτων πάχους 9 περίπου μέτρων (εἰκ. 3). Τοῦτο σημαίνει ἐξόρυξιν 46 m³ περίπου ἀγόνων ἀνὰ τόννον ἐξορυσσομένου λιγνίτου.

Ὁ λιγνίτης, ὅστις περιέχει 30 - 50% ὑγρασίαν καὶ 0,32% U₃O₈ ἐπικάθηται ἐπὶ μαλακοῦ ἀργιλώδους δαπέδου, δι' ὃ καὶ καταβάλλεται ἰδιαιτέρα προσπάθεια κατὰ τὴν ἐξόρυξιν πρὸς ἀποφυγὴν ἀναμιξεῶς του μετ' ἀγόνων ὑλῶν.

Τὰ ὑπερκείμενα τοῦ κοιτάσματος πετρώματα εἶναι χαλαροὶ ψαμμίται καὶ ἄμμοι. Δεδομένου ὅτι ἡ ἀνωτέρα ἐκ 5 mm. πάχους λωρὶς τοῦ κοιτάσματος περιέχει τὰ 50% τοῦ συνόλου τοῦ Ουρανίου ἀπαιτεῖται ἰδιαιτέρα προσοχὴ κατὰ τὴν ἀποκάλυψιν τῆς στέψεως πρὸς ἀποφυγὴν ἀπωλειῶν μεταλλεύματος.

Ἡ περιεκτικότης θεωρεῖται «ἐμπορικὴ», ὅταν τὸ ποσοστὸν εἶναι ἀνώτερον τοῦ 0,15% εἰς U₃O₈.

Ὁ λιγνίτης, θερμογόνου δυνάμεως 1.650 - 2.800 Kcal/kg, μετὰ τὴν ἐπ' αὐτοκινήτων φόρτωσιν του μεταφέρεται εἰς τὰς ἐγκαταστάσεις καύσεως, ὅπου μετὰ προηγουμένην δειγματοληψίαν ὑποβάλλεται εἰς τὴν διαδικασίαν ἐπεξεργασίας, ἥτοι θραῦσιν εἰς μεγέθη μικρότερα τῶν 5 cm. καὶ ἐν συνεχείᾳ διοχέτευσιν εἰς περιστροφικὸν κλίβανον διαμέτρου 2,40 μ. καὶ μήκους 40 περίπου μέτρων.

Ἡ θερμοκρασία πυρώσεως, ἥτις δέον ὅπως μὴ

ὑπερβῆ τὴν θερμοκρασίαν τήξεως τοῦ μεταλλεύματος, κυμαίνεται ἀπὸ 550^o ἕως 700^oC ἀναλόγως τῆς φύσεως τοῦ λιγνίτου. Λιγνίτης προερχόμενος ἐκ στρωμάτων μετὰ ὑψηλὸν ποσοστὸν ἀργίλου ἀπαιτεῖ ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν διὰ νὰ μετατραπῆ εἰς τέφραν, καθ' ὅτι ἡ ἀργίλος, ἐνεργοῦσα ὡς πυρίμαχον ὑλικόν, προκαλεῖ αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας ἐναύσεως.

Τὰ πρὸς τὸ μέρος τῆς τροφοδοσίας 15 πρῶτα μέτρα τοῦ κλίβανου εἶναι ἐπενδεδυμένα δι' ἀπλοῦ πυριμάχου ὑλικοῦ, δεδομένου ὅτι ἡ θερμοκρασία αὐτόθι δὲν ὑπερβαίνει τοὺς 270^oC, ἐνῶ τὸ ὑπόλοιπον τμήμα τοῦ κλίβανου εἶναι ἐπενδεδυμένον διὰ πυριμάχου πλίνθων πάχους 15 cm.

Ὁ κλίβανος, ὅστις λειτουργεῖ διὰ φυσικοῦ ἀερίου, εἶναι κατὰ μῆκος αὐτοῦ ἐφωδιασμένος δι' ὀκτὼ καταλλήλων ἀνοιγμάτων - βαλβίδων, διὰ τῶν ὁποίων δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ ψῦξις εἰς ὑπερθερμαινόμενα τμήματα, ἐφ' ὅσον τοιαῦτα ἐλέγχονται διὰ τῶν καταλλήλως ἐγκατεστημένων θερμοηλεκτρικῶν ζευγῶν.

Ἡ τέφρα, μετὰ προηγουμένην ψῦξιν καὶ θραῦσιν, φορτώνεται εἰς σιδηροδρομικὰ βαγόνια καὶ ἀποστέλλεται εἰς τὰς ἐν Colorado ἐγκαταστάσεις τοῦ ἐργοστασίου ἐπεξεργασίας τοῦ μεταλλεύματος.

Ἡ Ἑταιρία Susquehanna Western, Inc. ἀκολουθεῖ διάφορον μέθοδον. Ἀντὶ νὰ χρησιμοποιεῖ ἐγκαταστάσεις καύσεως τοῦ λιγνίτου, προβαίνει εἰς τὴν καύσιν αὐτοῦ ἐπὶ τόπου.

Τὸ πάχος τῶν ὑπ' αὐτῆς ἐκμεταλλευομένων στρωμάτων λιγνίτου κυμαίνεται μετὰξὺ 0,15 μ. καὶ 0,90 μ., μετὰ μέσον πάχος ὑπερκειμένων πετρωμάτων 8,00 μ. Τὸ ποσοστὸν Ουρανίου εἰς τὸν λιγνίτην ἀνέρχεται εἰς 0,3% U₃O₈.

Ἡ μέθοδος ἐκμεταλλεύσεως εἶναι περίπου ἡ αὐτὴ μετὰ τὴν ὑπὸ τῆς προηγουμένης Ἑταιρείας Union Carbide ἐφαρμοζομένην.

Μετὰ τὴν ἀποκάλυψιν τοῦ ἀνθρακοφόρου στρώματος προωθητῆρες καὶ φορτωταὶ συγκεντρώνουν τὸν λιγνίτην εἰς σωροὺς ὕψους μέχρι 4,50 μέτρων καὶ μήκους 100 περίπου μέτρων. Κατὰ μῆκος τῶν πρᾶνῶν τοῦ σωροῦ τοποθετοῦνται παλαιὰ ἐλαστικὰ αὐτοκινήτων, ἅτινα ὑποβάλλονται εἰς ἔναυσιν προκειμένου νὰ ἀρχίσῃ ἡ ἄνευ φλογὸς πύρωσις τοῦ σωροῦ. Εὐθύς ὡς ὑπάρξῃ διαθέσιμος θερμὴ τέφρα, αὕτη μεταφέρεται καὶ ἀπλοῦται ἐπὶ τῶν ἄλλων σωρῶν πρὸς ἔναρξιν τῆς πυρώσεως.

Ἡ δημιουργουμένη τέφρα κατὰ τὴν πρόοδον τῆς καύσεως ἐκ τῆς ἐπιφανείας πρὸς τὸ κέντρον τοῦ σωροῦ, φορτοῦται εἰς κλειστοῦ τύπου φορτηγὰ αὐτοκίνητα, πρὸς ἀποφυγὴν ἀπωλειῶν καὶ ἀποστέλλεται εἰς τὸ ἐργοστάσιον ἐπεξεργασίας τοῦ μεταλλεύματος.

Δι' ἀφαιρέσεως τῆς ἐν λόγῳ ψυχρᾶς τέφρας ἐκ τῆς ἐξωτερικῆς ἐπιφανείας τοῦ σωροῦ ἐπιτυγχάνονται εὐνοϊκαὶ συνθήκαι καύσεως δεδομένου ὅτι :

— Περισσότερος ἀπὸ τροφοδοτεῖ τὴν μάζαν τοῦ θερμοῦ λιγνίτου μετὰ ἀποτέλεσμα τὴν αὐξήσιν τῆς ταχύτητος καύσεως.

— Απαιτείται μικρότερα επιφάνεια σωρεύσεως του λιγνίτου.

— Διατηρείται σταθερότερος ρυθμός μεταφοράς της τέφρας εις τās εγκαταστάσεις επεξεργασίας.

