

ΤΟΜΟΣ 34ος

ΙΟΥΛΙΟΣ — ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ 1969

ΑΡΙΘΜΟΣ 7 - 8

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΙΣ

VOLUME 34th

JULY — AUGUST 1969

NUMBER 7 - 8

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 βος)
Τηλ. 621-524 και 629-266

ΕΤΗΣΙΑΙ ΣΥΝΔΡΟΜΑΙ

I. α) Βιομηχανία, Όργανισμοί, Έπιχειρήσεις	Δρ. 500
β) Τράπεζαι	» 500
γ) Ίδιωται	» 200
δ) Φοιτηται	» 100
II. Έξωτερικού	\$ 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

★ Δ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ: Άμι- νοξέα περιέχοντα σελήνιον . .	Σελ. 75
★ Γ. ΜΑΝΟΥΣΑΚΗ και Ι. ΤΟΣ- ΣΙΔΗ: Άναγωγή του νιτρώδους όξέος υπό τής ο-διανισιδίνης. Κινητική μελέτη	78
★ ΧΡ. ΙΟΡΔΑΝΙΔΗ: Χημική ανά- λυσις δι' ακτίνων Χ. Μέθοδος φθορισμού	82
★ Ι. ΤΣΕΚΟΥ: Φασματοφωτομε- τρικαί ηλεκτροφορητικαί έρευναι διά τον καθορισμόν των μορφών του μορίου του βασικού μονο- αζωχρώματος Χρυσοϊδίνη . .	90



CONTENTS

★ D. THEODOROPOULOS, W. GORDON, R. WALTER and I. SCHWARTZ: Seleniumcon- tainig amino acids. The libera- tion of the carboxyl group of L-selenocysteine derivatives . .	p. 75
★ G. MANOUSSAKIS and J. TOSSIDIS: Reduction of nitrous acid by o-dianisidine. Kinetic study	78
★ I. TSEKOS: Spektrophotome- trische und elektrophoretische Untersuchungen zur Bestimmung der Molekuelformen des basischen Monoazofarbstoffes Chrysoldin .	90

SELENIUM-CONTAINING AMINO ACIDS. THE LIBERATION OF THE CARBOXYL GROUP OF L-SELENOCYSTEINE DERIVATIVES

W. GORDON, RODERICH WALTER and I. L. SCHWARTZ

The Medical Center Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y. 11973

a n d

Department of Physiology The Mount Sinai Medical and Graduate Schools
of the City University of New York, New York, N.Y. 10029. U.S.A.

a n d

DIMITRIOS THEODOROPOULOS

Laboratory of Organic Chemistry University of Patras, Patras Greece

In the course of recent studies of the biological activity and conformation of neurohypophyseal hormones, selenium-containing isologs¹ have proven to be valuable. We have shown previously² that Se-benzyl-L-selenocysteine derivatives can be conveniently obtained from the corresponding O-tosyl-L-serine derivatives through a nucleophilic displacement of the O-tosyl moiety by the benzylselenolate anion. Combinations of amino- and carboxyl-protecting groups were chosen which allowed either a selective liberation of the amino-function or a conversion of the ester moiety to the azide via the hydrazide, thus allowing the attachment of a Se-benzyl-L-selenocysteine residue to either the amino or the carboxyl end of an amino acid or a peptide. Although the azide method of peptide synthesis has certain well known advantages, the drawback of the procedure is the multiplicity of side reactions open to an azide, chiefly the Curtius rearrangement^{3,5} and amide formation^{5,9}. Inasmuch as derivatives of cysteine^{5,9,13} are highly susceptible to the latter reactions, derivatives of selenocysteine may be expected to be even more susceptible to such reactions. It was therefore desirable to find a convenient method to prepare an N-protected derivative of L-selenocysteine possessing a free carboxyl group suitable for peptide coupling by procedure other than the azide method.

We reported earlier² that the acidolysis of the methyl ester Ia (Scheme I) and the benzyl ester (Ib) of N-carbobenzoxy-Se-benzyl-L-selenocysteine met with difficulty. In continuation of this work we found that saponification of Ib also affected this selenium-containing amino acid adversely; the acid

II was isolated in low percentage and dibenzyl-diselenid, resulting from elimination of benzylselenol and subsequent oxidative dimerization, constituted a major reaction product. In the quest for a more acid-labile protection of the carboxyl moiety, the diphenylmethyl ester group¹⁴ — which was recently introduced into the peptide field^{15,18} appeared attractive, because diphenyldiazomethane¹⁹ reacts rapidly with the carboxyl moiety of serine without affecting its primary hydroxyl function. Thus, diphenylmethyl N-carbobenzoxy-Se-benzyl-L-selenocysteinate (Ic) derived from diphenylmethyl N-carbobenzoxy-O-tosyl-L-serinate had, in fact, already been prepared in our laboratories as an intermediate in the synthesis of Se-benzyl-L-selenocysteine (III)². The diphenylmethyl ester (Ic) was readily cleaved in 0.9 N hydrogen chloride in nitromethane and II was isolated in crystalline form in high yields after removal of the byproduct diphenylmethyl chloride. There remains, in spite of an identical melting point, an unexplained discrepancy in the value for the optical rotation of II obtained with our preparation and in the value reported for this compound by Frank²⁰. Our value is substantiated by the fact that treatment of Ic — the precursor of II — with 25
2N HBr yields III with an optical rotation of D
36.4° (c 2, IN sodium hydroxide)². For this compound III — which was subsequently converted to II — Frank reports the slightly lower optical rotation
of D +35.2° (c 2, IN sodium hydroxide). In addition
we converted II to a derivative, p-nitrophenyl N-carbobenzoxy-Se-benzyl-L-selenocysteinate, which ex-

hibited physical properties (mp and O.R.) identical to those reported previously for this compound ²⁰.

EXPERIMENTAL SECTION*

Saponification of the Benzyl Ester Group. — To a stirred suspension of 2.4 g of benzyl N-carbobenzoxy-Se-benzyl-L-selenocysteinate in 60 ml of a methanol-water mixture (1 : 1) 0.8 g of hydroxide dissolved in 2 ml of water were added. After 2 hr the methanol was removed in *vacuo* and the alkaline aqueous solution was extracted with three 30-ml portions of ethyl acetate. Evaporation of the combined organic aliquots yielded 0.27 g (29%) of dibenzylidisenid, mp 91-92 ²¹. The aqueous layer was concentrated to approximately 10 ml, acidified with dilute sulfuric acid to pH 3.0 and subsequently extracted with three 30-ml portions of ethyl acetate. The organic layer was repeatedly washed with water, dried and evaporated. The resulting oil crystallized from methanol-water, yield 0.72 g (37%);

mp 106-70°; ²⁸D -34.0 (c = 1, 95% ethanol).

Acidolysis of the Diphenylmethyl Ester Group. — Diphenylmethyl-N-carbobenzoxy-Se-benzyl-L-selenocysteinate (0.2 g) was dissolved in 10 ml of a solution of 0.9 N hydrogen chloride in nitromethane. Thin-layer chromatography (benzene: ethyl acetate, 9:1 v/v) of the reaction mixture indicated that the cleavage is completed in 2 hr at room temperature. After the solvent was evaporated, the residue was dissolved by vigorous shaking in a mixture of 20 ml petroleum ether (b.p. 30-60°) and 30 ml of half concentrated sodium bicarbonate solution. The separated aqueous phase was acidified with dilute sulfuric acid and extracted with five 15-ml portions of ethyl acetate. After washing with four 3-ml portions of water the combined extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate. Upon evaporation an oil (0.146 g) resulted which was crystallized from a methanol-water mixture; yield

0.122 g (87%); mp 104-105°; ²²D - 39.5° (c = 1) 95%

* All melting points were determined with a Thomas-Hoover capillary melting point apparatus and are corrected. The infrared spectra were measured in pressed disks of potassium bromide at a concentration of 0.3%. The optical rotations were determined with a Carl Zeiss photoelectric precision polarimeter (0.005°). The elementary analysis were carried out by Galbraith Laboratories, Knoxville, Tennessee.

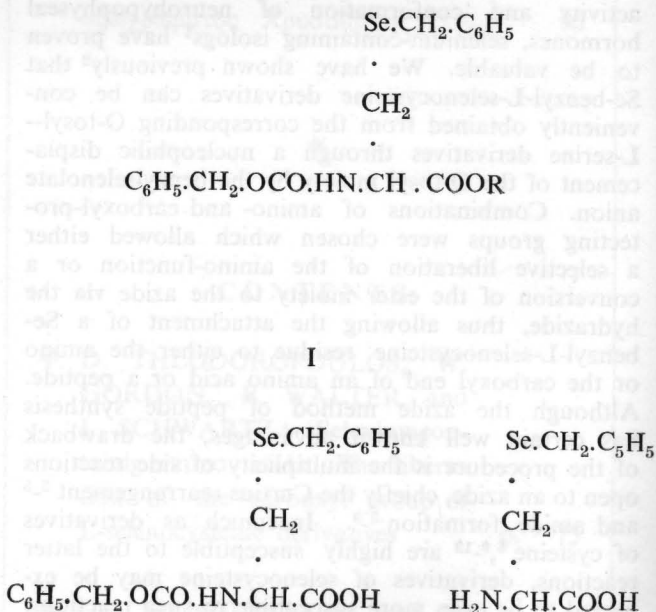
or absolute ethanol) lit²⁰. mp 104-105 ; ²³D -46.4°

(c I, ethanol). The infrared spectrum exhibited the NH absorption at 3280 cm⁻¹ and the CO absorptions at 1720 and 1660 cm⁻¹.

Anal. Calcd for C₂₄H₂₂N₂O₆Se : C, 55.1; H, 4.88; N, 3.57. Found : C, 54.9; H, 4.82; N, 3.53.

ACKNOWLEDGMENTS. This work was supported by the U.S. Public Health Service grant No. AM 10080 of the National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases and by the U.S. Atomic Energy Commission. We deeply appreciate the assistance of Miss P. Evans during the course of this work.

Scheme I



II

III

I a R = CH₃

I b R = CH₂·C₆H₅

I c R = CH(C₆H₅)₂

REFERENCES

1. R. Walter and V. du Vigneaud, **J. Am. Chem. Soc.**, 87, 4192 (1956); *ibid.*, 88, 1331 (1966); R. Walter and W. Y. Chan, **J. Am. Chem. Soc.**, 89, 3892 (1967); R. Walter, W. Gordon, I. L. Schwartz, F. Quadrifoglio and D. W. Urry, in Proc. 9th European Peptide Symposium, Orsay, 1968, in press; D. W. Urry, F. Quadrifoglio, R. Walter and I. L. Schwartz, Proc. Nat' I. Acad. Sci. U.S., in press; and W. Gordon, R. T. Havran, I. L. Schwartz and R. Walter, Proc. Nat' I. Acad. Sci. U.S., in press.
2. D. Theodoropoulos, I. L. Schwartz and R. Walter, **Tetrahed. Letters**, N° 25, 2411 (1967); *ibid.*, Biochem., 6, 3927 (1967).
3. T. Curtius, **J. prakt. Chem.**, 70, 57 (1904).
4. E. Schröder and K. Lübke «The Peptides», Vol. I, Acad. Press, N.Y. 1965, p. 837, see this ref. for additional citations.
5. E. Schnabel, **Ann. Chem.**, 659, 168 (1962).
6. V. Prelog and P. Wieland, **Helv. Chim. Acta**, 29, 1128 (1946).
7. M. Brenner and C. H. Burckhardt, **Helv. Chim. Acta**, 34, 1070 (1951).
8. J. Rudinger and J. Honzl, **Chimia**, 14, 367 (1960).
9. J. Honzl and J. Rudinger, **Coll. Czech. Chem. Commun.**, 26, 2333 (1961).
10. B. Hegedüs, **Helv. Chim. Acta**, 31, 737 (1948).
11. G. F. Holland and L. A. Cohen, **J. Am. Chem. Soc.**, 80, 3765 (1958).
12. R. Roeske, F. H. C. Stewart, R. J. Stedman and V. du Vigneaud, **J. Am. Chem. Soc.**, 78, 5883 (1956).
13. J. A. Maclaren, W. E. Savige, and J. M. Swan, **Austr. J. Chem.**, 11, 345 (1958).
14. E. Hardegger, Z. El. Heweihi, and F. G. Robinet, **Helv. Chim. Acta**, 31, 439 (1948).
15. M. Bethell, D. B. Bigley and G. W. Kenner, **Chem. Ind.**, (London), 563 (1963).
16. E. Gazis, B. Bezas, C. G. Stelakatos and L. Zervas, in Peptides: Proc. of the Sixth European Symposium, 1963, Zervas, L., Ed., Oxford, Pergamon, 1966, p. 107.
17. R. G. Hiskey and J. B. Adams, **J. Am. Chem. Soc.**, 87, 3969 (1965).
18. A. A. Aboderin, G. R. Delpierre and J. S. Fruton, **J. Am. Chem. Soc.**, 87, 5469 (1965).
19. J. B. Miller, **J. Org. Chem.**, 24, 560 (1959).
20. W. Frank, **Hoppe-Seyler's Zeitschr. physiol. Chem.**, 339, 202 (1964).
21. S. H. Chu, W. H. H. Gunther and H. G. Mautner in Biochem. Prep., Vol. 10, Brown, G. B., Ed., John Wiley and Sons, N.Y., 1963, p. 153.

Περίληψις

AMINOΞΕΑ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑ ΣΕΛΗΝΙΟΝ

Υπό ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ

Ἡ σύνθεσις «ισολόγων» τῶν ὁρμονῶν τῆς ὑποφύσεως, εἰς τὰ ὅποια τὸ θεῖον ἔχει ἀντικατασταθῆ ὑπὸ σεληνίου, παρουσιάζουν ἰδιαίτερον βιολογικὸν ἐνδιαφέρον. Ἡ τοιαύτη συνθετικὴ ἐργασία καθίσταται εὐχερῆς διὰ τῆς ὑφ' ἡμῶν εἰσαχθείσης μεθόδου (2), ἥτις, ἐν προκειμένῳ, καὶ ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν διφαινυλομάδα, ὡς προστατευτικὴν τοῦ καρβοξυλίου, ὀδηγεῖ εἰς τὴν παρασκευὴν τῆς N-καρβοβενζοξυ-Se-L-σεληνοκυστεΐνης, (II) καὶ παραγῶγων αὐτῆς, ἐνώσεων βασικῆς σπουδαιότητος διὰ τὰς ἐν λόγῳ συνθέσεις.

Τὸ ὑπέρυθρον φάσμα τῆς II παρουσιάζει NH ἀπορρόφησιν εἰς 3280 cm^{-1} καὶ CO εἰς 1720 καὶ 1660 cm^{-1} . Ἡ ἐνπάθεια τῶν παραγῶγων τοῦ σεληνίου ἐναντι τῶν ἀντιστοίχων θειο-παραγῶγων εἶναι ἐμφανῆς ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀναφερομένων πειραματικῶν δεδομένων.

(Ἐκ τοῦ Ἔργαστηρίου Ὄργανικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Πατρῶν)

REDUCTION OF NITROUS ACID BY O-DIANISIDINE

KINETIC STUDY

By G. E. MANOUSSAKIS and J. A. TOSSIDIS

The kinetics of the nitrous acid reduction by o-dianisidine has been studied at 25° in aqueous medium. The observed rate law is given by the equation (2) of the text. The present reaction is pseudo-second order reaction.

INTRODUCTION

The behaviour of nitrous acid as redox reagent, in various ranges of pH is always of great interest. Many reactions have been studied in which nitrous acid is reduced by various amines.^{1,2,3,4}

This work deals with the study of the reduction of nitrous acid by o-dianisidine (o-DNS). For the kinetic study of this reaction o-DNS was chosen as the reducing amine because the reaction kinetics could be conveniently measured by following the rate of appearance of the product, the quinonoid⁵ form of o-DNS, which has its absorption maximum at 450 m μ .

EXPERIMENTAL

Reagents. All reagents were of analytical reagent grade. All solutions were made in distilled deionised water. The o-DNS used was in the form of its hydrochloric salt.

Procedure. The stoichiometry was examined by mixing known amounts of sodium nitrite, excess of hydrochloric acid and excess of o-DNS. The reaction was followed by determining, spectrophotometrically at 450 m μ , the produced amount of the quinonoid form of o-DNS, using a reference curve. Beer's law is found to be valid in the range of the concentrations used and that no other materials present in the reaction solution absorbed at 450 m μ (figure 1).

Job's continuous variation method established that o-DNS and HNO₂ react in a 1:2 ratio respectively to give quinonone.

Stoppered 50 ml volumetric flasks were used as reaction vessels. The required amounts of solutions of o-DNS and sodium nitrite were pipetted in the flasks which contained already about 45 ml solution of hydrochloric acid pH 3.5 and the volume adjusted with the same solution of hydrochloric acid. The time of addition of the solution of sodium nitrite was taken as zero time. About 3 ml of this

reaction solution, which contained 6×10^{-5} M o-DNS and 8×10^{-5} M NaNO₂ were transferred to a spectrophotometric cell immediately after mixing. The cells were placed in the cell compartment of a Zeiss PM QII and a Unicam SP. 700 A spectrophotometers. A change in optical density occurred during the reaction (figure 2).

The pH was checked prior and after the reaction with a Beckman research pH-meter.

RESULTS AND DISCUSSION

Preliminary examination showed that an aqueous solution of o-DNS and NaNO₂ at pH 3.5 has an absorption maximum at 293 m μ (figure 1) while the same solution after a time shows a new absorption band at 450 m μ which is due to the quinonoid form of o-DNS. As the optical density increases (respect to 450 m μ) the absorbancy at 293 m μ is reducing with simultaneously shifting to 283 m μ (fi-

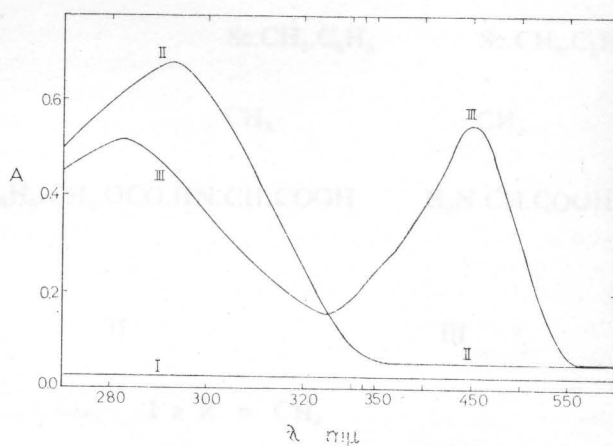


Figure 1. Absorption spectra : of (I) NaNO₂, (II) o-DNS and (III) reaction mixture.

gure 3). This fact could be explained on the basis of the formation of the compound of the type o-DNS, NO⁺, upon the nucleophilic attack of the species H₂ONO⁺ on the spare pairs of electrons on the amine nitrogens^{6,7}.

