

ΤΟΜΟΣ 35ος

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ - ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 1970

ΑΡΙΘΜΟΣ 1-2

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΙΣ

VOLUME 35th

JANUARY - FEBRUARY 1970

NUMBER 1-2

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΟΝ ΧΗΜΙΚΟΝ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ 1969 — INDEX 1969



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

ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως

ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ

Μ έ λ η

ΜΙΑΤΙΑΔΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑΣ
 ΠΑΣΧΑΛΗΣ ΜΟΣΧΟΣ
 ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΟΡΟΣ
 ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΛΑ

Έκ του Διοικητικού Συμβουλίου

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ, Γεν. Γραμματέως
 ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΜΠΟΥΡΑΣ, Ταμίας



**ΓΡΑΦΕΙΑ
 ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ**

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

ΕΤΗΣΙΑΙ ΣΥΝΔΡΟΜΑΙ

I. α) Βιομηχανία, Όργανισμοί, Έπιχειρήσεις	Δρχ. 500
β) Τράπεζαι	» 500
γ) Ίδιωται	» 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



- ◊ Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ και Γ. ΠΑ- Σελ.
ΠΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ: Ίονισμός τών κυ-
κλοπροπανο-, κυκλοβουτανο-, κυκλο-
πεντανο- και κυκλοεξανο- καρβονι-
κῶν ὀξέων εἰς διαλυτικά μέσα δια-
φόρων διηλεκτρικῶν σταθερῶν. 1
- ◊ Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ και Γ. ΠΑ-
ΠΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ: Πόλωσις και ἔπα-
γομένη ἠλεκτρική ροπή λόγω ἀτο-
μικῆς πολώσεως τῶν διμερῶν τοῦ κυ-
κλοεξανοκαρβονικοῦ ὀξέος εἰς τε-
τραχλωράνθρακα 8
- ◊ Α. Κ. ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΥ: Ό-
ρισμένα ἀντιδράσεις συμπλόκων ἑ-
νώσεων τοῦ Τιτανίου και ἄλλων μο-
ρίων. 13
- ◊ Ν. ΚΟΚΟΛΗ: Φθορίζουσαι ἑνώσεις
εἰς τὴν Plodia interpunctella. II. Με-
τατροπή τῆς Ξανθοπτερίνης πρὸς Έ-
ρυθροπτερίνην, Λεπιδοπτερίνην και
Έκαπτερίνην. 17
- ◊ Ν. ΜΙΜΙΚΟΥ και Ι. ΔΟΥΒΟΓΙΑΝ-
ΝΗ: ⁹⁰Sr εἰς ἀνθρώπινα ὀστᾶ 19
- ◊ ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ. 26



CONTENTS

- ◊ D. JANNAKOUDAKIS and G. PAPA-
NASTASIOU: Ionisation von cyclopro-
pan-, cyclobutan-, cyclopentan- und cy-
clohexan- Carbonsäure in Lösungsmitteln
mit verschiedenen Dielektrizitätskonstan-
ten p. 1
- ◊ D. JANNAKOUDAKIS and G. PAPA-
NASTASIOU: Polarisation und indu-
ziertes elektrisches Moment durch Atom-
polarisation der dimeren von Cyclohexan-
carbosäure in Tetrachlorkohlenstoff . . . p. 8
- ◊ Α. Κ. ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ: Some re-
actions of titanium complexes with do-
nor molecules p. 13
- ◊ Ν. ΚΟΚΟΛΙΣ: Fluoreszierende Stoffe aus
Plodia interpunctella. II. Überführung
von Xanthopterin zu Erythropterin,
Lepidopterin und Ekapterin p 17

Έκτόπωση : ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ Κ. ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΣ
 Καλλιγᾶ 27 - Αθήναι - Τηλ. 668.681, 661.411, 667.879

IONISATION VON CYCLOPROPAN-, CYCLOBUTAN-, CYCLOPENTAN- UND CYCLOHEXAN-CARBONSÄURE IN LÖSUNGSMITTELN MIT VERSCHIEDENEN DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTEN

von D. JANNAKOUDAKIS und G. PAPANASTASIOU *

ZUSAMMENFASSUNG

Die Ionisation der vier einfachen alicyclischen Säuren, Cyclopropan-, Cyclobutan-, Cyclopentan- und Cyclohexan-Carbonsäure in Dioxan — Wasser-, Methanol — Wasser- und Dimethylformamid — Wasser — Systemen wird systematisch untersucht.

Die Abhängigkeit des pK und des pK_{total} vom $1/\epsilon$, wie auch des pK_{total} vom $\log C_{\text{H}_2\text{O}}$ wird angegeben.

Die totalen Zahlen der Solvation der entstehenden Ionen, sowie der Radius der Anionen dieser Säuren werden errechnet. Es wird festgestellt, dass die erhaltenen Werte des Radius dieser Anionen als zu klein befunden werden und die Annahme vertreten, dass der in die Gleichung nach der Born-Theorie eintretende Parameter r_{A^-} dem Radius der Verteilungsladung in der Gruppe COO^- entspricht.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Einfluss der Dielektrizitätskonstante und der Ionen-grösse auf die Ionisationskonstante verschiedener Säuren⁽¹⁾, Nitrophenolen⁽²⁾ und Pseudosäuren⁽³⁾ wurden im Anschluss daran auch die vier einfachen alicyclischen Carbonsäuren in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Dioxan — Wasser, Methanol — Wasser und Dimethylformamid — Wasser Systemen von verschiedenen Dielektrizitätskonstanten untersucht.

Der Einfluss der Dielektrizitätskonstante (DK) auf die Ionisation einer einfachen Säure wird, wie bekannt, durch folgende Gleichung gegeben, welche aus der bekannten Theorie von Born errechnet wurde:

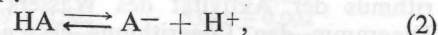
$$\Delta(pK) = \frac{Ne^2}{2 \cdot 2,303 RT} \left(\frac{1}{r_{\text{H}^+}} + \frac{1}{r_{\text{A}^-}} \right) \Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \quad (1)$$

Aus dieser Beziehung wird ersichtlich, dass $\Delta(pK)$ eine lineare Funktion vom $\Delta(1/\epsilon)$ ist, unter der Annahme, dass der Radius der bei der Dissoziation entstehenden Ionen in demselben Lösungssystem unverändert bleibt.

In bestimmten Fällen werden jedoch beträchtliche Abweichungen von der linearen Abhängigkeit beobachtet, vor allem in gemischten wässrigen Systemen mit verhältnismässig grösserem Gehalt an organischem Lösungsmittel, welche zum Teil an die Veränderung der Grösse des Radius, zum Teil an die sprunghafte Veränderung der Basizität des Lösungs-

mittels bei Steigerung des Gehaltes an organischem Lösungsmittel zurückzuführen sind.

Yasuda⁽⁴⁾ behauptet, dass bessere Resultate erhalten werden, wenn die Abhängigkeit des pK_{total} von dem reziproken Wert der DK untersucht wird. Nach Vorschlag des Forschers soll die Dissoziation im Falle der Ionisation der einfachen Säuren nicht unter der einfachen Form:



mit Dissoziationskonstante:

$$K = \frac{\alpha_{\text{A}^-} \cdot \alpha_{\text{H}^+}}{\alpha_{\text{HA}}}, \quad (3)$$

betrachtet werden, sondern statt dessen die totale protolytische Reaktion:



mit Gleichgewichtskonstante:

$$K_{\text{total}} = \frac{\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \alpha_{\text{A}^-}}{\alpha_{\text{HA}} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (5)$$

Aus letzter Gleichung ergibt sich:

$$\log K_{\text{total}} = \log \frac{\alpha_{\text{A}^-} \cdot \alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\alpha_{\text{HA}}} - \log \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

und daraus:

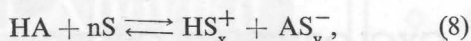
$$pK_{\text{total}} = pK + \log \alpha_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (7)$$

Für die Errechnung des pK_{total} soll danach, wenn nicht die Aktivität, so zumindest die Konzentration des Wassers berücksichtigt werden. Wenn also in einem Koordinaten-System die so erhaltenen Werte von pK_{total} und von $1/\epsilon$ eingesetzt werden, erhält man bei grösserem Gehalt an organischem Lösungs-

* Physikalisch - Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki

mittel verlängerte geradlinige Kurventeile. Dies wurde auch von Dondon⁽⁵⁾ bestätigt.

Glover⁽⁶⁾ nimmt für die Ionisation einer Säure folgende Reaktion an :



wobei S die Moleküle des Lösungsmittels darstellt, mittels welcher die Solvation der entstehenden Ionen erfolgt ($n = x + y$).

Gemäss der Auffassung letzteren Forschers erfolgt, im Falle der mit Wasser gemischten Lösungsmittel, die Solvation der Ionen allerdings hauptsächlich durch die Moleküle des Wassers. Infolgendessen kann angenommen werden, dass S hauptsächlich Wasser darstellt.

Für die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion erhält man :

$$K' = \frac{\alpha_{HS_x^+} \cdot \alpha_{AS_y^-}}{\alpha_{HA} \cdot \alpha_S^n} \quad (9)$$

Da die Darstellung

$$\frac{\alpha_{HS_x^+} \cdot \alpha_{AS_y^-}}{\alpha_{HA}}$$

die gemessene Dissoziationskonstante K angibt, erhält man :

$$\log K' = \log K - n \log \alpha_S \quad (10)$$

$$\text{und} \quad pK = pK' - n \log \alpha_S \quad (11)$$

Setzt man in einem Koordinaten System die Werte von pK und von $\log \alpha_S$, so kann man aus der Neigung der erhaltenen Geraden die totale Anzahl (n) der Moleküle der Solvation erhalten.

Da im Falle der mit Wasser gemischten Lösungsmittel die Ionen, wie bereits erwähnt, hauptsächlich durch Wasser solvatisiert werden, stellt α_S die Aktivität des Wassers im System dar. An Stelle des Logarithmus der Aktivität des Wassers kann man im Diagramm den Logarithmus dessen Konzentration setzen. Aus diesem Diagramm ($pK - \log C_{H_2O}$), erhält man dann die sogenannte «scheinbare totale Zahl» der Solvation der Ionen.

Experimentelles

Für die Errechnung des pK der benutzten Säuren wurde die bekannte potentiometrische pH-Methode angewandt. Ein Beckman «Research pH-meter», $\pm 0,001$ pH-Einheit, wurde dazu benutzt, welches mit aussen-Kalomel — (39071) und Glass-Elektrode (41260) ausgestattet war.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante der benutzten Lösungssystemen erfolgte durch ein WTW-DM01- Dipolmeter.

Die Säuren, mit Ausnahme der Cyclobutancarbonsäure, wurden von der Fa Fluka AG bezogen. Die Cyclobutancarbonsäure ist von uns nach der Methode von Heisig und Stodola⁽⁷⁾ hergestellt worden. Sämtliche Säuren wurden vor deren Benutzung durch Destillation weiter gereinigt. Die benutzten Destillate

hatten die Sdp. 182°, 195°, 215° und 234°C (bei 760 mm Hg.).

Sämtliche organischen Lösungsmittel wurden von der Fa Fluka AG bezogen. Das Dioxan «absolut purum» wurde vor jeder Benutzung durch die in der Monographie von Stumpf beschriebene Methode weiter gereinigt⁽⁸⁾ und das Destillat Sdp 101-101,2°C benutzt. Das Methanol «absolut und acetone frei puriss P.A.» wurde ebenfalls vor jeder Benutzung zur weiteren Reinigung überdestilliert und das Destillat Sdp 64,7°C (bei 760 mm Hg) benutzt. Vom Dimethylformamid erhielten wir nach Destillation zur Benutzung das Destillat Sdp. 153,5°C (bei mm Hg).

Die in dieser Arbeit benutzten gemischten Lösungsmittel sind in Volumenprozenten (% v/v) angegeben. D.h. die jeweils angegebene Zusammensetzung gibt die Anzahl ml des organischen Lösungsmittels an, welche durch Wasser auf 100 ml verdünnt wurden. Dies ist von besonderer Bedeutung für die Errechnung der Mol-Konzentration des Wassers im System. Zum besseren Verständniss sei folgendes Beispiel angeführt:

In einem Wasser — Methanol — System mit 10% v/v Methanol wird dessen Dichte bestimmt ($\rho = 0,98267$ g/cm³). Daraus wird die Masse von 100 ml des Systems errechnet ($100 \cdot 0,98267 = 98,267$ g). Anschliessend wird die Masse von 10 ml des Methanols errechnet ($10 \cdot 0,7863 = 7,863$ g). Die in 100 ml enthaltene Wassermenge wäre danach $98,278 - 7,863 = 90,404$ g. Diese Wassermenge entspricht einer Konzentration von 50,22 Mol/lit.

Die Experimente sind durchweg bei 25°C ausgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Obwohl Zweck der vorliegenden Arbeit das Studium der Ionisation der vier genannten Säuren in den verschiedenen gemischten Lösungsmitteln war, erschien uns zweckmässig gerade durch dieselbe Technik auch deren pK in wässrigen Lösungen zu bestimmen, um die Genauigkeit dieser Technik unter Kontrolle zu stellen.

In Tabelle I werden, als Beispiel, die erhaltenen Daten für die wässrigen Lösungen der Cyclohexancarbonsäure angegeben.

Aus den Daten dieser Tabelle ergibt sich als Mittelwert :

$$pK = 4,898 \pm 0,003.$$

Aus diesem Wert ergibt sich für die Cyclohexancarbonsäure in wässrigen Lösungen (25°C) :

$$K = 1,26 \cdot 10^{-5}.$$

Dieser Wert deckt sich mit dem von Kilpatrick, Eanes und Morse⁽⁹⁾ gefundenen Wert.

Mit derselben Methode und Technik wurden anschliessend die pK- und K-Werte der übrigen Säuren in wässrigen Lösungen ermittelt :

Cyclopentan-carbonsäure :

$$pK = 4,997 \pm 0,002, K = 1,01 \cdot 10^{-5}$$

Cyclobutan-carbonsäure :

$$pK = 4,785 \pm 0,002, K = 1,64 \cdot 10^{-5}$$

TABELLE I

Daten von potentiometrischer Titration und pK — Werte der Cyclohexancarbonsäure in wässrigen Lösungen.
 $C_0 = 0,0099$ Mol/lit. Basenkonzentration 0,1 N. V = 25 ml. t = 25°C.

Πίναξ I. Πειραματικά δεδομένα ποτενσιομετρικής τιτλοδοτήσεως και τιμαί του pK του κυκλοεξανοκαρβονικού οξέος εις υδατικά διαλύματα. $C_0 = 0,0099$ Mol/lit. Συγκέντρωσις βάσεως 0,1 N. V = 25 ml. t = 25°C

Zugesetzte ml der Base v	Säurekonzentr. C.10 ⁴ Mol/lit.	Basenkonzentration b.10 ⁴ Mol/lit.	pH	(H+).10 ⁵ Mol/lit.	pK
0,5	97,059	19,608	4,338	4,59	4,922
0,6	96,673	23,437	4,410	3,89	4,895
0,7	96,297	27,237	4,495	3,20	4,892
0,8	95,931	31,008	4,577	2,65	4,892
0,9	95,555	34,749	4,655	2,21	4,893
1,0	95,188	38,461	4,726	1,88	4,891
1,1	94,822	42,145	4,807	1,56	4,901
1,2	94,466	45,801	4,884	1,30	4,908
1,3	94,109	49,429	4,936	1,16	4,890
1,4	93,743	53,030	5,010	0,98	4,893

TABELLE II

pK-Werte der untersuchten Säuren und des reziproken Wertes der DK in den verschiedenen untersuchten gemischten Lösungssystemen.

Πίναξ II. Τιμαί του pK των μελετηθέντων οξέων και του αντίστροφου τής διηλεκτρικής σταθεράς εις τὰ διάφορα μελετηθέντα μικτά διαλυτικά συστήματα.

% (v/v)	$\frac{1}{\epsilon} \cdot 10^3$	Cyclohexan-carbonsäure pK	Cyclopentan-carbonsäure pK	Cyclobutan-carbonsäure pK	Cyclopropan-carbonsäure pK
Dioxan — Wasser					
0	12,732	4,898 ± 0,003	4,997 ± 0,002	4,785 ± 0,002	4,830 ± 0,002
10	14,235	5,238 ± 0,002	5,239 ± 0,002	5,057 ± 0,002	5,016 ± 0,002
20	16,200	5,552 ± 0,002	5,572 ± 0,002	5,359 ± 0,002	5,330 ± 0,003
30	18,804	5,944 ± 0,004	5,912 ± 0,002	5,732 ± 0,003	5,696 ± 0,004
40	22,366	6,448 ± 0,002	6,346 ± 0,004	6,161 ± 0,003	6,196 ± 0,004
50	27,609	6,877 ± 0,004	6,831 ± 0,004	6,617 ± 0,004	6,519 ± 0,004
Methanol — Wasser					
10	13,310	5,032 ± 0,002	5,128 ± 0,003	4,915 ± 0,002	4,936 ± 0,003
20	13,943	5,217 ± 0,002	5,255 ± 0,003	5,089 ± 0,002	5,091 ± 0,002
30	14,751	5,476 ± 0,001	5,469 ± 0,003	5,287 ± 0,002	5,286 ± 0,002
40	15,773	5,728 ± 0,001	5,750 ± 0,001	5,504 ± 0,003	5,508 ± 0,001
50	16,653	6,008 ± 0,001	5,994 ± 0,002	5,818 ± 0,003	5,754 ± 0,002
60	17,966	6,290 ± 0,002	6,314 ± 0,002	—	6,059 ± 0,003
70	19,627	6,556 ± 0,003	6,605 ± 0,002	—	6,354 ± 0,002
Dimethylformamid — Wasser					
10	13,000	5,193 ± 0,003	5,267 ± 0,005	5,046 ± 0,004	5,040 ± 0,005
20	13,317	5,490 ± 0,002	5,526 ± 0,005	5,334 ± 0,005	5,298 ± 0,005
30	13,816	5,847 ± 0,002	5,825 ± 0,004	5,653 ± 0,003	5,610 ± 0,005
40	14,399	6,217 ± 0,003	6,261 ± 0,002	6,022 ± 0,003	5,973 ± 0,004
50	15,179	6,671 ± 0,003	6,696 ± 0,003	6,479 ± 0,003	6,410 ± 0,003

Cyclopropan-carbonsäure :

$pK = 4,830 \pm 0,002, K = 1,48 \cdot 10^{-5}$

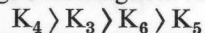
Die von uns gefundenen Werte stimmen absolut auch für diese Säuren mit den von Kilpatrick und Morse⁽¹⁰⁾ gefundenen Werten, $1,03 \cdot 10^{-5}$, $1,64 \cdot 10^{-5}$ und $1,49 \cdot 10^{-5}$ überein.

Ähnlich wurden auch die Werte von pK sämtlicher Säuren in den benutzten Lösungssystemen errechnet.

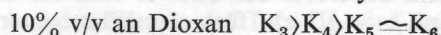
Diese sind in Tabelle II zusammenfassend angegeben

Aus den erhaltenen pK-Werten der untersuchten Säuren ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

In den wässrigen Lösungen :



In den Dioxan — Wasser — Systemen :



30% v/v	»	$K_3 \sim K_4 \setminus K_5 \sim K_6$
40% v/v	»	$K_3 \sim K_4 \setminus K_5 \sim K_6$
50% v/v	»	$K_3 \sim K_4 \setminus K_5 \sim K_6$

In den Methanol — Wasser — Systemen :

10% v/v an Methanol	$K_4 \setminus K_3 \setminus K_6 \setminus K_5$
20% v/v	» $K_3 \sim K_4 \setminus K_6 \sim K_5$
30% v/v	» $K_3 \sim K_4 \setminus K_5 \sim K_6$
40% v/v	» $K_3 \sim K_4 \setminus K_5 \sim K_6$
50% v/v	» $K_3 \sim K_4 \setminus K_5 \sim K_6$

In den Dimethylformamid — Wasser — Systemen :

10% v/v an DMF	$K_3 \sim K_4 \setminus K_6 \setminus K_5$
20% v/v	» $K_3 \sim K_4 \setminus K_5 \sim K_6$
30% v/v	» $K_3 \sim K_4 \setminus K_5 \sim K_6$
40% v/v	» $K_3 \sim K_4 \setminus K_5 \sim K_6$
50% v/v	» $K_3 \sim K_4 \setminus K_5 \sim K_6$

K_3, K_4, K_5, K_6 stellen der Reihe nach die Werte der Dissoziationskonstante von Cyclopropan-, Cyclobutan-, Cyclopentan- und Cyclohexan-carbonsäure dar.

In Abb. 1 sind obige Werte in übersichtlichen Kurven angegeben.

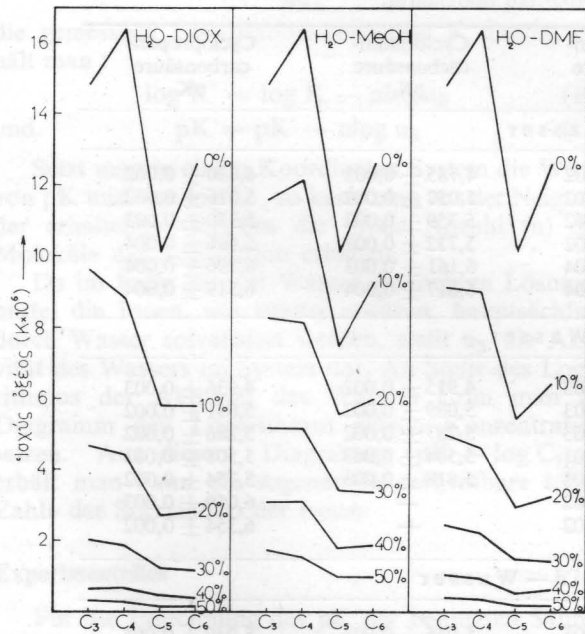


Abb. 1. Vergleichende Diagramme der Stärke der vier untersuchten Säuren in den verschiedenen Lösungssystemen. C_3, C_4, C_5 und C_6 bedeuten die Stellen von Cyclopropan-, Cyclobutan-, Cyclopentan- und Cyclohexan-carbonsäure.