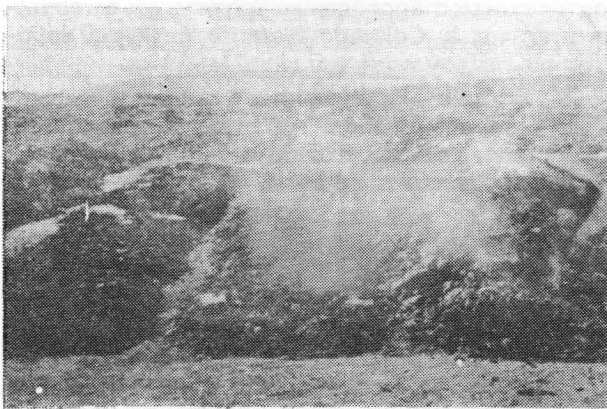
Κατ' άλλην μέθοδον, ή ως άνω Έταιρία διενεργεί καυσιν αυτού τούτου του κοιτάσματος «in situ».

Ούτω, μετά την άποκάλυψιν και τον καθαρισμόν της στέψεως - όροφής του στρώματος, τó κοιτάσμα κερματίζεται διά προωθητήρων φερόντων κατάλληλον έξάρτημα και έν συνεχεία υποβάλλεται εις πύρωσιν.

Η έναυσις προκαλείται είτε δι' άνθρακος είτε διά παλαιών, άχρήστων ελαστικών αυτοκινήτων.

Περιφερειακώς δημιουργείται τάφος, προς έξελχον των όριων της καύσεως, μετά την συμπλήρωσιν της όποιās ή τέφρα φορτώνεται εις αυτοκίνητα και μεταφέρεται εις τās εγκαταστάσεις επεξεργασίας.

Τέλος, την μέθοδον της καύσεως του λιγνίτου εις σωρούς, ύψους 1,20 μ. και μήκους 15 μ. περίπου (είκ. 4), εφαρμόζει και ή Έταιρία Geo Resources Exploration Inc., ήτις εκμεταλλεύεται ούρανούχα κοιτάσματα λιγνίτου πάχους 0,15 μ.



Είκ. 4: Καύσις ούρανούχου λιγνίτου εις σωρούς έν υπαίθρῳ.

Κατά την τελευταίαν δεκαπενταετίαν ή ανάπτυξις της τεχνικής προς έξαγωγήν του Ούρανίου εκ των μεταλλευμάτων αυτού υπήρξε θεαματική. Έπετελέσθη πράγματι ταχεία πρόοδος, δι' εφαρμογής θεμελιωδών άρχών της φυσικής, της χημείας και της μηχανικής προς τόν σκοπόν έπινοήσεως άπλουστέρων έν γένει μεθόδων έξαγωγής, μειώσεως της καταναλώσεως των απαιτουμένων αντιδραστηρίων και επεξεργασίας «πτωχών» μεταλλευμάτων επί των όποιων ολοέν και περισσότερον στηρίζεται ή μεταλλουργική βιομηχανία προς άπόληψιν των σπανίων κυρίως μετάλλων.

Η περιγραφή των μεθόδων άνακτήσεως του Ούρανίου εκ των λιγνιτών έξέρχεται του σκοπού του παρόντος. Όπωςδήποτε όμως σημειούται, ότι έχουσι μελετηθή και εφαρμοσθή διάφοροι μέθοδοι, μεταξύ των όποιων ή δι' όξέων έκχύλισις της τέφρας του λιγνίτου, ή φρύξις διά θειούχου σιδήρου, θειούχου χαλκού ή θειούχου ψευδαργύρου άκολουθουμένη υπό κατεργασίας δι' ύδατος ή όξέων και

άνακτήσεως του Ούρανίου εκ του διαλύματος διά καταβυθίσεως, άνταλλαγής ίόντων κλπ.

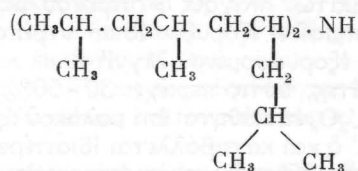
Εϊδικώτερον, ή άπόληψις του Ούρανίου εκ της τέφρας του λιγνίτου δι' έκχύλισεως άπαιτεί μεγάλης ποσότητας θειικού όξέος. Ούτως, εις έν σύννηθες κύκλωμα έκχύλισεως άπαιτούνται 225 - 450 kg H₂SO₄ άνά τόννον τέφρας λιγνίτου ή 70 - 270 kg άνά τόννον ξηρού λιγνίτου.

Τό εκ της έκχύλισεως προερχόμενον διάλυμα περιέχει σχετικώς ύψηλόν ποσοστόν άνεπιθυμητων μεταλλικών ίόντων και άλάτων. Ένεκα τούτου καθίσταται άπαραίτητος ή χρησιμοποίησις κροκιδωτικών ουσιών πρό της διενεργείας διαχωρισμού και διηθήσεως του πολφού.

Η ποσότης των κροκιδωτικών ουσιών είναι κατά πολύ μεγαλυτέρα της άντιστοιχού άπαιτουμένης διά τά μεταλλεύματα Ούρανίου, συνεπεία της ίξώδους ύψης ήν παρουσιάζει ό εκ τέφρας λιγνίτου πολφός.

Έξ άλλου, τά εκ των διαχωριστών και των φίλτρων προερχόμενα στερεά συγκρατούν λίαν σημαντικόν ποσοστόν διαλύματος, πράγμα όπερ έχει ως άποτέλεσμα την άπώλειαν Ούρανίου, δι' ό και διενεργείται διαχωρισμός και διήθησις εις δύο βαθμίδας προς άποφυγήν υπερβολικών άπωλειών διαλύματος εις τά ύποστάντα έκχύλισιν ύπολείμματα. Η εκ του διαλύματος άνακτήσις του Ούρανίου έπιτυγχάνεται διά χρησιμοποίησεως όργανικών διαλυτών και δη άμινών, τó κυριώτερον πλεονέκτημα των όποιων είναι ή προς τó Ούράνιον ύφισταμένη εκλεκτικότης των.

Αί κυριώτεροι εκ των χρησιμοποιουμένων άμινών είναι τριτοταγής άμίνη, γνωστή εις τó έμπόριον ως ΤΙΟΑ ως και δευτεροταγείς άμιναι, γνωσται ως 9D-178 και S-24, ή τελευταία των όποιων είναι του τύπου :



Τό Ούράνιον δύναται νά επανεξαχθή εκ του όργανικού διαλύματος διά χρησιμοποίησεως διαλύματος 1M NaCl - 0,05 M, H₂SO₄. Ούτως άπελευθερούται ό όργανικός διαλύτης και επαναφέρεται εις τó κύκλωμα μετά κάθαρσιν και εκ του τυχόν ένυπαρχοντος Μολυβδαινίου.

Τελικώς τó Ούράνιον καταβυθίζεται δι' άμμωνίας ή όξειδίου του μαγνησίου, τó δε ούτω άπολαμβανόμενον προϊόν περιέχει 80% περίπου U₃O₈ μετά την ξήρασιν.

5. Συμπεράσματα

Άνεξαρτήτως των εφαρμοζομένων μεθόδων μεταλλουργικής επεξεργασίας είναι βέβαιοι, ότι εξελίσσεται ήδη μία νέα τεχνική προς άπόληψιν του Ούρανίου εκ λίαν λεπτιών στρωμάτων λιγνίτου εις τά όποια έμπεριέχεται.

Πρόκειται περι νέας προσπάθειας προς ανάπτυξιν βιομηχανίας εις τόν τομέα της ειρηνικής εφαρμογής

τῆς ἀτομικῆς ἐνεργείας ἐν τῷ πλασίῳ τῆς ἀναμενομένης ἀλματώδους αὐξήσεως τῆς καταναλώσεως τοῦ πολυτίμου ραδιενεργοῦ μετάλλου.

Ἡ ὑπαρξὶς σημαντικῶν λιγνιτοφόρων κοιτασμάτων εἰς τὴν Χώραν μας ἐπιβάλλει ὅπως, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν καταβαλλομένην προσπάθειαν ἐξευρέσεως πυρηνικῶν καυσίμων, ἀφ' ἑνὸς μὲν ἐρευνηθῶσι λεπτομερῶς κατὰ πόσον ταῦτα ἐμπεριέχουν Οὐράνιον, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐξετάζηται ἡ δυνατότης οἰκονομικῆς ἐκμεταλλεύσεως αὐτῶν πρὸς ἀπόληψιν τοῦ μετάλλου, κατὰ τὰ πρότυπα τῶν μεταλλευτικῶς προηγμένων χωρῶν.