The over-all reaction between o-DNS and HNO₂ ought to be a trimolecular reaction, since the equation

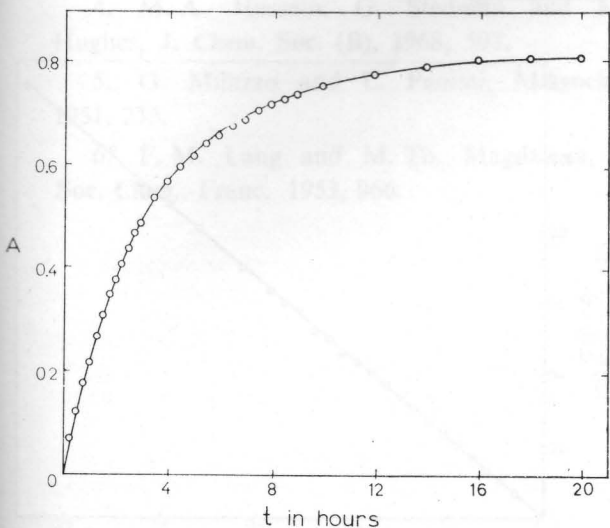
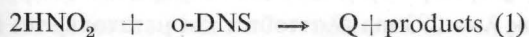


Figure 2. Variation of absorbance with time.

which represents the change occurring in acid solution can be written,



but secondary reactions take place and the constancy of the rate constant K is not satisfactory. The velocity equation that fits this case becomes

$$\frac{dx}{dt} = K (\alpha - 2x) (\beta - x) \quad (2)$$

which on intergration gives

$$K = \frac{2,303}{t (\alpha - 2\beta)} \log \frac{\beta(\alpha - 2x)}{\alpha(\beta - x)} \quad (3)$$

where α and β are the number of moles (initially) of nitrite and o-DNS respectively, x and $2x$ are the number of moles per liter of o-DNS and HNO₂ respectively reacted in t seconds. On putting the appropriate values in equation 3, pseudo-second-

order-rate constants K were obtained (figure 4). The kinetic data are presented in Table 1.

TABLE I

Kinetic data at 25° C.

Time in minutes	Opt. Dens.	NO ₂ (2x) 10 ⁵	o-DNS (x) 10 ⁵	$-\log \frac{\beta(\alpha - 2x)}{\alpha(\beta - x)} \times 10^{-2}$	K mol ⁻¹ .lit.sec ⁻¹
10	0.040	0.35	0.18	0.66	0.63
15	0.065	0.52	0.26	1.00	0.64
20	0.085	0.68	0.34	1.33	0.64
25	0.108	0.84	0.42	1.67	0.64
30	0.125	1.00	0.50	2.05	0.64
35	0.138	1.10	0.55	2.27	0.63
40	0.162	1.30	0.65	2.73	0.65
45	0.182	1.45	0.73	3.06	0.64
50	0.200	1.57	0.79	3.40	0.65
55	0.210	1.68	0.84	3.69	0.64
60	0.230	1.80	0.90	4.05	0.64
65	0.240	1.90	0.95	4.34	0.64
70	0.250	2.00	1.00	4.58	0.63
75	0.270	2.15	1.08	5.01	0.65
80	0.280	2.20	1.10	5.21	0.63
85	0.300	2.40	1.20	5.80	0.65
90	0.310	2.45	1.23	5.95	0.63
95	0.320	2.55	1.28	6.30	0.64
105	0.345	2.75	1.39	6.94	0.63
120	0.380	3.04	1.52	8.07	0.65
130	0.400	3.20	1.60	8.72	0.64
140	0.420	3.35	1.68	9.31	0.64
150	0.445	3.54	1.77	10.20	0.65
180	0.490	3.90	1.95	11.98	0.64

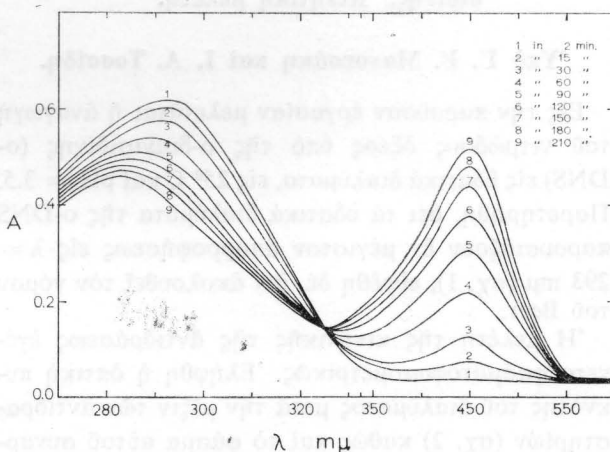
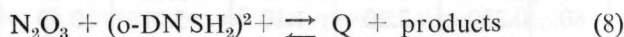
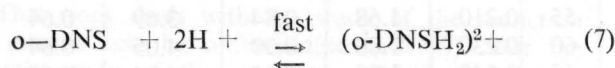
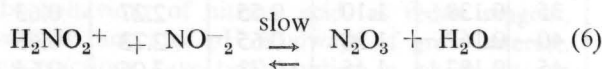
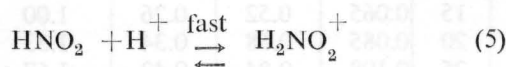
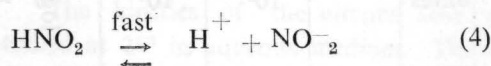


Figure 3. Absorption spectra of the reaction mixture at various times.

Column six gives the pseudo-second-order rate constants measured, which are the results of four determinations. The average value of K is $0,64 (\pm 0,01)$ moles⁻¹ lit. sec.⁻¹ at 25°.

The data in Table 1 cannot be interpreted in terms of a single reaction mechanism as it is shown in the equation 1.

The various possible reaction paths for the reaction of nitrous acid with o-DNS in acid solutions can be written:



The estimated value of K is similar to that repor-

ted by other authors for reduction reaction of nitrous acid with amines and similar reagents^{3,8,10}. This agreement confirms that in this case, as well, the dinitrogen trioxide is formed slowly from two molecules of nitrous acid, and is captured by the o-DNS, as rapidly as it is formed.

The observed pseudo-second-order rate reaction may be due to consecutive reactions (eq. 6,8). Some authors⁶ claim that the reaction of equation 8 is rate determining.

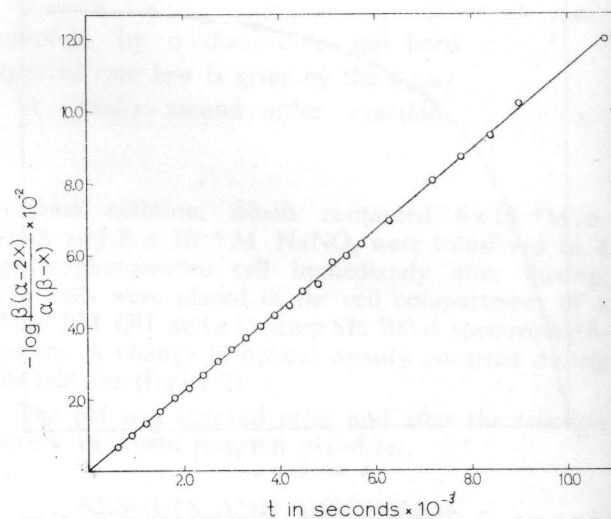


Figure 4. Pseudo - second - order plot for the reduction of nitrous acid by o - DNS.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Ἀναγωγή τοῦ νιτρώδους ὀξέος ὑπὸ τῆς ο-διανισιδίνης. Κινητικὴ μελέτη.

ὑπὸ Γ. Ε. Μανουσάκη καὶ Ι. Α. Τοσσίδη.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν μελετᾶται ἡ ἀναγωγή τοῦ νιτρώδους ὀξέος ὑπὸ τῆς ο-διανισιδίνης (o-DNS) εἰς ὕδατικά διαλύματα, εἰς 25° C καὶ pH = 3.5. Παρατηρήθη, ὅτι τὰ ὕδατικά διαλύματα τῆς o-DNS παρουσιάζουν ἓν μέγιστον ἀπορροφήσεως εἰς $\lambda = 293$ μμ (σχ. 1), εὑρέθη δέ, ὅτι ἀκολουθεῖ τὸν νόμον τοῦ Beer.

Ἡ μελέτη τῆς κινητικῆς τῆς ἀντιδράσεως ἐγένετο φασματοφωτομετρικῶς. Ἐλήφθη ἡ ὀπτική πυκνότης τοῦ διαλύματος μετὰ τὴν μίξιν τῶν ἀντιδραστηρίων (σχ. 2) καθὼς καὶ τὸ φάσμα αὐτοῦ συναρτήσῃ τοῦ χρόνου (σχ. 3). Παρατηρήθη, ὅτι ἡ τιμὴ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος τείνει νά

λάβῃ ὀρικὴν τιμὴν καὶ ὅτι τὸ μέγιστον ἀπορροφήσεως $\lambda = 293$ μμ ἐλαττοῦται καὶ μετατοπίζεται πρὸς μικρότερα μήκη κύματος $\lambda = 283$ μμ.

Ἐκ τῶν ληφθεισῶν τιμῶν ὀπτικῆς πυκνότητος ὑπολογίζεται τῇ βοήθειᾳ τῆς ἐξισώσεως (3) ἡ σταθερὰ τῆς ἀντιδράσεως (Πίναξ 1), ἡ ὁποία εἶναι $0,64 (\pm 0,01)$ moles⁻¹, lit.sec⁻¹.

Τοποθέτησις ἐπὶ διαγράμματος τῶν λαμβανομένων ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3) τιμῶν (σχ. 4) ὀδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι ψευδοδιμοριακὴ δευτέρας τάξεως. Τέλος παρέχονται διάφοροι ἀντιδράσεις (4, 5, 6, 7, 8), αἱ ὁποῖαι πιθανὸν λαμβάνουν χώραν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ νιτρώδους ὀξέος μετὰ τῆς o-DNS. Ἐξ αὐτῶν ἡ (6) εἶναι ἡ ρυθμίζουσα τὴν ταχύτητα τῆς ὅλης ἀντιδράσεως. Ἀρκετοὶ δὲ ἐρευνηταὶ ἰσχυρίζονται, ὅτι καὶ ἡ ἀντίδρασις (8) χωρεῖ μὲ μετρητὴν ταχύτητα.

(Ἐργαστήριον Ἀνοργάνου Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

LITERATURE

1. J. H. Dusenbury and R. E. Powell, **J. Am. Chem. Soc.**, 1961 **73**, 2, 3269.

2. A. Streitwieser, **J. Org. Chem.**, 1957, **22**, 861.

3. T. D. B. Morgan, G. Stedman and M. N. Hughes, **J. Chem. Soc.**, (B) 1968, 344.

4. M. A. Hussain, G. Stedman and M. N. Hughes, **J. Chem. Soc.** (B), 1968, 597.

5. G. Milazzo and L. Paolini, **Mikrochemie**, 1951, 255.

6. F. M. Lang and M. Th. Magdalena, **Bull. Soc. Chim.**, Franc. 1953, 966.

7. K. M. Ibne-Rasa, **J. Am. Chem. Soc.**, 1962, **84**, 4964.

8. C. A. Bunton and M. Masui, **J. Chem. Soc.** 1960, 304.

9. E. Hughes, C. Ingold and J. Ridd, **J. Chem. Soc.**, 1958, **58** and subsequent papers.

10. C. A. Bunton D. R. Llewellyn and G. Stedman, **J. Chem. Soc.**, 1959, 568.

(Lahoratory of Inorganic Chemistry University of Thessaloniki Greece)

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΔΙ' ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΜΕΘΟΔΟΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ*

Υπό ΧΡ. ΙΟΡΔΑΝΙΔΗ**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εἰς τὰ χημικά μας ἔργαστήρια παίζουσι συνεχῶς αὐξανόμενον ρόλον διὰ τὴν ἐπίλυσιν τῶν ἐκάστοτε παρουσιαζομένων ἀναλυτικῶν προβλημάτων αἱ μέθοδοι ἐκεῖναι, αἱ ὁποῖαι προέρχονται ἐκ τῆς Φυσικῆς καὶ φέρουσι τὴν γνωστὴν ὀνομασίαν φυσικαὶ μέθοδοι χημικῆς ἀναλύσεως.

Εἰς αὐτὰς τὰς μεθόδους συγκαταλέγεται καὶ ἡ ἀνάλυσις δι' ἀκτίνων Χ. Αὕτη δύναται νὰ πραγματοποιηθῆ εἴτε διὰ προσδιορισμοῦ τῆς χαρακτηριστικῆς ἀκτινοβολίας ἐκπομπῆς διεγειρομένης δι' ἀκτίνων Χ οὐσίας (μέθοδος φθορισμοῦ), εἴτε διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν ἀκτίνων Χ ὑπὸ τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν δείγματος (μέθοδος ἀπορροφῆσεως). Ἡ πρώτη μέθοδος, πρὸς τὸ παρὸν τοῦλάχιστον, εἶναι ἡ σπουδαιότερα.

Αἱ ἀκτίνες Χ, ὡς γνωστὸν, παρετηρήθησαν τὸ 1895 ἀπὸ τὸν Γερμανὸν φυσικὸν Wilhelm Röntgen. Οὗτος εἰργάζετο μὲ σωλῆνα καθοδικῶν ἀκτίνων καὶ παρετήρησεν, ὅτι ὀρυκτὰ καὶ ἄλλαι οὐσῖαι εὐρισκόμεναι πλησίον τοῦ σωλῆνος παρουσιάζουσι εἰς τὸ σκότος ζωηρὸν φθορισμὸν. Ὁ φθορισμὸς προήρχετο ἀπὸ διεγερσιν τῶν οὐσιῶν δι' ἀοράτων ἀγνώστων τὴν ἐποχὴν ἐκείνην ἀκτίνων, τὰς ὁποίας ὁ ἴδιος ὁ Röntgen ὠνόμασεν ἀκτίνες Χ, σήμερον δὲ καλοῦνται καὶ ἀκτίνες Röntgen πρὸς τιμὴν τοῦ ἀνακαλύψαντος αὐτάς.

Τὰ σπουδαιότερα ἐπιτεύγματα τῆς ἐπιστήμης εἰς τὸν τομέα αὐτὸν κατὰ τὰ ἐπόμενα ἔτη ἦσαν :

Τὸ πείραμα τοῦ Γερμανοῦ Φυσικοῦ Max von Laue τὸ 1912, μὲ τὸ ὁποῖον ἐπέτυχεν φαινόμενα συμβολῆς καὶ περιθλάσεως τῶν ἀκτίνων Χ διὰ προσβολῆς κρυστάλλου ἐκ θείουχου ψευδαργύρου δι' ἀκτινοβολίας Röntgen συνεχοῦς φάσματος.

Ἡ συνθήκη ἀνακλάσεως τῶν Ἀγγλων Φυσικῶν H. καὶ L. Bragg — πατὴρ καὶ υἱὸς — τὴν ὁποίαν διετύπωσαν τὸ 1913 καὶ βάσει τῆς ὁποίας δύναται αἱ ἀκτίνες Χ ἀνακλῶμεναι ἐπὶ κρυσταλλικοῦ πλέγματος νὰ ἀναλυθῶν εἰς τὰ ἐπὶ μέρους μήκη κύματος.

Ὁ Νόμος τοῦ Ἀγγλοῦ Φυσικοῦ H. G. L. Moseley τὸ 1913, ὁ ὁποῖος μᾶς δίδει τὴν σχέσιν μεταξὺ συχνότητος τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας Röntgen ἑνὸς στοιχείου καὶ τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ.

Τέλος ἡ ἀτομικὴ θεωρία τοῦ Δανοῦ Φυσικοῦ Niels Bohr τὸ 1913, βάσει τῆς ὁποίας ἐξηγεῖται ἡ διεγερσις τῶν ἀτόμων ἑνὸς στοιχείου καὶ ἡ ἐκπομπὴ ἀκτινοβολίας.

Ἡ χρησιμοποίησις τῶν ἀκτίνων Χ εἰς τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν χρονολογεῖται ἀπὸ τοῦ 1923,

ὅταν οἱ Coster καὶ Hevesy διὰ τῆς νέας μεθόδου ἀνεκάλυψαν τὸ στοιχεῖον Ἀφνιον εἰς ὀρυκτὰ τοῦ Ζιρκονίου.

Ἄξιόλογα ἐπιστημονικὰ ἐπιτεύγματα ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ στοιχείων διὰ χρησιμοποίησεως τῶν ἀκτίνων Χ ἀναφέρονται εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀπὸ τοῦ 1950.

Ἐκτοτε ἡ μέθοδος ἐξελίχθη ραγδαίως καὶ σήμερον ἀποτελεῖ πολὺτιμον βοήθον εἰς τὴν ἔρευναν καὶ σπουδαῖον μέσον ἐλέγχου καὶ διορθώσεως τῆς παραγωγῆς εἰς τὴν Βιομηχανίαν.

ΓΕΝΙΚΩΣ ΠΕΡΙ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

Σκοπὸς κάθε ἀναλυτικῆς ἐργασίας πρέπει νὰ εἶναι : ἡ ἀκρίβεια τοῦ ἀποτελέσματος, ἡ κατάλληλος ἐκλογή τῶν ἀναγκαίων χρησιμοποιουμένων μέσων καὶ ἡ ταχύτης ἐργασίας.

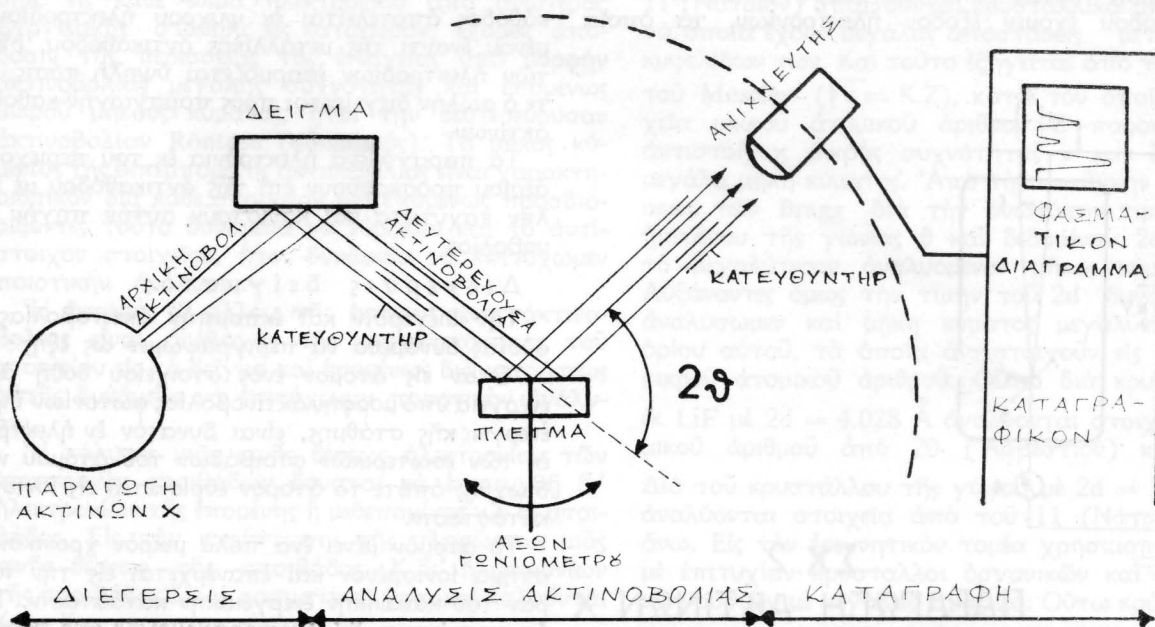
Ὁ μὲ τὴν ἀνάλυσιν ἀσχολούμενος χημικὸς πρέπει νὰ κατέχη ὅσον τὸ δυνατόν περισσοτέρας γνώσεις τῶν ὑπαρχουσῶν ἀναλυτικῶν μεθόδων καὶ τῆς τεχνικῆς αὐτῶν, ὡς ἐπίσης νὰ γνωρίζη καὶ τὰς δυνατότητας χρησιμοποίησεως αὐτῶν, ὥστε νὰ δύναται νὰ εὕρῃ διὰ τὸ ἐκάστοτε παρουσιαζόμενον ἀναλυτικὸν πρόβλημα τὴν καλυτέραν λύσιν, ἡ ὁποία δίδεται διὰ τῆς ἀκριβεστέρας, ταχυτέρας καὶ εὐθηνότερας ἀναλυτικῆς μεθόδου.