Σχ. 1. Συγκριτικόν διάγραμμα τῆς ἰσχύος τῶν τεσσάρων μελετηθέντων ὀξέων εἰς τὰ διάφορα διαλυτικά συστήματα. Τὰ C_3, C_4, C_5 καὶ C_6 παριστοῦν τὰς θέσεις τοῦ κυκλοπροπανο-, κυκλοβουτανο-, κυκλοπεντανο- καὶ κυκλοεξανο- καρβονικοῦ ὀξέος.

Auf Grund der Werte der Tab. II sind die Diagramme $\Delta(pK) - \Delta(1/\epsilon)$ für sämtliche untersuchten Säuren erhalten. In Abb. 2 werden, als Beispiel,

die Kurven von Cyclohexancarbonsäure für die drei benutzten Lösungssysteme angegeben.

Aus den erhaltenen Diagrammen aller Versuchs-fälle ist die lineare Funktion $\Delta(pK) - \Delta(1/\epsilon)$ herausgegriffen, woraus sich folgende einfachen Beziehungen ergaben :

Für die Cyclohexancarbonsäure

In Dioxan — Wasser — Systemen :

$$\Delta(pK) = 150,6 \Delta(1/\epsilon) \text{ bis } 40\% \text{ v/v an Dioxan}$$

In Methanol-Wasser — Systemen :

$$\Delta(pK) = 280,0 \Delta(1/\epsilon) \text{ bis } 60\% \text{ v/v an Methanol}$$

In DMF-Wasser — Systemen :

$$\Delta(pK) = 706,8 \Delta(1/\epsilon) \text{ bis } 50\% \text{ v/v an DMF.}$$

Für die Cyclopentancarbonsäure

In Dioxan — Wasser — Systemen :

$$\Delta(pK) = 140,1 \Delta(1/\epsilon) \text{ bis } 40\% \text{ v/v an Dioxan}$$

In Methanol-Wasser — Systemen :

$$\Delta(pK) = 254,1 \Delta(1/\epsilon) \text{ bis } 60\% \text{ v/v an Methanol}$$

In DMF — Wasser — Systemen :

$$\Delta(pK) = 665,4 \Delta(1/\epsilon) \text{ bis } 50\% \text{ v/v an DMF.}$$

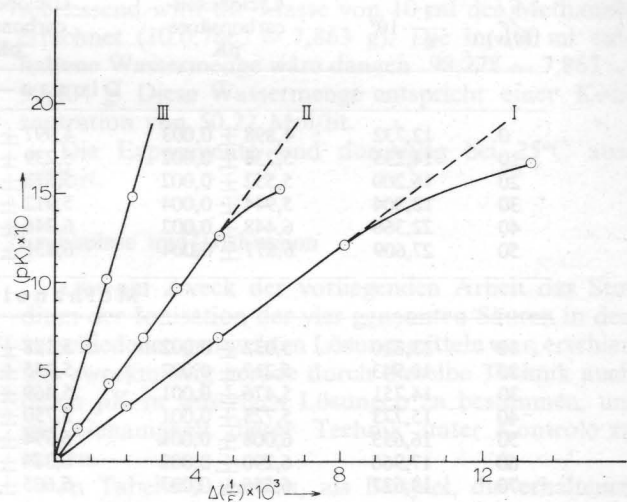


Abb. 2. Abhängigkeit des $\Delta(pK)$ der Cyclohexancarbonsäure vom $\Delta(1/\epsilon)$ in Dioxan — Wasser- (I), Methanol — Wasser- (II) und Dimethylformamid — Wasser- (III) Lösungen.

Σχ. 2. Ἐξάρτησις τοῦ $\Delta(pK)$ τοῦ κυκλοεξανοκαρβονικοῦ ὀξέος ἐκ τοῦ $\Delta(1/\epsilon)$ εἰς ὕδατο - διοξανικά (I), ὕδατο - μεθανολικά (II) καὶ ὕδατο - διμεθυλοφορμαμιδικά (III) διαλύματα.

Für die Cyclobutancarbonsäure

In Dioxan — Wasser — Systemen :

$$\Delta(pK) = 139,3 \Delta(1/\epsilon) \text{ bis } 40\% \text{ v/v an Dioxan}$$

In Methanol-Wasser — Systemen :

$$\Delta(pK) = 259,4 \Delta(1/\epsilon) \text{ bis } 50\% \text{ v/v an Methanol.}$$

In DMF — Wasser — Systemen :

$$\Delta(pK) = 679,2 \Delta(1/\epsilon) \text{ bis } 50\% \text{ v/v an DMF.}$$

Für die Cyclopropan-carbonsäure

In Dioxan — Wasser — Systemen :
 $\Delta(pK) = 146,6 \Delta(1/\epsilon)$ bis 40% v/v an Dioxan
 In Methanol-Wasser — Systemen :
 $\Delta(pK) = 240,9 \Delta(1/\epsilon)$ bis 60% v/v an Methanol
 In DMF — Wasser — Systemen :
 $\Delta(pK) = 647,4 \Delta(1/\epsilon)$ bis 50% v/v an DMF.

Es wird ersichtlich, dass bis zu dem jeweils angegebenen Gehalt an organischen Lösungsmittel, die aus der Born-Theorie sich ergebende Gleichung gilt. Es kann also angenommen werden, dass bis zu dem angegebenen Gehalt an organischen Lösungsmittel die Grösse des Radius der bei der Dissoziation entstehenden Ionen in jedem Lösungssystem praktisch konstant bleibt.

Anschließend wurde die Abhängigkeit des pK_{total} abermals vom $1/\epsilon$ für die Systeme Dioxan — Wasser und Methanol — Wasser untersucht. Das System Dimethylformamid — Wasser wurde in diesem Falle herausgelassen, weil die zugesetzte Wassermenge nicht der freien Wassermenge im System entspricht, wegen der Bildung in grossem Masse von Assoziaten komplexer Natur zwischen Wasser und Dimethylformamid⁽¹¹⁾.

In Abb. 3 werden, als Beispiel, die Diagramme $pK_{total} - 1/\epsilon$ für die Cyclohexancarbonsäure in Dioxan — Wasser- und Methanol — Wasser-Systemen angegeben.

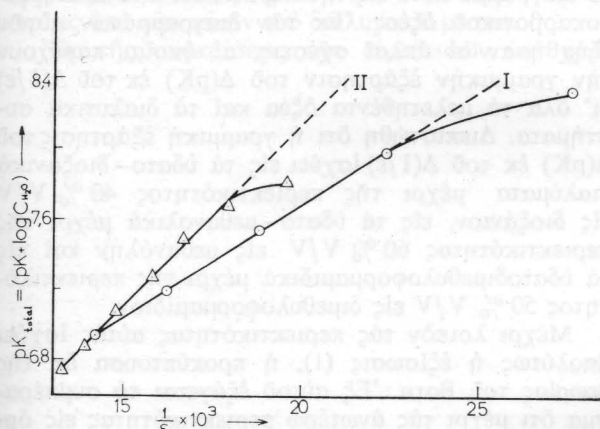


Abb. 3. Abhängigkeit des pK_{total} der Cyclohexancarbonsäure vom $1/\epsilon$ in Dioxan — Wasser- (I) und Methanol — Wasser- (II) Lösungen.

Σχ. 3. Έξάρτησις τοῦ $pK_{ολ}$ τοῦ κυκλοεξανοκαρβονικοῦ ὀξέος ἐκ τοῦ $1/\epsilon$ εἰς ὕδατο-διοξανικά (I) καὶ ὕδατο-μεθανολικά (II) διαλύματα.

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass auch hier Abweichungen von der linearen Abhängigkeit festzustellen sind, genau wie bei den Diagrammen $pK - 1/\epsilon$. Dieselben Ergebnisse sind auch bei den anderen Säuren erzielt worden. Die Abweichungen von der linearen Abhängigkeit bei organischem Lösungsmittelgehalt über eine bestimmte Menge hinaus, kann

demnach für die untersuchten Säuren nicht durch die Annahme von Yasuda⁽⁴⁾ erklärt werden. Es dürfte vielmehr angenommen werden, dass diese Abweichungen auf die Veränderung der Ionengrösse in der Lösung zurückzuführen sind. Anschließend wurde die Abhängigkeit des pK vom $\log C_{H_2O}$ untersucht, um die totalen Zahlen der Ionensolvatation ($n = x + y$) auf Grund der Gleichung (11) zu errechnen.

In Abb. 4 werden, als Beispiel, die $pK - \log C_{H_2O}$ Kurven für Cyclohexancarbonsäure angegeben.

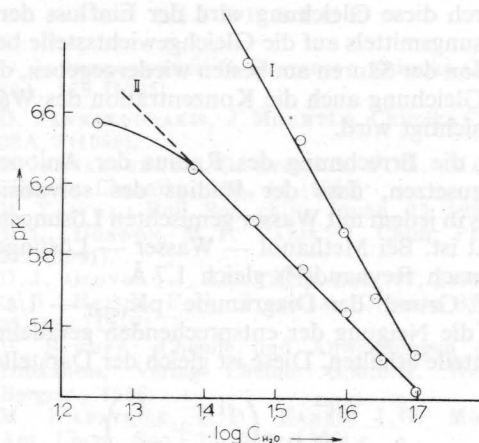


Abb. 4. Abhängigkeit des pK vom $\log C_{H_2O}$ für die Cyclohexancarbonsäure in Dioxan — Wasser- (I) und Methanol — Wasser- (II) Lösungen.

Σχ. 4. Έξάρτησις τοῦ pK ἐκ τοῦ $\log C_{H_2O}$ διὰ τὸ κυκλοεξανοκαρβονικὸν ὀξὺ εἰς ὕδατο-διοξανικά (I) καὶ ὕδατο-μεθανολικά (II) διαλύματα.

Die Neigungen der geradelinigen Kurventeile geben die «totalen Zahlen» der Ionensolvatation an. Die so erhaltenen Werte sind in Tab. III angegeben.

TABELLE III

Werte der Solvatationszahlen der Cyclohexan-, Cyclopentan-, Cyclobutan- und Cyclopropan-Carbonsäure in Dioxan — Wasser- und Methanol — Wasser — Systemen.

Πίναξ III. Τιμαὶ τοῦ ἀριθμοῦ ἐπιδιαλυτώσεως τοῦ κυκλοεξανο-, κυκλοπεντανο-, κυκλοβουτανο- καὶ κυκλοπροπανο- καρβονικοῦ ὀξέος εἰς ὕδατο-διοξανικά καὶ ὕδατο-μεθανολικά διαλύματα.

Säure	Dioxan — H ₂ O MeOH — H ₂ O	
	n	n
Cyclohexan-	7,1	4,1
Cyclopentan-	6,7	3,8
Cyclobutan-	6,6	3,8
Cyclopropan-	6,5	3,5

Aus den Werten der Tab. III wird ersichtlich, dass die Solvatation der Ionen der vier untersuchten Säuren

bei den Dioxan — Wasser — Systemen einer grösseren Anzahl Moleküle des Wassers entspricht, als dies bei den Methanol — Wasser — Systemen der Fall ist.

Schliesslich wurde der Versuch unternommen die Radiusgrösse der Ionen der vier untersuchten Säuren auf Grund der Gleichung :

$$pK_{\text{total}} = \frac{Ne^2}{2 \cdot 2,303 RT} \left(\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{1}{r_{A^-}} \right) \frac{1}{\epsilon} \quad (12)$$

zu errechnen.

Durch diese Gleichung wird der Einfluss der DK des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtsstelle bei der Ionisation der Säuren am besten wiedergegeben, da bei dieser Gleichung auch die Konzentration des Wassers berücksichtigt wird.

Für die Errechnung des Radius der Anionen ist voranzusetzen, dass der Radius des solvatisierten Protons in jedem mit Wasser gemischten Lösungsmittel bekannt ist. Bei Methanol — Wasser — Lösungen ist dieser nach Reynaud⁽¹²⁾ gleich 1,7 Å.

Auf Grund der Diagramme $pK_{\text{total}} - 1/\epsilon$ wird jeweils die Neigung der entsprechenden geradelinigen Kurventeile erhalten. Diese ist gleich der Darstellung :

$$\frac{Ne^2}{2 \cdot 2,303 RT} \left(\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{1}{r_{A^-}} \right)$$

Die auf diese Weise erhaltenen r_{A^-} — Werte der Cyclohexan-, Cyclopentan-, Cyclobutan- und Cyclopropan-Carbonsäure in Methanol — Wasser — Lösungen sind der Reihe nach folgende : 0,9, 1,0, 1,0 und 1,2 Å.

Diese Werte sind für die solvatisierten Anionen der vier untersuchten Säuren als zu klein zu betrachten. Daraus kann man schliessen, dass die Gleichung nach der Born-Theorie keine quantitativen, sondern nur vergleichende Ergebnisse für die Radiusgrösse der solvatisierten Anionen liefert.

Die auf Grund dieser Gleichung erhaltenen Werte können allgemein durch die Annahme erklärt werden, dass die in diese Beziehung eintretenden Radien nicht der Radiusgrösse des ganzen solvatisierten Ions entsprechen, sondern dem Radius der Verteilungsladung in der entsprechenden anionischen Gruppe, d.h. in der COO^- — Gruppe. Die Grösse dieses Radius wird von der Natur des ganzen Anions beeinflusst und vor allem von der Art des Lösungsmittels.

Auf Grund der Methode von Yasuda und der experimentellen Ergebnisse von Bacarella, Grundwald und Marshall⁽¹³⁾ erhielt Reynaud⁽¹²⁾ für die Benzoesäure in Methanol — Wasser — Systemen den Wert $r_{A^-} = 1,21$ Å. Dieser Wert stimmt gut mit den von uns erhaltenen Werten überein. Auch dieser Forscher nimmt an, dass der kleine Wert des Radius des Anions der Benzoesäure auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass die Ladung des Anions (A^-) sich hauptsächlich auf der Gruppe COO^- befindet.

Durch Vergleichung der von uns gefundenen Werte des Parameters r_{A^-} ergibt sich, dass der Radius der Verteilungsladung in der anionischen Gruppe in Me-

thanol — Wasser — Lösungen bei Cyclopropan-carbonsäure am grössten und bei Cyclohexancarbonsäure am kleinsten ist.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ίονισμός των κυκλοπροπανο-, κυκλοβουτανο-, κυκλοπεντανο- και κυκλοεξανο-καρβονικών οξέων εις διαλυτικά μέσα διαφόρων διηλεκτρικών σταθερών

Υπό Δ. Γιαννακουδάκη και Γ. Παπαναστασίου

Έν τῷ πλαισίῳ τῆς ἐρεῦνης μας ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς καὶ τοῦ μεγέθους τῶν ἰόντων ἐπὶ τῆς σταθερᾶς ἰονισμοῦ διαφόρων οξέων, νιτροφαινολῶν καὶ ψευδοξέων ἀνελήφθη καὶ ἡ προσπάθεια συστηματικῆς μελέτης τῶν τεσσάρων ἀπλῶν ἀλεικυκλικῶν καρβονικῶν οξέων εἰς διάφορα διαλυτικά μέσα, ἤτοι εἰς ὕδατο-διοξανικά, ὕδατο-μεθανολικά καὶ ὕδατο-διμεθυλοφορμαμίδικά συστήματα.

Υπελογίσθησαν αἱ τιμαὶ τοῦ pK καὶ τῆς K τῶν οξέων αὐτῶν διὰ τῆς μεθόδου τῆς ποτενσιομετρικῆς τιτλοδοτήσεως εἰς συστήματα μὲ διάφορον περιεκτικότητα εἰς ὀργανικὸν διαλύτην (πίναξ II, σχῆμα 1) καὶ ἐλήφθησαν τὰ χαρακτηριστικὰ διαγράμματα $\Delta(pK) - \Delta(1/\epsilon)$. Εἰς τὸ σχ. 2 παρέχεται ὡς παράδειγμα τὸ διάγραμμα αὐτὸ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ κυκλοεξανοκαρβονικοῦ οξέος. Ἐκ τῶν διαγραμμάτων αὐτῶν ἐξήχθησαν αἱ ἀπλᾶι σχέσεις, αἱ ὁποῖαι παρέχουν τὴν γραμμικὴν ἐξάρτησιν τοῦ $\Delta(pK)$ ἐκ τοῦ $\Delta(1/\epsilon)$ δι' ὅλα τὰ μελετηθέντα οξέα καὶ τὰ διαλυτικά συστήματα. Διεπιστώθη ὅτι ἡ γραμμικὴ ἐξάρτησις τοῦ $\Delta(pK)$ ἐκ τοῦ $\Delta(1/\epsilon)$ ἰσχύει εἰς τὰ ὕδατο-διοξανικά διαλύματα μέχρι τῆς περιεκτικότητος 40 % V/V εἰς διοξάνιον, εἰς τὰ ὕδατο-μεθανολικά μέχρι τῆς περιεκτικότητος 60 % V/V εἰς μεθανόλην καὶ εἰς τὰ ὕδατοδιμεθυλοφορμαμίδικά μέχρι τῆς περιεκτικότητος 50 % V/V εἰς διμεθυλοφορμαμίδιον.

Μέχρι λοιπὸν τὰς περιεκτικότητας αὐτὰς ἰσχύει ἀπολύτως ἡ ἐξίσωσις (1), ἡ προκύπτουσα ἐκ τῆς θεωρίας τοῦ Born. Ἐξ αὐτοῦ ἐξάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι μέχρι τὰς ἀνωτέρω περιεκτικότητας εἰς ὀργανικὸν διαλύτην τὸ μέγεθος τῶν ἀκτίνων τῶν προκυπτόντων κατὰ τὴν διάστασιν ἰόντων τῶν μελετηθέντων οξέων παραμένει πρακτικῶς σταθερόν.

Έν συνεχείᾳ ἐξητάσθη ἡ ἐξάρτησις τοῦ pK_{δλ} καὶ πάλιν ἐκ τοῦ $1/\epsilon$ καὶ διεπιστώθη ὅτι καὶ ἐν προκειμένῳ αἱ ἀποκλίσεις εἰς τὰς γραμμικὰς ἐξαρτήσεις ἐμφανίζονται ἄνω τῶν αὐτῶν ὡς ἄνω περιεκτικότητων. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν διαγραμμάτων $pK - 1/\epsilon$. Ἐπομένως ἄνω τῶν περιεκτικότητων αὐτῶν εἰς ὀργανικὸν διαλύτην πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι τὸ μέγεθος τῶν ἀκτίνων τῶν προκυπτόντων ἰόντων ἄρχεται μεταβαλλόμενον. Εἰς τὸ σχῆμα 3 παρέχεται καὶ πάλιν ὡς παράδειγμα ἡ ἐξάρτησις τοῦ pK_{δλ} ἐκ τοῦ $1/\epsilon$ διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ κυκλοεξανοκαρβονικοῦ οξέος.

Έν συνεχεία έμελετήθη ή εξάρτησις του pK εκ του λογαρίθμου της συγκεντρώσεως του ύδατος εις τὸ σύστημα (παράδειγμα σχ. 4) καί υπελογίσθησαν βάσει των ληφθέντων διαγραμμάτων οί δλικοί αριθμοί επιδιαλυτώσεως των ιόντων των μελετηθέντων οξέων εις τὰ ύδατο-διοξανικά καί ύδατο-μεθανολικά διαλύματα (πίναξ III).

Ούτως εύρέθη ότι ή επιδιαλύτωσις των ιόντων καί των τεσσάρων εξετασθέντων οξέων αντιστοιχεί εις μεγαλύτερον αριθμόν μορίων ύδατος εις την περίπτωσιν των ύδατο-διοξανικών διαλυμάτων από οτι εις την περίπτωσιν των ύδατο-μεθανολικών τοιούτων.

Τέλος βάσει της σχέσεως (12) υπελογίσθη ή παράμετρος γ_A - των ανιόντων των τεσσάρων οξέων, εις τὰ ύδατο-μεθανολικά διαλύματα. Αί ούτως εύρεθείσαι τιμαί της παραμέτρου γ_A - είναι 0,9, 1,0, 1,0 καί 1,2 Å, διά τὸ κυκλοεξανο-, κυκλοπεντανο-κυκλοβουτανο- καί κυκλοπροπανο-καρβονικόν οξυ αντιστοιχώς.

Αί τιμαί αὐταί θεωροῦνται ως μικραί διά τὰς ακτίνας των επιδιαλυτωμένων ανιόντων των οξέων αὐτών. Έκφράζεται τελικώς ή υπόθεσις ότι ή παράμετρος γ_A -, ή υπεισερχομένη εις την εξίσωσιν, την προκύπτουσιν εκ της θεωρίας του Born δέν αντιστοιχεί εις την ακτίνα του ὄλου επιδιαλυτωμένου ανιόντος, αλλά δίδει την ακτίνα κατανομής του φορτίου εις την αντίστοιχον ανιονικήν ομάδα, ήτοι εις την ομάδα COO^- . Τὸ μέγεθος της ακτινός αὐτῆς επηρεάζεται από την φύσιν του ὄλου ανιόντος καί κυρίως από την φύσιν του διαλυτικού μέσου.

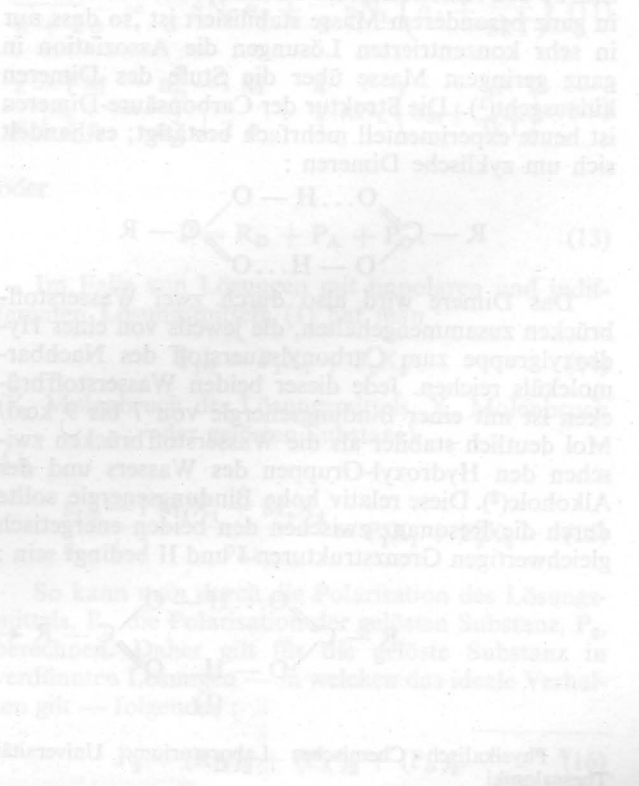
Έκ της συγκρίσεως των εύρεθεισών ὑφ' ἡμῶν

τιμῶν της γ_A - προκύπτει ότι ή ακτις κατανομής του φορτίου εις την ομάδα την φέρουσιν κυρίως τὸ φορτίον του ανιόντος είναι εις τὰ ύδατο-μεθανολικά διαλύματα μεγαλύτερα εις την περίπτωσιν του κυκλοπροπανοκαρβονικού οξέος καί μικροτέρα εις την περίπτωσιν του κυκλοεξανοκαρβονικού οξέος.