SUMMARY

JOHN N. ECONOMOPOULOS: Mining of Uraniferous Lignite Deposits.

Search for new sources of Uranium led to the discovery that it occurred in certain coals.

According to several investigations, lignites may contain the most Uranium and subbituminous coals the next largest concentration. The higher rank bituminous coals and anthracite rarely contain a considerable amount of Uranium.

Various hypotheses advanced to explain the occurrence of Uranium in coals, although field evidence favors the epigenetic theory of origin of Uranium.

Investigations showed that Uranium in coal occurs as an organouranium complex. Several Uranium minerals including carnotite, torbernite, becquerelite etc. have been identified in some coals.

Petrographic study of Uraniferous coals did not establish any correlation between Uranium content and the coal components, but did indicate a relationship between high-Uranium content and samples rich in humic matter.

The possibility of recovering Uranium from lignite coal ash has received considerable attention. Considering the large amount of coal mined annually, a small percentage of Uranium may have considerable industrial significance.

Mining and burning of Uraniferous lignite is being performed in N. and S. Dakota of the USA in order to win Uranium from lignite seams so thin that stripping ratios of 40:1 are not uncommon.

Since the seams are very thin, extreme care must be taken to avoid dilution. After cleaning down to the top of the lignite the bed is sampled in order to make sure the content is above the grade of 0.15% U_3O_8 .

After extraction, lignite is transported at the burning plant where is crushed and then calcinated in rotary kilns, at 1200-1400° F. This procedure boosts the grade to about 0,7% U_3O_8 .

The ash, after final crushing, is being loaded into railroad cars or trucks and transported to the mills for treatment.

Various methods of recovering Uranium from lignite were performed. No matter which the method is, Uraniferous lignites are potential sources of the radioactive metal.

Because many lignite deposits exist in Greece, it is absolutely necessary, to investigate them in order to determine their Uranium content and study the possibility of metal recovery, if an economical method can be developed.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ABERNETHY R.F. and GIBSON F.H. (1963): Rare elements in coal. U.S. Bureau of Mines Information Circular No. 8163.
2. BACHMAN G.O., VINE J.D., READ C.B. and MOORE G.W. (1959): Uranium-bearing coal and carbonaceous shale in the La Ventana Mesa area, N. Mex., U.S. Geol. Survey Bulletin No. 1055 - J.
3. BERGER I.A. and DEUL M. (1955): The association of Uranium with carbonaceous materials on the Colorado plateau, U.S. Geol. Survey, U.S. A.E.C., TEI 539.
4. DENSON N.M. (1959): Uranium in coal in the Western United States, U.S. Geol. Survey Bulletin No. 1055-A.
5. DENSON N.M., BACHMAN G.O. and ZELLER H.D. (1959): Uranium-bearing lignite in Northwestern South Dakota and adjacent States, U.S. Geol. Survey, Bulletin No. 1055-B.
6. DENSON N.M. and GILL J.R. (1956): Uranium-bearing lignite and its relation to volcanic tuffs in Eastern Montana and North and South Dakota, U.S. Geol. Survey Prof. Paper No. 300.
7. KING J.W., FORAN J.F. and SPEAL A.J. (1955): Preliminary examination of Uraniferous lignites, S. Dak., U.S. Geol. Survey, U.S. A.E.C., RME-1062.
8. MARIACHER B.C. (1960): Extraction of Uranium from lignite, U.S. Chem. Abs. V. 54.
9. MITCHELL R.J. (1965): Uranium-bearing lignite: North Dakota's newest industry, Metal mining and processing.
10. PORTER E.S. and PETROW H.G. (1957): Recovery of Uranium from lignites, Mining Engineering, V. 9.
11. SCHOPF J.M. and GRAY R.J. (1954): Microscopic studies of Uraniferous coal deposits, U.S. Geol. Survey Circ. No. 343.
12. ZELLER H.D. and SCHOPF J.M. (1959): Core drilling for Uranium-bearing lignite in N. and S. Dakota, U.S. Geol. Survey Bulletin No. 1055-C.

1. «CHEMICAL EFFECTS OF BROMINE ACTIVATED BY THE ISOMERIC TRANSITION ^{82m}Br ^{82}Br IN BINARY ORGANIC MIXTURES — I. REACTIONS IN MIXTURES OF n-PROPYL BROMIDE AND METHANOL»

ΧΗΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΕΙΣ ΔΥΑΔΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΚΑΛΟΥΜΕΝΑ ΥΠΟ ΒΡΩΜΙΟΥ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΘΕΝΤΟΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΙΣΟΜΕΡΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ ^{82m}Br ^{82}Br .

I. Αντιδράσεις εις μίγματα n-προπυλοβρωμιδίου και μεθανόλης.

Υπό Ν. Α. ΚΑΤΣΑΝΟΥ και ΜΑΡΙΑΣ Ι. ΣΤΑΜΟΥΛΗ

Radiochim. Acta 7, 126 (1967)

Εγένετο προσπάθεια ανάπτυξεως επί ποσοτικής βάσεως τῆς ὑποθέσεως τοῦ ἐνδιαμέσου συμπλόκου εις ἀντιδράσεις βρωμίου, ἐνεργοποιηθέντος διὰ τῆς ἰσομεροῦς μεταπτώσεως ^{82m}Br ^{82}Br , ἐντὸς ὑγρῶν ὀργανικῶν μέσων. Ἡ ἀνάλυσις στηρίζεται ἐπὶ τῆς ὑποθέσεως, ὅτι εις μίγματα ὀργανικῶν ὑγρῶν τὸ ἐνεργοποιημένον βρώμιον σχηματίζει σύμπλοκα μὲ ἀμφότερα τὰ συστατικά τοῦ μίγματος καὶ ἀποκαθίσταται ἰσορροπία μεταξὺ τῶν δύο συμπλόκων. Ἐξάγονται ἐξισώσεις, μὲ τὴν βοήθειαν τῶν ὁποίων δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορ-

ροπίας καὶ ἡ πιθανότης τοῦ συμπλόκου νὰ σχηματίσῃ ὀργανικὰ προϊόντα κατὰ τὴν διάσπασίν του. Αἱ ἐξισώσεις αὗται ἐφαρμόζονται εἰς περιπτώσεις μιγμάτων n-προπυλοβρωμιδίου καὶ μεθανόλης, μὲ διαφόρους συγκεντρώσεις μοριακοῦ βρωμίου καὶ εὐρίσκεται ὅτι τὰ πειραματικά δεδομένα περιγράφονται λίαν ἱκανοποιητικῶς ὑπὸ τῶν ἐν λόγω ἐξισώσεων. Μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ μοριακοῦ βρωμίου ἔχει μικρὰν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας καὶ τῆς ἀναφερθείσης ἀνωτέρω πιθανότητος.

2. CHEMICAL EFFECTS OF BROMINE ACTIVATED BY THE ISOMERIC TRANSITION ^{82m}Br ^{82}Br IN BINARY ORGANIC MIXTURES — II. REACTIONS IN MIXTURES OF METHANOL AND BENZENE, METHANOL AND IODOBENZENE, BENZENE AND IODOBENZENE.

ΧΗΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΕΙΣ ΔΥΑΔΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΚΑΛΟΥΜΕΝΑ ΥΠΟ ΒΡΩΜΙΟΥ, ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΘΕΝΤΟΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΙΣΟΜΕΡΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ ^{82m}Br ^{82}Br .