Εἰς τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν διακρίνομεν γενικῶς τρία στάδια : τὴν δειγματοληψίαν, τὴν ἀναλυτικὴν ἐπεξεργασίαν τοῦ δείγματος καὶ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ἀναλυτικοῦ ἀποτελέσματος. Ἡ ἀναλυτικὴ ἐπεξεργασία τοῦ δείγματος εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν περιλαμβάνει τέσσαρα στάδια : τὴν δημιουργίαν τῶν ἀκτίνων Χ, τὴν διεγερσιν τοῦ δείγματος, τὴν ἀνάλυσιν τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας καὶ τὴν καταγραφὴν τῆς μετρήσεως (Σχ. 1).

Εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ἀναλυτικοῦ ἀποτελέσματος διακρίνομεν τὸν ποιοτικὸν καὶ ποσοτικὸν προσδιορισμὸν· εἰς δὲ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν ἀναφέρομεν : τὴν καμπύλην ἀναφορᾶς, τὴν εὐαισθησίαν τῆς μεθόδου, ὡς καὶ τὴν ἀκρίβειαν καὶ ταχύτητα ἀποδόσεως τοῦ ἀποτελέσματος (Πίναξ 1)

* Ἀπὸ σειρὰν διαλέξεων ἐπὶ θεμάτων τῶν φυσικῶν μεθόδων χημικῆς ἀναλύσεως δοθεισῶν εἰς τὸ Πανεπιστήμιον Πατρῶν ἀπὸ 27.1 - 12.2.1969 ὑπὸ τοῦ προσωπικοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Ἀναλυτικῆς Χημείας τοῦ Ε.Μ.Π. ὑπὸ τὴν διεύθυνσιν τοῦ Καθηγητοῦ κ. Γ. Παρισάκη.

** Διπλ. Χημικὸς - Μηχανικός, Διδάκτωρ Φυσικῶν Ἐπιστημῶν Πολυτεχνείου Μονάχου. Ἐπιστημονικὸς συνεργάτης τῆς Ἀνωτάτου Γενικῆς Ἐταιρίας Τσιμέντων (Α.Γ.Ε.Τ.).



ΣΧ. 1
ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΔΙ' ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Π Ι Ν Α Κ Α

ΠΟΡΕΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Παραγωγή ακτίνων Χ
Διέγερσις δείγματος
Ανάλυσις ακτινοβολίας
Καταγραφή μετρήσεως

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΟΣ

Ποιοτικός προσδιορισμός
Ποσοτικός προσδιορισμός

Καμπύλη αναφοράς
Εύαισθησία
Ακρίβεια
Ταχύτης

Κατ' αρχήν θα αναπτύξωμεν δι' ὀλίγων τὴν ἀναλυτικὴν ἐπεξεργασίαν τοῦ δείγματος καὶ ἐν συνεχείᾳ τὴν δειγματοληψίαν καὶ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ἀναλυτικοῦ ἀποτελέσματος, ὡς καὶ τὰς ἐφαρμογὰς τῆς μεθόδου.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

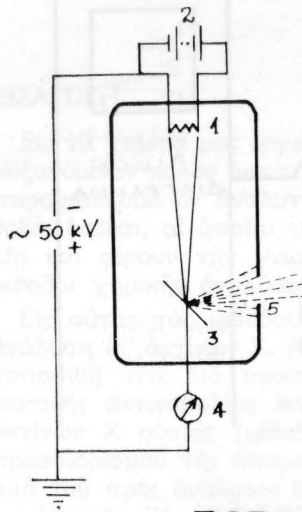
Δημιουργία ακτίνων Χ

Διὰ τὴν δημιουργίαν τῶν ακτίνων Χ χρησιμεύουν εἰδικοί σωληνες ὑψηλοῦ κενοῦ. Οὗτοι διακρίνονται εἰς δύο κατηγορίας, ἀναλόγως τῆς προελεύσεως τῶν

ἠλεκτρονίων : τοὺς σωληνας Coolidge (Σχ. 2). καὶ τοὺς ἰοντικούς σωληνας ἢ σωληνας Crookes.

Ὁ σωλὴν Coolidge ἀποτελεῖται ἐξ ὑαλίνου σωληνος, ἐκ τοῦ ὁποῦ ὁ ἀήρ ἔχει ἀφαιρεθῆ μέχρι τοῦ κατωτάτου δυνατοῦ ὁρίου. Ὡς κάθοδος χρησιμοποιεῖται διάπυρον νῆμα ἐκ βολφραμίου, τὸ ὁποῖον θερμαίνεται δι' ἠλεκτρικοῦ ρεύματος χαμηλῆς τάσεως (6V). Τοῦτο δὲ χρησιμεύει ὡς πηγὴ ἠλεκτρονίων. Ἡ ἀντικαθόδος (ἀνοδος) ἀποτελεῖται ἐκ μεταλλικοῦ πλακιδίου, τὸ ὁποῖον ψύχεται καταλλήλως. Μεταξὺ καθόδου καὶ ἀντικαθόδου

δημιουργείται ηλεκτρικόν πεδίων δι' εφαρμογής υψηλής τάσεως (άνω των 50000V). Ούτω εκ τής καθόδου έχομεν έξοδον ηλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα



ΣΧ. 2
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

ἐπιταχύνονται λόγω τοῦ ηλεκτρικοῦ πεδίου καὶ προσκρούουν ἐπὶ τῆς ἀντικαθόδου. Ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τῶν ηλεκτρονίων αὐτῶν εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε κατὰ τὴν πρόσκρουσιν προκαλεῖται ἐκπομπὴ ἀκτινοβολίας.

Ὁ σωλὴν Crookes ἀποτελεῖται καὶ αὐτὸς ἐξ ὑαλίνου σωλῆνος με ἀέριον χαμηλῆς πιέσεως. Ἡ κάθοδος ἀποτελεῖται ἐκ ψυχροῦ ηλεκτροδίου κειμένου ἐναντι τῆς μεταλλικῆς ἀντικαθόδου. Μεταξὺ τῶν ηλεκτροδίων ἐφαρμόζεται ὑψηλὴ τάσις, ὅποτε ὁ σωλὴν διεγείρεται πρὸς παραγωγήν καθοδικῶν ἀκτίνων.

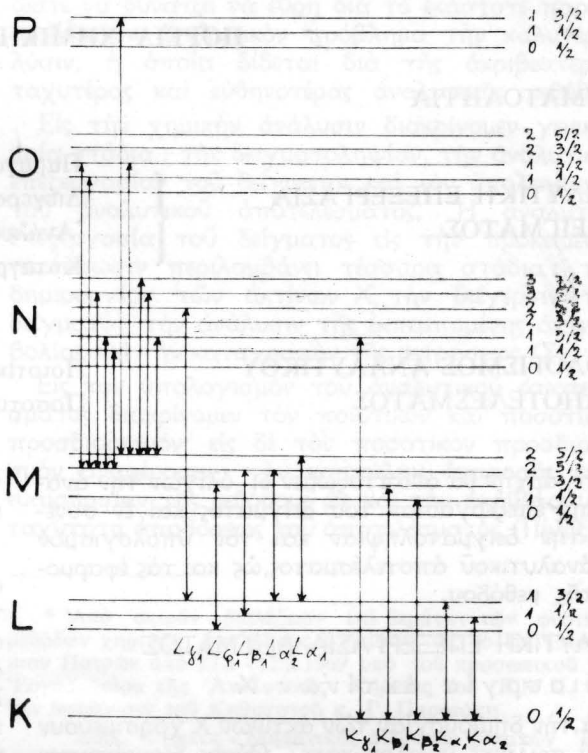
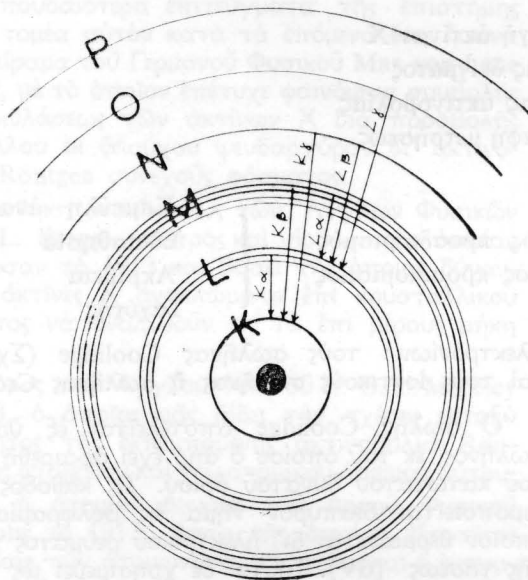
Τὰ παραγόμενα ηλεκτρόνια ἐκ τοῦ περιεχομένου ἀερίου προσκρούουν ἐπὶ τῆς ἀντικαθόδου με μεγάλην ταχύτητα καὶ καθιστοῦν αὐτὴν πηγὴν ἀκτινοβολίας.

Διέγερσις δείγματος

Τὴν διέγερσιν καὶ ἐκπομπὴν ἀκτινοβολίας μιᾶς οὐσίας δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν ὡς ἑξῆς :

Ὅταν εἰς ἄτομον ἑνὸς στοιχείου δοθῆ ἄρκετὴ ἐνέργεια ὑπὸ μορφήν ἀκτινοβολίας φωτονίων ὑψηλῆς ἐνεργειακῆς στάθμης, εἶναι δυνατόν ἐν ηλεκτρόνιον ἐκ τῶν ἐσωτερικῶν στοιβάδων τοῦ ἀτόμου νὰ ἐκδιωχθῆ, ὅποτε τὸ ἄτομον εὐρίσκεται εἰς ἰονισμένην κατάστασιν.

Τὸ ἄτομον μένει ἕνα πολὺ μικρὸν χρονικὸν διάστημα ἰονισμένον καὶ ἐπανερχεται εἰς τὴν προτέραν του κανονικὴν ἐνεργειακὴν κατάστασιν. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται δι' ἀναπροσαρμογῆς τῆς ἐνεργειακῆς καταστάσεως τῶν ηλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου. Οὕτω ηλεκτρόνια τῶν ἐπομένων στοιβάδων ἀνωτέρων ἐνεργειακῶν σταθμῶν συμπληρώνουν τὰς κενὰς θέσεις κατωτέρων ἐνεργειακῶν σταθμῶν, αἱ δὲ θέσεις αὐτῶν συμπληροῦνται δι' ηλεκτρονίων τῶν ἐπομένων στοιβάδων κ.ο.κ. (Σχ. 3).



ΣΧ. 3
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑΙ ΣΤΑΘΜΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΕΝΟΣ ΑΤΟΜΟΥ

Τὸ ἄτομον ἐπανέρχεται βαθμηδὸν εἰς τὴν κανονικὴν του κατάστασιν. Εἰς κάθε βαθμίδα ὅμως, δηλ. εἰς κάθε ἄλμα ἠλεκτρονίου ἀπὸ ἀνωτέρας ἐνεργειακῆς στάθμης εἰς κατωτέραν, ἔχομεν ἀπόδοσιν τῆς περισσεύσεως τῆς ἐνεργείας ὑπὸ μορφήν ἀκτινοβολίας μεγάλης συχνότητος καὶ ἐπομένως μικροῦ μήκους κύματος, ἥτοι τὴν δευτερεύουσαν ἀκτινοβολίαν Röntgen (φθορισμός). Τὸ μήκος κύματος τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας εἶναι χαρακτηριστικὸν διὰ κάθε στοιχείου καὶ ἐπομένως προσδιορίζοντες τοῦτο δυνάμεθα νὰ εὐρωμεν καὶ τὸ ἀντίστοιχον στοιχείου, ἥτοι δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν.

Ἡ ἔντασις ἐξ ἄλλου τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας εἶναι ἀνάλογος τῆς περιεκτικότητος τοῦ στοιχείου εἰς τὸ δεῖγμα καὶ ἐπομένως διὰ μετρήσεως αὐτῆς δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν.

Ἡ κάλυψις μιᾶς κενῆς θέσεως ἠλεκτρονίου τῶν ἐσωτερικῶν στοιβάδων δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ δι' ἠλεκτρονίων τῆς ἐπομένης ἢ μεθεπομένης κ.ο.κ. στοιβάδος. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς πληρώσεως μιᾶς κενῆς θέσεως τῆς στοιβάδος K δι' ἠλεκτρονίων τῆς στοιβάδος L αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ καλοῦνται $K\alpha_1 - K\alpha_2$.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς πληρώσεως κενῆς θέσεως τῆς στοιβάδος K δι' ἠλεκτρονίων τῆς στοιβάδος M αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ καλοῦνται $K\beta_1 - K\beta_2$ κ.ο.κ. Αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ αἱ προερχόμεναι διὰ πληρώσεως κενῆς θέσεως τῆς στοιβάδος L καλοῦνται ἀντιστοίχως $L\alpha_1 - L\alpha_2 \dots L\beta_1 - L\beta_2 \dots$ (Σχ.3).

Ἀνάλυσις ἀκτινοβολίας

Ἡ ὑπὸ τοῦ δείγματος ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία, ἡ ὁποία καλεῖται δευτερεύουσα ἀκτινοβολία Röntgen, ἀποτελεῖται ἀπὸ διάφορα μήκη κύματος, τὰ ὁποῖα πρέπει νὰ διαχωρίσωμεν καὶ νὰ μετρήσωμεν.

Ἡ ἀνάλυσις αὐτῆ τῆς δευτερεύουσας ἀκτινοβολίας ἐπιτυγχάνεται δι' ἀνακλάσεως ἐπὶ κρυσταλλικοῦ πλέγματος.

Συμφώνως πρὸς τὴν συνθήκην ἀνακλάσεως τῶν Bragg $2d \eta\mu\theta = n\lambda$, εἰς κάθε γωνίαν θ ἀντιστοιχεῖ καὶ ὠρισμένον μήκος κύματος λ . Ὄταν στραφῆ τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα, μεταβάλλεται ἀντιστοίχως καὶ ἡ γωνία προσπτώσεως τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας καὶ ἐπομένως καὶ ἡ συμπληρωματικὴ τῆς γωνία, ἡ ὁποία εἶναι ἡ γωνία θ . Οὕτω διὰ συνεχοῦς ἀλλαγῆς τῆς γωνίας θ ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀνάλυσις τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας εἰς τὰ ἐπὶ μέρους μήκη κύματος.

Ἐνας περιορισμὸς τῆς μεθόδου, ὀφειλόμενος εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα, εἶναι, ὅτι ἡ ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία στοιχείων μικροῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ δὲν δύναται νὰ ἀναλυθῆ.

Τὴν περιοχὴν κυμάτων, τὴν ὁποίαν δυνάμεθα σήμερον μὲ τὰ ὑπάρχοντα μέσα νὰ ἀναλύσωμεν, εἶναι ἀπὸ $\lambda = 0.3 - 12 \text{ \AA}$. Εἰς αὐτὴν τὴν περιοχὴν εὐρίσκονται τὰ φάσματα ἐκπομπῆς τῶν στοιχείων ἀπὸ Νατρίου ἕως Οὐρανίου.

Διὰ τὴν ἀνάλυσιν τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας στοιχείων ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ μικροτέρου τοῦ 11 (Νάτριον) ἀπαιτοῦνται κρυσταλλικὰ πλέγματα, τὰ ὁποῖα ἔχουν μεγάλας ἀποστάσεις μεταξύ τῶν κυψελίδων των. Καὶ τοῦτο ἐξηγεῖται ἀπὸ τὸν νόμον τοῦ Moseley ($\sqrt{\nu} = K.Z$), κατὰ τὸν ὁποῖον στοιχεῖα μικροῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ Z παρουσιάζουν ἀντιστοίχως μικρὰς συχνότητος ν καὶ ἐπομένως μεγάλα μήκη κύματος. Ἀπὸ τὴν συνθήκην ἀνακλάσεως τῶν Bragg διὰ τὴν ἀνωτάτην τιμὴν τοῦ ἡμιτόνου τῆς γωνίας θ καὶ δεδομένου $2d$ ἔχομεν τὸ μεγαλύτερον ἀναλυόμενον μήκος κύματος λ . Αὐξάνοντες ὅμως τὴν τιμὴν τοῦ $2d$ δυνάμεθα νὰ ἀναλύσωμεν καὶ μήκη κύματος μεγαλύτερα τοῦ ὁρίου αὐτοῦ, τὰ ὁποῖα ἀντιστοιχοῦν εἰς στοιχεῖα μικροῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ. Οὕτω διὰ κρυστάλλου ἐκ LiF μὲ $2d = 4.028 \text{ \AA}$ ἀναλύονται στοιχεῖα ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ ἀπὸ 20 (Ἀσβέστιον) καὶ ἄνω.

Διὰ τοῦ κρυστάλλου τῆς γύψου μὲ $2d = 15.185 \text{ \AA}$ ἀναλύονται στοιχεῖα ἀπὸ τοῦ 11 (Νάτριον) καὶ ἄνω. Εἰς τὸν ἐρευνητικὸν τομέα χρησιμοποιοῦνται μὲ ἐπιτυχίαν κρυσταλλοὶ ὀργανικῶν καὶ ἀνοργάνων οὐσιῶν μὲ μεγάλας τιμὰς $2d$. Οὕτω κρυσταλλοὶ ἐκ στεατικοῦ μολύβδου ἢ βαρίου ἀποκτοῦν $2d \approx 100 \text{ \AA}$ καὶ δι' αὐτῶν δύναται νὰ ἀναλυθῶν στοιχεῖα ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ ἀπὸ 5 (Βόριον) καὶ ἄνω.

Καταγραφὴ μετρήσεως

Τὴν κίνησιν τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος παρακολουθεῖ καταλλήλως καὶ ὁ ἀνιχνευτὴς ἀκτινοβολίας, ὁ ὁποῖος ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν ἔντασιν τῆς ἀναλυθείσης ἀκτινοβολίας.

Οἱ ἀνιχνευταὶ ἀκτινοβολίας, εἰς τὴν ἀπλουστέραν μορφήν των, ἀποτελοῦνται ἐκ φύλλου ἀργιλίου, κρυστάλλου NaJ + 1% ΠΙ καὶ φωτοπολλαπλασιαστοῦ.

Ἡ προσπίπτουσα ἐπὶ τοῦ ἀνιχνευτοῦ ἀκτινοβολία διέρχεται ἄνευ ἀπορροφήσεως διὰ τοῦ φύλλου τοῦ ἀργιλίου καὶ προσπίπτει ἐπὶ τοῦ κρυστάλλου, ὅπου ἐλευθερώνει ποσότητα ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα ἐν συνεχείᾳ ἔλκονται ἐκ τῆς φωτοκαθόδου. Ἐκαστον ἠλεκτρόνιον προσπίπτον ἐπὶ τῆς φωτοκαθόδου ἐλευθερώνει ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων ἐξ αὐτῆς, τὰ ὁποῖα ἔλκονται ἀπὸ τὸ πρῶτον βοθητικὸν θετικὸν ἠλεκτρόδιον τοῦ φωτοπολλαπλασιαστοῦ, ἐκ τοῦ ὁποῖου ἐκδιώκουν μεγαλύτερον ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων κ.ο.κ. Τελικῶς ἐπιτυγχάνεται πολλαπλασιασμὸς τοῦ ἀρχικοῦ ρεύματος τῆς ἀκτινοβολίας τῆς τάξεως τοῦ $10^6 - 10^9$. Τὸ ἀποτέλεσμα αὐτὸ τῆς μετρήσεως δίδεται μέσῳ ἐνὸς καταγραφικοῦ γαλβανομέτρου.