(Έργαστήριον Φυσικῆς Χημείας του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

L I T E R A T U R

1. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS : Chimika Chronika, 30A, 179 (1965).
2. D. JANNAKOUDAKIS, J. MOUMTZIS :Chimika Chronika, 33A, 7 (1968).
3. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS, P. G. MAVRIDIS : Chimika Chronika, 31A, 11 (1966).
4. M. YASYDA : Bull. Soc. chim. Japan, 32, 429 (1959).
5. M.L. DONDON, M.T. PARIS : J. Chim. Phys., 58, 222 (1961).
6. D.J. GLOVER : J. Am. Chem. Soc., 87, 5279 (1965).
7. G.B. HEISIG, F.H. STODOLA : Organic Syntheses, 23, 18, (1943).
8. W, STUMPF : «Chemie und Anwendungen des 1,4-Dioxanes», Verlag Chemie G.m.b.H. Weinheim/Bergstr., 1956.
9. M. KILPATRICK, R.D. EANES, J.G. MORSE : J. Am. Chem. Soc., 75, 589 (1953).
10. M. KILPATRICK, J.G. MORSE : J. Am. Chem. Soc., 75, 1854 (1953).
11. A. PARKER : Quarterly Reviews, XVI No 2, 169 (1962).
12. R. REYNAUD : Bull. Soc. Chim. 4605 (1967).
13. A. L. BACARELLA, E. GRUNWALD, H. P. MARSHAL, E. L. PURLEE : J. Org. Chem. 20, 747 (1955).



POLARISATION UND INDUZIERTES ELEKTRISCHES MOMENT DURCH ATOMPOLARISATION DER DIMEREN VON CYCLOHEXANCARBONSÄURE IN TETRACHLORKOHLENSTOFF

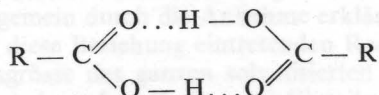
von D. JANNAKOUidakis und G. PAPANASTASIOU *

ZUSAMMENFASSUNG

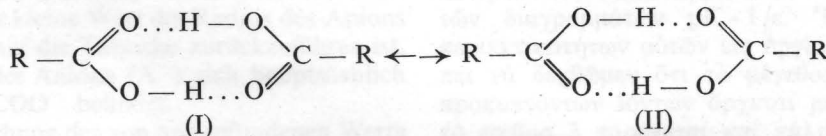
Die Polarisierung der Cyclohexancarbonsäure im Tetrachlorkohlenstoff wird bei 25°C untersucht. Die Atompolarisation der in der Lösung entstehenden Dimeren der genannten Säure wird ermittelt und dabei festgestellt, dass diese beträchtlich hoch ist. Dies ist auf die Existenz der zwei Wasserstoffbrücken im Dimeren zurückzuführen.

Aus dem erhaltenen Wert der Atompolarisation wird das induzierte elektrische Moment der Dimeren der Cyclohexancarbonsäure im Tetrachlorkohlenstoff errechnet, wobei festgestellt wird, dass dieses (1,03 Debye) um etwas grösser als das der entsprechenden Dimeren der Essigsäure (0,98 Debye) ist.

Es ist bereits bekannt, dass die Carbonsäuren in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, bis herab zu äusserst niedrigen Konzentrationen als Assoziat vorliegen. Interessant ist, dass bei den Carbonsäuren, im Gegensatz zu den Alkoholen und Phenolen, die dimere Stufe in ganz besonderem Masse stabilisiert ist, so dass nur in sehr konzentrierten Lösungen die Assoziation in ganz geringem Masse über die Stufe des Dimeren hinausgeht⁽¹⁾. Die Struktur der Carbonsäure-Dimeren ist heute experimentell mehrfach bestätigt; es handelt sich um zyklische Dimeren:



Das Dimere wird also durch zwei Wasserstoffbrücken zusammengehalten, die jeweils von einer Hydroxylgruppe zum Carbonylsauerstoff des Nachbarmoleküls reichen. Jede dieser beiden Wasserstoffbrücken ist mit einer Bindungsenergie von 7 bis 9 kcal/Mol deutlich stabiler als die Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxyl-Gruppen des Wassers und der Alkohole⁽²⁾. Diese relativ hohe Bindungsenergie sollte durch die Resonanz zwischen den beiden energetisch gleichwertigen Grenzstrukturen I und II bedingt sein:



Der Wasserstoff fungiert in den Wasserstoffbrücken nicht etwa als ein zweiwertiges Element, wie es auf den ersten Blick nach der Valenzstrichformel erscheinen könnte. Der Elektronen-Zustand eines zweiwertigen Wasserstoffatoms würde 2s oder 2p sein, dem eine zu grosse Energie zukommt, um bei einer H-Brückenbindung stabil zu sein. Für eine H-Brücke ist die Polarität der Bindung, an welcher das H-Atom beteiligt ist, ausschlaggebend⁽³⁾.

Diese Dimeren müssten, auf den ersten Blick, eines permanenten elektrischen Moments ermangeln. Im elektrischen Feld müssten sie jedoch ein induziertes elektrisches Moment vorzeigen hauptsächlich wegen einer Atompolarisation auf beiden Wasserstoffbrücken.

In der vorliegenden Arbeit wird die Ermittlung dieses induzierten elektrischen Moments der Dimeren durch die Untersuchung der Polarisierung im Falle der Cyclohexancarbonsäure in Tetrachlorkohlenstoff beabsichtigt.

Es wäre zweckmässig einiges über die Polarisationserscheinungen bei der Einwirkung des elektrischen Feldes auf die Materie vorzuschicken.

Wenn auf die Moleküle eines Dielektrikums, dessen positive und negative Ladungsschwerpunkte zusammenfallen, ein elektrisches Feld von der Stärke E ein-

* Physikalisch - Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki

wirkt, wird das Dielektrikum polarisiert. Bekanntlich wird der Schwerpunkt der positiven Ladung in Feld-

richtung, derjenige der negativen Ladung entgegengesetzt verlagert. Auf diese Art kommt ein induziertes elektrisches Moment, $\mu_{ind.}$, zustande :

$$\mu_{ind.} = \alpha \cdot E. \quad (1)$$

Dabei drückt α die elektrostatische Polarisierbarkeit des Moleküls aus. Diese Polarisierbarkeit des Einzelmoleküls verbindet sich mit der Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ und dessen Molvolumen durch die Beziehung von Clausius-Mossoti⁽⁴⁾

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha = P_i. \quad (2)$$

(N_L Loschmidtsche Zahl)

P_i wird bekanntlich als Molpolarisation bezeichnet.

Diese Beziehung gilt nur für das statische Feld, d.h. für unendlich lange Wellen.

Die Gesamtpolarisation P ist zusammengesetzt aus :

1. der von einer Verschiebung der Elektronenhülle herrührenden Elektronenpolarisation P_E ,
2. der durch eine Verlagerung der schwereren Atomkerne verursachten Atompolarisation P_A und
3. dem Anteil, welcher durch Orientierung der bereits (bei polaren Stoffen) vor Anlegen des Feldes vorhanden gewesenen Dipole entsteht (Orientierungspolarisation P_O).

$$P = P_E + P_A + P_O. \quad (3)$$

Die Summe von $P_E + P_A$ wird zusammengefasst auch «Verschiebungspolarisation» genannt, gegenüber der Orientierungspolarisation polar gebauter Substanzen.

Häufig wird auch folgende Bezeichnung benutzt :

$$P = \underbrace{P_E + P_A}_{\text{optisches Glied}} + \underbrace{P_O}_{\text{Dipol - Glied}}. \quad (4)$$

Nach der Maxwell'schen Theorie des Lichtes wird die durch eine hochfrequente Schwingungen ausgelöste Polarisation des Dielektrikums mit dessen Dielektrizitätskonstante ϵ und dem Brechungsindex n verknüpft : $\epsilon = n^2$.

Daraus wird von Lorenz und Lorentz für gasförmige Substanzen die Formel abgeleitet⁽⁵⁾ :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = P_E + P_A = R. \quad (5)$$

(R = Molrefraktion)

Bei der Bestimmung des optischen Gliedes durch refraktometrische Messungen taucht dabei die Frage nach der Wellenlänge des zur Messung von n benutzten Lichtes auf. Sollen die ultraroten Eigenschwingungen der Atomkerne, d.h. die Atompolarisation erfasst werden, muss R aus zwei Messungen bei verschiedenen

Wellenlängen λ_1 und λ_2 auf unendlich lange Wellen extrapoliert werden⁽⁶⁾.

$$R_\infty = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{(\lambda_2^2/R_2 - \lambda_1^2/R_1)}. \quad (6)$$

R_1 und R_2 stellen dabei die für λ_1 und λ_2 gefundenen Werte für R dar.

Üblicherweise wird jedoch n_D bestimmt, d.h. nur die Elektronenpolarisation erfasst⁽⁷⁾.

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho} = P_E. \quad (7)$$

Der Beitrag der Orientierungspolarisation P_O zur Gesamtpolarisation P kann bei Vorliegen eines permanenten elektrischen Moments μ nach Debye aus der klassischen Statistik abgeleitet werden⁽⁸⁾. Es ist :

$$P_O = \frac{4}{3} \pi N_L \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (8)$$

Daraus folgt die endgültige Debyesche Beziehung :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha + \frac{4}{3} \pi N_L \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (9)$$

Da aber α auf die Atom- und Elektronenpolarisation zurückzuführen ist, kann hinzugesetzt werden :

$$\alpha = \alpha_A + \alpha_E. \quad (10)$$

Folglich :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha_E + \frac{4}{3} \pi N_L \left(\alpha_A + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (11)$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho} + \frac{4}{3} \pi N_L \left(\alpha_M + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (12)$$

oder

$$P = R_D + P_A + P_O. \quad (13)$$

Im Falle von Lösungen mit unpolaren und indifferenten Lösungsmitteln (1) hat man :

$$P_{1,2} = P_1 X_1 + P_2 X_2. \quad (14)$$

(X_1 Molenbruch des Lösungsmittels, X_2 Molenbruch der gelösten Substanz)

d.h.

$$\frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \frac{M_1 X_1 + M_2 X_2}{\rho_{1,2}} = P_1 X_1 + P_2 X_2. \quad (15)$$

So kann man durch die Polarisation des Lösungsmittels, P_1 , die Polarisation der gelösten Substanz, P_2 , berechnen. Daher gilt für die gelöste Substanz in verdünnten Lösungen — in welchen das ideale Verhalten gilt — folgendes :

$$P_2 = (R_D)_2 + (P_A)_2 + (P_O)_2. \quad (16)$$

Falls die Moleküle der gelösten Substanz eines permanenten elektrischen Moments ermangeln, wie es sich in den zyklischen Dimeren der Carbonsäure ereignet, dann ergibt sich :

$$P_2 = (R_D)_2 + (P_A)_2 \quad (17)$$

Es ist also möglich, aus P_2 und $(R_D)_2$ der gelösten Substanz den $(P_A)_2$ -Wert zu ermitteln, und aus diesem den $(\alpha_A)_2$ -Wert ihrer Atompolarisation zu berechnen.

Für $(P_A)_2$ ergibt sich :

$$(P_A)_2 = \frac{4}{3} \pi N_L (\alpha_A)_2 = \frac{4}{3} \pi N_L \frac{(\mu_A)^2}{3kT} \quad (18)$$

Auf Grund des $(P_A)_2$ -Wertes der gelösten Substanz ist es also möglich, das induzierte elektrische Moment ihrer Moleküle — das auf die Atompolarisation der Moleküle zurückzuführen ist — zu ermitteln.

Die Atompolarisation der Einzelmoleküle ist in der Tat sehr klein. Im Falle aber der zyklischen Dimeren von Carbonsäure muss die Atompolarisation wegen der Existenz der doppelten Wasserstoffbrücke im Dimeren verhältnismässig hoch sein.

Experimentelles

Für die Messungen der Dielektrizitätskonstante (DK) diente das DMO1 — Dipolmeter der Firma WTW, das mit Messzellen DFL-1 und DFL-2 für den Messbereich von DK-Werten, 1,8-6,9 versehen ist.

Für die Messungen des Brechungsindex (n) diente das Abbe 56 — Refraktometer der Firma Bausch und Lomb mit thermostatisierten Prismen.

Die Dichte wurde mit Hilfe eines Pyknometers nach Sprengel gemessen.

Die benutzte Cyclohexancarbonsäure wurde von der Fa Fluka AG bezogen. Kurz vor Gebrauch wurde sie destilliert und ein Bruch Sdp. 234°C (bei 760 mm Hg) gewonnen.

Der Tetrachlorkohlenstoff «zur Analyse» wurde von der Fa Merck Darmstadt bezogen. Vor dem Gebrauch wurde er über CaCl_2 teilweise getrocknet. Die vollständige Trocknung desselben erfolgte anschliessend durch P_2O_5 . Schliesslich wurde ein Destillat Sdp. 76,4-76,6°C (bei 760 mm Hg) gewonnen. Das so gewonnene Destillat wurde im Dunkel zur Vermeidung einer photolytischen Umwandlung desselben bewahrt.

Alle Messungen fanden bei einer Temperatur von 25°C ($\pm 0,01^\circ\text{C}$) statt.

Die Konzentration der verwendeten Lösungen der Cyclohexancarbonsäure entsprach einem Molenbruchbereich des Dimeren von 0,005 bis 0,1.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. I werden die erhaltenen Ergebnisse der verwendeten Lösungen für die Dimeren der Cyclohexancarbonsäure in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°C angegeben.

xancarbonsäure in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°C angegeben.

TABELLE I

Werte der Dichte, der Dielektrizitätskonstante und der Polarisation von Lösungen der Cyclohexancarbonsäure — die man als Dimer betrachtet — in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°C.

Πίναξ 1. Τιμαί τής πυκνότητος, τής διηλεκτρικής σταθεράς και τής πολώσεως διαλυμάτων κυκλοεξανοκαρβονικού όξέος — θεωρουμένου ως διμερούς — εις τετραχλωράνθρακα εις 25° C.

Molenbruch der Dimeren X_2	Dichte des Systems $\rho_{1,2}$ (g/cm ³)	Dielektrizitätskonstante des Systems $\epsilon_{1,2}$	Polarisation des Systems $P_{1,2}$
0,0877	1,4782	2,308	33,44
0,0545	1,5154	2,280	31,46
0,0312	1,5444	2,258	30,04
0,0223	1,5555	2,250	29,52
0,0142	1,5658	2,243	29,05
0,0079	1,5743	2,236	28,66
0,0054	1,5774	2,234	28,52
0,0000	1,5842	2,228	28,20

Die Ermittlung von $P_{1,2}$ erfolgte auf Grund der Gleichung :

$$P_{1,2} = \frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \frac{M_{1,2}}{\rho_{1,2}} = \frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho_{1,2}}$$

Anschliessend wurde der P_2 -Wert von Tetrachlorkohlenstoff auf Grund der untenstehenden Gleichung berechnet :

$$P_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_1}{\rho_1} = 28,20.$$

$$(\epsilon_1 = 2,228, \rho_1 = 1,5842, M_1 = 153,82)$$

Auf Grund dieses P_1 -Wertes und der Gleichung (14) wurden die P_2 -Werte der Dimeren der Cyclohexancarbonsäure erhalten, die in der Tab. II angegeben sind.

TABELLE II

P_2 -Werte von Dimeren der Cyclohexancarbonsäure in den benutzten Lösungen (25°C).

Πίναξ 2. Τιμαί τής P_2 τών διμερών του κυκλοεξανοκαρβονικού όξέος εις τὰ χρησιμοποιηθέντα διαλύματα (25° C).

Molenbruch der Dimeren X_2	P_2	Molenbruch der Dimeren X_2	P_2
0,0877	88,03	0,0142	88,03
0,0545	88,07	0,0079	87,34
0,0312	87,06	0,0054	88,89
0,0223	87,44		

Es ist also ersichtlich, dass die P_2 -Werte der Cyclohexancarbonsäure eine befriedigende Konstanz auf-

weisen, was die Tatsache beweist, dass die Cyclohexancarbonsäure unter den benutzten Konzentrationen in Tetrachlorkohlenstoff praktisch vollständig in dem Zustand der Dimeren existiert. Dies steht im Einklang zu den Ergebnissen der Arbeiten von E. Constant und A. Lebrun⁽⁹⁾, die gefunden haben, dass im genannten Konzentrationsbereich auch die Essigsäure in Tetrachlorkohlenstoff praktisch vollständig im Zustand der Dimeren existiert.

Auf Grund der Werte der Tab. II ergibt sich als Polarisationsmittelwert der Dimeren von Cyclohexancarbonsäure der Wert 87,81 cm³.

Auf Grund der Gleichung :

$$R_{1,2} = \frac{n_{1,2}^2 - 1}{n_{1,2}^2 + 2} \frac{M_{1,2}}{\rho_{1,2}} = \frac{n_{1,2}^2 - 1}{n_{1,2}^2 + 2} \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho_{1,2}}$$

erfolgte die Molrefraktion des Systems in den verschiedenen Konzentrationen.

Die experimentell erhaltenen Werte werden in der Tab. III angegeben.

TABELLE III

Werte der Dichte, des Brechungsindex und der Molrefraktion verschiedener Lösungen von Cyclohexancarbonsäure — die man als Dimer betrachtet — in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°C.

Πίναξ 3. Τιμαί τῆς πυκνότητος, τοῦ δείκτου διαθλάσεως καὶ τῆς μοριακῆς διαθλάσεως διαλυμάτων κυκλοεξανοκαρβονικοῦ ὀξέος — θεωρουμένου ὡς διμεροῦς — εἰς τετραχλωράνθρακα εἰς 25° C.

Molenbruch der Dimeren X ₂	Dichte des Systems ρ _{1,2} (g/cm ³)	Brechungsindex des Systems n _{1,2}	Molrefraktion des Systems R _{1,2}
0,0877	1,4782	1,4585	30,08
0,0545	1,5154	1,4578	28,69
0,0312	1,5444	1,4570	27,68
0,0223	1,5555	1,4570	27,33
0,0142	1,5658	1,4570	27,00
0,0109	1,5702	1,4570	26,87
0,0000	1,5842	1,4570	26,44

Anschliessend wurde auch der R₁-Wert des Tetrachlorkohlenstoffes auf Grund folgender Gleichung berechnet.

$$R_1 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{M_1}{\rho_1} = 26,44$$

$$(n_1 = 1,4570, \rho_1 = 1,5842, M_1 = 153,82)$$

Auf Grund dieses R₁-Wertes und auch der Gleichung :

$$R_{1,2} = X_1 R_1 + X_2 R_2,$$

wurden die R₂-Werte von Dimeren der Cyclohexancarbonsäure erhalten, welche in der Tab. IV angegeben werden.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Werte der Molrefraktion der Dimeren eine kleine Steigerung aufweisen bei gleichzeitiger Zunahme des Dimeren-Molenbruchs. Dies ist auf eine Abweichung des Verhaltens der verhältnismässig konzentrierten Lösungen vom idealen Verhalten zurückzuführen, für welches letztere auch nur die bekannte nachstehende Gleichung gilt :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

TABELLE IV

R₂-Werte von Dimeren der Cyclohexancarbonsäure in den benutzten Lösungen bei 25°C.

Πίναξ 4. Τιμαί τῆς R₂ τῶν διμερῶν τοῦ κυκλοεξανοκαρβονικοῦ ὀξέος εἰς τὰ χρησιμοποιηθέντα διαλύματα (25° C).

Molenbruch der Dimeren X ₂	R ₂
0,0877	67,96
0,0545	67,71
0,0312	66,35
0,0223	66,37
0,0142	66,20
0,0109	66,05

Daher wurde als R₂-Wert, derjenige Wert erhalten, der sich aus dem Diagramm R₂ — X₂ durch Extrapolation bis zum Nullwert der Konzentration von Cyclohexancarbonsäure ergibt :

$$R_2 = 65,64 \text{ cm}^3.$$

So hat man für den Unterschied P₂ — R₂ von Dimeren der Cyclohexancarbonsäure :

$$P_2 - R_2 = 22,17 \text{ cm}^3.$$

Dieser Unterschied ergibt im Falle der Dimeren — wo(P_o)₂ = 0 — ihre Atompolarisation (P_A)₀.

Es ist nun ersichtlich, dass die Atompolarisation der Dimeren der Cyclohexancarbonsäure in Tetrachlorkohlenstoff beträchtlich gross ist, und muss auf die Existenz der zwei Wasserstoffbrücken zurückzuführen sein.

Auf Grund dieses Wertes und der Gleichung (18) ergibt sich :

$$(\alpha_A)_2 = 8,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

und

$$(\mu_A)_2 = 1,03 \text{ Debye}.$$

Der gefundene Wert des induzierten elektrischen Moments der Dimeren von Cyclohexancarbonsäure ist um etwas grösser als der von Pohl, Hobs und Gross⁽¹⁰⁾ bei den Dimeren von Essigsäure in Benzol angegeben (0,94 Debye).

Durch die gleiche Technik und Methode wurde von uns auch der $(\mu_A)_2$ -Wert der Dimeren von Essigsäure in Tetrachlorkohlenstoff ermittelt, der bei 25°C gleich 0,98 Debye gefunden wurde.

Der $(\mu_A)_2$ -Wert der Dimeren von Cyclohexancarbonsäure ist nämlich um etwas grösser als der durch die gleiche Methode für die Dimeren der Essigsäure gefundene. Es ist also anzunehmen, dass die Atom-polarisation der Cyclohexancarbonsäure in Tetrachlorkohlenstoff um etwas grösser ist, als die der Essigsäure.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Πόλωση και έπαγομένη ήλεκτρική ροπή λόγω ατομικής πολώσεως των διμερών του κυκλοεξανοκαρβονικού όξέος εις τετραχλωράνθρακα

Ύπό Δ. Γιαννακουδάκη και Γ. Παπαναστασίου

Εις την έργασίαν αυτήν μελετάται ή πόλωση του κυκλοεξανοκαρβονικού όξέος, εύρισκομένου εις την κατάστασιν τής διαλύσεως έντός τετραχλωράνθρακος.