II. Αντιδράσεις εις μίγματα μεθανόλης και βενζολίου, μεθανόλης και ιωδοβενζολίου, βενζολίου και ιωδοβενζολίου.

Υπό ΜΑΡΙΑΣ Ι. ΣΤΑΜΟΥΛΗ και Ν. Α. ΚΑΤΣΑΝΟΥ

Radiochim. Acta 7, 177 (1967)

Ἐμελετήθησαν τὰ χημικὰ φαινόμενα, τὰ ὀφειλόμενα εἰς τὴν δι' ἰσομεροῦς μεταπτώσεως ἐνεργοποίησιν τοῦ ^{82}Br , εἰς διάφορα δυαδικὰ μίγματα μεθανόλης, βενζολίου καὶ ἰωδοβενζολίου. Σκοπὸς τῆς μελέτης ταύτης ἦτο ἡ ἐξέτασις κατὰ πόσον τὰ πειραματικά δεδομένα ἐπαληθεύουν τὰς θεωρητικὰς προβλέψεις τῆς πρότερον διατυπωθείσης ὑφ' ἡμῶν ὑποθέσεως περὶ ἰσορροπίας μεταξὺ διαφο-

ρων σχηματιζομένων συμπλόκων ἢ ἐκείνας τῆς παλαιότερας θεωρίας τῶν συγκρούσεων. Τὰ ἀποτελέσματα συζητοῦνται καὶ ἀναλύονται ἐπὶ τῇ βᾶσει ἀμφοτέρων τῶν ἀνωτέρω ἐρμηνειῶν καὶ δεικνύεται ὅτι ὑπάρχει πλήρης πειραματικὴ ἐπιβεβαίωσις τῶν προβλέψεων τῆς πρώτης ὑποθέσεως, ἐνῶ αἱ προβλέψεις τῆς παλαιότερας θεωρίας εἶναι ἀσυμβίβαστοι πρὸς τὰ πειραματικά ἀποτελέσματα.

3. CHEMICAL EFFECTS OF BROMINE ACTIVATED BY THE ISOMERIC TRANSITION $^{82m}\text{Br} \rightarrow ^{82}\text{Br}$ IN BINARY ORGANIC MIXTURES — III. REACTIONS IN MIXTURES OF BROMOBENZENE WITH METHANOL AND WITH N-PROPYL BROMIDE»

ΧΗΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΕΙΣ ΔΥΑΔΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΚΑΛΟΥΜΕΝΑ ΥΠΟ ΒΡΩΜΙΟΥ, ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΘΕΝΤΟΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΙΣΟΜΕΡΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ $^{82m}\text{Br} \rightarrow ^{82}\text{Br}$

III. Αντιδράσεις εις μίγματα βρωμοβενζολίου και μεθανόλης, βρωμοβενζολίου και n — προπυλοβρωμιδίου

Υπό ΜΑΡΙΑΣ Ι. ΣΤΑΜΟΥΛΗ και Ν. Α. ΚΑΤΣΑΝΟΥ

Radiochim. Acta 9,13 (1968)

Εμελετήθησαν τὰ χημικά φαινόμενα τῆς ἰσομεροῦς μεταπτώσεως $^{82m}\text{Br} \rightarrow ^{82}\text{Br}$ εἰς μεταβαλλομένης συνθέσεως μίγματα βρωμοβενζολίου καὶ μεθανόλης, βρωμοβενζολίου καὶ n — προπυλοβρωμιδίου. Τὰ ἀποτελέσματα εὐρίσκονται ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν πρότερον διατυπωθεῖσαν ὑπόθεσιν, ὅτι βρωμιοίον, ἐνεργοποιηθὲν διὰ τῆς ἀνωτέρω ἰσομεροῦς μεταπτώσεως, σχηματίζει μετασταθῆ σύμπλοκα μετ' ἀμφοτέρων τῶν συστατικῶν ἐκάστου μίγματος καὶ

ὅτι τὰ σύμπλοκα ταῦτα εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπία πρὸ τῆς διασπάσεώς των μονομοριακῶς. Ἡ διάσπασις αὕτη ὁδηγεῖ εἰς ὀργανικὰ προϊόντα, περιέχοντα ^{82}Br .

Ἡ σύγκρισις τῶν διαφορῶν σταθερῶν ἰσορροπίας δεικνύει, ὅτι εἰς τὰ σύμπλοκα τὸ διηγεργμένον ἢ/καὶ φορτισμένον ^{82}Br εἶναι πιθανῶς ἠνωμένον πρὸς τὸ ἄτομον τοῦ βρωμίου τῶν ὀργανικῶν βρωμιδίων.

«CHEMICAL EFFECTS OF BROMINE ACTIVATED BY ISOMERIC TRANSITION OF ^{2m}Br AND (n, γ) REACTION OF ^{81}Br IN LIQUID BROMOBENZENE».

ΧΗΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΕΙΣ ΥΓΡΟΝ ΒΡΩΜΟΒΕΝΖΟΛΙΟΝ ΠΡΟΚΑΛΟΥΜΕΝΑ ΥΠΟ ΒΡΩΜΙΟΥ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΘΕΝΤΟΣ ΔΙ' ΙΣΟΜΕΡΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ ΤΟΥ ^{82m}Br ΚΑΙ ΔΙ' ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ (n, γ) ΤΟΥ ^{81}Br .

Υπό Ι. Α. ΛΕΟΝΤΙΑΔΗ και Ν. Α. ΚΑΤΣΑΝΟΥ

Z. Physik. Chem. 57, 38 (1968)

Ἀνεπτύχθη νέα μέθοδος διὰ τὸν καθορισμὸν κενωρισμένως τῶν χημικῶν φαινομένων, τὰ ὁποῖα ὀφείλονται εἰς τὴν ἐνεργοποίησιν ἀτόμων βρωμίου διὰ τῶν πυρηνικῶν μετασχηματισμῶν ^{81}Br (n, γ) ^{82m}Br καὶ ^{82m}Br (I.T.) ^{82}Br εἰς βρωμοβενζόλιον. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν δύνανται ἐπίσης νὰ διακριθοῦν τὰ φαινόμενα, τὰ ὀφειλόμενα εἰς τὴν διάσπασιν ὀργανικῶς ἠνωμένου ^{82m}Br ἐξ ἐκείνων, τὰ ὁποῖα ὀφείλονται εἰς τὴν διάσπασιν τοῦ ἀνοργάνου ^{82m}Br . Ἡ πρώτη διάσπασις παράγει μεγαλύτεραν ὀργανικὴν συγκράτησιν εἰς ^{82}Br ἀπὸ τὴν δευτέραν, ἢ ὁποῖα δίδει τὰς αὐτὰς περίπου τιμὰς

συγκρατήσεως πρὸς ἐκείνας τῆς (n, γ) ἐνεργοποιήσεως. Ἡ μεγαλύτερα συγκράτησις εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς εἰς τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν τῆς ἐπισημασμένης μητρικῆς ἐνώσεως. Τοῦτο ἐξηγεῖται διὰ τῆς ὑποθέσεως, ὅτι μετὰ τὴν διάσπασιν τοῦ δεσμοῦ C — ^{82}Br , ὑπάρχει μεγάλη πιθανότης ἀνασυνδέσεως τοῦ ^{82}Br μετὰ τῆς μητρικῆς ρίζης. Ἡ αὕτη περίπου συγκράτησις, ἢ ὁποῖα λαμβάνεται εἰς τὰς δύο ἄλλας περιπτώσεις, ὀφείλεται πιθανῶς εἰς τὴν μεγάλην ἀρχικὴν ἀπομάκρυνσιν μεταξύ τῶν δύο μητρικῶν θραυσμάτων, ἢ ὁποῖα προκαλεῖται ὑπὸ τῆς (n, γ) διασπάσεως.

Η ΟΞΕΙΔΩΣΙΣ ΤΟΥ ΟΥΡΑΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟΥ

Υπό **B. I. ΚΑΝΕΛΛΑΚΟΠΟΥΛΟΥ** και **H. PARTHEY**Έδημοσιεύθη εις τὸ περιοδικόν: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **30**, 1209 (1968).

Μελετᾶται ἡ κινητικὴ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ οὐρανυλοχλωριδίου τῇ βοθηεῖα θερμοαναλυτικῶν, θερμοδιαφορικῶν καὶ κρυσταλλογραφικῶν μεθόδων. Τὸ οὐρανυλοχλωρίδιον ἀντιδρᾷ μετὰ ὀξυγόνου κατὰ τὸ σχῆμα.