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Διὰ τῆς ἀναφερομένης μεθόδου δύναται νὰ ἀναλυθῶν δείγματα εἰς στερεὰν καὶ ὑγρὰν κατάστασιν.

Στερεαὶ οὐσίαι, πρὸ πάντων μέταλλα καὶ κράματα, δύναται διὰ καταλλήλου ἐπεξεργασίας νὰ ἀναλυθῶν ἀπ' εὐθείας. Διὰ τορνεύσεως λαμβάνουν

τά μεταλλικά αντικείμενα τὸ κατάλληλον γεωμετρικὸν σχῆμα καὶ διὰ στυλπνώσεως λειαίνεται καταλλήλως ἢ ἐπιφάνειά των.

Κονιοποιημένα δείγματα δύνανται νὰ ἀναλυθοῦν, ἀφοῦ προηγουμένως σχηματίσουν μετὰ συνδετικῶν μέσων (ὄργανικῶν οὐσιῶν, τῶν ὁποίων αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ δὲν ἐμποδίζουν) δισκία. Σπουδαῖον ρόλον παίζει ἡ κοκκομετρικὴ σύσταση τοῦ δείγματος καὶ τοῦ προτύπου, ὁ διαμοιρασμὸς καὶ ἡ μορφή τῶν δισκίων.

Διὰ τοῦτο κατασκευάζονται βοηθητικὰ ὄργανα παρασκευῆς δισκίων μὲ σταθερὰν πίεσιν, ὡς ἐπίσης συσκευαὶ στυλπνώσεως τῆς ἐπιφανείας των.

Ἐνας ἄλλος τρόπος ἐπεξεργασίας τοῦ δείγματος εἶναι ἡ τήξις μετὰ βόρακος. Εἰς περίπτωσιν πολὺ μικρᾶς ποσότητος δείγματος δυνάμεθα νὰ διαλύσωμεν τοῦτο καὶ ἐν συνεχείᾳ νὰ ἀφήσωμεν τὸ διάλυμα νὰ ἀπορροφηθῇ ἀπὸ εἰδικὸν διηθητικὸν χάρτην. Μετὰ τὴν ξήρανσιν αὐτοῦ τοποθετοῦμεν τὸν χάρτην ἐπὶ τοῦ φορέως τοῦ δείγματος.

Διὰ τὴν ἀνάλυσιν διαλυμάτων χρησιμοποιεῖται εἰδικὸς φορεὺς δείγματος, τοῦ ὁποίου τὸ βάθος κυμαίνεται ἀπὸ 1 - 1,5 cm. Κατὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῶν στοιχείων διαλύματος πρέπει ἡ πυκνότης σταθεροῦ ὄγκου δείγματος καὶ προτύπου νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ, καθὼς ἐπίσης καὶ ἡ θερμοκρασία.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΟΣ

Ποιοτικὸς προσδιορισμὸς

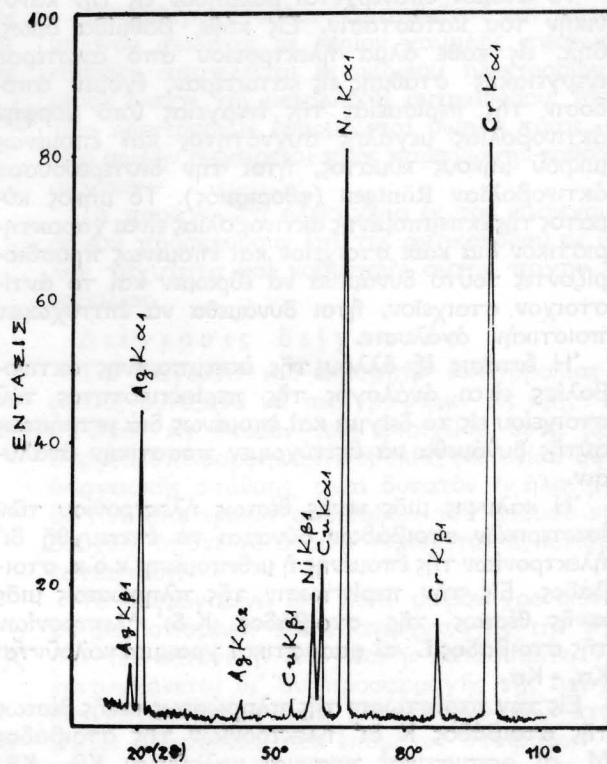
Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μήκους κύματος τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας ἐκ τοῦ δείγματος ἐπιτυγχάνεται διὰ μετρήσεως τῆς γωνίας θ . Εἰς κάθε γωνίαν θ ἀντιστοιχεῖ καὶ ὠρισμένον μήκος κύματος. Διὰ συγκρίσεως τοῦ μήκους κύματος τῶν φασματικῶν γραμμῶν ἀγνώστων στοιχείων τοῦ δείγματος μὲ τὸ μήκος κύματος φασματικῶν γραμμῶν γνωστῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα περιέχονται εἰς εἰδικούς πίνακας (ἀτλαντες φασματικῶν γραμμῶν) συμπεραίνομεν διὰ τὴν ὑπαρξιν ἢ ὄχι ἑνὸς στοιχείου εἰς τὸ δείγμα. Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ Σχ. 4, τὸ ὁποῖον λαμβάνομεν ἀπὸ τὸν καταγραφέα, δίδεται ἡ ἔντασις τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας ἑνὸς δείγματος ὡς πρὸς τὴν γωνίαν θ .

Ποσοτικὸς προσδιορισμὸς

α) Καμπύλαι ἀναφορᾶς

Διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν συγκρίνομεν τὴν ἔντασιν τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας ὠρισμένου μήκους κύματος ἑνὸς στοιχείου εἰς τὸ δείγμα μὲ τὴν ἔντασιν τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας γνωστῆς ποσότητος τοῦ αὐτοῦ στοιχείου ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ἀναλύσεως.

Ἡ γνωστὴ αὐτὴ ποσότης ἑνὸς στοιχείου, τὴν ὁποῖαν χρησιμοποιοῦμεν διὰ νὰ λάβωμεν τὴν λεγομένην καμπύλην ἀναφορᾶς, ἦτοι τὴν συνάρτησιν τῆς χρησιμοποιουμένης ποσότητος πρὸς τὴν ἔντασιν τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας, εἶναι διὰ χημικῶν διεργασιῶν ὅσον τὸ δυνατόν καθαρὰ



ΣΧ.4
ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ Cr - Ni

καὶ ἠλεγμένη διὰ τῶν φασματογραφικῶν μεθόδων χημικῆς ἀναλύσεως.

Λόγω τῶν πολυπλόκων χημικῶν διεργασιῶν διὰ τὴν κάθαρσιν τῶν προτύπων αὐτῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖα ἀπαιτοῦν πολὺν χρόνον διὰ τὴν παρασκευὴν των, εἰδικὰ ἀντιδραστήρια καὶ ὠρισμένας συσκευάς, ὑπάρχουν εἰδικοί προμηθευτικοὶ οἶκοι αὐτῶν, ὡς καὶ ὄργανισμοί, ὅπως π.χ. τὸ National Bureau of Standards εἰς τὴν Washington.

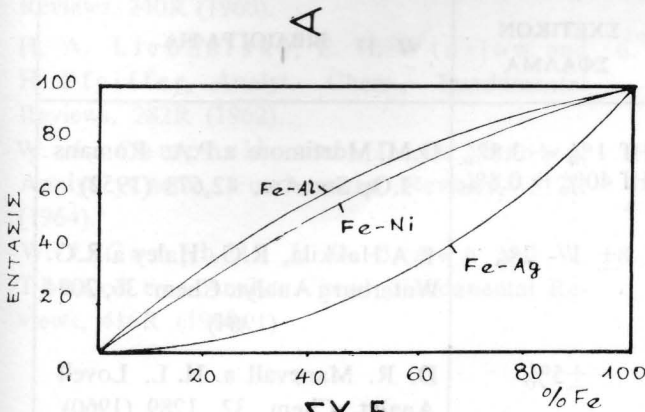
Διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν ἑνὸς στοιχείου σπουδαῖον ρόλον παίζουν τὰ συνυπάρχοντα στοιχεῖα εἰς τὸ δείγμα. Μεγάλη εἶναι ἡ ἀλληλεπίδρασις τῶν συστατικῶν ἑνὸς δείγματος (αἰχμὴ ἀπορροφήσεως ἀκτινοβολίας), διὰ τοῦτο δίδεται ἰδιαίτερα προσοχὴ εἰς τὴν λήψιν τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς.

Ὅχι μόνον ἡ παρουσία ἄλλων στοιχείων εἰς τὸ δείγμα, ἀλλὰ καὶ ἡ περιεκτικότης των ἐπηρεάζει τὸ ἀναλυτικὸν ἀποτέλεσμα. Εἰς τὸ Σχ. 5 δεικνύεται ἡ μεγάλη ἀλληλεπίδρασις τῶν συστατικῶν ἑνὸς δείγματος, ὅπου ἡ αὐτὴ ἔντασις τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας τοῦ σιδήρου ἀντιστοιχεῖ εἰς διαφόρους περιεκτικότητας αὐτοῦ ἀναλόγως τοῦ χρησιμοποιουμένου δείγματος Fe - Ni, Fe - Al καὶ Fe - Ag.

Διὰ τὴν καμπύλην ἀναφορᾶς δημιουργοῦνται συνθετικὰ μίγματα διαφόρων περιεκτικότητων ὡς πρὸς τὸ προσδιοριζόμενον στοιχεῖον, ποιοτικῆς

συστάσεως όμως αντιστοιχούσης εις την του δεί-
ματος.

Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας της μεθόδου
επιτρέπεται ή μεγάλη αραιώσις του προς ανάλυσιν
δείγματος, ή όποία ελαττώνει την άλληλεπίδρασιν



ΣΧ. 5
ΚΑΜΠΥΛΑΙ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΔΙΑ ΤΗΝ
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΝ FeKα ΠΑΡΟΥΣΙΑ
Al, Ni, Ag

των συστατικών. Διά την αραιώσιν χρησιμοποιούν-
ται : γραφίτης, άμυλον, άνθρακικόν λίθιον, ως επί-
σης και ή τήξις μετά βόρακος.

β) Ευαισθησία

Η ευαισθησία της μεθόδου δεν δύναται να προσ-
διορισθῆ έπακριβώς, διότι αυτή εξαρτάται άφ' ενός
μέν εκ του ατομικού αριθμού του στοιχείου και
άφ' έτέρου εκ των συστατικών του δείγματος.

Ός γνωστόν, ή ευαισθησία δίδεται διά του κατω-
τάτου όριου συγκεντρώσεως, το όποιον δύναται
να προσδιορισθῆ διά μιās αναλυτικής μεθόδου,
και του όριου λήψεως, το όποιον είναι ή μικρότερα
άπόλυτος ποσότης μιās ούσιης, εις την όποιαν
δύναται να ανιχνευθῆ ή προσδιορισθῆ εν στοι-
χείον. Ός κατώτατον όριον συγκεντρώσεως δίδε-
ται το 0.1 - 0.01 %. Έάν δε ληφθῆ υπ' όψιν, ότι
δι' αραιώσεως του δείγματος δύναμεθα να λάβωμεν
όλίγα μικρογραμμάρια ούσιης, ήτοι 10⁻⁶ g,
τότε ή ευαισθησία της μεθόδου δίδεται διά 10⁻⁹ g.

γ) Ακρίβεια

Η ακρίβεια του αναλυτικού άποτελέσματος
υπολογίζεται από τα διάφορα σφάλματα, τα όποια
προέρχονται από : την ζύγισιν και αραιώσιν του
δείγματος, την αναλυτικήν μέθοδον (αιχμη άπορ-
ροφήσεως) και την μέτρησιν του προσδιοριζόμενου
μεγέθους.

Εις την βιβλιογραφίαν αναφέρεται, ότι αί πηγαί
αυτάι σφαλμάτων έχουν αντιμετωπισθῆ και έξου-
δετερωθῆ εις τοιούτον βαθμόν, ώστε ή ακρίβεια
διά της αναφερομένης μεθόδου να φθάνη τα όρια
υγροχημικών μεθόδων, δηλ. το αναλυτικόν άπο-
τέλεσμα να δίδεται με σχετικόν σφάλμα ± 0.2 - 0.5 %

Τούτο όμως είναι δυνατόν εις ιδανικάς περιπτώ-

σεις. Γενικώς δεχόμεθα ότι το σχετικόν σφάλμα
άνέρχεται εις +1-2 %, τούτο όμως δίδεται μετά
μεγάλης βεβαιότητος. Εις πολύ μικράς συγκεντρώ-
σεις άνέρχεται το σφάλμα του αναλυτικού άποτε-
λέσματος, τόσον δε περισσότερο, όσον πλησιάζο-
μεν το κατώτατον όριον, το όποιον δύναται να
προσδιορισθῆ ή μέθοδος. Εις τας περιπτώσεις αυτάς
πρέπει ή αναφορά του σφάλματος να συνοδεύεται
και από την χρησιμοποιουμένην συγκεντρώσιν.

δ) Ταχύτης

Η εξέλιξις και ο αυτόματισμός της μεθόδου
επιτρέπουν χημικήν ανάλυσιν εις χρόνον μικρότε-
ρον των 20 λεπτών της ώρας. Αυτό τουλάχιστον
ισχυρίζονται οι κατασκευσταί φασματογράφων.
Το χρονικόν τούτο διάστημα συνίσταται εκ της
δειγματοληψίας και προετοιμασίας του δείγματος
άφ' ενός, και άφ' έτέρου εκ της καταγραφῆς και
αναφοράς του άποτελέσματος. Το αναλυτικόν άπο-
τέλεσμα περιέχει άσφαλώς τον προσδιορισμόν
περισσοτέρων του ενός στοιχείων.

ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ

Κύριοι τομείς της εφαρμογῆς της μεθόδου είναι :

1. Άνάλυσις χημικώς δυσκόλως δια-
χωριζομένων μιγμάτων.
Ζιρκόνιον - Άφνιον
Νιόβιον - Ταντάλιον
Μολυβδαίνιον - Βολφράμιον
Σκάνδιον - Ύπτριον - Σπάνια γαΐα
Θόριον - Ουράνιον - Πλουτώνιον
2. Βιομηχανία χάλυβος και σιδή-
ρου.
Χάλυψ και σίδηρος
Σκωρίαί
3. Μεταλλουργία - Όρυκτολογία
4. Βιομηχανία τσιμέντου και κερα-
μεικῆς
5. Βιομηχανία πετρελαιοειδών
Προσδιορισμός ίχνων εις προϊόντα πετρελαίου
Προσδιορισμός ίχνων εις καταλύτας
Προσδιορισμός άντικροτικών εις βενζίνας
Προσδιορισμός προσθέτων εις λιπαντικά
6. Χημική Βιομηχανία
Προσδιορισμός ίχνων
Προσδιορισμός συστατικών εις μεγάλας περιε-
κτικότητας
Προσδιορισμός οργανικών ουσιών διά χηλικών
ένώσεων
7. Ίατρική - Βιολογία κ.τ.λ.
Κλινικάι ανάλυσις
Άναλύσεις φυτών, τροφών, ύδατος, άέρος.
Άπό τους αναφερθέντας πρώτον και τελευταίον
τομέα εφαρμογῆς της μεθόδου δίδονται εις τους έπο-
μένους δύο πίνακας αναλυτικά άποτελέσματα.

Π Ι Ν Α Ε 2

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΧΗΜΙΚΩΣ ΔΥΣΚΟΛΩΣ ΔΙΑΧΩΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖ. ΓΡΑΜΜΗ	Ο Ρ Ι Α ΑΝΙΧΝΕΥΣΕΩΣ	ΣΧΕΤΙΚΟΝ ΣΦΑΛΜΑ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Zr - Hf	ZrK α - HfL β_1	10.5 - 99.5%	Hf 1% \pm 3.8% Hf 40% \pm 0.8%	D.M. Mortimore a.P.A. Romans. J.Op.Soc.Am. 42,673 (1952)
Zr - N - Mo - U	ZrK α - NbK α MoK β - UL β_6	5 - 50%	\pm 1 - 2%	E.A.Hakkila, R.G. Haley a.R.G. Waterburg Analyt. Chem. 36, 2094 (1964)
Σπάνια γαία	—	—	\pm 5%	D. R. Manevall a. H. L. Lovell Analyt. Chem. 32, 1289 (1960)
Th - U	ThL α - UL α	0.01 - 0.03%	0.5 % \pm 10 %	W. J. Capbell a. H. F. Carl Analyt. Chem. 27. 1884 (1955)
U - Pu	UL α - PuL α	0.5 - 25 % Pu O $_2$ 75 - 99.5 % U O $_2$	\pm 0.4%	O. Menis, E. K. Halteman a. E. E. Garcia Analyt. Chem. 35, 1049 (1963).

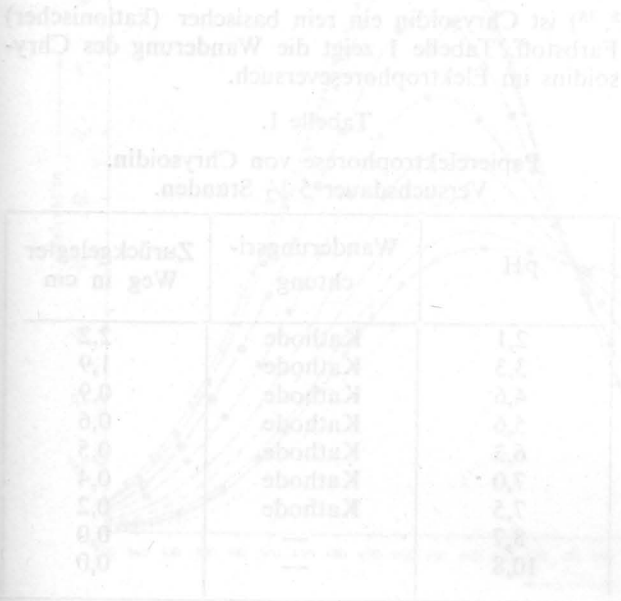
Π Ι Ν Α Ε 3

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΙΑΤΡΙΚΗΣ - ΒΙΟΛΟΓΙΑΣ - ΥΓΙΕΙΝΗΣ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΝ	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖ. ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΕΩΣ	ΣΧΕΤΙΚΟΝ ΣΦΑΛΜΑ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Όρος αίματος	Fe - Ni - Cu - Zn	2 μ g / 100 ml = = 0.02 p p m	—	S. Natelson, D. R. Leigton and C. Calas Microchem. J. 6, 539 (1962)
Όρος αίματος	Cl - S	0.1 - 1 μ g	\pm 3.4 %	S. Natelson a. B. Sheid Clinical Chem. 6, 299 (1960)
Όστια	S r	2 - 100 p p m	\pm 5.2 %	R. L. Collin Analyt. Chem. 33, 605 (1961)
Βρωμοουρακύλη	B r	10 $^{-9}$ g	—	L. Zeitz and R. Lee Science 142, 1670 (1963)
Άηρ	Co - Cr - Fe - Pb	1 - 100 μ g	—	R. C. Hirt. W. R. Doughman and J. B. Giseldard Analyt. Chem. 28, 1649 (1956)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. H. A. Liebhafsky, E. H. Winslow and H. Pfeiffer, Analyt. Chem., Fundamental Reviews, 240R (1960).
2. H. A. Liebhafsky, E. H. Winslow and H. Pfeiffer, Analyt. Chem., Fundamental Reviews, 282R (1962).
3. W. J. Campbell and J. D. Brown, Analyt. Chem., Fundamental Reviews, 312R (1964).
4. W. J. Campbell, J. D. Brown and W. Thateher, Analyt. Chem., Fundamental Reviews, 416R (1966).
5. W. J. Campbell and J. D. Brown, Analyt. Chem., Fundamental Reviews, 346R (1968).
6. R. O. Müller, Spectrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz, Verlag R. Oldenbourg, München - Wien (1967).
7. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 2/1 Röntgenspektroskopie, Verlag Urban und Schwarzenberg, München - Berlin (1961).
8. Röntgenographie, Vorlesungen und Übungen von Prof. Borchert, Technische Hochschule München (1959).