Διεπιστώθη κατ' αρχάς ότι εις την περιοχήν των χρησιμοποιηθεισών συγκεντρώσεων του κυκλοεξανοκαρβονικού όξέος, αντίστοιχοῦσαν εις μοριακά κλάσματα από 0,005 έως 0,1, τούτο εύρίσκειται σχεδόν πλήρως εις την κατάστασιν των κυκλικών διμερών. Τα διμερή αυτά, στερούμενα μονίμου διπολικής ροπής, έμφανίζουν έντός ήλεκτρικού πεδίου σημαντικήν έπαγομένην διπολικήν ροπήν $(\mu_A)_2$, όφειλομένην κυρίως εις την ατομικήν πόλωσιν $(P_A)_2$ αυτών. Η ατομική αυτή πόλωση αποδίδεται εις την εύκολίαν πολώσεως των δύο ατόμων του ύδρογόνου εις τας δύο αντίστοιχους γεφύρας των κλειστών διμερών.

Αυτη εις την περίπτωσιν των διμερών του κυκλοεξανοκαρβονικού όξέος έντός τετραχλωράνθρακος και εις την θερμοκρασίαν των 25° C, προκύπτουσα τελικώς ως διαφορά τής όλικής πολώσεως των διμερών P_2 (πίναξ II) και τής μοριακής διαθλάσεως αυτών (πίναξ III), εύρέθη ίση προς 22,17 cm³. Η τιμή αυτή αντίστοιχεί, συμφώνως προς την τελικήν έξίσωσιν (18), εις μίαν τιμήν έπαγομένης διπολικής ροπής ίσην προς 1,03 Debye.

Πρός σύγκρισιν τής έπαγομένης αυτής διπολικής ροπής των διμερών του κυκλοεξανοκαρβονικού όξέος εύρέθη δια τής αυτής ακριβώς τεχνικής και μεθόδου και ή έπαγομένη διπολική ροπή των διμερών του όξικου όξέος υπό τας αυτας συνθήκας. Είται δε αυτή ίση προς 0,98 Debye. Καταλήγομεν ούτω εις το συμπέρασμα ότι ή ατομική πόλωση των διμερών του κυκλοεξανοκαρβονικού όξέος έντός τετραχλωράνθρακος είναι κατά τι μόνον μεγαλυτέρα τής τοιαύτης των διμερών του όξικου όξέος.

(Έργαστήριον Φυσικής Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

L I T E R A T U R

1. K. L. WOLF, H. DUNKEN, K. MERKEL: Z. Physik. Chem. B 46, 287 (1940). M. Davies: Chem. Educ., 46, 17 (1969). Siehe auch «die Kernresonanz-Untersuchung» von L. W. Reeves u. W. G. Schneider: Trans. Farad. Soc., 54, 314 (1958).
2. H. A. STAAB: «Einführung in die theoretische organische Chemie» Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1959) p. 675.
3. G. KARAGOUNIS: «Einführung in die Electronentheorie organischer Verbindungen» Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1959) p. 51.
4. O. F. MOSOTTI: Mem. di Mathem. e di fisica in Modena, 24, II, 49 (1850), R. Clausius: «Die mechanische Wärmetheorie», Vol. II, p. 62, Vieweg (1879), siehe auch P. Debye: «Polar molecules» Dover publications, INC. New York (1929) p. 12.
5. H. A. LORENTZ: «Theory of Electrons»; Ann. Physik., 9, 641 (1880); Comm. Acad. Amsterdam, 1880; L. Lorenz: Ann. Physik., 11, 70 (1880), siehe auch A. R. Von Hippel: «Dielectric materials and applications» press of M.I.T. J. Wiley & Sons, INC., New York (1954), p. 21.
6. L. ONSAGER: J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936), siehe auch C. J. F. Böttcher: «Theorie of Electric Polarisation» Elsevier Publ. Co (1952).
7. J. BARRIOL: «Les moments dipolaires» Gauthier-Villars, Paris (1957), p. 103.
8. P. DEBYE: «Polar molecules» Dover publications, INC. New York (1929), p. 42.
9. E. CONSTANT, A. LEBRUN: J. Chim. Phys., 61, 163 (1964).
10. H. A. POHL, M. E. HOBBS, P. M. GROSS: J. Chem. Phys., 9, 408 (1941).

SOME REACTIONS OF TITANIUM COMPLEXES WITH DONOR MOLECULES

by A. K. ANAGNOSTOPOULOS

SUMMARY

In the present study some substitution reactions of titanium complexes were examined. When the substitution was slow, the reaction gave non-stoichiometric products in which a mixed complex may be present.

INTRODUCTION

It is well known, that complexes, which make use of an inner completely vacant d orbital, are always labile. Such complexes undergo substitution reactions. It was hoped to isolate a mixed complex of the titanium atom by substitution processes. In most of the reactions, which were carried out, complete substitution occurred. Some of them were quick and some very slow, giving eventually mixtures.

EXPERIMENTAL

Materials. Titanium (IV) chloride (commercial) was fractionally distilled (138°C, 775 mm). Trimethylamine was dried over sodium hydroxide and finally with barium oxide. Liquid ammonia was dried over sodium. Pyridine was allowed to stand over barium oxide for several days and finally distilled. Diethylether was allowed to stand over sodium wire for a long time and finally distilled.

Analyses. Titanium and chlorine were determined gravimetrically as described previously¹ and ammonia and trimethylamine by distillation (Kjeldahl).

Reactions were carried out in an all-glass closed vacuum system, since the products were very susceptible to hydrolysis.

Reactions of titanium(IV) chloride with diethylether². Excess diethylether was distilled on to titanium (IV) chloride; a golden-yellow compound was formed. After removing the excess of diethylether the readily hydrolysed product was analysed. Found: Ti, 14.20; Cl, 42.06%. $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OEt}_2$ requires Ti, 14.17; Cl, 41.97%.

Reaction of bis- (diethylether) tetrachlorotitanium (IV)* with Ammonia. The «ether complex» (1.2g) was

quickly tipped into the washing apparatus³ and evacuated. Ammonia (about 30 cm³) was condensed on and a reaction was seen to take place. The initial products were an insoluble product which was yellow, the soluble product and the solution of ammonia were pale yellow. After washing the insoluble product with liquid ammonia until the filtrates were colourless the insoluble product was pumped for a little while; Then liquid ammonia was condensed on to the insoluble product and the filtrate again became very pale yellow. After removal of ammonia, both products were pumped for several hours at room temperature before analysis. The mustard-yellow, homogeneous, diamagnetic and readily hydrolysed insoluble product gave a colourless solution upon hydrolysis. Found, Ti, 30.60; Cl, 31.11; NH₃, 37.78; OEt₂, (by difference) 0.51%. Mole ratio: Ti : Cl : NH₃ = 1.00 : 1.37 : 3.47. The i.r. spectra showed a broad peak between 3310 and 3020; 1590(s); 1240 (s.sh); 900 (m.sh); 830 (m.sh).

The pale yellow soluble product was diamagnetic and readily hydrolysed giving a colourless solution. Found, Ti, 8.25; Cl, 59.43; NH₃, 32.21; OEt₂, 0.11%. Mole ratio, Ti : Cl : NH₃ = 1.00 : 9.73 : 10.98. The i.r. spectra confirm the presence of the ammonium chloride.

Reaction of the «ether complex» with trimethylamine. The complex was formed in a series of ampoules and then trimethylamine was distilled into the reaction vessels. The golden yellow colour of the «ether complex» changed to slight greenish-yellow. The supernatant liquid containing excess of trimethylamine was dark red in colour. One of the ampoules was opened and the excess of trimethylamine removed and the product pumped for two hours prior to analysis. A pale greenish-yellow compound was isolated. It was readily hydrolysed giving a pale greenish solution.

* Laboratory of General Chemistry National Technical University of Athens, Greece.

* For convenience, we shall subsequently refer to this as the «ether complex».

Found, Ti, 17.36; Cl, 50.27; NMe_3 , 15.81; OEt_2 , 16.56%. Mole ratio, $\text{Ti} : \text{Cl} : \text{NMe}_3 : \text{OEt}_2 = 1.00 : 3.92 : 0.74 : 0.62$.

In another ampoule, which was sealed off with excess trimethylamine, after 4-5 days the residue changed to orange and the excess of trimethylamine was slight greenish. After 4-5 days green crystals appeared on the walls of the ampoule and the residue was mustard in colour. After a month the ampoule was opened at 0°C and quickly connected to the washing apparatus through a polythene tube. All volatiles were removed at room temperature and benzene distilled into the ampoule. The brown solution of benzene was removed by filtration in vacuo. The yellow product-insoluble in benzene was analysed after washing with benzene and evacuation at room temperature for several hours. Found, Ti, 11.9, Cl, 50.32; NMe_3 , 35.25%. Mole ratio, $\text{Ti} : \text{Cl} : \text{NMe}_3 = 1.00 : 5.7 : 2.4$. The i.r. spectra confirm the presence of trimethylamine hydrochloride. The benzene soluble product was dark brown, readily hydrolysed giving blue-violet solutions.

Reaction of the «ether complex» with pyridine.

Excess pyridine was distilled into ampoules which contained the complex. A reaction was seen to take place and a yellow compound was formed. The excess pyridine was pink in colour. The ampoule was sealed off and left to stand at room temperature. The next day the compound had changed to pale greenish-yellow and the excess of pyridine was brown. On standing the intensity of the green colour increased and the excess of pyridine became darker. After a fortnight, the excess of pyridine was removed and the residue was pumped for six hours at room temperature prior to analysis. The greenish-yellow compound was readily hydrolysed by dilute H_2SO_4 and when concentrated yielded a dark green solution but in dilute solution the colour was mauve. Found, Ti, 13.72; Cl, 39.50%. Mole ratio, $\text{Ti} : \text{Cl} = 1.0 : 3.9$.

On thermal decomposition (up to 184°C), a yellow sublimate (85%) and a dark blue residue (6.5%) were obtained. Some pyridine (8.5%) was evolved during the thermal decomposition. The sublimate was readily hydrolysed by dil. H_2SO_4 giving on analysis Ti, 13.87; Cl, 40.80; N, 7.91%; $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$ requires, Ti, 13.77; Cl, 40.78; N, 8.05%. Its i.r. spectra showed, 3320 (br. sh) 1590 (vs); 1525(s); 1470(s); 1430(s); 1200(m); 1060 (s); 1010(s); 750(br.sh). The residue was also readily hydrolysed in dil. H_2SO_4 giving a mauve solution. Found, Cl, 32.69; N, 8.58%. Mole ratio, $\text{Cl} : \text{N} = 1.00 : 0.67$; its i.r. spectra could not be recorded because of its pyrophoric nature.

Reaction between the complex (trimethylamine) tetrachlorotitanium (IV) and pyridine. Titanium (IV) chloride was distilled into a series of ampoules. Trimethylamine was then condensed into each of the ampoules and the whole mixture was left to stand at low temperature⁴ until the reaction was complete. Extensive evacuation left behind the above yellow complex. Excess pyridine was distilled into the am-

poules. At room temperature a reaction appeared to take place, since the colour changed to bright yellow. After removing the excess of pyridine and pumping for five hours at room temperature, a slight greenish-yellow compound was isolated. It is readily hydrolysed giving a colourless solution. Found, Ti, 13.89; Cl, 40.13; NMe_3 1.20; Py (by difference), 44.78%. Mole ratio, $\text{Ti} : \text{Cl} : \text{NMe}_3 : \text{Py} = 1.00 : 3.90 : 0.07 : 1.96$.

The other ampoule was opened after a fortnight. The compound had the same colour as above and its hydrolysis gave a slightly mauve solution. Found, Ti, 14.07; Cl, 39.93; NMe_3 , 3.33; Py, 42.67%. Mole ratio, $\text{Ti} : \text{Cl} : \text{NMe}_3 : \text{Py} = 1.00 : 3.85 : 0.19 : 1.84$.

Reaction between the complex (dipyridine) tetrachlorotitanium (IV) with trimethylamine. Titanium (IV) chloride was allowed to react with excess pyridine in a series of ampoules at room temperature. After removing the excess of pyridine in one of the ampoules and pumping for several hours, a yellow compound was isolated. It was difficult to hydrolyse with dilute acids at room temperature. On heating this hydrolysis was complete, giving a colourless solution. Found, Ti, 13.79; Cl, 41.02; NMe_3 , 1.40; Py, 43.79%. Mole ratio, $\text{Ti} : \text{Cl} : \text{NMe}_3 : \text{Py} = 1.00 : 4.01 : 0.08 : 1.93$. Its i.r. spectra was similar to that obtained for the yellow sublimate in the reaction between the «ether complex» and pyridine.

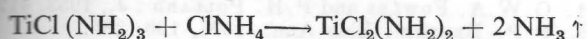
In another ampoule, which was opened after a fortnight, the yellow compound, which was evacuated for several hours at room temperature, was readily hydrolysed by dilute H_2SO_4 giving mauve solution. Found, Ti, 13.51; Cl, 40.31; NMe_3 , 11.76; Py, 34.42%. Mole ratio, $\text{Ti} : \text{Cl} : \text{NMe}_3 : \text{Py} = 1.00 : 4.03 : 0.71 : 1.55$.

RESULTS AND DISCUSSION

The complex of titanium (IV) chloride and diethylether reacted with liquid ammonia at its boiling point (-33°C). The products obtained—soluble and insoluble in liquid ammonia—did not contain diethylether. This substitution is probably due to the greater basicity of ammonia than diethylether to coordinate with Lewis acids such as titanium (IV) chloride. After removal of diethylether the whole process changed to the system between titanium (IV) chloride and ammonia. This reaction has been reported previously by Fowles and Pollard³. The major product was the insoluble, which was shown to have the molar ratio of $\text{Ti} : \text{Cl} : \text{NH}_3 = 1.00 : 1.37 : 3.47$. Our results are in agreement with that of Fowles and Pollard, therefore the insoluble is mainly $\text{TiCl}(\text{NH}_2)_3$ but is somewhat contaminated with $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$. Such mixtures have been suggested to exist in all the halides of titanium when they reacted with ammonia. The i.r. spectra confirm the existence of such ammonolyzed products.

The soluble product is interesting because of its mole ratio $\text{Ti} : \text{Cl} : \text{NH}_3 = 1.00 : 9.73 : 10.98$. The small solubility of $\text{TiCl}(\text{NH}_2)_3$ in liquid ammonia

should make the ratio in the soluble product to be in that order i.e. Ti : Cl : NH₃ = 1 : 1 : 3. If we subtract this ratio from what it was found, the remaining ratio must be 1 : 1 which is that of ammonium chloride. This is not so, since the value for ammonia is lower (Cl : NH₃ = 8.73 : 7.98). This can be explained as follows; the ammonolysed titanium compound under the influence of large amount of ammonium chloride and the extensive evacuation can partly react at room temperature according to the scheme :



Such a reverse reaction has been previously suggested^{5,6} in the systems TiBr₃(NH₂) and NH₄Br and Cp₂TiCl(NH₂) and NH₄Cl respectively. The i.r. spectra indicate the presence of ammonium chloride.

When the complex of titanium (IV) chloride and diethylether was allowed to react with trimethylamine, a compound with the mole ratio of Ti : Cl : NMe₃ : OEt₂ = 1.00 : 3.92 : 0.74 : 0.62 was obtained. It seems that some replacement of diethylether by trimethylamine took place. This replacement must be slow therefore it takes sometime to be completed. This mixture probably consists of TiCl₄·NMe₃, TiCl₄·2 OEt₂ and perhaps NMe₃·TiCl₄·OEt₂ and small amount of a titanium (III) complex presumably as TiCl₃·2 NMe₃. A complex like NMe₃·TiCl₄·OEt₂ should be very interesting because of the different coordinated donor molecules. The proposed complex of titanium in oxidation state three is well formed when the ampoule was allowed to stand for a few days. This complex has been examined and well characterised by other workers.⁷

When a similar ampoule was opened after a month and all volatiles were removed, benzene was condensed on. The product which was sparingly soluble in benzene contained trimethylamine hydrochloride (from i.r. data) and from the analysis it may be seen that the most likely compounds present in the insoluble portion are TiCl₄·NMe₃ and NMe₃·HCl. The product soluble in benzene gave a mauve solution in dilute H₂SO₄. It probably contained Ti³⁺ species.

The reaction with pyridine appeared to give products analogous to that which were found with trimethylamine. The analytical figure for titanium and chlorine shows that the main product should be the well known⁸ complex TiCl₄·2 Py. At the beginning of this reaction a yellow compound was formed, but later on, a greenish one was seen as well. This goes on, which means that the reaction continues indefinitely. Such a reduction has been observed⁹ and characterised.⁷ It was found that excess pyridine reduces titanium (IV) to titanium (III) by forming a green complex TiCl₃·3 Py, which can be also synthesised from titanium (III) chloride and pyridine. This is a slow reaction, which needs a few hours to start. This is also happened presumably to our system. When it was hydrolysed the solution became mauve in dilute sulphuric acid. This colour is characteristic of Ti³⁺ species in aqueous solutions. Thermal decomposition of these

mixtures shows that the main product was the sublimate, which corresponds to the TiCl₄·2 Py complex. The isolation of this complex and also the gas evolved (pyridine only) exclude the possibility of the formation of a mixed complex like Et₂O·TiCl₄·Py in the reaction between the «ether complex» and pyridine. The small amount of the dark blue residue, which was pyrophoric in nature, suggests that some reduction has also taken place.

The following reaction was made by the use of another complex of titanium (IV) i.e. TiCl₄·NMe₃, in which the titanium atom exhibits, at least in solution, coordination number of five. When excess pyridine was allowed to react with that complex it was hoped that pyridine could be added to form a mixed adduct so that the desirable coordination number of six could be obtained for the titanium atom. Actually the reaction gave complete replacement of trimethylamine and the simple adduct TiCl₄·2 Py was formed. On standing, reduction took place in a small scale (mauve solution after hydrolysis with dil.H₂SO₄) giving presumably the above mentioned complex of titanium (III) with pyridine.

Finally, when trimethylamine was allowed to react with the complex TiCl₄·2 Py at room temperature for a few minutes no reaction practically occurred based on analytical and i.r. data. But when the same mixture was allowed to stand for about a fortnight and then analysed, it was found that its solution in sulphuric acid was mauve. It is obvious that reduction took place. Also some replacement of pyridine occurred. Upon this evidence we could suggest that this reaction, on standing, gives mixtures mainly consisting of TiCl₄·2 Py, TiCl₄·NMe₃, perhaps Py·TiCl₄·NMe₃ and a small amount of a titanium (III) complex.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ωρισμένα αντιδράσεις συμπλόκων ενώσεων του τιτανίου και άλλων μορίων.

Υπό Α. Κ. Αναγνωστοπούλου

Είς την παρούσαν εργασία έγινοντο όρισμένα αντιδράσεις μεταξύ συμπλόκων ενώσεων του τιτανίου μετά τινων ύποκαταστατών. Ούτω π.χ. κατά την αντίδρασιν τής συμπλόκου ενώσεως TiCl₄·2Et₂O μετά τής άμμωνίας έσχηματίσθη ή ένωσις TiCl(NH₂)₃, πράγμα τὸ όποϊον σημαίνει ότι έλαβε χώραν άφ' ένός άντικατάστασις τών μορίων του αιθέρος εκ τής άρχικής συμπλόκου ένώσεως και άφ' έτέρου άμμονόλυσις τριών Ti-Cl δεσμών.

Κατά την αντίδρασιν του αύτου ως άνω συμπλόκου του τιτανίου μετά τής τριμεθυλαμίνης έλήφθησαν μίγματα, εις τά όποια ήτο σαφής ή ύπαρξις συμπλόκου ένώσεως του τιτανίου (III). Είς την περίπτωση, όπου έχρησιμοποιήθη πυριδίνη εις την άνωτέρω σύμπλοκον ένωσιν του τιτανίου έλήφθησαν άνάλογα άποτελέσματα με κύριον προϊόν την ένωσιν TiCl₄·1

2Py. Ένδειξεις επίσης υπάρχουν δια τον σχηματισμόν συμπλόκου ένωσης, όπου το άτομον του τιτανίου ανήχθη εις την οξειδωτικήν βαθμίδα +3.

Κατ' άλλην αντίδρασιν, όπου ή σύμπλοκος ένωσης $TiCl_4 \cdot NMe_3$ αντίδρασε μετά της πυριδίνης, αναμένετο προσθήκη ενός μορίου πυριδίνης εις την ανωτέρω σύμπλοκον ένωσιν με έπακόλουθον τον σχηματισμόν της μικτής συμπλόκου ένωσης $TiCl_4 \cdot NMe_3 \cdot Py$, όπου το άτομον του τιτανίου διαθέτει άριθμόν συντάξεως έξ. Έν τούτοις, έλήφθη ή γνωστή σύμπλοκος ένωσης $TiCl_4 \cdot 2Py$ λόγω πλήρους αντικαταστάσεως της τριμεθυλαμίνης.

Τέλος, όταν ή τριμεθυλαμίνη άφέθη να αντιδράση μετά της συμπλόκου ένωσης $TiCl_4 \cdot 2Py$ επ' όλιγον εις την θερμοκρασίαν του δωματίου, δέν έλαβε χώραν πρακτικώς αντιδρασις. Τούτο διεπιστώθη άφ' ενός έξ αναλύσεων άφ' έτέρου δέ εκ του υπερύθρου φάσματος του ληφθέντος προϊόντος. Όταν ή ατή αντιδρασις άφέθη δι' έν χρονικόν διάστημα δύο έ-

βδομάδων, τα άποτελέσματα τα όποια έλήφθησαν άπέδειξαν ότι επρόκειτο περι μιγμάτων όπου το άτομον του τιτανίου εύρίσκετο εις τας οξειδωτικας βαθμίδας IV και III.