Διεπιστώθη ὅτι ἡ ταχύτης ὀξειδώσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἐπιφανειακῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ὀξειδῶσις ἄρχεται εἰς τοὺς 390°. Πρὸς μελέτην τῆς κινητικῆς

τῆς ἀντιδράσεως ἐχρησιμοποιήθη θερμοζυγὸς καὶ θερμοδιαφορικὴ ἀνάλυσις ἐν συνδυασμῷ μετὰ κρυσταλλογραφικῶν ἀναλύσεων. Ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως ὑπελογίσθη εἰς 45 περίπου Kcal/Mole. Ὁ συντελεστὴς συχνότητος εἰς 10¹¹ καὶ ὁ συντελεστὴς διαχύσεως εἰς 10⁻⁸ cm²/sec. Ἡ μελέτη τῆς κινητικῆς ὀξειδώσεως τοῦ οὐρανυλοχλωριδίου ἔχει σημασίαν, ἐπεὶδὴ τοῦτο ἀποτελεῖ ἐνδιάμεσον προϊὸν τῆς ὀξειδώσεως τοῦ τετραχλωριούχου οὐρανίου, ἀντιδράσεως ἡ ὁποία ἐμελετήθη ὑπὸ τῶν ἰδίων συγγραφέων (*J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2541 (1966)).

ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΙΔΩΝ.—I. ΜΕΛΕΤΑΙ ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΤΕΤΡΑΚΙΣ (ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΔΙΕΝΥΛ) ΟΥΡΑΝΙΟΥ

Υπό **R. V. AMMON**, **B. I. ΚΑΝΕΛΛΑΚΟΠΟΥΛΟΥ** καὶ **R. D. FISCHER**Έδημοσιεύθη εις τὸ περιοδικόν *Chemical Physics Letters* **2**, 513 (1968)

Μελετᾶται ἡ ἰσοτροπικὴ ¹H-NMR — μετατόπισις τοῦ τετραεδρικοῦ συμπλόκου U(C₅H₅)₄ (=UCp₄) καὶ ἡ ὑπέρλεπτη ἀλληλεπίδρασις μετὰ τῶν 57 ἠλεκτρονίων καὶ τῶν περιφερειακῶν ὑποκαταστάτων. Τὸ UCp₄ ἀποτελεῖ λίαν ἐνδιαφέρον ἀντικείμενον θεωρητικῆς μελέτης μαγνητικοῦ πυρηνικοῦ συντονισμοῦ λόγῳ τῆς σχεδὸν ἰδεώδους τετραεδρικῆς συμμετρίας του, τῆς σχετικῆς χημικῆς σταθερότητος, τῆς σχετικῶς ἱκανοποιητικῆς διαλυτότητος εἰς μὴ πολικούς ὀργανικούς διαλύτες καὶ τῶν δύο ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα διαθέτει.

Τὰ φάσματα πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ ἐλήφθησαν εἰς θερμοκρασίαν δωματίου εἰς συχνότητα 90mc/s, τῇ βοθηεῖα φασματομέτρου τύπου HFV μετὰ μαγνήτην Bruker. Τὰ δείγματα παρεσκευάσθησαν εἰς ἀτμόσφαιραν ἀργοῦ ὡς βενζολικὰ διαλύματα, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς πλήρως δευτεριωμένον βενζόλιον καὶ τετραῦδροφουράνιον. Ὡς ἔνωσις ἀναφορᾶς παρεσκευάσθη καὶ ἐχρησιμοποιήθη ἡ ἀντί-

στοιχος διαμαγνητικὴ ἔνωσις τοῦ θορίου, τὸ τετράκις (κυκλοπενταδιενυλ) θόριον. Καὶ αἱ δύο ἔνωσις παρουσιάζουν ἐν μόνον πρωτονικὸν σῆμα. Αἱ μετατοπίσεις τοῦ σήματος τῶν δακτυλιακῶν πρωτονίων εἰς διαφόρους διαλύτες εἶναι: Βενζόλιον: 20,36, δευτεριωμένον βενζόλιον: 30,42, τετραῦδροφουράνιον: 20,20. Διὰ μετρήσεως τῶν ἀντιστοιχῶν τιμῶν τῆς ἔνωσεως τοῦ θορίου ἦτο δυνατός ὁ ὑπολογισμὸς τῆς μετατοπίσεως δ, τῆς ὀφειλομένης εἰς τὸν παραμαγνητισμὸν τοῦ UCp₄, ὅστις ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς καταστάσεως ³F₅:

$$\delta = \frac{[\Delta H(\text{UCp}_4) - \Delta H(\text{ThCp}_4)]}{H}$$

Εἰς θερμοκρασίαν δωματίου ὑφίστανται ἀπλᾶ καὶ τριπλᾶ μοριακαὶ καταστάσεις εἰς σχέσιν 1:3.

Παρέχεται συζήτησις ἐπὶ τῶν κβαντομηχανικῶν σχέσεων τῆς ἀλληλεπίδρασεως τῶν δύο μοριακῶν καταστάσεων.

ΜΕΛΕΤΑΙ ΕΠΙ ΤΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΥΡΗΝΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΔΙΑ ΧΛΩΡΙΩΣΕΩΣ

III. 'Η χλωρίωσις μεικτών οξειδίων ουρανίου-πλουτωνίου και ό διαχωρισμός του χλωριούχου πλουτωνίου από του χλωριούχου ουρανίου δι' εξαχνώσεως υπό κενόν.

Υπό Β. Ι. ΚΑΝΕΛΛΑΚΟΠΟΥΛΟΥ και Η. PARTHEY

Εδημοσιεύθη εις τό περιοδικόν «Nukleonik» 12, 1 (1968).

Πρός απομόνωσιν του έκ του ουρανίου σχηματιζομένου εις τόν αντιδραστήρα πλουτωνίου άπαιτείται διαχωρισμός πλουτωνίου-ουρανίου. 'Ο διαχωρισμός ούτος επιτυγχάνεται συνήθως διά διαφόρων χημικών μεθόδων «ύγρως» όδοϋ. Εις τήν παροϋσαν έργασίαν μελετάται ή δυνατότης διαχωρισμού των δύο στοιχείων διά κλασματικής εξαχνώσεως των χλωριδίων των. Τό μείγμα των διοξειδίων πλουτωνίου-ουρανίου χλωριούται διά μείγματος χλωρίου-τετραχλωράνθρακος-άργου εις θερμοκρασίας 500 — 900 °C. Τό προϊόν χλωριώσεως θερμαίνεται επί 2 ώρας εις τους 200—250° C προς θερμικήν διάσπασιν των άνωτέρων ουρανοχλωριδίων προς ουρανοτετραχλωρίδιον (τό πλου-

τώνιον σχηματίζει μόνον έν χλωρίδιον, τό τριχλωρίδιον). Ταυτοχρόνως έπέρχεται καθαρισμός του μείγματος από οργανικής προσμίξεις — κυρίως εξαχλωροαιθόνιον.

Έμελετήθησαν αί παράμετροι, αί όποίαι επηρεάζουν τήν πορείαν τής αντιδράσεως, ως π.χ. ή θερμοκρασία αντιδράσεως, ή θερμοκρασία τής ζώνης συμπυκνώσεως, ή πίεσις, ό χρόνος εξαχνώσεως. 'Ο μηχανισμός μεταφοράς του πλουτωνίου συζητείται επίσης. 'Υπελογίσθη ή φαινόμενη ένέργεια ενεργοποιήσεως τής όλης αντιδράσεως.

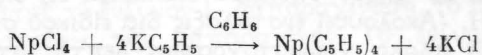
Διεπιστώθη, ότι τό πλουτώνιον είναι δυνατόν να διαχωρισθῆ ποσοτικώς έκ του ουρανίου και μάλιστα εις ίκανοποιητικόν βαθμόν καθαρότητος.