Οι μετρήσεις pH γίνονται με τη βοήθεια μιας ηλεκτροδίου χρυσιδίου (Au) και ενός ηλεκτροδίου υδρογόνου (H₂) σε διάλυμα αραιού υδροχλωρικού οξέος (HCl) με διαφορετικές συγκεντρώσεις καθόδου. Η απόδοση του χρυσιδίου μετράται με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή ήλίου (He) με την βοήθεια της μέτρησης της εντάσεως της ακτινοβολίας χρυσιδίου. Τα αποτελέσματα της μέτρησης φαίνονται στην ταβέλα 1. Η απόδοση του χρυσιδίου αυξάνεται με την αύξηση της βάρυτητας της καθόδου, γεγονός που οδηγεί σε υψηλότερες τιμές pH.

Η μέτρηση της εντάσεως της ακτινοβολίας χρυσιδίου γίνεται με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή ήλίου (He) με την βοήθεια της μέτρησης της εντάσεως της ακτινοβολίας χρυσιδίου. Η απόδοση του χρυσιδίου μετράται με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή ήλίου (He) με την βοήθεια της μέτρησης της εντάσεως της ακτινοβολίας χρυσιδίου. Τα αποτελέσματα της μέτρησης φαίνονται στην ταβέλα 1. Η απόδοση του χρυσιδίου αυξάνεται με την αύξηση της βάρυτητας της καθόδου, γεγονός που οδηγεί σε υψηλότερες τιμές pH.

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UND ELEKTROPHORETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR BESTIMMUNG DER MOLEKUELFORMEN DES BASISCHEN MONOAZOFARBSTOFFES CHRYSOIDIN

Von I. TSEKOS

(Aus dem Botanischen Institut der Universität Thessaloniki)

Es wurde das Absorptionsverhalten des basischen Monoazofarbstoffes Chrysoidin (Chr) im ganzen pH-Bereich quantitativ untersucht. Ausserdem wurde der elektrische Ladungssinn im Gebiet von pH 2,0 bis pH 11,0 papierelektrophoretisch bestimmt. Von pH 12,0 bis zu Werten der H_0 -Funktion von $H = -8,5$ liegt das Chrysoidin in fünf verschiedenen Formen vor: neben dem ungeladenen Basenmolekül existieren noch ein-, zwei-, drei- und vierwertige Kationen. Das Basenmolekül und auch die verschiedenartigen Ionen lassen sich auf Grund ihrer charakteristischen Absorptionsspektren unterscheiden. Im Gegensatz zu den tafelförmigen Farbstoffen (z.B. Akridinorange, Neutralrot, Thionin, Prune pure u.a.) ist Chrysoidin nicht imstande Assoziate zu bilden und gehorcht deshalb auch in höheren Konzentrationen ($> 10^{-5}$ Mol/Liter) dem Beerschen Gesetz.

Chrysoidin (2,4-Diamino-azobenzol) entsteht durch Kuppeln von diazotiertem Anilin mit m-Phenylendiamin (1). Es ist der erste synthetisch gewonnene Monoazofarbstoff, der noch heute zum Färben von tannierter Baumwolle, Leder und Papier verwendet wird (2). Ruhland (3) hat Chrysoidin in die Vita-färbungstechnik eingeführt. Seitdem ist Chrysoidin oftmals für das pflanzliche Plasma als unschädlich angesehen worden (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11).

Für die mikrospektralphotometrischen Untersuchungen in lebenden Zellen muss man die Absorptionseigenschaften des benutzten Farbstoffs in Abhängigkeit von Konzentration und pH der Lösung kennen.

Interessant erschienen auch die extremen pH-Bereiche, um Aufschlüsse über die Ursachen meta-chromatischer Vitalfärbung zu erhalten.

Herstellung der Farblösungen und Reinigung des Farbstoffs

Das handelsübliche Präparat der Firma «Chroma» (Stuttgart-Untertürkheim), wurde nach den Angaben von Zanker (12) und Bartels (13) solange gereinigt, bis eine dünnschichtchromatographische und papierelektrophoretische Prüfung keine Verunreinigung mehr aufzeigte. Als Pufferlösungen dienten im Bereich von pH 11,5 bis pH 2,0 K-Na-Phosphat- und HCl-Puffergemische nach Sörensen. Die sauren Lösungen für den Bereich pH 1,0 bis zu den stark negativen Werten der H_0 -Funktion wurden mit H_2SO_4 eingestellt. Die H-Werte der H_2SO_4 -Wassergemische sind der von (Hammett) und Deyrup (14) aufgestellten Aziditätskurve entnommen.

Die spektrale Absorption des Chrysoidins in den verschiedenen Lösungen erfolgte mit dem Spektralphotometer PMQ II (C. Zeiss).

Verhalten im elektrischen Feld

Übereinstimmend mit den Literaturangaben (2,

9, 15) ist Chrysoidin ein rein basischer (kationischer) Farbstoff. Tabelle 1 zeigt die Wanderung des Chrysoidins im Elektrophoreseversuch.

Tabelle 1.

Papierelektrophorese von Chrysoidin.
Versuchsdauer 5 1/2 Stunden.

pH	Wanderungsrichtung	Zurückgelegter Weg in cm
2,1	Kathode	2,2
3,3	Kathode	1,9
4,6	Kathode	0,9
5,6	Kathode	0,6
6,3	Kathode	0,5
7,0	Kathode	0,4
7,5	Kathode	0,2
8,7	—	0,0
10,8	—	0,0

Das Absorptions - Verhalten des Farbstoffs

Die bei pH 6,0 und 2,1 für verschiedene Konzentrationen (10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-5} Mol/Liter) gewonnenen Absorptionskurven weisen keine Verschiebung ihrer Maxima und keine Änderung der Absorptionshöhe auf. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass, im Gegensatz zu den tafelförmigen Farbstoffen Thionin (16), Akridinorange (12, 17), Neutralrot (13), Prune pure (18) u.a., das einwertige Chrysoidin-Kation keine Assoziate bildet und dass es daher auch bei höheren Konzentrationen dem Beerschen Gesetz gehorcht.

Das Chrysoidin-Molekül trägt vier N-Atome, man muss also neben dem ungeladenen Molekül vier Ionenformen erwarten (12, 13). Im Bereich von pH 12,0 bis pH 7,5 liegt das gelbe, ungeladene Farbbasenmolekül vor. Zwischen pH 7,5 und pH 2,5 tritt das

einwertige orange Kation auf. Von pH 0,5 bis 25 % H₂SO₄ besteht das zweiwertige orangerötliche Kation. Dieses geht mit steigender Azidität in das rote dreiwertige Kation über, welches von 30 % bis 60 % H₂SO₄ auftritt. Mit weiterer Aziditätszunahme kommt das gelbgefärbte vierwertige Kation vor.

Im Bereich von pH 11,4 bis zu Werten der H₀-Funktion von 95 % H₂SO₄ wurden die Gleichgewichte der verschiedenen Molekülformen untersucht. In allen Fällen war die Konzentration der Farblösungen 2.10⁻⁵ Mol/Liter.

Die Kurven der Abb. 1 zeigen die Abhängigkeit des Absorptionsverlaufes vom pH-Wert der Lösung

im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Aus dem Vergleich der Tab. 1 mit der Abb. 1 geht hervor, dass das elektroneneutrale Farbbasenmolekül tatsächlich oberhalb von pH 7,0 vorliegt. Vom pH-Wert 11,4 mit steigender Azidität verschiebt sich das längstwellige Maximum (Abb. 1) unter Absorptionszunahme nach der langwelligeren Seite des Spektrums. Diese Änderung der Absorptionkurven ist mit einer Anlagerung des ersten Protons zu erklären (12, 13).

Zur Bestimmung des pK-Wertes und der elektrolitischen Dissoziationskonstante sind bei Abb. 2 in Anlehnung an Zanker (12) die Messungen für

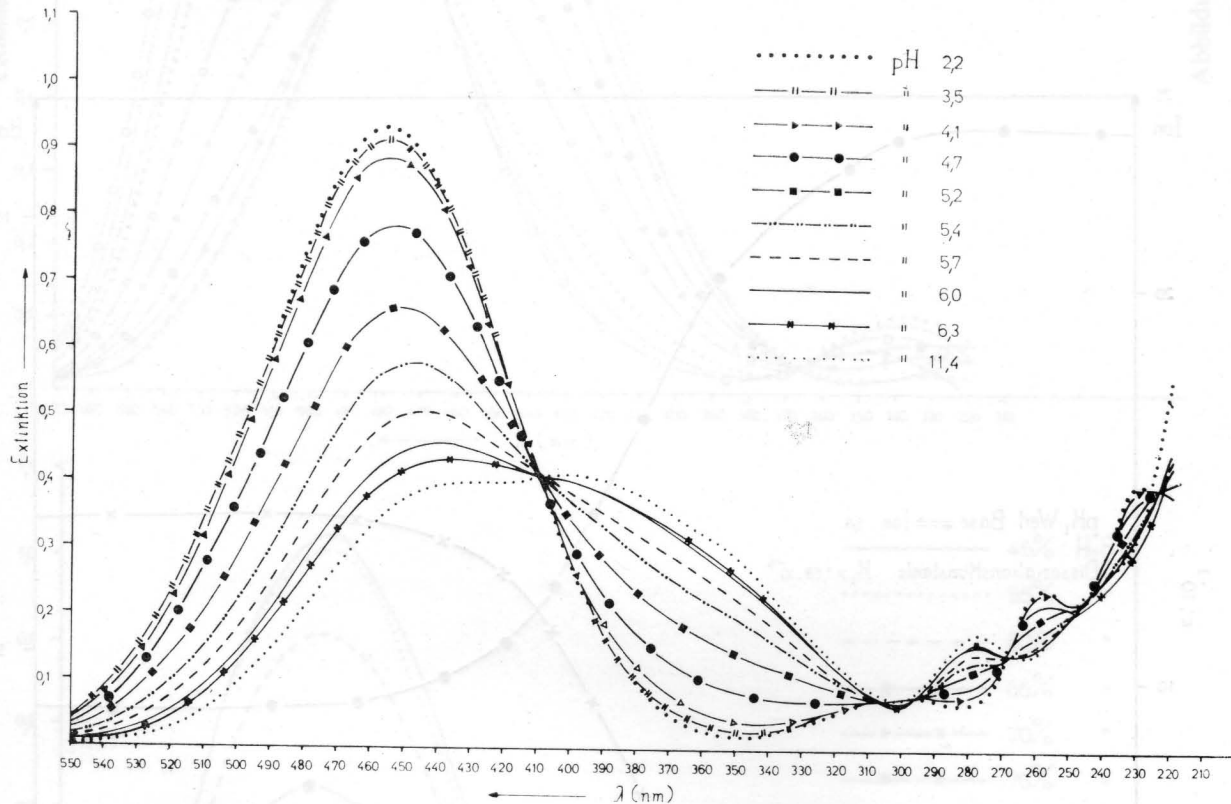


Abbildung 1.

die Konzentration 2.10⁻⁵ Mol/Liter ausgewertet worden. Auf diese Weise konnte der erste Umschlagsbereich des Chrysoidins von Gelb nach Orange (Basenmolekül + H⁺ → Kation⁺) mit dem pK=5,8 und der Dissoziationskonstante K=1,58.10⁻⁶ festgestellt werden (9,19). Die Tatsache, dass alle Absorptionskurven einen gemeinsamen Schnittpunkt (isosbestischer Punkt, 20) bei 410 nm haben (Abb. 1), deutet darauf hin, dass hier ein wirkliches Gleichgewicht vorliegt.

Der zweite Umschlag von Orange nach Rot (siehe Abb. 3) wird durch Anlagerung zweier weiterer Protonen an das einwertige orange gefärbte Kation

erreicht. Die rote Färbung wird durch die dreifach ionogene Form des Chrysoidins bedingt. Es muss deshalb neben den zwei Formen mit Maxima bei 456 nm und 505 nm noch eine dritte zweifach ionogene Form existieren (13,20). Der isosbestische Punkt bei 492 nm dürfte das Gleichgewicht des ein- und zweiwertigen Kations darstellen, bei 474 nm könnten zwei- und dreiwertigen Ionen im Gleichgewicht vorliegen.

Nach Abb. 4 findet von 50 % H₂SO₄ an ein Absinken der längstwelligsten Absorptionsbande des dreiwertigen Kations und eine Verschiebung des für das Gleichgewicht Chr⁺⁺⁺ + H⁺ ⇌ Chr⁺⁺⁺ charakteristischen isosbestischen Punktes bei 474 nm auf

458 nm statt. Danach muss auf die Anlagerung eines vierten Protons geschlossen werden und es wäre daher eine stärkere Verschiebung der längstwelligen Bande nach der kurzweiligen Seite des Spektrums zu erwarten. Diese empirische Regel hat Zanker (12) für das Monoakridin aufgestellt und Bariels (13) für das Neutralrot bestätigt. Das Gleichgewicht des Rot - Gelb -

mit dem $pK = -5,14$ und der Dissoziationskonstante $K = 1,38 \cdot 10^5$ bestimmt.

Aus den oben Dargestellten geht hervor, dass sich ein bestimmtes Spektrum einer bestimmten Zustandsform des Moleküls zuordnen lässt. Die Ergebnisse der spektralen Absorptionsmessungen deuten auf verschiedene Zustandsformen des Chrysoidins hin. Am wahrscheinlichsten kann die allmähliche Anlagerung der vier Protonen an das Chrysoidin-Molekül, wie unten, dargestellt werden:

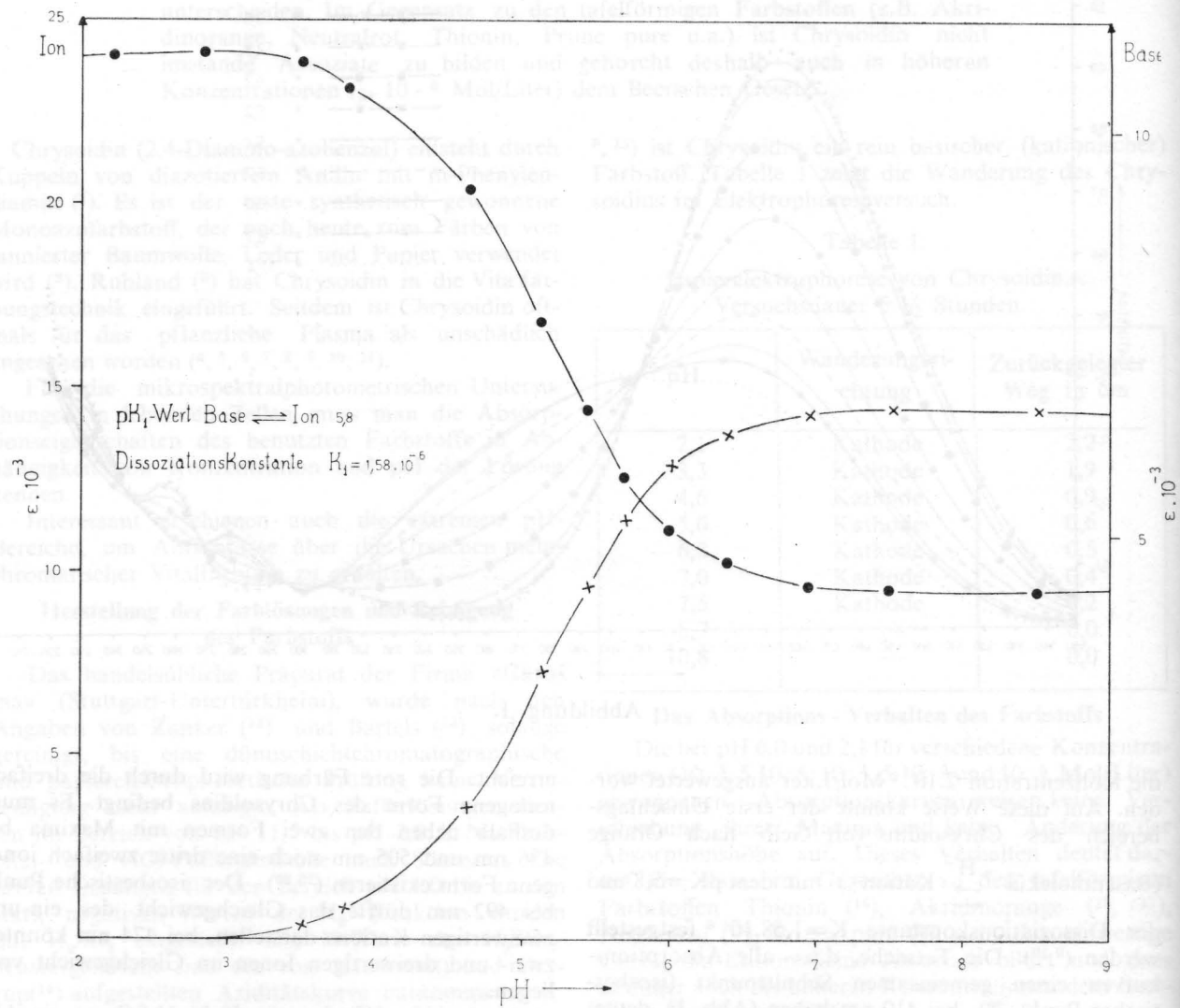
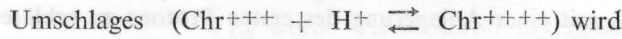