REFERENCES

1. G.W.A. FOWLES and P.H. POLLARD : J., 1953, 4128.
2. P.P. BEDSON : Lieb Ann., 1876, 180, 235.
3. G.W.A. FOWLES and POLLARD : J., 1953, 2588.
4. A. ANAGNOSTOPOULOS : Chimika Chronika 1966, 31A, 141.
5. G.W.A. FOWLES and D. NICHOLLS : J., 1959, 990.
6. A. ANAGNOSTOPOULOS and D. NICHOLLS : J. inorg. nucl. Chem., 1965, 27, 339.
7. G.W.A. FOWLES and R.A. HOODLESS : J. 1963, 33.
8. H.J. EMELEUS and G.C. RAO : J., 1958, 4245.
9. I.R. BEATTIE and G.J. LEIGH : J. inorg. nucl. Chem., 1961, 23, 55.

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

Η Ένωσις Έλλήνων Χημικών έν συνεργασία μετά του Τεχνικού Έπιμελητηρίου Ελλάδος διοργανώνει δια το χρονικόν διάστημα 24 - 31 Μαΐου έ.ε. έν Αθήναις εις τας αίθουσας του Εγχειδείου 'Ιδρύματος το Δ' Πανελλήνιον Χημικόν Συνέδριον. Κατ' αυτό θά γίνουιν πρωτότυποι έπιστημονικαί ανακοινώσεις επί θεμάτων της καθαράς και έφηρμοσμένης χημικής έρεύνης, σειρά δέ διαπρεπών Έλλήνων του έξωτερικού και ξένων έπιστημόνων θά όμιλήσουιν επί συγχρόνων θεμάτων της ειδικότητος αυτών. Μέχρι στιγμής άπεδέχθησαν τας σχετικας προσκλήσεις της οργανωτικής έπιτροπής οί καθηγηται κ.κ. Georg Schwab, της Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου του Μονάχου, Γεράσιμος Καραμπάτσος, της Οργανικής Χημείας του Πανεπιστημίου

του Μίτσιγκαν και Σπύρος Άλιβιζάτος, της Βιοχημείας της Ιατρικής Σχολής του Σικάγου.

Την διοργάνωσιν του Συνεδρίου έχει αναλάβει 25μελής έπιτροπή έξ εκπροσώπων των Άνωτάτων Έκπαιδευτικών Ίδρυμάτων, των Έρευνητικών Οργανισμών της Χώρας, των Χημικών Υπηρεσιών του Κράτους και των διοργανωτικων οργανώσεων με Πρόεδρον τον Καθηγητήν του Πανεπιστημίου Αθηνών κ. Γεώργιον Βάρβογλην. Το Προεδρείον περιλαμβάνει περαιτέρω τους κ.κ. Ι. Κανδήλην, Πρόεδρον της Ε.Ε.Χ. και Δ. Πικούλην, εκπρόσωπον του Τ.Ε.Ε. ως αντιπροέδρους, τον Καθηγητήν του Πανεπιστημίου Αθηνών κ. Αϊνείαν Βασιλειάδην ως γραμματέα και τον Διευθυντήν του Υπουργείου Βιομηχανίας κ. Ι. Κατσούλην ως ταμίαν.

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

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

At the Congress papers will be presented on pure and applied chemical research, and distinguished scientists from abroad will deliver lectures on subjects of current interest in their particular field of research. Until now the invitation of the organising Committee was been accepted by Dr. Georg Schwab, Professor of Physical Chemistry at the University of Munich, Dr. Gerasimos Karabatsos, Professor of Organic Chemistry at the Michigan State Univer-

sity and Spyros Alivisatos, Professor of Biochemistry at the Chicago Medical School.

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

FLUORESZIERENDE STOFFE AUS PLODIA INTERPUNCTELLA

II. Überführung von Xanthopterin zu Erythropterin, Lepidopterin und Ekapterin.

von NIKOS KOKOLIS *

ZUSAMMENFASSUNG

*Erythropterin lässt sich durch Reduktion mit NaBH_4 und nachfolgende Luftoxydation in Ekapterin und durch Behandlung mit NH_4OH in Lepidopterin überführen. Alle drei synthetischen Pterine stimmen in jeder Hinsicht mit den drei aus *Plodia interpunctella* isolierten Pterinen überein.*

EINLEITUNG

In früheren Arbeiten^{1,2} haben wir neben Erythropterin (I) zwei mit ihm nahe verwandte Pterine, das Lepidopterin (II) und das Ekapterin (III), im Schmetterling *Plodia interpunctella* nachgewiesen und isoliert.

Erythropterin wurde zum ersten Mal von Schöpf erhalten, der es aus dem Schmetterling *Catopsilia argente* isolierte³. Die ersten Versuche zur Aufklärung seiner Konstitution zeigten, dass es sich beim Erythropterin um ein in 7-Stellung substituiertes Xanthopterin handelt⁴. Seine Isolierung, Reinigung und Elementaranalyse waren aber so schwierig, dass es 25 Jahre dauerte, bis seine Struktur aufgeklärt werden konnte⁵. Pfeleiderer hat gezeigt, dass die Erythropterin-Seitenkette aus einem Brenztraubensäurerest besteht, dessen Methylkohlenstoff als Methylengruppe am Kohlenstoffatom 7 des Xanthopterins haftet^{6,7}. Seither hat Schöpf gezeigt, dass Erythropterin aus Xanthopterin mit Hilfe von Oxalessigsäure erhalten werden kann⁸ und Viscontini hat mit Hilfe von Ameisensäure als Lösungsmittel bei 70° erzielt⁵.

Von Erythropterin (I) ausgehend konnten wir leicht einerseits Lepidopterin (II) durch NH_4OH -Behandlung, andererseits racemisches Ekapterin (III) durch NaBH_4 -Reduktion erhalten. Die drei synthetisch hergestellten Produkte sind mit entsprechenden aus *Plodia interpunctella* isolierten Pterinen identisch. Bei der Elementaranalyse zeigten sich die üblichen Schwierigkeiten, die man bei Pterin-Analysen trifft. Die drei Substanzen kristallisieren mit einer Mol. Wasser, die man praktisch nur beim Erythropterin, und auch da nur unter drastischen Bedingungen, entfernen kann.

* Institut für allgem. Biologie der Universität Athen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Erythropterin aus Xanthopterin

Die Lösung von 20 mg Xanthopterin in 5 ml 85-proz. Ameisensäure versetzt man mit 2.5 ml Brenztraubensäure und erhitzt 5 Min. auf 70°. Längeres Erhitzen oder Erhitzen auf höhere Temperaturen führt zu blaufluoreszierenden Zersetzungsprodukten. Ein grösserer Überschuss an Brenztraubensäure hat sich als unwirksam erwiesen. Ein Zusatz von Wasser nach Lösen des Xanthopterins in Ameisensäure setzt die Ausbeute an Erythropterin herab. Man lässt den Ansatz eine Woche am Tageslicht stehen und chromatographiert dann an einer Papierpulversäule (Whatman N° 1, Standard Grade) von 3 cm Durchmesser und 25 cm Länge mit 0.3-proz. Ammoniumchloridlösung. Pro Säule werden 2 oder höchstens 3 Ansätze zu 20 mg genommen. Man trägt die Reaktionslösung sorgfältig auf und spült sogleich mit etwa der gleichen Menge 0.3-proz. Ammoniumchloridlösung nach. Die Substanz soll möglichst langsam eindringen, man reguliert daher die Laufgeschwindigkeit mit einer Kapillare. 3mal wird dann mit jeweils 10 bis 15 ml der Ammoniumchloridlösung laufen, bis das im UV-Licht orange fluoreszierende Erythropterin 1/2 bis 2/3 der Säule durchwandert hat. Hierauf wird Wasser als Laufmittel verwendet. Bei dieser Methode ist der Salzgehalt, wenn das Erythropterin durchfließt, noch genügend hoch, so dass sich das Pterin nicht zersetzt, und auf der anderen Seite ist er so niedrig, dass er beim Einengen nicht mehr stört. Die verschiedenen aufgefundenen Fraktionen werden papierchromatographisch auf ihren Reinheitsgrad geprüft. Die reinen

Fraktionen werden vereinigt und so stark eingengt, dass die Hauptmasse des Erythropterin als rotes, mikrokristallines Pulver ausfällt. Das Erythropterin wird dann abzentrifugiert und zuerst 3mal mit Alkohol, dann 3mal mit Äther gewaschen. Bezogen auf eingezogenes Xanthopterin beträgt die Ausbeute an reinem Produkt zwischen 14 und 16%.

Für die Umkristallisation werden 20 mg Erythropterin unter Eiskühlung in 10 ml Wasser suspendiert, dann fügt man soviel 1 N NaOH zu, dass der grösste Teil des Pterins in Lösung geht. Inzwischen hat man 5 ml einer eisgekühlten 0.4 N Salzlösung vorbereitet, in die jetzt die alkalische Erythropterinlösung direkt hinein filtriert wird; das ausgefallene blutrote Erythropterin wird abzentrifugiert, zweimal mit Wasser zur Entfernung von Säurespuren und dann in der üblichen Weise mit Alkohol und Äther gewaschen.

Die Elementaranalyse des Erythropterins erwies sich als besonders schwierig. Es enthält Kristallwasser, das erst nach 5 Std. Erhitzen auf 100° bei 0.1 Torr entfernt ist.

$C_9H_7O_5N_5$ (265.19) Ber. C 40.76 H 2.66 N 26.41%
Gef. C 40.54 H 2.95 N 26.05%

Lepidopterin aus Erythropterin

Eine Suspension von 20 mg Erythropterin in 10 ml Wasser versetzt man tropfenweise mit Ammoniak, bis die Substanz nahezu in Lösung gegangen ist. Dann lässt man 2 Tage stehen. Nach dieser Zeit hat sich zwar noch nicht alles Erythropterin umgesetzt, jedoch nehmen die Zersetzungsprodukte allmählich zu. Man stellt mit Essigsäure auf pH 6 ein, konzentriert die Lösung und chromatographiert sie an einer kurzen, breiten Säule (15 cm Länge, 2 cm Durchmesser) mit 1-proz. Ammoniumchloridlösung, die alles herauswäscht mit Ausnahme des Lepidopterins, das oben an der Säule haften bleibt. Es wird mit Wasser eluiert; nach starkem Einengen fällt das Lepidopterin als mikrokristallines rotbraunes Pulver aus. Durch Zugabe von Alkohol lässt sich die Ausbeute erhöhen. Das Lepidopterin wird zentrifugiert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeuten liegen bei 15 bis 20%. Eine Umkristallisation ist nicht möglich, da dabei in grösseren Mengen Erythropterin zurückgebildet wird. Das so erhaltene Lepidopterin enthält Kristallwasser, das sich nicht entfernen lässt. Vor der Analyse wurde das Lepidopterin 5 Std. bei 80°/0.1 Torr getrocknet.

$C_9H_8O_4N_6 \cdot H_2O$ (282.22) Ber. C 38.30 H 3.57 N 29.78%
Gef. C 38.06 H 3.35 N 29.09%

Ekapterin aus Erythropterin

Die Suspension von 20 mg Erythropterin in 10 ml Wasser wird tropfenweise mit 1 N Natronlauge versetzt, bis die Hauptmenge in Lösung gegangen ist. Das pH soll etwa bei 9 liegen. Hierauf fügt man 30 mg $NaBH_4$ zu und lässt stehen. Die Umsetzung des Erythropterins lässt sich papierchromatographisch leicht verfolgen. Ist nahezu alles Erythropterin verschwunden, was etwa 1 Std. dauert, dann wird mit Essigsäure

auf pH 5 gebracht. Nach starkem Einengen wird die Reaktionslösung derart mit Propanol und Ammoniak versetzt, dass man ein Gemisch der Zusammensetzung Propanol/1-proz. NH_3 -Lösung (2:1) erhält; daraufhin wird an einer Papierpulversäule mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Die das reine Ekapterin enthaltende Fraktion wird auf etwa 5 ml eingengt, mit Salzsäure auf pH 5 gebracht und mit soviel Aceton versetzt, dass ein gelber Niederschlag ausfällt. Man lässt einige Zeit stehen, zentrifugiert den Niederschlag ab und wäscht 2 mal mit Alkohol und mit Äther. Ausbeute rund 35%.

Unreine Fraktionen werden gesammelt und erneut an einer Säule mit Propanol/1-proz. NH_3 -Lösung (2:1) gereinigt.

Für die Umkristallisation werden 8 mg Ekapterin in möglichst wenig Wasser auf 80° erhitzt. Sobald alles in Lösung gegangen ist, fügt man etwas Aktivkohle zu, belässt kurze Zeit bei 80° und filtriert dann einige Male durch das gleiche Filter. Beim Abkühlen fällt das Ekapterin aus. Nach Kühlen im Eisbad wird abzentrifugiert und in der üblichen Weise mit Alkohol und Äther gewaschen. Das reine Ekapterin ist eine gelbe, mikrokristalline Substanz, die man nicht von ihrem Kristallwasser befreien kann. Vor der Analyse wurde das Ekapterin 5 Std. bei 80°/0.1 Torr getrocknet.

$C_9H_9O_5N_5 \cdot H_2O$ (285.22) Ber. C 37.90 H 3.89 N 24.56%
Gef. C 38.14 H 3.78 N 25.15%

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Φθοριζουσαι ενώσεις εις την *Plodia interpunctella*

II. Μετατροπή τής Ξανθοπετρίνης πρὸς Ἐρυθροπετρίνην, Λεπιδοπετρίνην καὶ Ἐκαπτερίνην.

ὑπὸ Ν. Κοκόλη

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν περιγράφεται ἡ πορεία μετατροπῆς τριῶν φθοριζουσῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι ἀνήκουν εἰς τὴν ὁμάδα τῶν πετρινῶν, ἐκ τοῦ Λεπιδοπτέρου *Plodia interpunctella*, ἤτοι τῆς Ἐρυθροπετρίνης, Λεπιδοπετρίνης καὶ τῆς Ἐκαπτερίνης. Ἡ μετατροπὴ βασίζεται εἰς ἀντιδράσεις ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς.

Διάλυμα Ξανθοπετρίνης ἐντὸς μυρμηκικοῦ ὀξέος ἀναμιγνύεται μετὰ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος καὶ θερμαίνεται ἐπὶ 5 λεπτὰ εἰς 70°C. Ἀκολουθεῖ ἔκθεσις τοῦ μίγματος εἰς τὸ φῶς τῆς ἡμέρας ἐπὶ 5-7 ἡμέρας καὶ χρωματογράφησις ἐπὶ στήλης (Whatman No 1) τῆ βοθηεῖα διαλύματος 0.3% χλωριούχου ἀμμωνίου ὡς συστήματος ἀναπτύξεως. Ἡ λαμβανόμενὴ Ἐρυθροπετρίνη, ὑπὸ κρυσταλικὴν μορφήν, ἐκπλύνεται τῆ βοθηεῖα ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος, τέλος δὲ ἀνακρυσταλλοῦται τῆ βοθηεῖα ἀραιοῦ διαλύματος καυστικοῦ Νατρίου.

Ἐκ τῆς οὕτω λαμβανόμενης Ἐρυθροπετρίνης σχηματίζομεν ὕδατικὸν διάλυμα καὶ προσθέτομεν ἀμμωνίαν μέχρις ὅτου ἐπέλθῃ διάλυσις τῆς οὐσίας. Κατόπιν παραμονῆς ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 2 ἡμέρας φέρομεν τὸ διάλυμα εἰς pH 6, συμπυκνοῦμεν καὶ χρῶ

ματογραφούμεν επί στήλης. Ἡ Λεπιδοπτερίνη λαμβάνεται ὑπὸ λεπτοκρυσταλλικὴν μορφήν.

Εἰς ἕτερον ὕδατικὸν διάλυμα Ἐρυθροπτερίνης προσθέτομεν σταγόνας καυστικῆς Νατρίου. Ἀκολουθεῖ προσθήκη NaBH_4 (pH 9) καὶ μετὰ μίαν ὥραν μεταβάλλομεν τὴν τιμὴν τοῦ pH εἰς 5. Κατόπιν χρωματογραφήσεως ἐπὶ στήλης, τῇ βοήθειᾳ προπανόλης-ἀμμωνίας, ἀπομονοῦται ἡ Ἐκαπτερίνη, ἡ ὁποία ὑποβάλλεται εἰς κάθαρσιν καὶ ἀνακρυστάλλωσιν.

(Ἐκ τοῦ Ἔργαστηρίου Γεν. Βιολογίας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν)

L I T E R A T U R

1. N. KOKOLIS : Chimika Chronika, 34, 136 (1969).
2. — In Vorbereitung.
3. C. SCHÖPF und C. BECKER : Liebigs Ann. Chem. 524, 49 (1936).
4. R. PURRMANN und F. EULITZ : Liebigs Ann. Chem. 559, 169 (1948).
5. M. VISCONTINI und H. STIERLIN : Helv. chim. Acta 46, 51 (1962).
6. W. PFLEIDERER : Angew. Chem. 73, 581 (1961).
7. — : Chem. Ber. 95, 2195 (1962).
8. C. SCHÖPF und K. GÄNSHIRT : Angew. Chem. 74, 153 (1962).

⁹⁰Sr ΕΙΣ ΑΝΘΡΩΠΙΝΑ ΟΣΤΑ

Υπό Ν. ΜΙΜΙΚΟΥ και Ι. ΔΟΥΒΟΓΙΑΝΝΗ

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει τὰ αποτελέσματα τῶν ἀναλύσεων τοῦ ⁹⁰Sr εἰς δείγματα ἀνθρωπίνων ὀστέων τῆς περιοχῆς Ἀθηνῶν ὡς καὶ συσχετισμὸν τῶν εὐρεθεισῶν τιμῶν πρὸς τὰς ὑπολογιζομένας τοιαύτας λόγῳ μολύνσεως τῆς διατροφῆς ὑπὸ τοῦ ⁹⁰Sr. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀναλυθέντων δειγμάτων ἀνῆλθεν εἰς 111 καὶ καλύπτει τὴν περίοδον 1965 - 1967. Ἡ ἐργασία αὕτη ἐξετελέσθη εἰς τὸ ἐργαστήριον Ὑγειοφυσικῆς τῆς Ἑλληνικῆς Ἐπιτροπῆς Ἀτομικῆς Ἐνεργείας ἐντὸς τῶν πλαισίων μιᾶς ἐδυνάτου δραστηριότητος ἀποσκοπούσης εἰς τὴν ἐκτίμησιν τῶν ἐκ τῆς ραδιενεργοῦ ἐπιπτώσεως κινδύνων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Φύσις τοῦ κινδύνου

Συνεπικουρούντων καὶ ἐτέρων παραγόντων, ἀλλὰ κυρίως ὁ μέγας χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ καὶ ἡ χημικὴ συγγένεια τοῦ ⁹⁰Sr πρὸς τὸ ἀσβέστιον, καθιστοῦν τοῦτο ἓν ἐκ τῶν πλέον ἐπικινδύνων προϊόντων σχάσεως· κατὰ τὴν ραδιενεργὸν διάσπασιν τοῦ ⁹⁰Sr καὶ τοῦ θυγατρικοῦ του ἐκπέμπονται δύο β - σωματίδια, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ μὲν πρῶτον μεγίστης ἐνεργείας 0,54 MeV, τὸ δὲ δεύτερον 2,26 MeV. Τὰ προαναφερθέντα δύο ἐν σειρᾷ ἐκπεμπόμενα β - σωματίδια ἀποδίδουν τὴν ἐνέργειάν των εἰς ἓνα λίαν περιορισμένον ὄγκον (μερικῶν κυβικῶν χιλιοστομέτρων) εἰς τὴν γειτονίαν τῶν διασπαμμένων ἀτόμων, τὸ δὲ βιολογικὸν ἀποτέλεσμα, ἐφ' ὅσον τὰ ἀνωτέρω λαμβάνουν χώραν ἐντὸς ἴστοῦ τινος, εἶναι συνάρτησις τοῦ ὀλικοῦ ποσοῦ τῆς ἀπελευθερουμένης ἐνεργείας ὡς καὶ τοῦ ρυθμοῦ ἀπορροφῆσεως ταύτης ὑπὸ τῶν ζώντων κυττάρων.

Σημειωτέον προσέτι, ὅτι ἡ δοσιμετρία εἰς τὰ ὀστᾶ διαφέρει ἐκείνης τῶν μακρὰν αὐτῶν εὕρισκομένων μαλακῶν ἰσθῶν, διότι εἶναι πυκνότερα, περιλαμβάνουν στοιχεῖα μεγαλύτερου ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ, εἶναι ἑτερογενῆ καὶ ἐνέχουν τὸν μυελὸν τῶν ὀστέων.

2. Σημασία τοῦ Ca καὶ τοῦ Sr εἰς τὸν ὄργανισμὸν

Ὡς ἤδη ἀνεφέρθη, τὸ Sr εἶναι στοιχεῖον συγγενὲς τοῦ Ca καὶ συνυπάρχει πάντοτε μετ' αὐτοῦ· μέχρι σήμερον ὅμως οὐδεμία βασικὴ λειτουργία ἔχει διαπιστωθῆ ὅτι ἐπιτελεῖται ὑπ' αὐτοῦ, ὡς τοῦτο συμβαίνει διὰ τὸ Ca. Τὸ Ca, π.χ., ἀποτελεῖ βασικὸν στοιχεῖον τῆς ζώσης ὕλης: μικραὶ συγκεντρώσεις, λ.χ., ἀπαιτοῦνται διὰ νὰ ἐπιτρέπουν τὴν συσταλτικότητα καὶ τὴν ἱκανότητα πρὸς χαλάρωσιν τοῦ πρωτοπλάσματος, τὴν δρᾶσιν ὀρισμένων ἐνζύμων καὶ τὴν πῆξιν

τοῦ αἵματος, ὅσον ἀφορᾷ δὲ εἰς τὰ θηλαστικὰ τὸ Ca σχηματίζει τὴν ἀνόργανον βᾶσιν τοῦ ἐνδοσκελετοῦ.

Εἰς τὸν ἄνθρωπον τὸ 99% τοῦ Ca εὐρίσκεται εἰς τὰ ὀστᾶ καὶ τοὺς ὀδόντας, ἢ δὲ ἀναλογία αὐτοῦ εἶναι, εἰς τὸν ἐνήλικα, 1,5-2% τοῦ βάρους αὐτοῦ.