ΤΕΤΡΑΚΙΣ (ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΔΙΕΝΥΛ) ΝΕΠΤΟΥΝΙΟΝ (IV)

Υπό F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER, B. I. ΚΑΝΕΛΛΑΚΟΠΟΥΛΟΥ και P. LAUBEREAU

Εδημοσιεύθη εις τό περιοδικόν Angewandte Chemie 80, 661 (1968), Intern. Ed. 7, 634 (1968)

Τό τετράκις (κυκλοπενταδιενυλ) νεπτούνιον είναι ή πρώτη καθαρως άρωματική ένωση του νεπτούνιου. 'Η ένωση παρεσκευάσθη διά πρώτην φοράν δι' αντιδράσεως τετραχλωριούχου νεπτούνιου μετά περισσείας κυκλοπενταδιενυλ-καλίου έντός βενζολίου εις άτμόσφαιραν καθαρισθέντος άργου κατά τήν αντίδρασιν :



Μετά αντίδρασιν 160 ώρων εις τήν θερμοκρασίαν ζέσεως του βενζολίου έγινετο έκχύλισις του σχηματισθέντος συμπλόκου διά βενζολίου προς καθαρισμόν τούτου από τής περισσείας του κυκλοπενταδιενυλ-καλίου και των χλωριδίων. Μετά έκχύλισιν 50 ώρων άπουσία άέρος άπεμονώθησαν κρύσταλλοι έρυθροφαίου χρώματος αναλυτικής καθαρότητος με άπόδοσιν 72 %.

'Η νέα ένωση διαλύεται μονομερως εις βενζόλιον (μοριακόν βάρος μετρηθέν ωσμωμετρικως εις βενζόλιον : 496) και τετραϋδροφουράνιον. Παρουσιάζει ευπάθειαν έναντι ύδατος και όξυγόνου. 'Ελήφθησαν τά φάσματα άπορροφήσεως εις όλα τά μήκη κύματος, τό φάσμα μάζης, έμετρήθη ή μαγνητική επιδεκτικότης ως συνάρτησις τής θερμοκρασίας από υγροποιημένου ήλιου μέχρι θερμοκρασίας δωματίου και ό μαγνητικός πυρηνικός συντονισμός.

'Η ένωση διασπάται θερικως άνω των 200-220° C. Τό υπέρυθρον φάσμα τής νέας ένώσεως έδειξε τήν ύπαρξιν αποκλειστικως συμμετρικών δακτυλίων κυκλοπενταδιενυλίου διά των χαρακτηριστικών ταινιών άπορροφήσεως εις 780/810 (γ_{CH}), 1008 (δ_{CH}), 1447 (ω_{CH}) και 3077 cm⁻¹ (ν_{CH}). 'Από τας φασματομετρικές μετρήσεις εξαγεται τό συμπέρασμα, ότι ή μοριακή σύνταξις τής νέας χημικής ένώσεως είναι άνάλογος τής του U(C₅H₅)₄.

ΤΕΤΡΑΚΙΣ (ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΔΙΕΝΥΛ) ΠΡΩΤΑΚΤΙΝΙΟΝ (IV)

Υπό F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER, B. T. KANEΛΛΑΚΟΠΟΥΛΟΥ και P. LAUBEREAU

Έδημοσιεύθη εις τὸ περιοδικὸν *Angewandte Chemie* 81, 182 (1969)

Τὸ τετράκις (κυκλοπενταδιενυλ) πρωτακτινίου ἀποτελεῖ τὸ πρῶτον καθαρῶς ὀργανομεταλλικὸν σύμπλοκον τοῦ πρωτακτινίου. Πρὸς σύνθεσίν του ἐχρησιμοποιήθησαν 110 mg Pa_2O_5 . Τὸ ὄξειδιον ἐχλωριώθη διὰ μείγματος χλωρίου - τετραχλωράνθρακος - ἀργοῦ ἐπὶ τρεῖς ὥρας εἰς τοὺς 600°. Τὸ ἐκ τοῦ χώρου τῆς χλωρίσεως ἐξαχνωθὲν χλωρίδιον μετεφέρθη πρὸς ἀντίδρασιν εἰς τῆγμα κυκλοπενταδιενυλ - βηρυλλίου $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Μετὰ 45 ὥρας ἀντιδράσεως εἰς τοὺς 65° ἀπεμακρύνθη ἡ περίσσεια τοῦ $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ δι' ἐξαχνώσεως ὑπὸ κενὸν καὶ τὸ ὑπόλειμμα ὑπέστη ἐκχύλισιν διὰ βενζολίου εἰς ἀδρανῆ ἀτμόσφαιραν. Ἐκ τοῦ ἐκχυλίσματος ἀπεμονώθησαν λεπτοὶ πορτοκαλοκίτρινοι κρύσταλλοι μὲ ἀπόδοσιν 54% (ὡς πρὸς τὸ χρησιμοποιηθὲν ὄξειδιον). Ἀνάλυσις τῆ βοθητικῆ φασματομέτρου μάζης τύπου Varian - MAT - CH - 5 (μὲ ἐνέργειαν ἠλεκτρονίων 70 ἠλεκτρον. βόλτ) ἔδειξε τὴν μοριακὴν αἰχμὴν σαφῶς εἰς τὰς 491

μονάδας μάζης. Τὸ ληφθὲν φάσμα ἦτο ἀνάλογον τοῦ φάσματος τῆς ἀντιστοίχου ἐνώσεως τοῦ θορίου καὶ τοῦ οὐρανίου. Ἡ διαλυτότης τῆς ἐνώσεως εἰς τὸ βενζόλιον καὶ τὸ τετραῦδροφουράνιον εἶναι μικρὰ (περίπου 1-1,1 mg/ml). Τὰ διαλύματα εἶναι ἀσθενῶς κίτρινα. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ἀντίστοιχον ἐνωσιν τοῦ θορίου $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ τὸ $\text{Pa}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ δὲν ἐξαχνουῖται ὑπὸ κενὸν ἀλλὰ ὑφίσταται θερμικὴν διάσπασιν εἰς τοὺς 210-230°, ἀναλόγως πρὸς τὰ $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ καὶ $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$.

Τὸ ὑπέρυθρον φάσμα (ληφθὲν εἰς δισκία KBr) ἔδειξε τὴν ὑπαρξιν συμμετρικῶν δακτυλίων κυκλοπενταδιενυλίου. Αἱ χαρακτηριστικαὶ ταινίαι ἀπορροφῆσεως εἰς ἀριθμοὺς κυμάτων 784/811 (ν_{CH}), 1008 (δ_{CH}), 1445 (ω_{CH}) καὶ 3078 cm^{-1} (ν_{CH}) ἀποδεικνύουν ὅτι τὸ $\text{Pa}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ ἔχει μοριακὴν σύνταξιν ἀνάλογον τῶν λοιπῶν ἀντιστοιχῶν ἐνώσεων τῆς τάξεως Cr_4M (ὅπου M = μέταλλον τῶν στοιχείων μὲ 5f ἠλεκτρονιακὴν στιβάδα).

THIN LAYER CHROMATOGRAPHY OF CARDIAC GLYCOSIDES IN BIOLOGICAL FLUIDS

Υπό Δρος ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ ΒΑΣ. ΚΟΒΑΤΣΗ

Περίληψις ἐκ τοῦ «THE BULLETIN OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FORENSIC TOXICOLOGISTS» Vol. 6, No 2, 1969.

Οἱ καρδιακοὶ γλυκοζίται χρησιμοποιοῦνται εὐρύτατα εἰς τὴν ἰατρικὴν, ἰδίως εἰς τὴν θεραπείαν καρδιοπαθῶν πρὸς ἐνίσχυσιν τῆς λειτουργίας τοῦ μυοκαρδίου. Ἐνίοτε ὅμως, εἴτε λόγῳ ἀπροσεξίας εἴτε λόγῳ ὑπερδόσεως παρατηροῦνται τοξικαὶ καὶ πολλακίς θανατηφόροι δηλητηριάσεις καὶ διὰ τοῦτο συνιστᾶται ὑπὸ τῆς διεθνοῦς ἐνώσεως Τοξικολόγων ὅπως εἰς κάθε περίπτωσιν θανάτου καρδιοπαθοῦς ἐρευνᾶται καὶ ἡ φαρμακεία διὰ τῶν καρδιακῶν γλυκοζιτῶν.