Abbildung 2

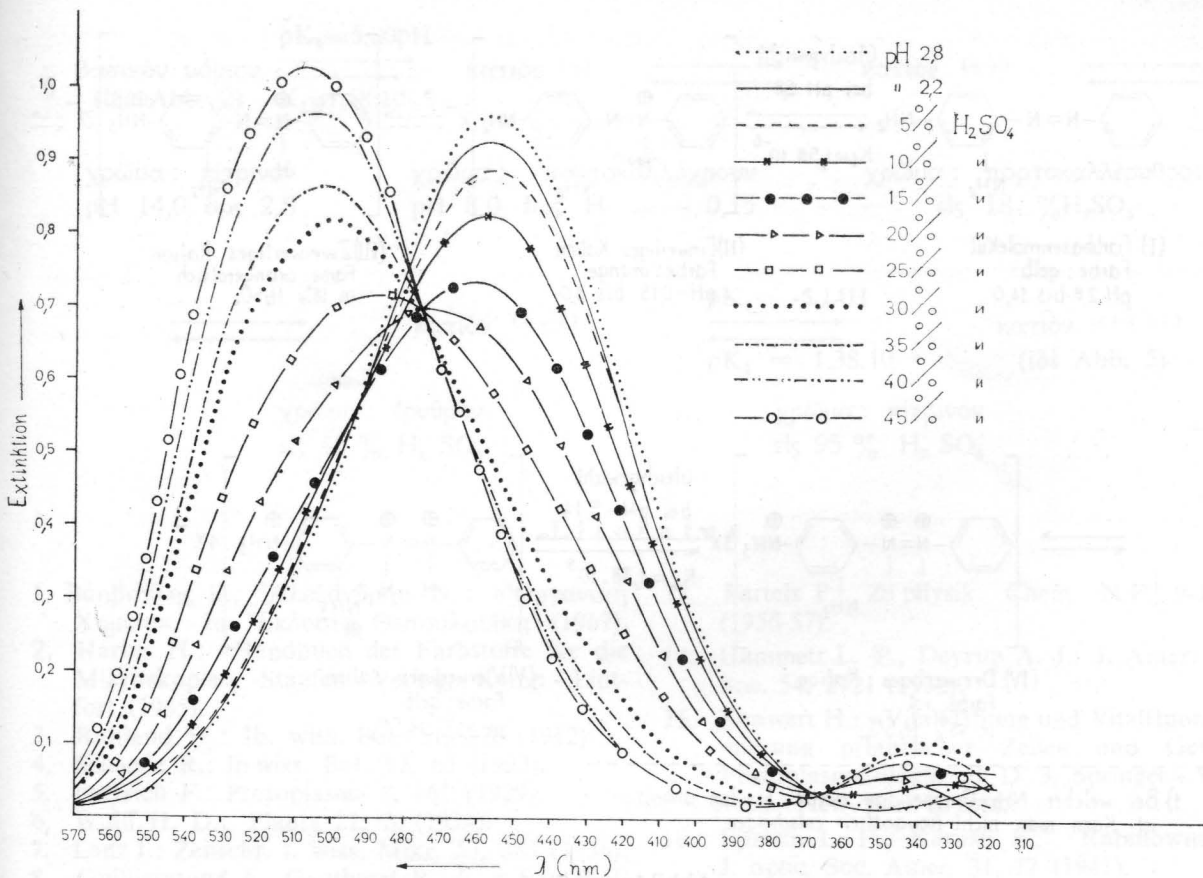


Abbildung 3

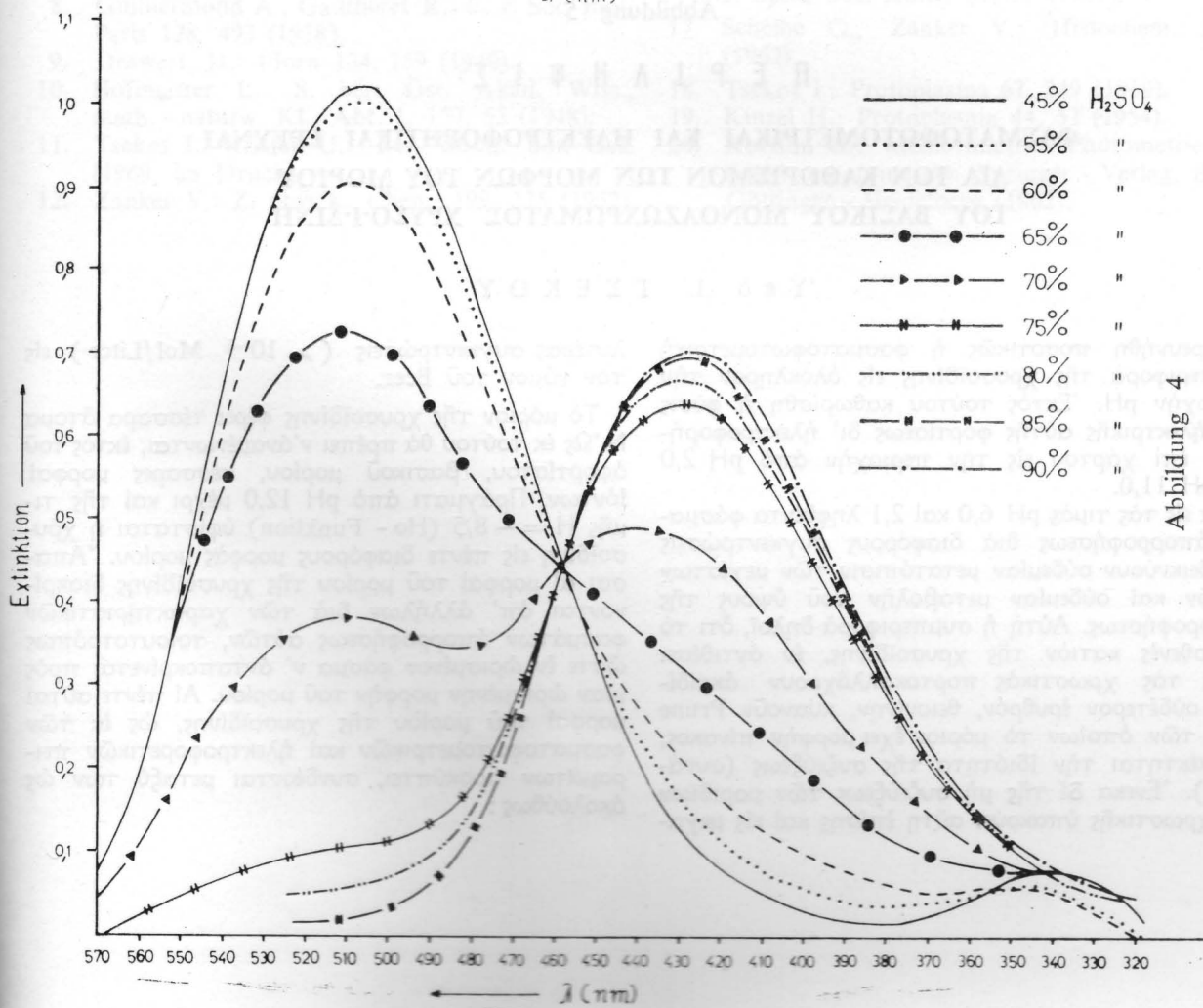
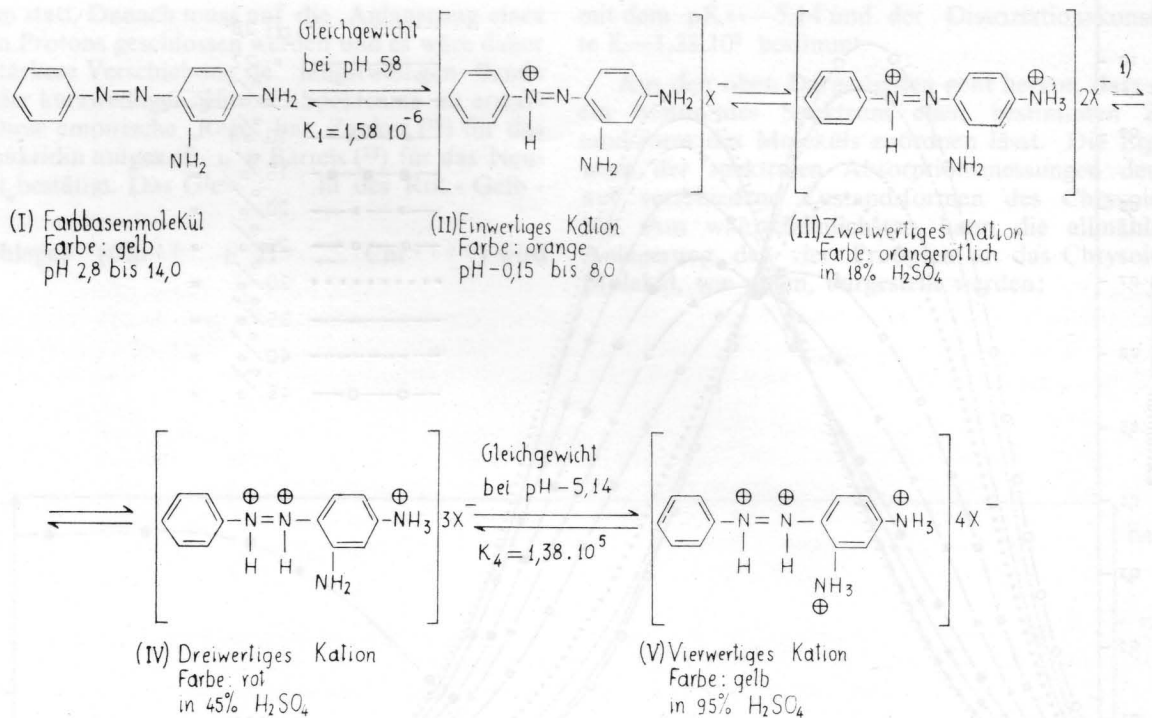


Abbildung 4

tan-
sich
Zus-
geb-
nten
dins
iche
din-

ise

$\epsilon \cdot 10^{-3}$



1) Bei welcher NH₂-Gruppe das zweite H⁺-Ion angelagert ist, kann man nicht einwandfrei entscheiden

Abbildung 5

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΑΙ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΤΙΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΙ
ΔΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΝ ΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ
ΤΟΥ ΒΑΣΙΚΟΥ ΜΟΝΟΑΖΩΧΡΩΜΑΤΟΣ ΧΡΥΣΟΓΙΔΙΝΗ

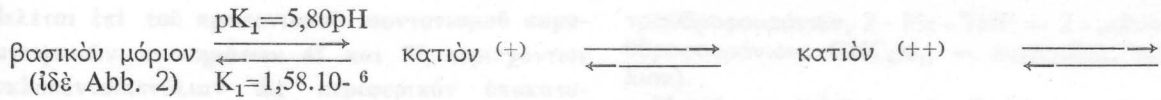
Ἑ π ὀ Ι. Τ Σ Ε Κ Ο Υ

Ἡρευνήθη ποσοτικῶς ἡ φασματοφωτομετρικὴ συμπεριφορὰ τῆς χρυσοϊδίνης εἰς ὀλόκληρον τὴν περιοχὴν pH. Ἐκτὸς τούτου καθωρίσθη ἡ φύσις τῆς ἠλεκτρικῆς αὐτῆς φορτίσεως δι' ἠλεκτροφορήσεως ἐπὶ χάρτου εἰς τὴν περιοχὴν ἀπὸ pH 2,0 ἕως pH 11,0.

Τὰ εἰς τὰς τιμὰς pH 6,0 καὶ 2,1 ληφθέντα φάσματα ἀπορροφήσεως διὰ διαφόρους συγκεντρώσεις δὲν δεικνύουν οὐδεμίαν μετατόπισιν τῶν μεγίστων αὐτῶν καὶ οὐδεμίαν μεταβολὴν τοῦ ὕψους τῆς ἀπορροφήσεως. Αὐτὴ ἡ συμπεριφορὰ δηλοῖ, ὅτι τὸ μονοσθενὲς κατιὸν τῆς χρυσοϊδίνης, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς χρωστικὰς πορτοκαλλόχρονον ἀκριδίνης, οὐδέτερον ἐρυθρόν, θειονίνην, κυανοῦν Prune κ.ἄ., τῶν ὁποίων τὸ μόριον ἔχει μορφήν πίνακος, δὲν κέκτηται τὴν ἰδιότητα τῆς συζεύξεως (συνάψεως). Ἐνεκα δὲ τῆς μὴ συζεύξεως τῶν μοριδίων τῆς χρωστικῆς ὑπακούει αὐτὴ ἐπίσης καὶ εἰς μεγα-

λυτέρας συγκεντρώσεις ($> 10^{-5}$ Mol/Litcr) εἰς τὸν νόμον τοῦ Beer.

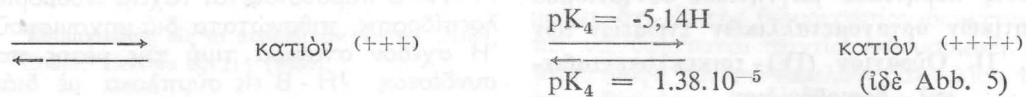
Τὸ μόριον τῆς χρυσοϊδίνης φέρει τέσσαρα ἄτομα N. Ὡς ἐκ τούτου θὰ πρέπει ν' ἀναμένωνται, ἐκτὸς τοῦ ἀφορτίστου, βασικοῦ μορίου, τέσσαρες μορφαὶ ἰόντων. Πράγματι ἀπὸ pH 12,0 μέχρι καὶ τῆς τιμῆς $H = -8,5$ (Ho - Funktion) ὑφίσταται ἡ χρυσοϊδίνη εἰς πέντε διαφόρους μορφὰς μορίου. Ἀπασαί μορφαὶ τοῦ μορίου τῆς χρυσοϊδίνης διακρίνονται ἀπ' ἀλλήλων διὰ τῶν χαρακτηριστικῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως αὐτῶν, τοιουτοτρόπως ὥστε ἐν ὠρισμένον φάσμα ν' ἀνταποκρίνεται πρὸς μίαν ὠρισμένην μορφήν τοῦ μορίου. Αἱ πέντε αὐταὶ μορφαὶ τοῦ μορίου τῆς χρυσοϊδίνης, ὡς ἐκ τῶν φασματοφωτομετρικῶν καὶ ἠλεκτροφορητικῶν πειραμάτων προκύπτει, συνδέονται μεταξὺ τῶν ὡς ἀκολουθῶν :



χρῶμα : κίτρινον
pH 14,0 ἕως 2,8

χρῶμα : πορτοκαλλόχρον
pH 8,0 ἕως H = - 0,15

χρῶμα : πορτοκαλλέρυθρον
εἰς 18 % H₂SO₄



χρῶμα : ἐρυθρὸν
εἰς 45 % H₂SO₄

χρῶμα : κίτρινον
εἰς 95 % H₂SO₄

L i t e r a t u r

1. Βάρβογλης Γ., Ἀλεξάνδρου Ν.: «Ὀργανικὴ Χημεία», 2α Ἔκδοσις, Θεσσαλονίκη (1967).
2. Harms H.: «Handbuch der Farbstoffe für die Mikroskopie», Staufen - Verlag, Kamp - Lintfort (1965).
3. Ruhland W.: Jb. wiss. Bot. 51, 376 (1912).
4. Schaede R.: Jb wiss. Bot. 62, 65 (1923).
5. Dietrich F.: Protoplasma 8, 161 (1929).
6. Wulff H. D.: Planta 22, 70 (1934).
7. Lanz I.: Zeitschr. f. wiss. Mikr. 53, 387 (1936).
8. Guilliermond A., Gautheret R.: C. r. Soc. Biol. Paris 128, 493 (1938).
9. Drawert, H.: Flora 134, 159 (1940).
10. Hofmeister L.: S. ber. Öst. Akad. Wiss., math. - naturw. Kl., Abt. I, 157, 55 (1948).
11. Tsekos I., Kristen U.: Ber. dtsh. bot. Ges. (1969, im Druck).
12. Zanker V.: Z. physik. Chem. 199, 225 (1952).
13. Bartels P.: Z. physik. Chem. N.F. 9-10, 74 (1956-57).
14. Hammett L. P., Deyrup A. J.: J. Amer. chem. Soc. 54, 2721 (1932).
15. Drawert H.: «Vitalfärbung und Vitalfluorochromierung pflanzlicher Zellen und Gewebe», Protoplasmatologia II D 3, Springer - Verlag, Wien - New York (1968).
16. Epstein L. F., Karush F., Rabinowitch E.: J. opt. Soc. Amer. 31, 77 (1941).
17. Scheibe G., Zanker V.: Histochem. 3, 122 (1962).
18. Tsekos I.: Protoplasma 67, 249 (1969).
19. Kinzel H.: Protoplasma 44, 52 (1954).
20. Kortüm G.: «Kolorimetrie - Photometrie und Spektrophotometrie», Springer - Verlag, Berlin-Göttingen - Heidelberg (1962).

ίς
α
υ
ι
ι
1-
J-
x-
i-
ν
δ
δ
ι
ν
1-
δ

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ

Μετατοπίσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού παραμαγνητικών οργανομεταλλικών ενώσεων τών άκτινιδών. ΙΙ. Ουράνιον (IV) - τρικυκλοπενταδιενυλ - βοριοϋδρίδιον.

Υπό R. v. AMMON, B. ΚΑΝΕΛΛΑΚΟΠΟΥΛΟΥ,
R. D. FISCHER και P. LAUBEREAU

Έδημοσιεύθη εις τὸ περιοδικὸν Inorg. Nucl.
Chem. Letters, 5, 219 (1969).

Μελετᾶται ὁ μαγνητικὸς πυρηνικὸς συντονισμὸς τῶν πρωτονίων δύο ἀναλόγων τρικυκλοπενταδιενυλ - βοριοϋδρίδιο - συμπλόκων τῶν τετρασθενῶν οὐρανίου καὶ θορίου. Λόγω τῆς παρουσίας τοῦ BH_4^- ὡς περιφερειακοῦ ὑποκαταστάτου, θὰ πρέπει εἰς τὰς ἀναφερθείσας ἐνώσεις νὰ ἀναμένονται δύο πρωτονιακὰ σήματα, ἓν ἐκ τῶν πρωτονίων τῶν δακτυλίων τοῦ κυκλοπενταδιενυλίου καὶ ἓν ἐκ τῶν πρωτονίων τῆς BH_4^- ὁμάδος. Τὰ συμπλοκα Cp_3UBH_4 καὶ Cp_3ThBH_4 (ὅπου $Cp = C_5H_5^-$) παρεσκευάσθησαν ἐκ τῶν ἀντιστοίχων τρικυκλοπενταδιενυλ - χλωρο - συμπλόκων δι' ἀντιδράσεως μετὰ $NaBH_4$. Πρὸς σύγκρισιν παρεσκευάσθη καὶ ἐμελετήθη ἡ διαμαγνητικὴ συμπλοκοὸς ἐνώσις $Cp_2Zr(BH_4)_2$. Εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καὶ αἱ τρεῖς ἐνώσεις διαλύονται καλῶς εἰς τετραϋδροφουράνιον καὶ δευτερωμένον βενζόλιον. Ὡς καὶ εἰς τὴν περίπτωσηί τῶν συμπλόκων ἐνώσεων τοῦ τύπου Cp_4M , τὰ βοριοϋδρίδιο - συμπλοκα παρουσιάζουν ἓν μόνον πρωτονιακὸν σήμα τῶν δακτυλίων τοῦ κυκλοπενταδιενυλίου. Τοῦτο φαίνεται ὅτι ἀποτελεῖ γενικὸν κανόνα, ὡς προκύπτει ἐκ τῶν τελευταίων πειραματικῶν πορισμάτων τῶν συγγραφέων ἐπὶ τῆς μελέτης συμπλόκων τοῦ τύπου Cp_3UX , ὅπου $X =$ ἀλογόνον ἢ ἄλκοξειδιον. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ UCp_4 θὰ πρέπει νὰ ἀναμένεται, ὅτι ὅλα τὰ παράγωγα τῆς τάξεως Cp_3UX παραλλήλως πρὸς τὸν μηχανισμὸν τῆς ἰσοτροπικῆς ἐπαφῆς παρουσιάζουν καὶ μαγνητικὰς διπολικὰς ἀλληλοεπιδράσεις. Ἐκ τῆς θέσεως τοῦ σήματος συμπεραίνεται ὅτι ὁ περιφερειακὸς ὑποκαταστάτης BH_4^- παρουσιάζει κατὰ κάποιον τρόπον ψευδοαλογονοῦχον χαρακτήρα. Τοῦτο ἐνισχύεται καὶ ἀπὸ τὰ πορίσματα φασματομετρικῶν καὶ μαγνητικῶν μετρήσεων, τὰς ὁποίας διεξήγαγον οἱ συγγραφεῖς. Ὅσον ἀφορᾷ τὸ πρωτονιακὸν σήμα τῶν BH_4^- ὁμάδων, τοῦτο παρουσιάζεται ὡς σαφὲς τετραπλοῦν σήμα εἰς σχέσιν 1 : 1 : 1 : 1. Ἡ ὑπερλεπτή ὑφή τοῦ σήματος δεικνύει τὴν ἀλληλεπίδρασιν τῶν πρωτονίων μετὰ τὸν πυρῆνα τοῦ ^{11}B ($I = 3/2$). Εἰς τὸν δεσμὸν

M - H - B παρουσιάζεται ταχεῖα ἐνδομοριακὴ ἀλληλοεπίδρασις, πιθανώτατα διὰ μηχανισμοῦ τοῦνιελ. Ἡ σχεδὸν σταθερὰ τιμὴ τῆς μέσης παραμέτρου συνδέσεως JH - B εἰς συμπλοκα μετὰ διάφορα κεντρικὰ ἄτομα ἐνισχύει τὴν ἄποψιν αὐτῆν.