Εἰς τὸν πίνακα 1 ἐμφαίνεται τὸ ποσοῦν τοῦ Ca τὸ ὅποιον φέρει ὁ ἀνθρώπινος ὄργανισμὸς ἀπὸ τῆς ἐμβρυϊκῆς ἡλικίας μέχρι καὶ τῆς ἐνηλικιώσεώς του, ὅτε καὶ παραμένει σταθερὸν ὑπὸ τὴν μνημονευθεῖ-

ΠΙΝΑΞ Ι

Αὔξησις τοῦ βάρους καὶ τοῦ ἐνεχομένου ἀσβεστίου εἰς ἄρρενας*

Ἡλικία εἰς ἔτη	Βᾶρος σώματος εἰς kg.	Ἐνεχόμε. Ca εἰς g.	Ἡλικία εἰς ἔτη	Βᾶρος σώματος εἰς kg.	Ἐνεχόμε. Ca εἰς g.
0	3.49	28	11	36.50	463
1	10.60	100	12	39.50	539
2	13.70	147	13	44.00	624
3	16.00	179	14	49.90	715
4	17.60	201	15	55.00	806
5	19.10	219	16	59.60	894
6	22.00	239	17	62.00	973
7	24.40	264	18	64.50	1.035
8	27.50	297	19	66.00	1.073
9	30.60	341	20	67.00	1.078
10	33.30	396			

*Ἐκ τοῦ J. biol. Chem. 158, 625 (1945).

σαν ἀναλογίαν. Τοῦτο δὲν σημαίνει ὅμως, ὅτι ὑφίσταται καὶ στατικὴ ἰσορροπία· ἀντιθέτως, ὁ ὄργανισμὸς συνεχίζει νὰ προσλαμβάνη Ca, ἀπορροφῶν τοῦτο ἐκ τῶν ἀφομοιούμενων τροφῶν, τὸ ὅποιον καὶ προστίθεται εἰς ἐκεῖνο τοῦ κυκλοφοροῦντος πλάσματος, παράλληλα δὲ ἀντίστοιχον ποσοῦν Ca ἀποβάλλεται διὰ τῶν οὐρῶν καὶ τῶν κοπράνων.

Ἐκείνο τὸ ὁποῖον δύναται νὰ ἀναφερθῆ διὰ τὸ Sr εἶναι ὅτι φαίνεται νὰ ἑνασκή μίαν εὐνοϊκὴν ἐπίδρασιν εἰς τὴν ἀναμετάλλωσιν τῶν καταστάντων πτωχοτέρων (depleted) ὀστέων τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν ἀνωμαλίας εἰς τὸν μεταβολισμὸν τῶν καὶ ἀκόμη ὅτι ἡ ἀπόθεσις τοῦ Ca καὶ τοῦ Sr εἶναι μεγαλύτερα ἐκείνης, τὴν ὁποίαν δύναται νὰ ἐπιτύχη τὸ Ca, ὅταν χορηγῆται μόνον τοῦ.

3. Μεταβολισμὸς Sr καὶ ἀπόθεσις αὐτοῦ εἰς τὰ ὀστᾶ

Μελέται τοῦ μεταβολισμοῦ τοῦ Sr δι' ἀνενεργοῦ Sr ἔδειξαν, ὅτι ἡ συμπεριφορὰ τοῦ Sr εἶναι ὁμοία πρὸς τὴν τοῦ Ca, ἀλλ' οὐχὶ ταυτόσημος. Τὸ Sr φαίνεται νὰ παρακολουθῆ τὸ Ca εἰς ὅλας τὰς ὁδοὺς κατανομῆς (distributional pathways) τοῦ σώματος, ἂν καὶ τινες τῶν ἰσθῶν ἐπιτελοῦν μίαν διαφοροποίησιν εἰς βᾶρος τοῦ Sr, μεταξὺ τῶν δύο τούτων στοιχείων. Φαίνεται ὅτι ὁσάκις ὑφίσταται μεταβολικῶς ἐλεγχόμενη διέλευσις ἰόντων διὰ μέσου μεμβρανῶν, τὸ Ca μεταφέρεται εὐκολώτερον τοῦ Sr (εἰκ.1). Ἡ μεγαλύτερα διαφοροποίησις ἐπέρχεται κατὰ τὴν ἀπορρόφησιν ὑπὸ τοῦ γαστρεντερικοῦ σωλήνος, τὴν νεφρικὴν ἀπέκκρισιν, τὴν γαλουχίαν καὶ κατὰ τὴν διὰ μέσου τοῦ πλακοῦντος κυκλοφορίαν. Ἡ εἰκὼν 2 ἀποτελεῖ ἓν ἀπλοποιημένον πρότυπον τῆς κινήσεως τοῦ ^{90}Sr εἰς τὸ σῶμα· τοῦτο, ὡς καὶ τὸ Ca, ἀπορροφούμενον ἐκ τοῦ γαστρεντερικοῦ σωλήνος εἰσέρχεται εἰς τὸ αἷμα καὶ ἀπομακρύνεται αὐτοῦ διὰ τῶν οὖρων καὶ τῶν κοπράνων· τὸ κυκλοφοροῦν εἰς τὸ αἷμα ^{90}Sr ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν μετ' ἐπιφανειῶν ὀρισμένων τμημάτων, ἀνοργάνου συστάσεως, τοῦ ὁστοῦ ἔνθα καὶ ἐναλλάσσεται μετὰ τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν. Τὸ ^{90}Sr ἀπομακρύνεται ἐπίσης ἐκ τοῦ αἵματος συνεχῶς δι' ἐνσωματώσεώς του εἰς τὰ νεοσχηματιζόμενα τμήματα ὀστέων, ἐνῶ τὰ προϋπάρχοντα τμήματα αὐτῶν τροφοδοτοῦν τὸ αἷμα διὰ ^{90}Sr · οὕτω τὸ ^{90}Sr τοῦ σκελετοῦ εἰς μίαν δεδομένην στιγμὴν δύναται νὰ θεωρηθῆ, κατὰ τρόπον τελείως γενικόν, ὅτι εὐρίσκεται εἴτε εἰς ἓν τμήμα ὁστοῦ, εἰς τὸ ὁποῖον δύναται νὰ λάβῃ χώραν ἀνταλλαγὴ αὐτοῦ, εἴτε εἰς ἓν ἕτερον εἰς τὸ ὁποῖον μία τοιαύτη ἀνταλλαγὴ δὲν εἶναι ἐφικτὴ καὶ τὸ ὁποῖον ὁμως δύναται νὰ συμβάλλῃ εἰς τὴν περιεκτικότητά εἰς ^{90}Sr τῶν κυκλοφορούντων ὑγρῶν. Πρέπει ἀκόμη νὰ σημειωθῆ, ὅτι ἐνῶ ἡ ποσότης τοῦ Ca εἰς τὸ αἷμα καὶ τὸ γάλα, ὡς καὶ ἡ τοῦ ὀλικοῦ Ca εἰς τὸ σῶμα, παραμένει οὐσιαστικῶς σταθερὰ ἀνεξαρτήτως τῶν μεταβολῶν, ἐντὸς βεβαίως τῶν φυσιολογικῶν ὁρίων, τοῦ λαμβανομένου ἐκ τῆς διατροφῆς Ca, ἐκείνη τοῦ Sr φαίνεται νὰ ρυθμίζεται ἐκ τῆς τοῦ Ca ἢ ἴσως ἀκριβέστερον ἐξ ἐκείνης τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν (2).

Ἡ ἀπόθεσις γενικῶς τοῦ ^{90}Sr εἰς τὰ ὀστᾶ, ἥτις καταφαίνεται ἐξ αὐτοραδιογραφικῶν μελετῶν, ἐξαρτᾶται πρωτίστως ἐκ τῆς διάρκειας καὶ τοῦ βαθμοῦ τῆς ἐκθέσεως ἐν σχέσει πρὸς τὴν ἔκτασιν τοῦ σχηματιζομένου ὁστοῦ κατὰ τὴν περίοδον ἀποθέσεως, ὡς καὶ τὴν ἔκτασιν τοῦ ἐναλλάξιμου τμήματος τοῦ ὁστοῦ, π.χ. εἰς νεαρὰ ἄτομα διατρεφόμενα διὰ διατροφῆς παρουσιαζούσης σταθερὰν σχετικῶς τιμὴν

τοῦ λόγου $^{90}\text{Sr}/\text{Ca}$ ἔχομεν κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ὁμοιόμορφον κατανομήν· ἀντιθέτως εἰς ὄριμα ἄτομα λαμβάνοντα ἐπὶ μικρὸν χρονικὸν διάστημα διατροφὴν μεγάλης περιεκτικότητος εἰς ^{90}Sr ἔχομεν τοπικὴν ἐναπόθεσιν εἰς μεγάλον βαθμόν.

ΥΛΙΚΟΝ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

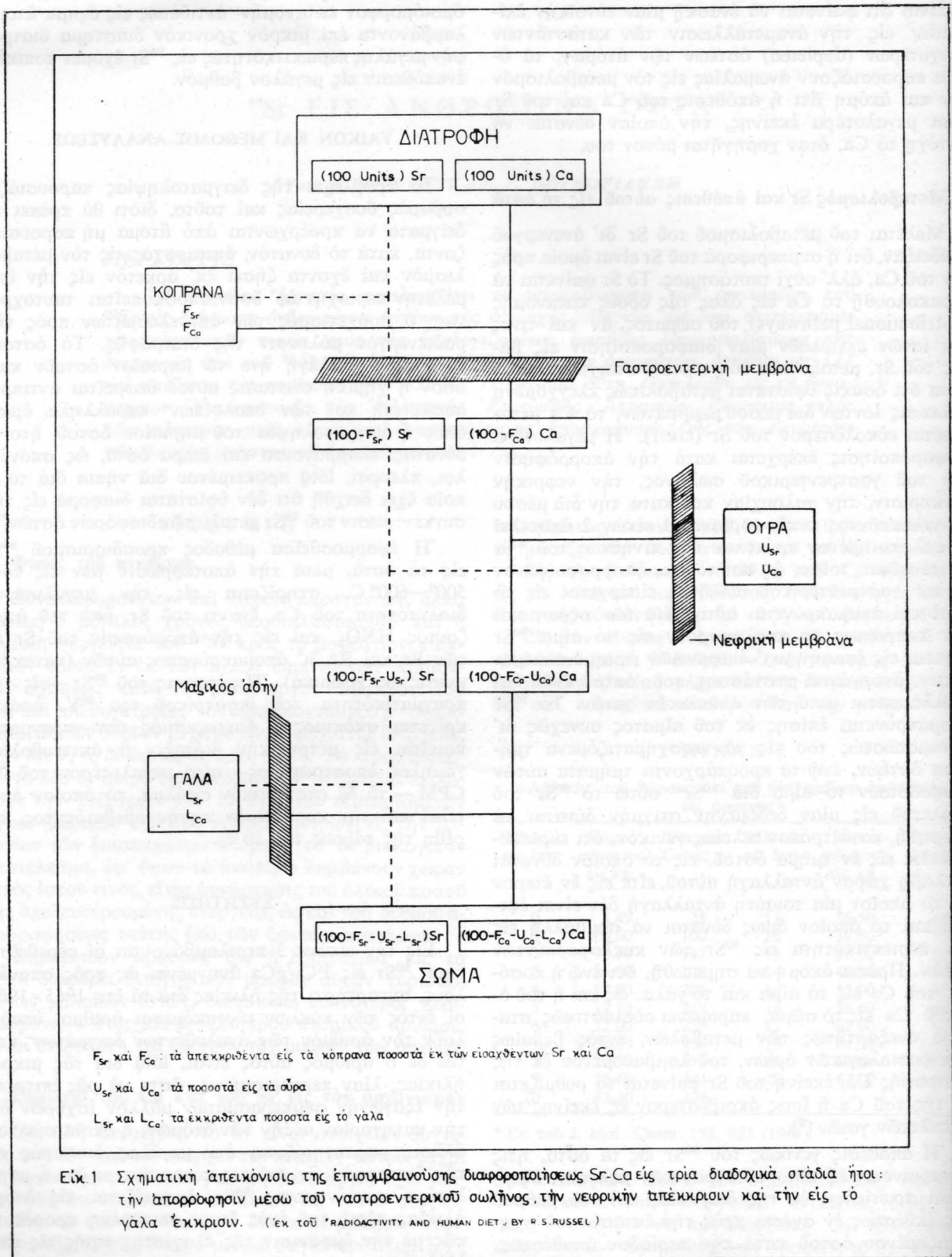
Τὸ πρόβλημα τῆς δειγματοληψίας παρουσιάζει σοβαρὰς δυσχερείας καὶ τοῦτο, διότι θὰ πρέπει τὰ δείγματα νὰ προέρχωνται ἀπὸ ἄτομα μὴ παρουσιάζοντα, κατὰ τὸ δυνατόν, διαταραχὰς εἰς τὸν μεταβολισμὸν καὶ ἔχοντα ζῆσει ἐπ' ἄρκετον εἰς τὴν ὑπὸ μελέτην περιοχὴν ἐφ' ὅσον ἀποσκοπεῖται ταυτοχρόνως ὁ συσχετισμὸς τῶν ἀποτελεσμάτων πρὸς τὴν ραδιενεργὸν μόλυνσιν τῆς διατροφῆς. Τὸ ὁστοῦν τὸ ὁποῖον ἐπελέγη ἦτο τὸ μηριαῖον ὁστοῦν καθ' ὅσον ἡ χημικὴ σύστασις αὐτοῦ θεωρεῖται ἀντιπροσωπευτικὴ καὶ τῶν ὑπολοίπων· παράλληλα ὁμως, ὅπου ἡ δειγματοληψία τοῦ μηριαίου ὁστοῦ ἦτο ἀδύνατος, ἐλαμβάνοντο καὶ ἕτερα ὀστᾶ, ὡς σπόνδυλοι, πλευραὶ, ἰδίᾳ προκειμένου διὰ νήπια διὰ τὰ ὁποῖα ἔχει δειχθῆ ὅτι δὲν ὑφίσταται διαφορὰ εἰς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ^{90}Sr μεταξὺ τῶν διαφόρων ὀστέων(3).

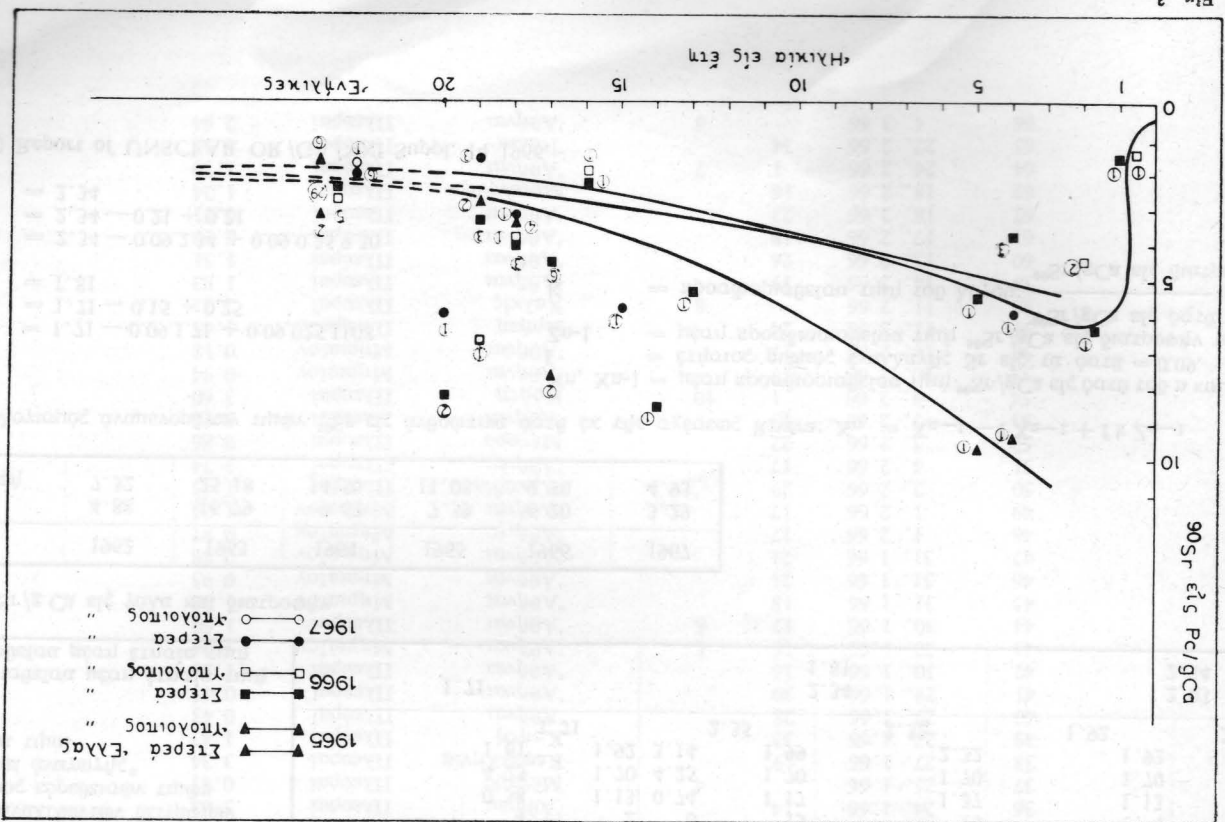
Ἡ ἐφαρμοσθεῖσα μέθοδος προσδιορισμοῦ ^{90}Sr εἰς τὰ ὀστᾶ, μετὰ τὴν ἀποτέφρωσιν τῶν εἰς τοὺς 500°C — 600°C , στηρίζεται εἰς τὴν μεγαλύτεραν διαλυτότητα τοῦ Ca, ἐναντι τοῦ Sr, ὑπὸ τοῦ ἀτμίζοντος HNO_3 καὶ εἰς τὴν ἀπομόνωσιν τοῦ Sr ἐκ τῶν Ba καὶ Ra δι' ἀπομακρύνσεως αὐτῶν (κατακρήμνις ὡς χρωμικά). Ἡ μέτρησις τοῦ ^{90}Sr —εἰς τὴν πραγματικότητά τοῦ θυγατρικοῦ τοῦ ^{90}Y , ὁσάκις κρίνεται σκόπιμος ὁ διαχωρισμὸς τῶν—πραγματοποιεῖται εἰς μετρητικὴν διάταξιν β-ἀκτινοβολίας χαμηλοῦ ὑποστρώματος—οὐχὶ μεγαλύτερου τοῦ 0,5 CPM—τὸ δὲ στατιστικὸν σφάλμα, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ καὶ τὴν κυριωτέραν πηγὴν ἀβεβαιότητος, εὐρέθη τῆς τάξεως τοῦ 10 %.

ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

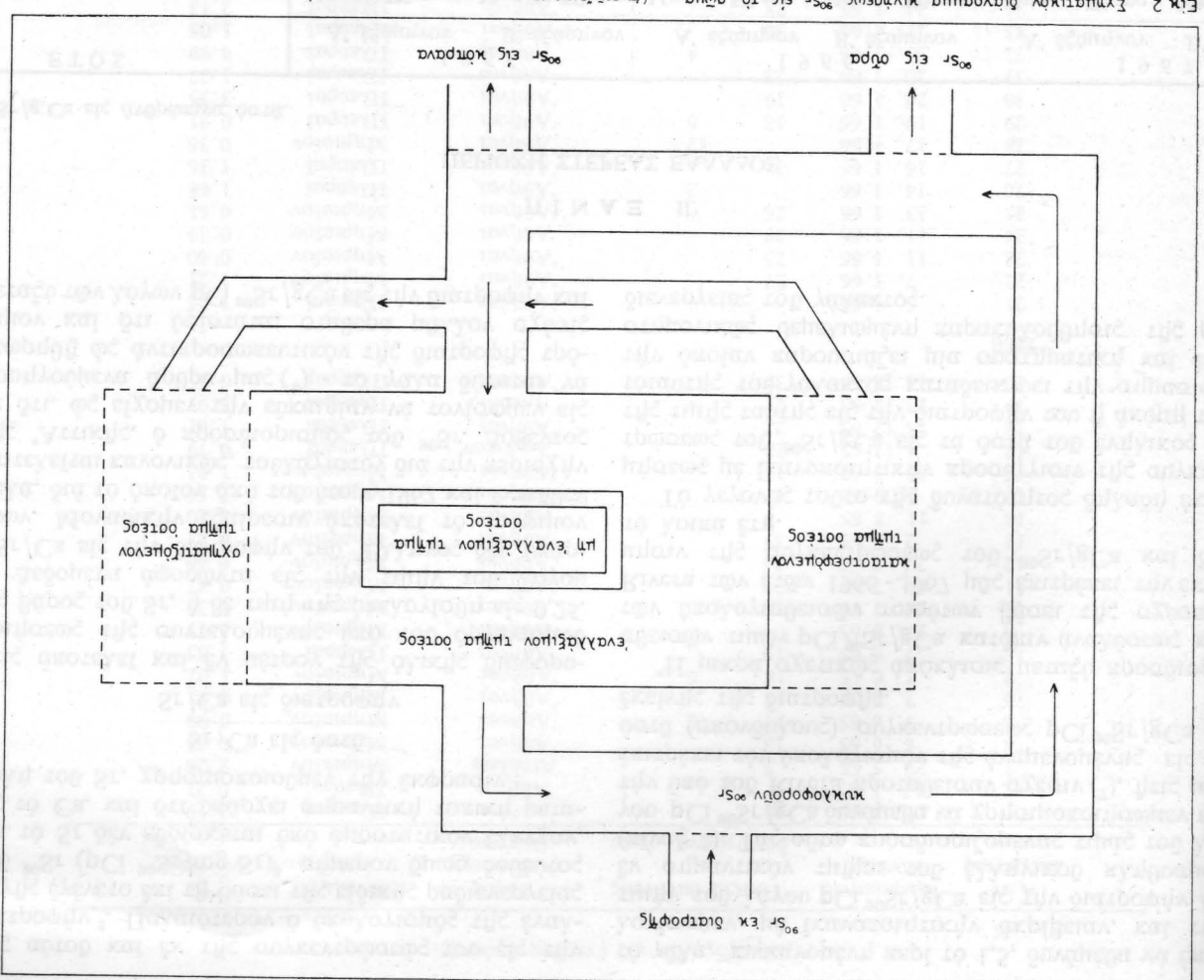
Εἰς τὴν εἰκόνα 3 περιλαμβάνονται αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ ^{90}Sr εἰς PCi/gCa ἀνηγγόμεναι ὡς πρὸς σπονδύλους, συναρτήσῃ τῆς ἡλικίας διὰ τὰ ἔτη 1965 - 1967· οἱ ἐντὸς τῶν κύκλων εὐρισκόμενοι ἀριθμοὶ ὑποδηλοῦν τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀναλυθέντων δειγμάτων· καίτοι δὲ ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς εἶναι, ἰδίᾳ διὰ τὰς μικρὰς ἡλικίας, λίαν περιορισμένος, ὥστε νὰ μᾶς ἐπιτρέπη τὴν ἐξαγωγὴν συμπερασμάτων μᾶλλον ἰσχυρῶν διὰ τὴν κατηγορίαν αὐτὴν τῶν ἀτόμων, ἡ ὁποία σὺν τοῖς ἄλλοις χαρακτηρίζεται ἀπὸ μεγάλας διαφορὰς εἰς τὴν διατροφὴν, ἐν τούτοις καταφαίνεται ὅτι ἡ μεγαλύτερα συγκέντρωσις ^{90}Sr ἐμφανίζεται εἰς ἄτομα ἡλικίας περίξ τοῦ ἐνὸς ἔτους μειουμένη προοδευτικῶς μετὰ τὴν ἐμφάνισιν τῆς ἐλαχίστης τιμῆς εἰς τοὺς ἐνήλικας.