Αἱ μέχρι σήμερον προταθεῖσαι μέθοδοι ἀνιχνεύσεως τῶν ἀνωτέρω οὐσιῶν εἶχον σοβαρώτατα μειονεκτήματα τόσοσιν κατὰ τὴν φάσιν τῆς ἐκχύλισεως ὅσον καὶ κατὰ τὴν ταυτοποίησιν αὐτῶν καὶ διὰ τοῦτο διεμορφώσαμεν μίαν ἀπλὴν τεχνικὴν δυναμένην νὰ ἐφαρμοσθῇ ἐπὶ οἰουδήποτε βιολογικοῦ ὑγροῦ ἢ ἰστοῦ τοῦ θανόντος καὶ νὰ παράσχη πλήρη εἰκόνα τῆς δηλητηριάσεως διὰ τῶν καρδιακῶν γλυκοζιτῶν. Ὡς ἐκχυλιστικὸν μέσον ἐχρησιμοποιήσαμεν τὸ χλωροφόρμιον, τὸ ὁποῖον εἰς pH5 παραλαμβάνει ποσοτικῶς τοὺς καρδιακοὺς

γλυκοζίτας ἐκ τῶν βιολογικῶν δειγμάτων. Ἀκολουθεῖ ἐκπλυσίς τῆς ὀργανικῆς φάσεως διὰ NaOH καὶ H_2O καὶ ἐν συνεχείᾳ διηθεῖται ἡ χλωροφορμικὴ στιβὰς διὰ μικρᾶς ποσότητος ἀνύδρου SO_4Na_2 . Ὁ ὀργανικὸς διαλύτης ἐξατμίζεται ὑπὸ κενὸν καὶ τὸ ξηρὸν ὑπόλειμα διαλύεται εἰς ὀλίγην CH_3OH . Ἀκολουθεῖ ἐνστάλαξις διὰ εἰδικοῦ σιφωνίου εἰς πλάκα χρωματογραφίας λεπτῆς στιβᾶδος κεκαλυμμένης διὰ στρώματος Silica Gel G . Ὡς ὑγρὸν ἀναπτύξεως εὔρομεν κατάλληλον τὸ μείγμα βενζολίου - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (7-3), τὸ ὁποῖον εἰς χρόνον μιᾶς ὥρας διατρέχει ὁλόκληρον τὸ μήκος - 10 cm - τῆς χρωματογραφικῆς πλακῆς. Μετὰ τὴν ξήρανσιν ἀκολουθεῖ ἐμφάνισις τῶν χρωματογραφικῶν κηλίδων διὰ φεκασμοῦ ὑπὸ $\text{HClO}_4 - \text{OH}_2$ (15 - 100) ὁ ὁποῖος ἀκολουθεῖται ὑπὸ θερμάνσεως εἰς 100° ἐπὶ 5 λεπτά. Μετὰ τὴν θέρμανσιν ἐμφανίζονται μελαναὶ κηλίδες σαφῶς διαχωριζόμεναι ἀλλήλων ἐπὶ λευκοῦ ὑποστρώματος. Διὰ τὴν διγοξίνην ἐλάβαμεν Rf 0.48 καὶ διὰ τὴν διγοτοξίνην Rf 0.63. Εὐαίσθησις τῆς μεθόδου 10γ.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΝΕΑ

Παραγωγή θείου από γύψον διά χρησιμοποίησως μικροοργανισμών προς άποξειδώσιν τής γύψου.

Άνακοινοῦται ὅτι εἶναι δυνατὸν νὰ παραχθῇ θεῖον ἀπὸ τὴν γύψον καὶ διὰ τῆς μεθόδου ἀποξειδώσεως αὐτῆς.

Ἡ πορεία τῆς ἀποξειδώσεως πραγματοποιεῖται ἀπὸ ἀναερόβια βακτηρίδια καὶ δημιουργεῖται πηγή θείου. Οὕτω εἰς τὰς λιμνοθαλάσσας ἔχει διαπιστωθῆ ἡ παρουσία θείου, διότι ἐκεῖ ἔχομεν φαινόμενα σήψεως καὶ ἔχει εἰσέλθει θαλάσσιον ὕδωρ, τὸ ὁποῖον περιέχει θεϊκὰ ἅλατα.

Χημικῶς πρόκειται περὶ ἀποξειδώσεως θεϊκῶν ἀλάτων ὑπὸ βακτηριδίων καὶ μετατροπῆς των εἰς ὑδροθειον, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ ὀξειδοῦται πρὸς θεῖον.

Ἡ Αὐστραλικὴ Ἑταιρία Sulphur Industries ἐφαρμόζει τὴν μέθοδον ταύτην, ἡ ὁποία συνίσταται εἰς τὴν ζύμωσιν τῆς γύψου ὑπὸ τῶν βακτηριδίων ἐντὸς ἀνοικτῶν ἀβαθῶν λεκανῶν, αἱ ὁποῖαι εἶναι πλήρεις μὲ θαλάσσιον ὕδωρ. Γεμίζονται αἱ λεκάναι μὲ γύψον, ἄσβεστον καὶ φύκια τὰ ὁποῖα χρειάζονται διὰ νὰ παρέχουν ὀργανικὰς οὐσίας εἰς τὰ βακτηρίδια. Ἐν συνεχείᾳ προστίθενται καλλιέργειαι βακτηριδίων, τὰ ὁποῖα ἀνεπτύχθησαν εἰς εἰδικούς χώρους. Οὕτω ἀποχωρίζεται τὸ θεῖον ἀπὸ τὴν γύψον ἀρχικῶς ὡς ὑδροθειον. Εἶναι δὲ γνωστὸς ὁ τρόπος παραλαβῆς τοῦ θείου ἐκ τοῦ ὑδροθείου.

Ἡ λευχαιμία καταπολεμεῖται μὲ τὴν 1-Ἄσπαραγινάσην.

Μὲ τὸ ἐνζυμον 1-ἀσπαραγινάση ἐπιτυγχάνεται ἡ καταπολέμησις τοῦ καρκίνου χάρις εἰς τὴν ὑπάρχουσαν διαφορὰν μεταξὺ τῆς ζώσης ὕλης καὶ τῶν καρκινικῶν κυττάρων. Ὡρισμένα καρκινικὰ κύτταρα χρειάζονται διὰ τὴν ἀνάπτυξίν των τὸ ἀμινοξὺ ἀσπαραγίνη. Ἐὰν ὁ ὀργανισμὸς δὲν προσφέρῃ αὐτὴν τὴν οὐσίαν, πού εἶναι θρεπτικὴ δι' αὐτὰ, τὰ κύτταρα ἀποθνήσκουν δι' αὐτὸ συνιστᾶται τὸ ἐνζυμον 1-ἀσπαραγινάση, τὸ ὁποῖον καταστρέφει τὴν ἀσπαραγίνην. Τὸ ἐνζυμον 1-ἀσπαραγινάση φαίνεται νὰ ἐπενεργῇ ἐπὶ τῶν κυττάρων, ἐντὸς τοῦ κυκλοφορικοῦ συστήματος, χωρὶς νὰ βλάπτῃ τὰ ὑγιᾶ κύτταρα. Πολλὰ φαρμακευτικὰ ἑταιρεία ἐργάζονται διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ἐν λόγω ἐνζύμου.

Παραγωγή πρωτεϊνῶν ἀπὸ ὑδρογονάνθρακος (πετρέλαια).

Πολλοὶ Ἑταιρεῖαι ἀνὰ τὸν κόσμον μελετοῦν τὴν μικροβιακὴν συμβολὴν εἰς τὴν σύνθεσιν τῶν πρωτεϊνῶν ἀπὸ ὑδρογονάνθρακος.