Μελέται ἐπὶ τοῦ συστήματος διοξειδίου οὐρανίου - χαλκός

Υπό G. ONDRACEK καὶ B. ΚΑΝΕΛΛΑΚΟΠΟΥΛΟΥ
(τῆς Ἑταιρείας Πυρηνικῶν Ἐρευνῶν Καρλσρούης)

Έδημοσιεύθη εις τὸ περιοδικὸν Journal of
Nuclear Materials 20, 169 - 177 (1969).

Μείγματα διοξειδίου τοῦ οὐρανίου καὶ χαλκοῦ εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς καύσιμα στοιχεῖα ἀντιδραστήρων ὑψηλῆς νετρονικῆς ροῆς ταχέων νετρονίων. Πολλὰ ἐξ ἄλλου κράματα τοῦ χαλκοῦ εἶναι κατάλληλα ὡς ὑλικὸν περιβλήματος καυσίμων στοιχείων, τὰ ὁποῖα ψύχονται διὰ τετηγμένου Νατρίου. Οἱ συγγραφεῖς ὠθηθέντες ἀπὸ πειράματα ἀκτινοβολήσεως μειγμάτων UO_2 - Cu, γενόμενα ὑπὸ Σοβιετικῶν ἐπιστημόνων, ἠσχολήθησαν ἐκτενῶς μετὰ τὴν τεχνολογίαν κατασκευῆς δισκίων UO_2 - Cu, μετὰ τὰς χημικὰς καὶ φυσικὰς ιδιότητάς των καὶ τὴν ἀκριβῆ μελέτην τοῦ διαγράμματος φάσεων τοῦ ἐν λόγω συστήματος. Δι' ἐφαρμογῆς τῆς τεχνικῆς τῆς ἰσχυρᾶς πιέσεως ἐν ψυχρῶ καὶ ἐν συνεχεῖα πυρώσεως ὑπὸ κενὸν ὡς καὶ εἰς ἀτμόσφαιραν ἀργοῦ, ἐλήφθησαν δισκία μετὰ πυκνότητα μεγαλυτέραν τοῦ 90 % τῆς θεωρητικῆς. Μετρήσεις τῶν ὀριακῶν γωνιῶν ἀπέδειξαν, ὅτι ὁ χαλκὸς δὲν ἐφάπτεται πλήρως τοῦ οὐρανοδιοξειδίου, συνεπεία δὲ τούτου εἰς περίπτωσιν θερμάνσεως ἄνω τοῦ σημείου τήξεως τῶν συστατικῶν τοῦ συστήματος (2800° Κελσίου) ἐπέρχεται ἀπόμειξις τῶν συστατικῶν.

Τῇ βοηθεία μικροσκοπικῶν φωτογραφικῶν μεθόδων καὶ μετρήσεων τῆς μικροσκληρότητος ἀπεδείχθη, ὅτι δὲν ὑφίσταται τρίτη φάσις εἰς ὅλας τὰς περιοχὰς θερμοκρασίας. Μετρήσεις διὰ μικροκυμάτων καὶ τῇ βοηθεία ραυτηγρογραφικῶν ἀναλύσεων ἀπέδειξαν, ὅτι δὲν ὑφίστανται ἐνδείξεις ἀντιδράσεως μετὰξυ οὐρανοδιοξειδίου καὶ χαλκοῦ.

Ἐκ τῶν πειραματικῶν πορισμάτων συμπεραίνεται, ὅτι ὁ χαλκὸς περιέχει μετὰ τοῦ οὐρανοδιοξειδίου ἐκφυλισμένον μονοτηκτικὸν διάγραμμα φάσεων, ὅπως ἀκριβῶς παρατηρεῖται καὶ εἰς ἄλλα συστήματα, ὡς λ.χ. UO_2 -Mo, $AlCl_3$ -Al, $AlCl_3$ -Zn, $PbCl_2$ -Pb, $ZnCl_2$ -Zn κ.ἄ.

Μελέται επί τοῦ πρωτονιακοῦ συντονισμοῦ παραμαγνητικῶν συστημάτων 4f καὶ 5f, περιεχόντων κυκλοπενταδιενύλιον ὡς περιφερικὸν ὑποκαταστάτην.

Ὑπὸ R. von AMMON, B. ΚΑΝΕΛΛΑΚΟΠΟΥΛΟΥ (τῆς Ἑταιρείας Πυρηνικῶν Ἐρευνῶν τῆς Καρλσρούης) καὶ R. D. FISCHER καὶ P. LAUBEREAU (τοῦ Ἰνστιτούτου Ἀνοργάνου Χημείας τοῦ Πολυτεχνείου τοῦ Μονάχου).

Ἐδημοσιεύθη εἰς τὸ περιοδικὸν Inorg. Nucl. Chem. Letters 5, 315 (1969).

Παλαιότεραι μελέται τῶν συγγραφέων ἀπέδειξαν, ὅτι ὠρισμένα παραμαγνητικὰ συστήματα τοῦ τετρασθενοῦς οὐρανίου (χημικοῦ στοιχείου 5f²) παρουσιάζουν ἐκπληκτικῶς σαφῆ σήματα πρωτονιακοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ. Πορίσματα παρομοίων μετρήσεων ἐπὶ ἀναλόγων ἐνώσεων τῶν λαυθανιδῶν (χημικῶν στοιχείων 4f) δὲν ἔχουν παρουσιασθῆ μέχρι σήμερον εἰς τὴν διεθνή βιβλιογραφίαν.

Σκοπὸς τῆς παρούσης ἐργασίας ἦτο ἡ παροχὴ συντόμου ἐπισκοπῆσεως τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων τῶν συγγραφέων, ἐπὶ τῆς μελέτης τοῦ πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ τῶν κάτωθι συστημάτων :

1) Ὁρισμένων συμπλόκων τοῦ γενικοῦ τύπου Cp_3LnB , ὅπου Cp σημαίνει τὸ ἀνιὸν κυκλοπενταδιενύλιον $C_5H_5^-$, Ln τρισθενὲς ἰὸν τῶν σπανίων γαιῶν καὶ B μόριον οὐδετέρας βάσεως Lewis.

2) Τριῶν συμπλόκων τοῦ τύπου Cp_3Ln (ἐλευθέρων βάσεως), τὰ ὅποια διαλύονται ἱκανοποιητικῶς εἰς βενζόλιον καὶ κυκλοεξάνιον, ὥστε νὰ εἶναι δυνατὴ ἡ διεξαγωγὴ τῶν μετρήσεων εἰς διάλυμα.

3) Συμπλόκων τοῦ στοιχείου ὑπερβίου τῆς γενικῆς μορφῆς $(Cp_2YbL)_2$, ὅπου L σημαίνει Cl ἢ NH_2 .

4) Ὁρισμένων νέων συμπλόκων τῶν ἀκτινιδῶν (στοιχείων 5f) μὲ γενικὸν τύπον τὸν περιγραφέντα εἰς 1).

Συγκεκριμένως παρεσκευάσθησαν καὶ ἐμελετήθησαν αἱ κάτωθι ἐνώσεις μὲ διαφόρους (4fⁿ καὶ 5fⁿ) ἠλεκτρονιακὰς δομάς :

5f¹ : Cp_4Pa , 4f² : Cp_3Pr , $Cp_3Pr.Nic$, 5f² : Cp_3UF , Cp_3UCl , Cp_3UBr , Cp_3UJ , $(Cp_3U)^+$, 4f³ : Cp_3Nd , Cp_3Nd , (N-Me.Pyrr), $Cp_3Nd.CNC_6H_{11}$, $Cp_3Nd.Nic$, 5f³ : $Cp_4Np,NpCl$, 5f⁵ : Cp_3Pu , $Cp_3Pu.Nic$, 4f⁷ : Cp_3Gd , 4f¹⁰ : Cp_3Ho , $Cp_3Ho.CNC_6H_{11}$, 4f¹² : Cp_3Tm , $Cp_3Tm.CNC_6H_{11}$, 4f¹³ : Cp_3Yb , $Cp_3Yb.Pyrr$, $Cp_3Yb.CNC_6H_{11}$, $(Cp_3YbCl)_2$, $(Cp_3YbNH_2)_2$. (ὅπου : Nic = νικοτίνη, N-Me. Pyrr. = N-μεθυλ-πυρρολιδίνη, Pyrr. = πυριδίνη, THF = τε-

τραῦδροφουράνιον, 2-Me-THF = 2-μεθυλτετραῦδροφουράνιον, CNC_6H_{11} = κυκλοεξυλ-ισονιτρίλιον).

Μετρήσεις ἐγένοντο εἰς διαλύματα βενζολίου, πλήρως δευτεριωμένου βενζολίου, THF καὶ 2-Me-THF. Τὰ $GdCp_3$, $NpCp_3$ καὶ $PaCp_4$ δὲν ἔδωσαν μετρήσιμα σήματα. Ἄπαντα τὰ λοιπὰ συστήματα ἔδωσαν ἐν μόνον πρωτονιακὸν σήμα (διὰ τὰ δακτυλιακὰ πρωτόνια), πρᾶγμα τὸ ὅποιον σημαίνει, ὅτι εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωατίου θὰ πρέπει νὰ ὑφίσταται ταχεῖα ἐνδομοριακὴ ἐσωτερικὴ περιστροφή τοῦ πενταμελοῦς δακτυλίου τοῦ κυκλοπενταδιενυλίου, ἐκτὸς ἐὰν αἱ μαγνητικαὶ διπολικά ἀλληλοεπιδράσεις εἶναι ἀμελητέαι.

Ἀπὸ τὸν ξένον τύπον

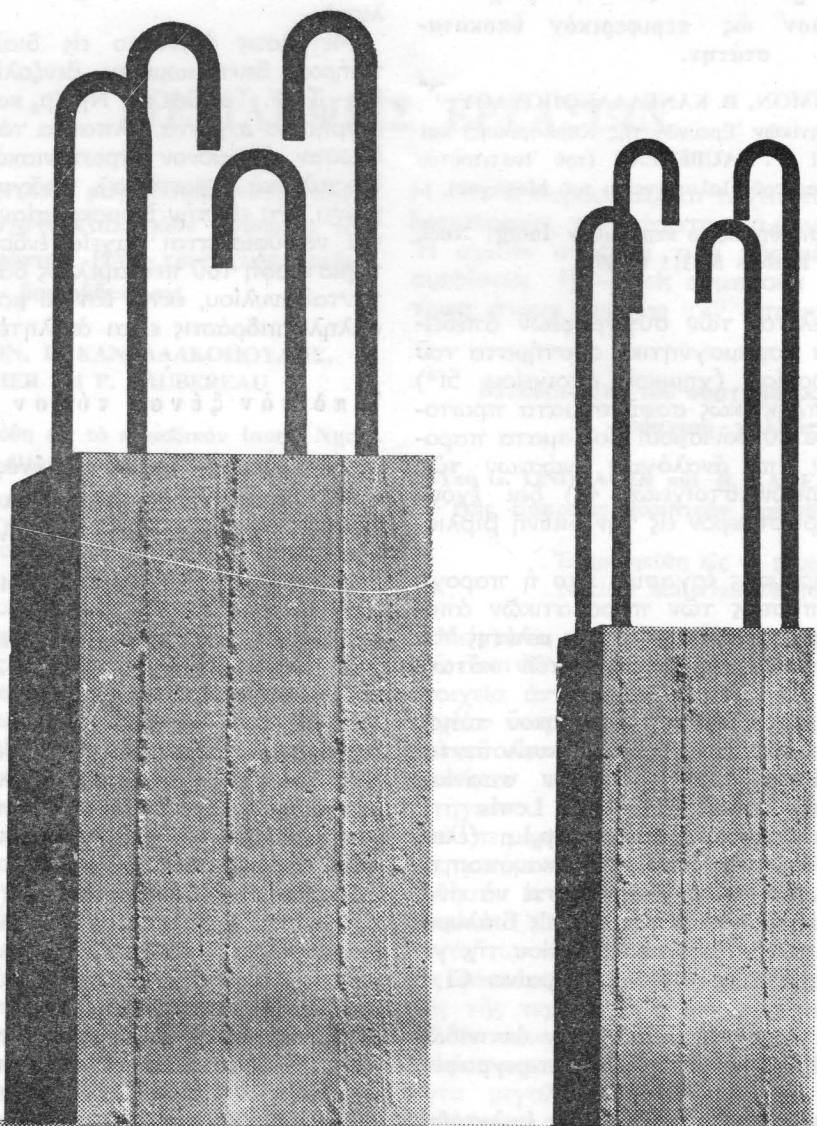
Ἀποδείξεις δημιουργίας ἐνὸς νέου διμεροῦς τριφαινυλοδιχλωριούχου φωσφόρου εἰς διαλύματα ἀλογοφορμίου

Ὑπὸ Γ. Γ. APZOYMANIDH

Περίληψις ἐκ τοῦ Chemical Communications 1969 p. 217

Ἐμελετήθη ἡ συμπεριφορὰ τῆς ἐνώσεως $(C_6H_5)_3PCl_2$ εἰς τοὺς διαλύτας χλωρο- καὶ βρωμοφόρμιον περιέχοντας ὑδρογόνον ἢ δευτέριον εἰς τὸ μόριόν των καὶ εὐρέθη ὅτι αὕτη διαλύεται ὑπὸ μὴ ἰονικὴν διμερῆ μορφήν, εἰς τὴν ὅποιαν τὰ δύο μονομερῆ συνδέονται διὰ γεφυρῶν χλωρίου μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ φωσφόρου. Ὁ γενικὸς τύπος τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εἶναι : $[(C_6H_5)_3PCl_2 \cdot YCX_3]_2$ (Y = H ἢ D, X = Cl ἢ Br). Αἱ συμπλοκοὶ αὐταὶ ἐνώσεις εἶναι σταθεραὶ εἰς ἀνυδρον κατάστασιν καὶ $[(C_6H_5)_3PCl_2 \cdot HCBBr_3]_2$ δύναται νὰ ἀνακρυσταλλωθῆ ἀπὸ τολουόλιον. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως ὑπῆρξαν ἱκανοποιητικά. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους κρυσκοπικῶς εἰς $HCBBr_3$ ἀποδεικνύει ὅτι πρόκειται περὶ διμερῶν ἐνώσεων. Τὰ φάσματα πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ (n.m.r.) κεκορεσμένων διαλυμάτων τῶν ἀνωτέρω συμπλόκων εἰς $CDCl_3$ δὲν ἔδωσαν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα λόγῳ τῆς μικρᾶς διαλυτότητός των. Ἡ ἀνάλυσις τούναντιόν τῶν φασμάτων τῆς ὑπερύθρου περιοχῆς (i.r.) δεικνύει ὅλους τοὺς δεσμούς τῶν διμερῶν τούτων ἐνώσεων.

Ἡ διμερῆς μὴ ἰονικὴ μορφή τῶν ἀναφερομένων συμπλόκων ἐνώσεων πρέπει νὰ εἶναι συμμετρικὴ μὲ ἀριθμὸν ἐντάξεως τοῦ φωσφόρου 6, διότι ἓνα ἀσύμμετρον διμερὲς $(C_6H_5)_3PCl_2$ θὰ ὠδήγει εἰς τὴν ἰονικὴν μορφήν $(C_6H_5)_3PCl \cdot (C_6H_5)_3PCl_3$.



ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΗΡΑΚΛΗΣ

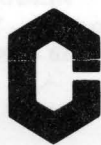


22



Ἐξάγομεν:

- Χημικά προϊόντα: ὀργανικά - ἀνόργανα - κεκαθαρμένα
- Λιπάσματα
- Παρασκευάσματα διὰ τὴν προστασίαν φυτῶν
- Ἄνιλίνη καὶ βαφικὰς ὕλας
- Εἶδη πλαστικῶν καὶ πλαστικὰς ὕλας
- Εἶδη ἐλαστικῶν
- Φωτογραφικὸν χαρτί.



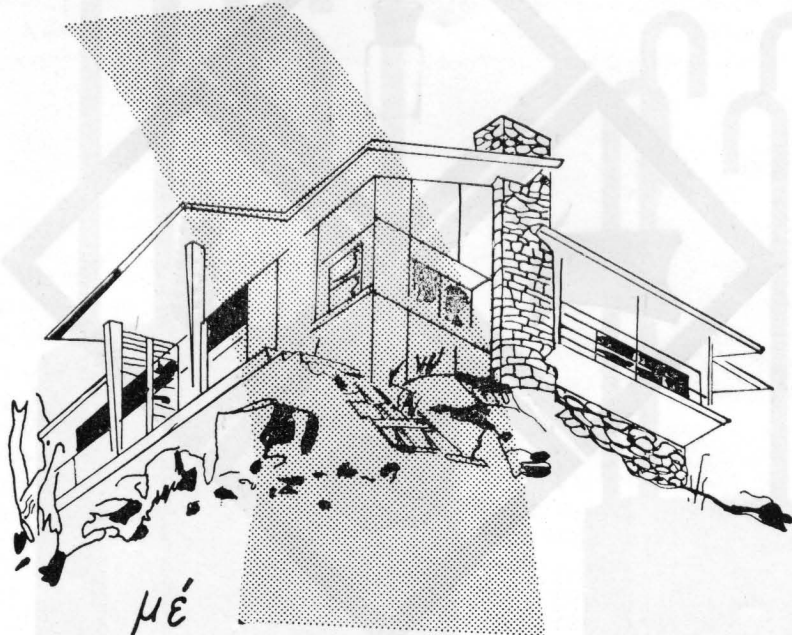
CHIMIMPORT

2, ST. KARADJA STR. SOFIA. BULGARIA
ΤΗΛ/ΚΗ Δ/ΣΙΣ: CHIMIMPORT. TELEX: 522
ΤΗΛ. 88-38-11/15

ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΙ: ΕΜΠΟΡΙΚΟΝ ΤΜΗΜΑ ΤΗΣ ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ ΒΟΥΛΓΑΡΙΚΗΣ ΠΡΕΣΒΕΙΑΣ
(ΑΘΗΝΑΙ - ΥΨΗΛΑΝΤΟΥ 63 - ΤΗΛ. 716.120)

Ἀρχίζοντας τὸ πρωτ'...