Γενικῶς ἡ συγκέντρωσις τοῦ ^{90}Sr εἰς τὸν σκελετὸν τοῦ ἐνήλικος ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ρυθμοῦ ἐναλλα-





Εικ. 3.



Εικ 2 Χημικών διαβραμια κλίθρας 90Sr εις το σόμα. (Εκ του "RADIOACTIVITY AND HUMAN DIET", BY R.S. RUSSELL)

γής αυτού και εκ της συγκεντρώσεώς του εις την διατροφήν⁴. Παλαιότερον ό ύπολογισμός τής έναλλαγής εγένετο επί τή βάσει τής ειδικής ραδιενεργείας του ⁹⁰Sr (pCi ⁹⁰Sr/mg Sr)⁵ σήμερον όμως, δοθέντος ότι τώ Sr δέν εδρίσκειται ύπό όμοστατικών έλεγχων, ώς τώ Ca, και ότι ύπάρχει σημαντική τοπική μεταβολή του Sr, χρησιμοποιούμεν τήν έκφρασιν :

$$\frac{Sr/Ca \text{ εις όστᾶ}}{Sr/Ca \text{ εις διατροφήν}}$$

ήτις άποτελεί και έν μέτρον τής όλικής διαφοροποίησεως τής συντελουμένης ύπό του όργανισμού εις βάρος του Sr, ή δέ τιμή τής ύπελογίσθη εις 0,25.

Δεδομένα άφορώντα εις τήν τιμήν του λόγου ⁹⁰Sr/Ca εις τήν διατροφήν του Έλληνοσ δέν ύπάρχουν. Μοναδικήν εξαίρεσιν άποτελεί τώ τρόφιμον γάλα, διά τώ όποιον άπό του έτους 1962 και έντεϋθεν έπιτελείται κανονικώς, τούλάχιστον διά τήν περιοχήν τής Άττικής, ό προσδιορισμός του ⁹⁰Sr. Δοθέντος δέ ότι, ώς είχομεν τήν εδκαιρίαν νά τονίσωμεν εις προηγούμενα άρθρα μας⁽⁶⁾, τώ γάλα δύναται νά θεωρηθῆ ώς άντιπροσωπευτικόν τής διατροφής τρόφιμον και ότι ύφίσταται σταθερά μάλλον σχέσις μεταξύ τών λόγων pCi ⁹⁰Sr/gCa εις τήν διατροφήν και

τώ γάλα, κυμαιομένη περί τώ 1,5, δύναμεθα νά ύπολογίσωμεν, με ίκανοποιητικήν άκρίβειαν, και τήν τιμήν του λόγου pCi ⁹⁰Sr/gCa εις τήν διατροφήν δι' έν σημαντικόν τμήμα του έλληνικού πληθυσμού (πίναξ 2). Τās ούτω προσδιοριζόμενας τιμάς του λόγου pCi ⁹⁰Sr/gCa δύναμεθα νά χρησιμοποιήσωμεν εις τήν ύπό του Rivera προταθείσαν σχέσιν⁽⁷⁾, ήτις μάς έπιτρέπει τόν ύπολογισμόν τής άναμενομένης εις τᾶ όστᾶ (σπονδύλους) συγκεντρώσεως pCi ⁹⁰Sr/gCa έξ εκείνης τής διατροφής.

Η μικρά σχετικώς άπόκλισις μεταξύ προσδιορισθεισών τιμών pCi ⁹⁰Sr/gCa κατόπιν αναλύσεως και τών ύπολογισθεισών τοιούτων βάσει τής σχέσεως Rivera τών έτών 1966 - 1967 μάς έπιτρέπει τήν έκτίμησιν τής συγκεντρώσεως του ⁹⁰Sr/gCa και διά τᾶ λοιπά έτη.

Τώ γεγονός τούτο τής δυνατότητος δηλαδή έκτίμησεως με ίκανοποιητικήν προσέγγισιν τής συγκεντρώσεως του ⁹⁰Sr/gCa εις τᾶ όστᾶ του ένήλικος εκ τής τιμής ταύτης εις τήν διατροφήν του ή άκόμη τής τοιαύτης του γάλακτος καταδεικνύει τήν σημασίαν, τήν όποιαν παρουσιάζει μία συστηματική και έπιστημονικώς θεμελιωμένη παρακολούθησις τής ραδιενεργείας του γάλακτος.

Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι

ΠΕΡΙΟΧΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΕΛΛΑΔΟΣ

Α'. pCi⁹⁰Sr/g.Ca εις άνθρώπινα όστᾶ.

ΕΤΟΣ	1965				1966				1967			
	Α' εξαμήνον		Β' εξαμήνον		Α' εξαμήνον		Β' εξαμήνον		Α' εξαμήνον		Β' εξαμήνον	
	Μηρ.	Πλευρ.	Μηρ.	Πλευρ.	Μηρ.	Πλευρ.	Μηρ.	Πλευρ.	Μηρ.	Πλευρ.	Μηρ.	Πλευρ.
Άναλυθέν όστουν												
Άριθμός αναλυθέντων δειγμάτων			4	2	6	13		10		4		
Μέσος όρος εύρεθεισών τιμών			0.38	1.13	0.74	1.17		1.37		1.13		1.13
Συντελεσται άναγωγής*			4.25	1.70	4.25	1.70		1.70		1.70		1.70
Άνηγμένα τιμαί			1.61	1.92	3.14	1.99		2.32		1.92		2.24
			1.71		2.35		2.32		1.92		2.24	
Προσδιορισθείσα μέση έτησία τιμή	1.71				2.34				2.03			
Ύπολογισθείσα μέση έτησία τιμή	1.71				1.81				2.34			

Β'. pCi⁹⁰Sr/g.Ca εις γάλα και διατροφήν

Έτη	1962	1963	1964	1965	1966	1967
Γάλα	4.88	16.79	9.67	7.39	6.20	3.29
Διατροφή	7.32	25.18	14.50	11.08	9.30	4.93

Γ'. Υπολογισμός άναμενομένων τιμών ⁹⁰Sr εις άνθρώπινα όστᾶ εκ τής σχέσεως Rivera: $X_n = X_{n-1} - f X_{n-1} + f k Z_{n-1}$

$$I/X_{1966} = 1.71 - 0.09 \cdot 1.71 + 0.09 \cdot 0.25 \cdot 11.08 = 1.71 - 0.15 + 0.25 = 1.81$$

$$II/X_{1967} = 2.34 - 0.09 \cdot 2.34 + 0.09 \cdot 0.25 \cdot 9.30 = 2.34 - 0.21 + 0.21 = 2.34$$

X_n, X_{n-1} = μέση προσδιορισθείσα τιμή ⁹⁰Sr/gCa εις όστᾶ του n και n-1
 f = έτήσιος ρυθμός έναλλαγής Sr εις τᾶ όστᾶ = 0.09.
 Z_{n-1} = μέση προσδιορισθείσα τιμή ⁹⁰Sr/gCa εις διατροφήν τώ n-1
 k = προσδιορισθείσα τιμή του λόγου: $\frac{{}^{90}\text{Sr/gCa εις όστᾶ}}{{}^{90}\text{Sr/gCa εις διατροφήν}}$

* Έκ του Report of UNSCLAR OR/GA/XXI Suppl. 14.1966.

Pc ⁹⁰Sr/gCa εις ανθρώπινα όστα

1965

A/A Δείγματος	Ημερομηνία θανάτου	Ηλικία θανόντος		Τόπος διαβιώσεως θανόντος	Αναλυθέν όστούν	⁹⁰ Sr pCi/gCa
		έτη	μήνες ήμερ.			
1	17. 2.65	18		Αθήναι	Πλευραί	2.19
2	12. 5.65		1	Αθήναι	Πλευραί	0.21
3	27. 5.65	5		Αιγάλεω	Μηριαίον	2.26
4	6. 6.65	18		Αθήναι	Μηριαίον	0.35
5	7. 6.65	17	6	Αθήναι	Μηριαίον	0.98
6	7. 6.65	18		Αθήναι	Μηριαίον	0.93
7	7. 6.65	18	6	Αθήναι	Μηριαίον	1.02
8	7. 6.65	19		Αθήναι	Πλευραί	3.55
9	27. 6.65		1	Αθήναι	Μηριαίον	2.15
10	26. 7.65	30		Αθήναι	Μηριαίον	0.35
11	27. 7.65	29		Αθήναι	Μηριαίον	0.47
12	27. 7.65	34		Αθήναι	Μηριαίον	0.46
13	2. 8.65	35		Αθήναι	Μηριαίον	0.23
14	11. 8.65	4		Αθήναι	Μηριαίον	2.20
15	6. 9.65	17		Αθήναι	Μηριαίον	2.56
16	30. 9.65	17		Αθήναι	Μηριαίον	1.03
17	4.12.65	28		Αγρίνιον	Πλευραί	0.79
18	4.12.65	22		Αθήναι	Πλευραί	1.61
19	13.12.65	21		Αρκαδία	Πλευραί	2.97
20	16.12.65	33		Αθήναι	Πλευραί	0.65

1966

21	5. 1.66		4	Αθήναι	Πλευραί	3.26
22	7. 1.66	27		Αθήναι	Μηριαίον	1.21
23	11. 1.66	25		Αθήναι	Μηριαίον	0.40
24	11. 1.66	28		Αθήναι	Μηριαίον	0.39
25	13. 1.66	26	6	Αθήναι	Μηριαίον	0.61
26	14. 1.66		2	Αθήναι	Πλευραί	1.68
27	16. 1.66	31		Αθήναι	Πλευραί	1.16
28	17. 1.66		12	Αθήναι	Μηριαίον	0.36
29	19. 1.66	18	6	Αθήναι	Πλευραί	0.21
30	20. 1.66	19		Αθήναι	Πλευραί	3.55
31	20. 1.66	22		Αθήναι	Πλευραί	1.37
32	21. 1.66		4	Αθήναι	Πλευραί	4.99
33	21. 1.66	30		Αθήναι	Πλευραί	1.05
34	24. 1.66	28		Αθήναι	Πλευραί	2.13
35	24. 1.66	18		Αθήναι	Πλευραί	2.08
36	24. 1.66	14		Αθήναι	Πλευραί	5.02
37	25. 1.66		4	Μέγαρα	Πλευραί	0.87
38	27. 1.66	19		Κεφαλληνία	Πλευραί	3.34
39	27. 1.66	33		Κρήτη	Πλευραί	1.47
40	29. 1.66	28		Αθήναι	Πλευραί	0.43
41	29. 1.66	30		Αθήναι	Πλευραί	0.43
42	30. 1.66	16		Αθήναι	Πλευραί	1.37
43	30. 1.66	16	6	Αθήναι	Μηριαίον	1.24
44	30. 1.66	17	6	Αθήναι	Πλευραί	1.59
45	31. 1.66	18		Αθήναι	Μηριαίον	1.36
46	31. 1.66	21		Αθήναι	Μηριαίον	0.95
47	31. 1.66	21		Αθήναι	Μηριαίον	0.88
48	1. 2.66	17		Αθήναι	Μηριαίον	0.87
49	1. 2.66	17		Αθήναι	Μηριαίον	1.04
50	2. 2.66	29		Αρκαδία	Πλευραί	1.43
51	4. 2.66	17		Αθήναι	Πλευραί	3.74
52	5. 2.66	22		Μέγαρα	Πλευραί	0.86
53	7. 2.66	13		Αθήναι	Πλευραί	3.16
54	8. 2.66	1	10	Κρήτη	Πλευραί	3.60
55	10. 2.66	17		Αθήναι	Μηριαίον	0.94
56	11. 2.66	17		Αθήναι	Μηριαίον	0.18
57	11. 2.66	24		Κρήτη	Πλευραί	1.45
58	11. 2.66		8	Χαλκίς	Πλευραί	2.31
59	14. 2.66	19		Αθήναι	Πλευραί	1.83
60	15. 2.66	26		Αθήναι	Πλευραί	1.31
61	17. 2.66	18		Αθήναι	Πλευραί	2.19
62	18. 2.66	23		Αθήναι	Πλευραί	0.71
63	18. 2.66	16		Μυτιλήνη	Πλευραί	1.24
64	24. 2.66	1	7	Αθήναι	Πλευραί	3.70
65	27. 2.66	34		Ιταλία	Πλευραί	1.31
66	4. 3.66		4	Αθήναι	Πλευραί	2.64

pCi ⁹⁰Sr/gCa εις ανθρώπινα όστᾶ

Α/Α Δείγματος	Ημερομηνία θανάτου	Ηλικία θανόντος			Τόπος διαβίωσης θανόντος	Αναλυθέν όστου	⁹⁰ Sr pCi/gCa
		ἔτη	μήνες	ἡμερ.			
67	4. 3. 66	24			Ἀθήναι	Πλευραί	0.83
68	7. 3. 66	19			Ἀθήναι	Πλευραί	0.48
69	7. 3. 66	30			Ἀθήναι	Πλευραί	0.92
70	22. 3. 66	24			Ἀθήναι	Πλευραί	1.63
71	28. 3. 66	18			Κέρκυρα	Πλευραί	2.34
72	1. 4. 66		4		Μυτιλήνη	Πλευραί	5.13
73	1. 4. 66	21			Σκόπελος	Πλευραί	
74	3.		4		Ἀθήναι	Πλευραί	2.67
75	5.	4			Θῆβαι	Πλευραί	1.61
76	16. 4. 66	3	6		Ἀθήναι	Πλευραί	2.54
77	22. 4. 66	23			Ἀθήναι	Πλευραί	1.64
78	27. 4. 66	1	6		Μεσσηνία	Πλευραί	1.57
79	6. 5. 66	21			Ἄρτα	Πλευραί	1.40
80	11. 5. 66	44			Ἀθήναι	Πλευραί	0.40
81	14. 5. 66	37			Ἀθήναι	Πλευραί	0.62
82	31. 5. 66	5			Ἀθήναι	Πλευραί	3.18
83	31. 5. 66	26			Εὔβοια	Πλευραί	1.44
84	15. 6. 66	28			Καρπενήσι	Πλευραί	1.68
85	1. 7. 66	3	6		Ἀθήναι	Πλευραί	2.51
86	1. 7. 66	58			Ἀθήναι	Πλευραί	0.99
87	4. 7. 66	66			Ἀθήναι	Πλευραί	1.62
88	5. 7. 66	67			Ἀθήναι	Πλευραί	1.98
89	5. 7. 66	38			Ἀθήναι	Πλευραί	1.45
90	6. 7. 66	39			Ἀθήναι	Πλευραί	1.76
91	6. 7. 66	58			Ἀθήναι	Πλευραί	2.80
92	6. 7. 66	66			Ἀθήναι	Πλευραί	1.46
93	8. 7. 66	20			Ἀθήναι	Μηριαίον	3.20
94	9. 7. 66	19	6		Ἀθήναι	Μηριαίον	1.71
95	11. 8. 66	4			Ἀθήναι	Μηριαίον	2.20
96	18. 9. 66		2		Ἀθήναι	Πλευραί	1.68
97	7.10.66		8		Εὔβοια	Πλευραί	0.81
1967							
98	1. 1. 67	30			Ἀθήναι	Πλευραί	0.17
99	19. 1. 67	18	6		Ἀθήναι	Πλευραί	0.21
100	18. 2. 67	23			Ἀθήναι	Πλευραί	0.71
101	9. 3. 67	4			Ἀθήναι	Μηριαίον	1.38
102	19. 3. 67	15			Ἀθήναι	Μηριαίον	1.35
103	8. 4. 67	19			Ἀθήναι	Πλευραί	1.16
104	19. 4. 67	34			Ἀθήναι	Πλευραί	2.91
105	24. 4. 67	30			Ἀθήναι	Πλευραί	0.72
106	27. 4. 67	18			Ἀθήναι	Πλευραί	1.94
107	9.10.67	20			Ἀθήναι	Πλευραί	3.48
108	11.10.67	24			Ἀθήναι	Πλευραί	1.12
109	15.10.67	19			Ἀθήναι	Πλευραί	1.45
110	17.10.67	24			Ἀθήναι	Πλευραί	1.52
111	21.10.67	26			Ἀρκαδία	Πλευραί	1.07

RESUME

DOSAGE DU ⁹⁰Sr DANS LES CENDRES
D'OS HUMAINS

par N. Mimikos et J. Douvouiannis *

Dans cet article nous exposons les résultats des analyses du ⁹⁰Sr dans les os humains pour la période de 1965—1967. Ces analyses sont effectuées au laboratoire du Service de Radioprotection du Centre d'Etudes Nucleaires «Democritos» et elles ont atteint le nombre de 111. Nous essayons encore une corrélation des résultats obtenus et des valeurs calculées à l'aide de l'équation de Rivera à partir de la contamination du lait par le même isotope. La corrélation trouvée peut être considérée assez bonne. De ce fait l'intérêt que présente la surveillance sy-

*Centre d'Etudes Nucleaires «Democritos»
Aghia Paraskevi Attikis, Athènes - Grèce.

stématique de la contamination du lait au calcul approximatif de la dose due au ⁹⁰Sr, est évidente.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. N. T. J. BAILEY, F. J. BRYANT, J. F. LOUTIT : AERE-R- 32, 99 H.M.S.O. London 1960.
2. R. S. RUSSEL : «Radioactivity and human diet». Pergamon Press 1966.
3. F. J. BRYANT and J. F. LOUTIT : A.E.R.E.-R-3718 H.M.S.O. London (1961).
4. E. B. FOWLER : «Radioactive fallout, soils, plant, food, man» Elsevier publishing Company /Amsterdam London, New York/1965.
5. W. FLETCHER, J. F. LOUTIT and D. G. PAPWORTH : Brit., med. J. 2, 1225-1230 (1966).
6. Ι. ΔΟΥΒΟΓΙΑΝΝΗΣ και Ν. ΜΙΜΙΚΟΣ : Χημικά Χρονικά 31Α, 60—66, 1966
Ν. ΜΙΜΙΚΟΣ και Ι. ΔΟΥΒΟΓΙΑΝΝΗΣ. Χημικά Χρονικά 33Α, 1968.
7. J. RIVERA : U.S. Atomic Energy Commission Health and Safety Laboratory, Quarterly Report July 1965. HALS 2161, p. 296, New York.

Περιλήψεις 'Εργασιών

Κυκλοποιήσις του μ - μεθυλο - βενζυλο - ηλεκτρικού δξέος.

'Υπό Χρήστου 'Ιορδανίδη.

'Εκ του 'Εργαστηρίου 'Οργανικής Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών.

'Εδημοσιεύθη εις τὸ περιοδικὸν Liebigs. Ann. Chem. 729, 240 (1969).

'Η κυκλοποίησις του μ - μεθυλο - βενζυλο - ηλεκτρικού δξέος I δύναται νὰ λάβῃ χώραν εἰς τὴν ο - καὶ π - θέσιν τῆς μεθυλικῆς ομάδος. Διὰ κυκλοποίησεως μετὰ πυκνοῦθεικοῦ δξέος λαμβάνεται ἓνα μόνον προϊόν, τοῦ ὁποίου ἡ δομὴ μελετᾶται ὡς ἑξῆς: Τὸ προϊόν τοῦτο μετατρέπεται εἰς ἀκετοξυφθαλίδιον καὶ ἐν συνεχείᾳ εἰς ὕδροξυφθαλίδιον. Δι' ἀντιδράσεων ἀποικοδομήσεως μετατρέπεται τὸ λαμβανόμενον ὕδροξυφθαλίδιον εἰς 1 - ὕδροξυ - μεθυλο - ναφθαλινο - 3 - καρβονικὸν δξὺ καὶ δι' ἀποκαρβοξυλίωσεως καταλήγουμεν εἰς τὴν γνωστὴν οὐσίαν 6 - μεθυλο - 1 - ναφθόλη. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ κυκλοποίησις ἔλαβε χώραν εἰς τὴν π - θέσιν τῆς μεθυλικῆς ομάδος, διότι εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν θὰ ἐλάμβανε χώραν εἰς εἰς τὴν ο - θέσιν, θὰ ἔπρεπε νὰ καταλήξωμεν εἰς τὸ προϊόν 8 - μεθυλο - 1 - ναφθόλη.

Εἰς τὸ πειραματικὸν μέρος τῆς ἐργασίας ἀναφέρεται ἡ σύνθεσις 11 νέων οὐσιῶν καὶ δίδεται ἡ στοιχειακὴ ἀνάλυσις αὐτῶν.

Μία νέα σύνθεσις τοῦ κυνουρενικοῦ δξέος.

'Υπό Χρήστου 'Ιορδανίδη.

'Εκ του 'Εργαστηρίου 'Οργανικής Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών.

'Εδημοσιεύθη εις τὸ περιοδικὸν Liebigs Ann. Chem. 729, 244 (1969).

'Η σύνθεσις τοῦ κυνουρενικοῦ δξέος, μιᾶς ἐκ τῶν σπουδαιωτέρων ἐνώσεων τῆς βιοχημείας, παρουσιάζει ἀρκετὰς δυσκολίας. Γνωστὴ ἦτο ἡ παρασκευὴ τοῦ N - ἀκετυλο - 4 - οξο - 1. 2. 3. 4. - τετραῦδρο - κινολινο - 2 - καρβονικοῦ δξέος I ἐκ τῆς ἀνιλίνης καὶ τοῦ μηλεϊνικοῦ δξέος. 'Εν τούτοις ἡ ἀρωματοποίησις τοῦ δευτέρου πυρῆνος τῆς κινολίνης διὰ βρωμιώσεως καὶ ἀποσπάσεως ὕδροβρωμίου ἐπετυγχάνετο μὲ πολλὰ μικρὰς ἀποδόσεις.