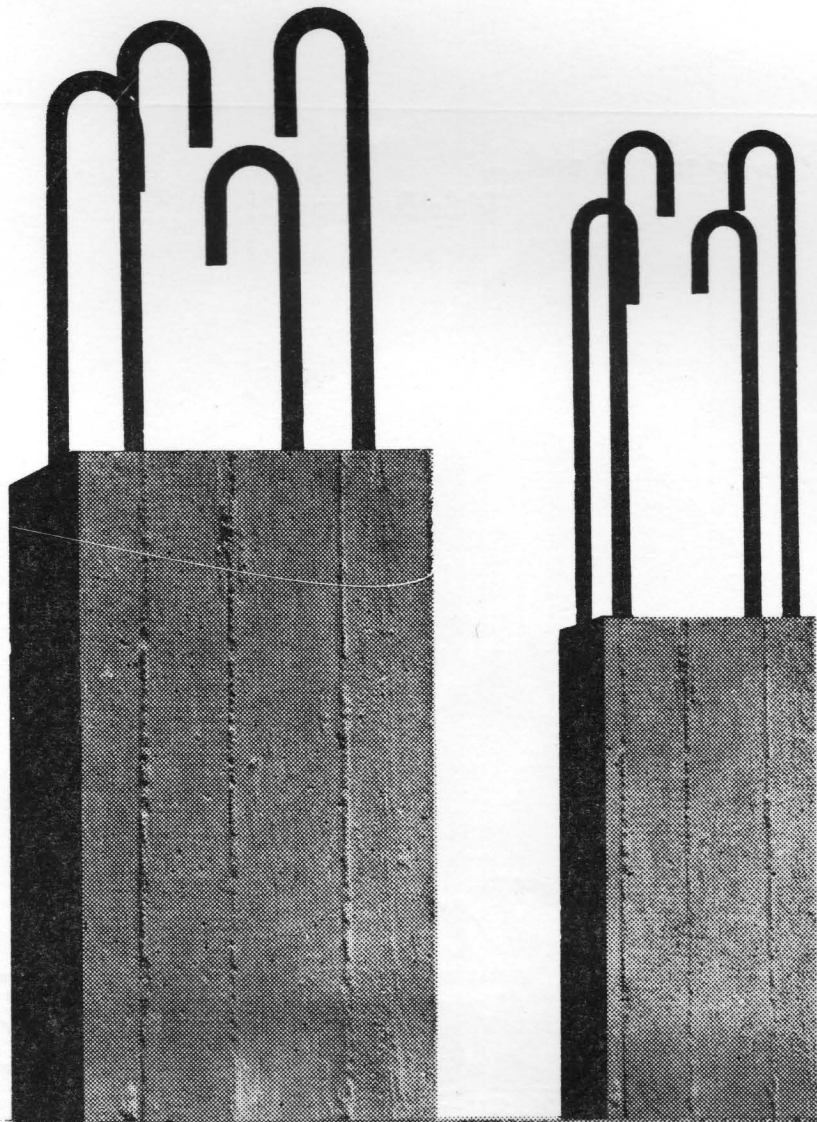
Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη, ὁ σύγχρονος ἄνθρωπος, εἰς τὸ θέμα τῆς ἐρεῦνης διὰ τὴν διατροφήν του προσβλέπει μὲ ἐνδιαφέρον εἰς νέα πεδία πέραν τῆς γεωργίας καὶ τῆς ζωϊκῆς διατροφῆς, ἀλλὰ καὶ τῆς ἐσοδείας ἐκ τῆς θαλάσσης. Ἡ μελλοντικὴ τροφή τοῦ ἀνθρώπου θὰ προέλθῃ ἀπὸ τὰ φυσικὰ ἀέρια, τὰς παραφίνας, τὰ ὀρυκτέλαια ἢ τὰ διάφορα κλάσματα πετρελαίου.

Ἡ δυνατότης παραγωγῆς πρωτεϊνῶν εἰς εὐρεῖαν κλίμακα ἀπὸ πετρέλαια βασίζεται εἰς μικροβιακὴν ἢ βακτηριακὴν ἐνέργειαν, τὴν ὁποῖαν ἡ βιομηχανία ἀκολουθεῖ ἀπὸ ἐτῶν διὰ τὴν παραγωγὴν προϊόντων πλουσίων εἰς πρωτεΐνας, ὅπως εἶναι ἡ μαγιά καὶ τὰ ὑποκατάστατα τῶν ζωϊκῶν τροφῶν. Εἶναι γεγονός ὅτι ἡ σύγχρονος ἔρευνα κατευθύνεται εἰς τὴν ἀντικατάστασιν τῶν ὕδατανθράκων μὲ ὑδρογονάνθρακος, οἱ ὁποῖοι δύνανται νὰ ἐνεργήσουν ὡς οὐσίαι διὰ τὴν αὐξήσιν τῶν κυττάρων.

Ἐπὶ τὴν ἀντικατάστασιν τῶν ὕδατανθράκων μὲ ὑδρογονάνθρακος, οἱ ὁποῖοι ἐπιβάλλουν νὰ ἐνδιαφερθῇ ὁ ἄνθρωπος διὰ τὴν παραγωγὴν πρωτεϊνῶν ἀπὸ τὰ πετρέλαια.

Ἡ ταχύτης τῆς ἀναπαραγωγῆς εἶναι μεγαλύτερα ἀπὸ τὴν ταχύτητα τῶν ζωϊκῆς ἢ φυτικῆς προελεύσεως. Πράγματι τὰ βακτήρια καὶ ἡ μαγιά πού τρέφονται ἐπὶ τῶν ὑδρογονανθράκων διπλασιάζουν τὸ βάρος των ἐντὸς 3-5 ὥρων, ἐνῶ τὰ φυτὰ ἀπαιτοῦν 1-2 ἑβδομάδας καὶ τὰ πουλερικὰ 2-4 ἑβδομάδας, ἐνῶ τὰ βοοειδῆ ἀπαιτοῦν 2-4 μῆνας διὰ τὸν διπλασιασμὸν τοῦ βάρους των. Ἐκτὸς ὁμως τῆς ταχύτητος διὰ τὴν αὐξήσιν τοῦ βάρους των εἶναι καὶ ἡ διαφορὰ ὅτι διὰ τῆς νέας κατευθύνσεως παραγωγῆς πρωτεϊνῶν ἀπαιτεῖται ἔκτασις πολὺ μικρὰ ἐναντι τῆς ἀπαιτουμένης ἐκτάσεως διὰ τὴν γεωργίαν καὶ τὴν κτηνοτροφίαν. Ἀπομένουν ὁμως νὰ ἐπιλυθοῦν ὠρισμένα προβλήματα διὰ νὰ φθάσωμεν εἰς μέθοδον ἐνδιαφέρουσαν ἐμπορικῶς. Μὲ τὴν ἔρευναν ἐπιλύσεως τῶν ἐν λόγω προβλημάτων ἀσχολοῦνται ἀρκετὰ Ἀμερικανικαὶ Ἑταιρεῖαι πρὶν προχωρήσουν εἰς τὴν παραγωγὴν πρωτεϊνῶν ἐκ τῶν ὑδρογονανθράκων.

M.N.B.



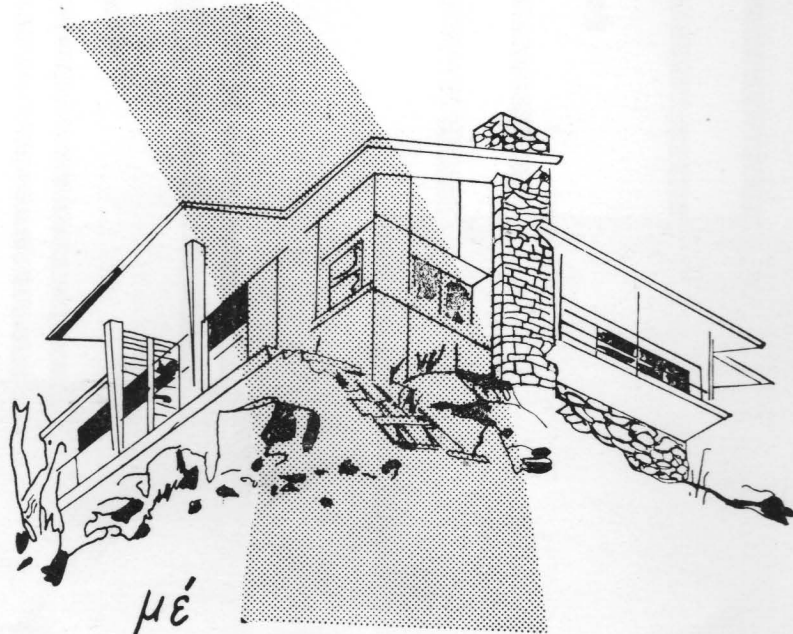
ΤΣΙΜΕΝΤΑ

ΗΡΑΚΛΗΣ



Ἀρχίζοντας τὸ πρῶτ'...

Τὸ βράδυ ἔτοιμο!!



μὲ

Πλαστικά Χρώματα

Artex



ΧρωΤεχ