Τὸ βράδυ ἑτοιμο!!



μὲ

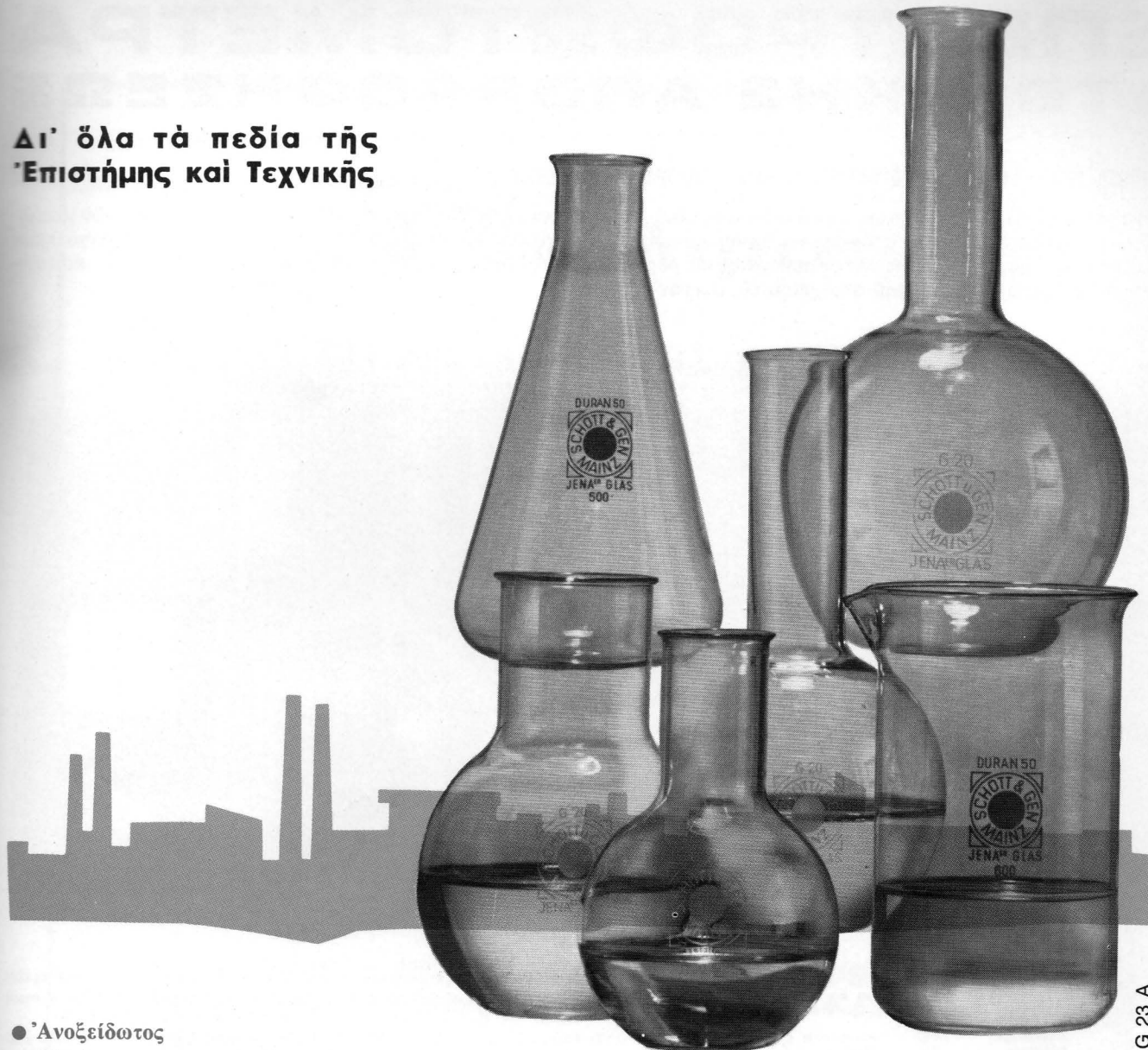
Πλαστικά Χρώματα

Artex



Χρωτέχ

Δι' όλα τὰ πεδία τῆς
Ἐπιστήμης καὶ Τεχνικῆς



- Ἀνοξειδωτος
- Μεγίστης μηχανικῆς ἀντοχῆς
- Χαμηλοῦ συντελεστοῦ διαστολῆς
- Οὐδενὲρα ἔναντι εὐαίσθητων οὐσιῶν
- Λείας, ἄνευ πόρων ἐπιφανείας

Διαρκῆς παρακαταθήκη διὰ Ν. ΕΛΛΑΔΑ
Φαρμακεῖον Π. Α. ΜΑΡΙΝΟΠΟΥΛΟΥ — Ἀθῆναι
Ἐλ. Βενιζέλου & Πατησίων Τηλ. 624.901 - 624.905



ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ
ΔΡ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ
ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙΑ
ΞΕΝΟΦΩΝΤΟΣ 10 - ΑΘΗΝΑΙ (118) ΤΗΛ. 235.139

JENA^{ER} GLAS[®]

DURAN 50-GERÄTEGLAS 20

Ὡς βοριοπυριτικά ὕαλοι ὑψίστης χημικῆς σταθερότητος πληροῦν τὰς πλέον εἰδικὰς ἀπαιτήσεις ποὺ τίθενται διὰ χημικὰς συσκευάς. Ὁ μικρὸς συντελεστὴς διαστολῆς ἢ ὡς ἐκ τούτου μεγάλη ἀντοχὴ εἰς θερμικὰς μεταβολὰς καὶ ἡ χημικὴ ἀνθεκτικότης κατέστησαν τὸ DURAN 50 τὴν κατ' ἐξοχὴν ὕαλον διὰ τὴν κατασκευὴν μεγάλων συσκευῶν καὶ ἐγκαταστάσεων εἰς τὴν χημικὴν βιομηχανίαν. Ὡς κυρίως κατάλληλος διὰ ἐργαστηριακοὺς σκοποὺς θεωρεῖται διεθνῶς ἡ ὕαλος GERÄTEGLAS 20 μὲ τὴν ἐξαιρετικὴν σταθερότητά της ἔναντι ἀλκαλικῶν καὶ ὀξίνων διαλυμάτων.

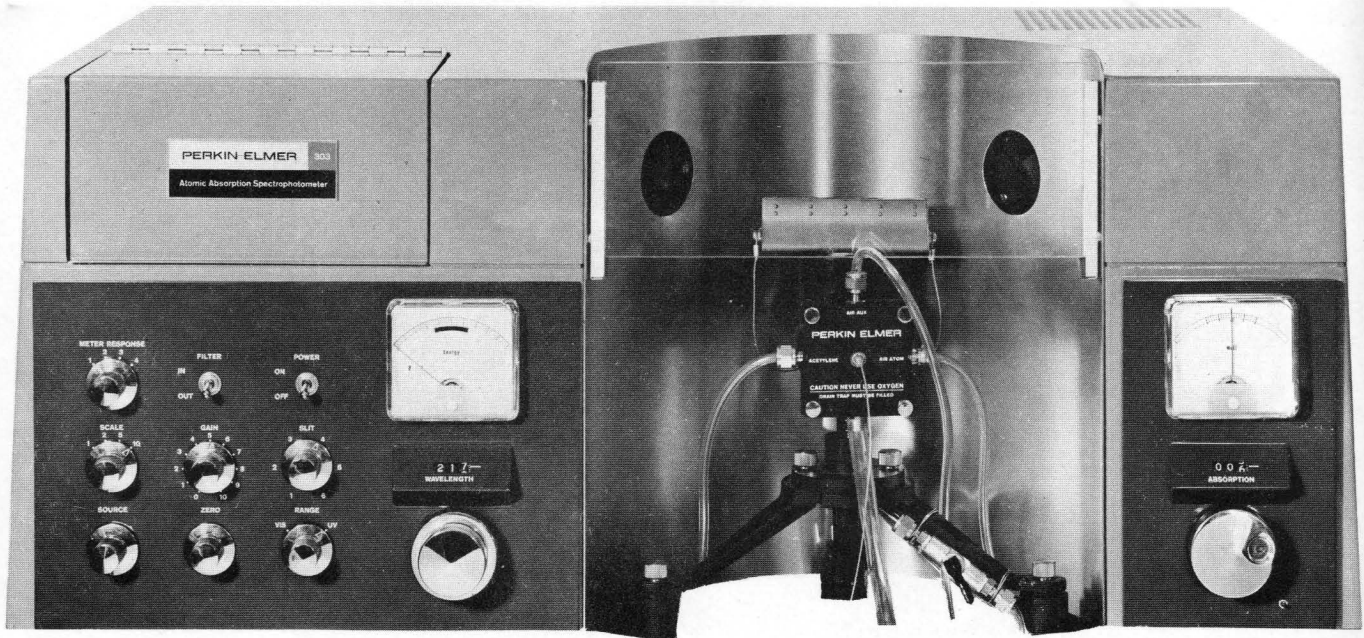
Ζητήσατε τὸν ἀναλυτικὸν Κατάλογον Νο 60

JENA^{ER} GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ

ΣΠΕΚΤΡΟΦΩΤΟΜΕΤΡΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΣ

MODEL 303 ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER

Όργανο μέγιστης ευαισθησίας και απόδοσης, διά ταχείας και ακριβείς ποσοτικές αναλύσεις άπαντων των μετάλλων και επαμφοτερίζοντων στοιχείων. Επιτυγχάνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός 15 στοιχείων εντός ολιγότερον της ήμισυ ώρας. Ο χρόνος ούτος μειώνεται εις μερικά δευτερόλεπτα, όταν πρόκειται περί αλληπαλλήλων ποσοτικών προσδιορισμών του αυτού στοιχείου εις σειράν δειγμάτων.



Among the metals and semi-metals that can be detected and measured in ppm or even ppb quantities are:

Detection Limit	Element	Detection Limit	Element
0.5 μg/ml	Aluminium*	0.01 μg/ml	Manganese
0.2	Antimony	0.5	Mercury
1.0	Arsenic	0.2	Molybdenum
1.0	Barium	0.05	Nickel
0.05	Beryllium*	1.0	Palladium
0.2	Bismuth	0.5	Platinum
0.01	Cadmium	0.005	Potassium
0.01	Calcium	0.3	Rhodium
0.05	Cesium	0.02	Rubidium
0.01	Chromium	1.0	Selenium
0.15	Cobalt	0.02	Silver
0.005	Copper	0.005	Sodium
1.0	Gallium	0.02	Strontium
0.1	Gold	0.5	Tellurium
0.5	Indium	1.0	Titanium*
0.05	Iron	0.2	Thallium
0.15	Lead	2.0	Tin
0.005	Lithium	0.5	Vanadium*
0.003	Magnesium	0.05	Zinc

*Ενδείκνυται εις τους κυριωτέρους τομείς έρευνας και βιομηχανίας και κυρίως εις:

- 1) ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΙΑΤΡΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ : π.χ. ποσοτικοί προσδιορισμοί σειράς Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn εις τὸ αἷμα, οὐρα, ἰστούς κτλ.
- 2) ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ : Προσδιορισμός ιχθών Pb, As, Cd, Zn, Hg, Tl κτλ.
- 3) ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΝ ΧΗΜΕΙΑΝ : Ποσοτικαί αναλύσεις μετάλλων και ιχνοστοιχείων εις ἔδάφη, φυτά, λιπάσματα, ζωικά και φυτικά προϊόντα κτλ. (Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mo, Mn, Cr, Fe κτλ.). Μέχρι 600 αναλύσεις ἡμερησίως.
- 4) ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΝ : Ποσοτικαί αναλύσεις κραμμάτων σιδήρου, χάλυβος, χαλκοῦ, ἄλουμινίου, μαγνησίου κτλ.
- 5) ΓΕΩΛΟΓΙΑΝ : Ποσοτικαί αναλύσεις ὀρυκτῶν, ἔδαφῶν, πετρωμάτων, ὑδάτων.
- 6) ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΤΡΟΦΙΜῶΝ : Ταχεῖαι ποσοτικαί αναλύσεις ἁπάντων τῶν μετάλλων εις τρόφιμα, ζῦθον, οἶνον, ἔλαια, γάλα, χυμούς κτλ.
- 7) ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΚΑΥΣΙΜῶΝ & ΛΙΠΑΝΤΙΚῶΝ : Ταχεῖαι ποσοτικαί αναλύσεις εις βενζίνη (Pb), ἔλαια λιπάνσεως (Ag, Ba, Cr, Cu, Fe, Na, Pb), ἀκάθαρτον πετρέλαιον (Cu, Fe, Ni), κτλ.
- 8) ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΥΦΑΣΜΑΤῶΝ & ΠΛΑΣΤΙΚῶΝ : Ποσοτικαί ταχεῖαι αναλύσεις ὄλων τῶν μετάλλων.

*Η ακρίβεια τῆς ποσοτικῆς ἀναλύσεως εἶναι συνήθως καλλιτέρα τοῦ 1% ἐπι τῆς ἐκάστοτε περιεχομένης ποσότητος τοῦ μετάλλου. Μεταξὺ τῶν στοιχείων τῶν δυναμένων νὰ ἀνιχνευθοῦν εις ἐλαχίστας ποσότητας ppm ἢ και ppb εἶναι τὰ παραπλευρῶς ἀναφερόμενα.

ΕΤΕΡΟΣ ΤΥΠΟΣ :

MODEL 290 ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER

Ζητήσατε περισσοτέρας πληροφορίας, βιβλιογραφίαν και ἔντυπα :

PERKIN-ELMER

U.S.A.
W. Germany
United Kingdom
Japan
Switzerland

ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ : ΔΡ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ - ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙΑ

ΞΕΝΟΦΩΝΤΟΣ 10 - ΑΘΗΝΑΙ (118) - ΤΗΛ. 235.139 - ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: ΕΡΜΟΥ 53 - ΤΗΛ. 79.035



ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΑ ΑΝΩΤΑΤΗΣ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΕΩΣ

ΕΜΜ. ΜΠΕΝΑΚΗ 27 - 29 (142) — ΤΗΛΕΦ. 617.034 — 628.709

(Στεγάζονται εις τούς 4 όρόφους νεοδημένου κτηρίου)

Τ Μ Η Μ Α Τ Α 1 5 Μ Ε Λ Η

Μηνιαία δίδακτρα μαθητών ΣΤ' τάξεως Δρχ. 1.500.—

» » » Ε' » » 800.—

I. ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΟΥ
Τηλ. 617.034

(Διά τούς ύποψηφίους σπουδαστάς τών
Πολυτεχνείων και τών Φυσικομαθημα-
τικών Σχολών).

II. ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟΝ
ΙΑΤΡΙΚΗΣ
Τηλ. 628.709

(Διά τούς ύποψηφίους σπουδαστάς τών
Ίατρικών και Φαρμακευτικών Σχολών).

Δ Ι Δ Α Σ Κ Ο Υ Ν :

Α. Γκόνοσ, Ι. Ίωάννου, Ε. Κασσωτάκης,
Α. Μακρήσ, Μ. Μακρόπουλοσ, Σ. Μι-
κρούττικοσ, Ν. Πάγκαλοσ, Α. Ρούστασ,
Γ. Σπηλιόπουλοσ.

Δ Ι Δ Α Σ Κ Ο Υ Ν :

Α. Μακρήσ, Μ. Μακρόπουλοσ, Ν. Πάγ-
καλοσ, Α. Ρούστασ, Γ. Σπηλιόπουλοσ.

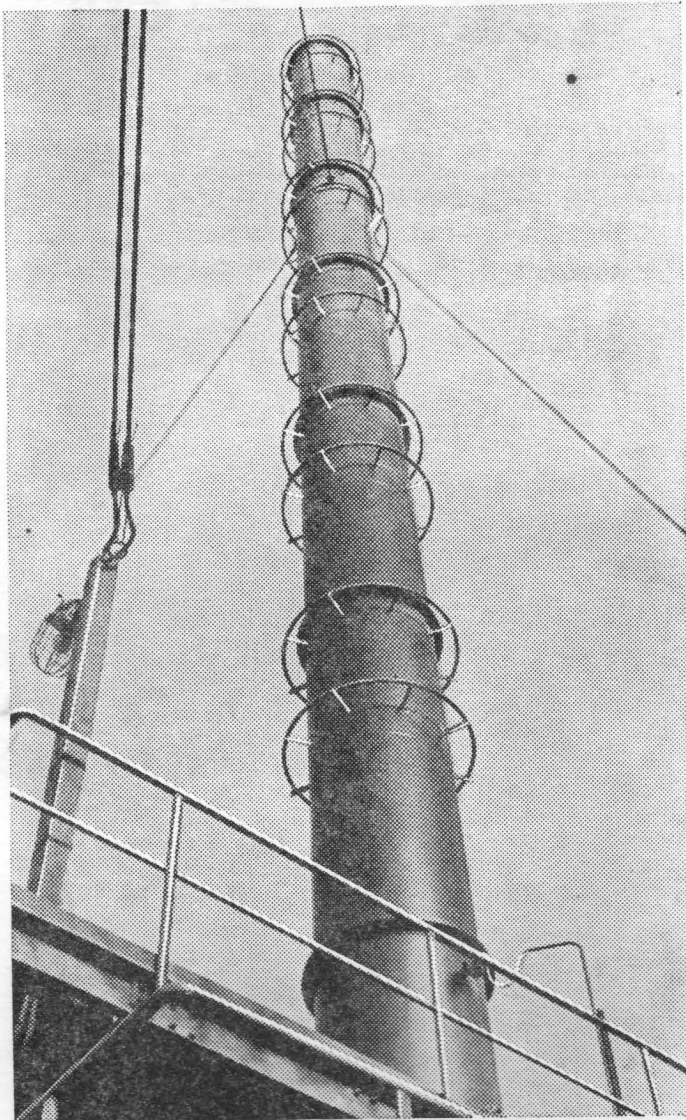
Ε Γ Γ Ρ Α Φ Α Ι : από 1ης Σεπτεμβρίου 1969

ΕΝΑΡΞΙΣ ΜΑΘΗΜΑΤΩΝ: 1η Όκτωβρίου 1969

WACKER

Silicone

Λύουν πολλά προβλήματα εις την βιομηχανίαν.



Έλαια - Γαλακτώματα - Λίπη - Ρητίναι - Καουτσούκ ψυχρού και θερμού βουλκανισμού.

WACKER-CHEMIE GMBH

8 München 22, Postfach 1

Άντιπροσωπεία διὰ τὴν Ἑλλάδα

HOECHST - ΦΑΡΜΑΧΡΩΜ Ε.Π.Ε.

Λ. ΑΜΑΛΙΑΣ 26α - ΤΗΛ. 238.671 - ΑΘΗΝΑΙ 118

"ΑΛΕΚΤΩΡ"

ΕΚΤΥΠΩΣΙΣ: Γ. Ε. Ε. Λ. ΓΕΝΙΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑΙ ΕΚΔΟΣΕΙΣ
ΙΩΑΝΝΗΣ ΛΕΟΝΤΙΑΔΗΣ
ΧΡΥΣΟΣΤΟΜΟΥ 19 — ΤΗΛΕΦ.: 579.840 ΝΕΑ ΚΟΛΟΚΥΝΘΟΥ — ΑΘΗΝΑΙ