Πειράματα διὰ τὴν λήψιν νέων ὕδροξυφθαλιδίων ἐκ τῆς ἐνώσεως I μὲ δξείκον ἀνυδρίτην καὶ ἄνυδρον δξείκον νάτριον ἀπέδωσαν ἓνα νέον προϊόν, τοῦ ὁποίου αἱ ιδιότητες ἦσαν διάφοροι τῶν ἀναμενομένων. 'Ο προσδιορισμὸς τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως, τὸ σημεῖον τήξεως καὶ ἡ ἀνάλυσις τοῦ φάσματος τῆς ὑπερύθρου περιοχῆς ἀπέδειξαν ὅτι πρόκειται περὶ τοῦ κυνουρενικοῦ δξέος.

Οὕτως εὐρέθη ἓνας νέος ἀπλοῦς τρόπος συνθέσεως του καὶ μὲ πολὺ καλὴν ἀπόδοσιν.

'Η ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν διὰ βρασμοῦ τῆς ἐνώσεως I, ὑπὸ κάθετον ψυκτῆρα εἰς περίσσειαν δξείκου ἀνυδρίτου καὶ ἀνύδρου δξείκου νατρίου μὲ ἀπόδοσιν 82%. Ἐνα καθαρότερον προϊόν καὶ εἰς μεγαλύτεραν ἀπόδοσιν (90%) λαμβάνομεν κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τῆς ἀντιδράσεως εἰς διμεθυλοφορμαμίδιον.

'Ὡς ἐνδιάμεσον μὴ ἀπομονωθὲν προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ὑποθέτομεν τὸν σχηματισμὸν ὕδροξυφθαλιδίου, τοῦ ὁποίου ἡ σταθερότης εἶναι μικρὰ καὶ εἰς τὸ περιβάλλον τῆς ἀντιδράσεως εὐκολύνεται ἡ διάσπασίς του.

'Ανίχνευσις πυρηνελαίου ἐντὸς ἐλαιολάδων διὰ χρωματογραφίας λεπτῆς στοιβάδος.

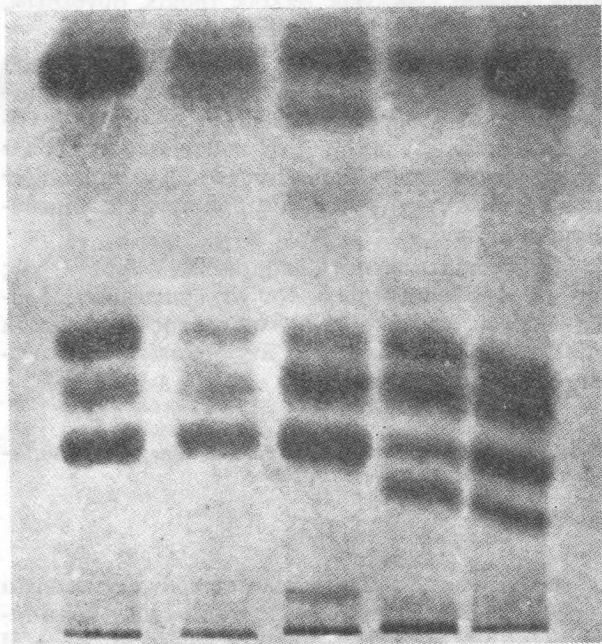
'Υπό Κ. Α. Δημούλα.

'Η ἀνίχνευσις τοῦ πυρηνελαίου πραγματοποιεῖται συνήθως διὰ τῆς ἀποκαλύψεως συστατικῶν τοῦ ἀσαπωνοποιήτου αὐτοῦ μὲ ὑψηλὸν σημεῖον τήξεως. 'Η ἐφαρμογὴ ὁμως τῶν σχετικῶν ἀντιδράσεων (Bellier, Dorta κ.λ.π.) ἐγείρει συνήθως ἀμφισβητήσεις ὅσον ἀφορᾷ τὰ ὄρια τῆς εὐαισθησίας των.

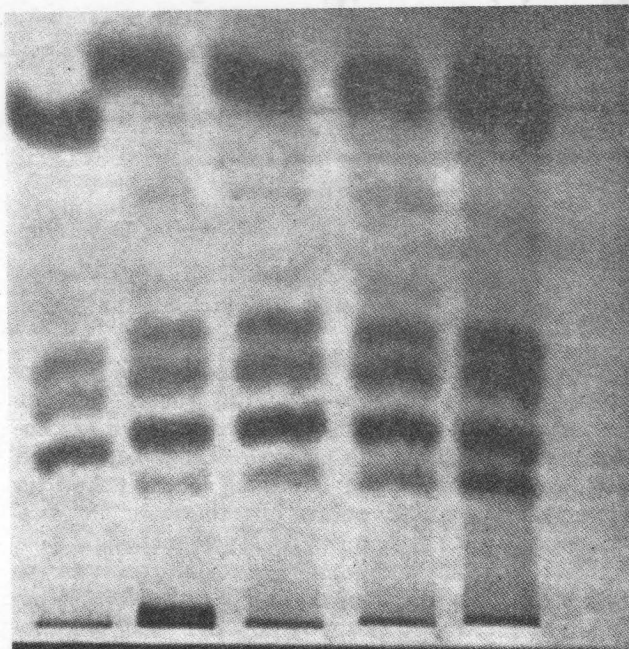
Προτείνομεν μέθοδον βασιζομένην ἐπὶ τοῦ χρωματογραφικοῦ διαχωρισμοῦ τοῦ ἀσαπωνοποιήτου ἐπὶ λεπτῆς στοιβάδος.

'Αρχή: Παραλαβὴ τοῦ ἐλαίου τῶν τεσσάρων μερῶν τοῦ ἐλαιοκάρπου, διαχωρισθέντων μηχανικῶς (φλοιός, σάρκωμα, πυρῆν, φύτρον), διὰ πίεσεως ἐκ τοῦ σαρκώματος, διὰ καθαρᾶς βενζίνης ἐκ τῶν ἄλλων. 'Εν συνεχείᾳ παραλαβὴ τοῦ ἀσαπωνοποιήτου τῶν ἐλαίων τούτων δι' αἰθυλικοῦ αἰθέρος κατὰ U.I.P.C.A. καὶ διαχωρισμὸς αὐτοῦ ἐπὶ λεπτῆς στοιβάδος ἐκ gel de silice G, εἰς πλάκας 20×20

Διαλύτης ἀναπτύξεως μίγμα βενζολίου 95%-ἀκετόνης 5%. 'Εμφάνισις διὰ ψεκασμοῦ μὲ H₂SO₄ 50% μετὰ παραμονὴν τῶν πλακῶν εἰς κλίβανον εἰς 150° C. Παρατηρήθη ὅτι μόνον τὸ ἐκ τοῦ ἐλαίου τοῦ φλοιοῦ ἀσαπωνοποιήτου δίδει μίαν λίαν σαφῆ λωρίδα ἐμφανιζομένην πρὸ τῆς λωρίδος τῶν στερολῶν, καὶ ἡ ὁποία συγκλίνουμεν ὅτι ἀποτελεῖται κυρίως ἐκ τριτερπενικῶν δξέων. 'Αφοῦ τὰ συστατικὰ τὰ σχηματίζοντα τὴν ὡς ἄνω λωρίδα μεταφέρονται ἐντὸς τοῦ πυρηνελαίου, ὡς ἐκ τοῦ τρόπου παραλαβῆς αὐτοῦ δι' ἐκχυλίσεως μὲ βενζίνην ἢ ἄλλους διαλύτες, ἀναλύοντες ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας τὸ ἀσαπωνοποιήτου αὐτοῦ, λαμβάνομεν ἀκριβῶς τὴν ἰδίαν λωρίδα. 'Αντιθέτως, διὰ τὸ ἐλαιόλαδον τὸ λαμβανόμενον δι' ἐκθλίψεως, ἢ λωρίς αὕτη εἶναι σχεδὸν ἀόρατος, ἀκόμη καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις λίαν ἰσχυρᾶς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας ἐφαρμοζομένων κατὰ τὴν διάρκειαν αὐτῆς. Τοῦτο ἰσχύει φυσικὰ καὶ διὰ τὸ ραφινὲ ἐλαιόλαδον. Τὸ βαμβακέλαιον, σογιέλαιον, ἡλιανθέλαιον καὶ ἀραβοσιτέλαιον δὲν παρουσιάζουν ἐπίσης τὴν ἐν λόγῳ λωρίδα. Παραθέτομεν δύο λίαν χαρακτηριστικὰ φωτογραφία πλακῶν:



Φωτ. 1.—Ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ: Ἀσαπυνοποιήτων σαρκώματος, πυρήνος, φύτρου, φλοιοῦ καὶ πυρηγελαιίου.



Φωτ. 2.—Ἀσαπυνοποιήτων μιγμάτων ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ.

Ἐλαιόλαδον	100 %	Πυρηγελαιον	0 %
»	95 %	»	5 %
»	90 %	»	10 %
»	80 %	»	20 %
»	0 %	»	100 %

Διὰ τῆς περιγραφείσης μεθόδου ἢ νοθεΐα ἐλαιολάδων διὰ πυρηγελαιίου εἰς ποσοστὸν ἀνώτερον τοῦ 5-6 % ἀνακαλύπτεται μετὰ βεβαιότητος. Εἰς τὸ ἐπίπεδον τοῦ 5-6 % καὶ κάτωθι τούτου, λόγῳ τοῦ ὅτι τὰ ἐλαιόλαδα ἐνέχουν φυσιολογικῶς πυρηγελαιον εἰς ἐλάχιστα ποσὰ ποικίλλοντα ἀναλόγως τῆς

ἐφαρμοζομένης πίεσεως καὶ θερμοκρασίας κατὰ τὴν ἔκθλιψιν, εἶναι ἀπαραίτητος ἡ χρῆσις φωτοπυκνομέτρου (photodensitometre) καὶ ἐλαίων μαρτύρων. Διὰ τοῦ συνδυασμοῦ αὐτοῦ πραγματοποιεῖται καὶ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τοῦ πυρηγελαιίου.

Ἡ Διοικοῦσα Ἐπιτροπὴ τῶν ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ
 παρακαλεῖ τοὺς Ἕλληνας συναδέλφους τοὺς δημοσιεύοντας
 ἐργασίας εἰς ξένα περιοδικὰ νὰ ἀποστέλλουν ἑλληνικὴν περίλη-
 ψιν τῶν ἐργασιῶν των πρὸς δημοσίευσιν εἰς τὰ

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

Χημικά Χρονικά

CHIMIKA CHRONIKA

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΝ, ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ 34^{ΟΥ} ΤΟΜΟΥ

ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως

ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ

Μέλη

ΜΙΛΤΙΑΔΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑΣ, ΠΑΣΧΑΛΗΣ ΜΟΣΧΟΣ,
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΟΡΟΣ, ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΛΑ

Ἐκ τοῦ Δ. Σ. τῆς Ε.Ε.Χ.

ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ, ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ

$\frac{\text{Τόμος}}{\text{Volume}}$ 34ος

$\frac{\text{Ἔτος}}{\text{Year}}$ 1969

ΕΛΛΗΝΙΚΟΝ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

Α

Ἀκτίνες Χ : Χημική ἀνάλυσις δι' αὐτῶν. Μέθοδος φθορισμοῦ.....	82
Ἀκτινιδῶν ὀργανομεταλλικαὶ ἐνώσεις : Οὐράνιον (IV) τρικυκλοπενταδιενυλ - βοριοῦδρίδιον	96
Ἀλογονοξέων σύμπλοκα	133
Ἀμινοξέα περιέχοντα σελήνιον	77
I - Ἀσπαραγινάση : Καταπολέμησις τῆς λευχαιμίας ..	73

Β

Βενζυλομηλονικοῦ ὀξέος σύμπλοκοὶ ἐνώσεις χαλκοῦ : Πολαρογραφικὴ μελέτη.....	55
Βουτυλαμίνης Δι - κ φασματοφωτομετρικὸς προσδιορισμὸς σταθερῶν ἰσορροπίας ἐπὶ ναφθολῶν καὶ νιτροναφθολῶν	103

Γ

Γλυκοζίται καρδιακοὶ : Χρωματογραφίας λεπτῆς στίβας εἰς βιολογικὰ ὑγρά.....	72
---	----

Δ

Δηλητηριάσεις καὶ Βιοχημεία : Τοξικολογία χλωροφόρμιου - τετραχλωράνθρακος.....	14
---	----

Ε

Ἐδάφη ἑλληνικά : Ἀφομοίωσιμος φωσφόρος καὶ αἱ ἀνόργανοι μορφαὶ τοῦ	37
Ἐδαφος καὶ ὀργανικὴ λίπανσις	21
Ἐκχυλιστικὰ συστήματα τριῖσοπεντυλαμίνης - ἀραιώτου - ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος - ὕδατος	154
Ἐλαία ἐξουδετερωθέντα : Θερμικὴ σταθερότης διὰ φυσικῆς προσροφήσεως τῶν ὀξέων αὐτῶν ἐπὶ ἀνιονανταλλακτικῆς ρητίνης.....	46
Ἐλαία : Ἐφαρμογαὶ τῆς ὑπεριώδους φασματοφωτομετρίας εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 315 mμ εἰς τὸν ἔλεγχον - Ἀνίχνευσις τῆς διὰ πυρηνελαίου νοθείας	13
Ἐννέανια ἰσομερῆ : Προσδιορισμὸς διὰ τῆς χρωματογραφίας καὶ τοῦ φασματογράφου μάζης.....	12
Ἐσπεριδοειδῆ : Ὁ προσλαμβανόμενος Zn ἐν σχέσει μὲ τὸν διὰ Mg Cl ₂ ἐκχυλιζόμενον ἐκ τοῦ ἔδαφους...	59

Θ

Θεῖον : Παραγωγή ἀπὸ γύψου διὰ χρησιμοποίησεως μικροοργανισμῶν πρὸς ἀποξείδωσιν τῆς γύψου..	73
---	----

Κ

Κυκλοεξανοκαρβονικὸν ὀξύ : Ἀγωγιμότης τοῦ μετὰ νατρίου ἔλατος	109
Κις - π - Κυκλοπενταδιενυλ - διχλωροτιτανίου ἀντιδράσεις μετὰ τριμεθυλαμίνης.....	44

Λ

Λευχαιμία : Καταπολέμησις μὲ I - Ἀσπαραγινάσην..	73
Λίπανσις : Ὀργανικὴ καὶ ἔδαφος.....	21

Ν

Νεπτούνιον : Τετράκις (κυκλοπενταδιενυλ)	71
Νιτρώδους ὀξέος : Ἀναγωγή ὑπὸ τῆς ο - διανισιδίνης. Κινητικὴ μελέτη	80

Ο

Ὀργανομεταλλικῶν ἐνώσεων τετρασθενοῦς Νεπτούνιου: Μαγνητικὴ ἐπιδεκτικότητα	156
Οὐράνιου διοξειδίου - Χαλκός. Μελέται ἐπὶ τοῦ συστήματος.....	96
Οὐράνιου τετρασθενοῦς παραμαγνητικαὶ ἐνώσεις : Μελέται πρωτονιακοῦ συντονισμοῦ	155
Οὐρανιοῦχων λιγνιτοφόρων κοιτασμάτων ἐκμετάλλευσις	62
Οὐρανυλοχλωριδίου ὀξειδωσις.....	70

Π

Παραμαγνητικῶν συστημάτων 4f καὶ 5f μελέται ἐπὶ πρωτονιακοῦ συντονισμοῦ.....	97
Πορτοκαλοχυμοὶ : Μελέτη χημικῶν συστατικῶν	119
Ργυνε Κυανοῦν : Φασματοφωτομετρικαὶ καὶ ἠλεκτροφορητικαὶ ἔρευναι	118
Πρωτακτίνιον : Τετράκις (κυκλοπενταδιενυλ)	72
Πρωτεϊνῶν : Παραγωγή ἀπὸ ὑδρογονάνθρακος	73
Πυρηνικὰ Καύσιμα : Μελέται κατεργασίας διὰ χλωρίωσης	71
Πυρηνικὸς Μαγνητικὸς Συντονισμὸς	153
Πυρηνικὸς Μαγνητικὸς Συντονισμὸς : Μετατοπίσεις εἰς ὀργανομεταλλικὰς ἐνώσεις τῶν ἀκτινιδῶν	70

Ρ

Ραδιόλυσις διαλυμάτων ἑξασθενοῦς χρωμίου	35
Ραδιοφάρμακα	151

Σ

Σελήνιον : Εἰς ἀμινοξέα	77
-------------------------------	----

Τ

Τροφοπενία ψευδαργύρου εἰς τὴν μηλέαν	145
---	-----

Υ

Ὑπερουράνια νουκλίδια : Τεχνικὴ ὑπολογισμοῦ παραγωγῆς.....	31
Ὑποφωσφορῶδες ὀξύ : Ποτενσιομετρικὴ μελέτη διαστάσεως εἰς διαλυτικὰ μέσα διαφόρου διηλεκτρικῆς σταθερῆς.....	1

Φ

ο - Φαιναιθρολίνης : Σύμπλοκοὶ μικταὶ ἐνώσεις Cu (II) μεθ' ἑτέρων χημικῶν μέσων	53
Φθορίζουσαι ἐνώσεις εἰς τὴν <i>Flodia interpunctella</i> Φωσφόρου τριφαινυλοδιχλωριοῦχου : Διμερῆς εἰς διαλύματα ἀλογονοφορμίου.....	139
Φωσφορῶδες ὀξύ. Ποτενσιομετρικὴ μελέτη διαστάσεως εἰς διαλυτικὰ μέσα διαφόρου διηλεκτρικῆς σταθερῆς	97
	1

Χ

Χαλκοῦ - βενζυλομηλονικοῦ ὀξέος : Πολαρογραφικὴ μελέτη τῶν συμπλόκων ἐνώσεων	55
Χημικὰ φαινόμενα εἰς δυαδικὰ ὀργανικὰ μίγματα προκαλούμενα ὑπὸ βρωμίου ἐνεργοποιηθέντος διὰ τῆς ἰσομεροῦς μεταπτώσεως βρωμίου - 82	68, 69
Χρυσοιδίνης μονοαζόχρωμα : Φασματοφωτομετρικαὶ καὶ ἠλεκτροφορητικαὶ ἔρευναι	94
Χρωμίου ἑξασθενοῦς : Ραδιόλυσις διαλυμάτων.....	35

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ

Α		Λ	
Ἀναγνωστόπουλος Α.	140	Λεοντιάδης Ι.	69
Ἀρζουμανίδης Γ.	94	Λυκουρέζος Π.	32
Β		Μ	
Βουδούρης Ε.	13	Μανουσάκης Γ.	1, 78
Βραχνού - Ἀστρά Ε.	32	Μαυρογιαννάκης Ε.	25
		Μπέλλας Η.	154
Γ		Ν	
Γαλανός Δ.	13	Ναθαναήλ Β.	99
Γαληνός Α.	133		
Γιαννακούδακης Δ.	99, 105	Ο	
Θ		Οἰκονομόπουλος Ι.	62
Θεοδωρόπουλος Δ.	75	Π	
Ι		Παπαβασιλείου Ο.	49
Ἰορδανίδης Χ.	82	Παπαναστασίου Γ.	105
Ἰσόπουλος Π.	133	Σ	
Κ		Σταμούλη Μαρία	68, 69
Καρβασιάδης Κ.	1, 49	Στογιάννη Γ.	21
Καλλίνης Θ.	37	Τ	
Κανελλακόπουλος Β.	70, 71, 72, 96, 97, 155, 156, 157	Τοσσίδης Ι.	1, 78
Καπούλας Β.	13	Τσέκος Ι.	90, 111
Καραγκούνης Γ.	153	Χ	
Κατάκης Δ.	32	Χατζηγεωργίου - Γιαννακάκη Δ.	56, 145
Κατσάνος Ν.	68, 69	Χατούπης Α.	46
Κατσούρας Γ.	119	Χούλης Ν.	151
Κιούσης Δ.	6		
Κοβάτσης Α.	14, 72		
Κοκόλης Ν.	136		
Κουϊμτζής Θ.	49, 53		

INDEX

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΟΝ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

Amino Acids containing Selenium	75	Orange Juice adulteration.....	132
Apple Orchards : Zinc deficiency	150	Phenoxazinfarbstoffs : Spectrophotometrische und elektro- phoretische Untersuchungen zur Bestimmung der Molekülformen des Amphoteren Phenoxazinfarbstoffs Prume Pure	111
Benzylnalonate: Copper complexes Polarographic Study	53	Phosphoriger Säure : Potentiometrische Untersuchung über die Dissoziation von.....	4
Butylamin : Spectrophotometrische Bestimmung der Gleichgewichts - Konstanten und der H - Werte bei der Einwirkung des D - n - Butylamins	99	Phosphorus and inorganic fractions in greek soils.....	45
Cardiac Glycosides : Thin layer chromatography.....	72	Polarographic study of copper benzylnalonate complexes.....	53
Chemical Effects of Bromine Activated by the Isomeric Transition	68, 69	Radiolysis of hexavalent chromium solutions.....	32
Chromium Hexavalent Solution : Radiolysis.....	32	Radiomedicaments	153
Chrysoidin : Spectrophotometrische und electrophoretische Untersuchungen zur Bestimmung der Molekülformen des basischen Monoazofarbstoffes.....	90	Selenium - containing amino acids	75
Conductance of the sodium salt of cyclohexane - carboxylic acid	105	Tetrachlorbismuthsäure : Darstellung von : a. Tetrachlorbismuthsäure und b. Trichlor - bromthalliumsäure	135
Cu - Ortho - Phenantrolin : Untersuchung einiger Komplexe von	49	Transuranium Nuclides : A. Technique for the buildup calculations	25
bis - p - cyclopentadienyltitanium dichloride reactions with trimethylamine	140	Trichlor-bromthallium: Darstellung von: a - Tetrachlorbismuthsäure und b - Trichlor - bromthallium Säure	135
Huiles neutralisés : La stabilité thermique	48	Unterphosphoriger Säure : Potentiometrische Untersuchung über die Dissoziation von	4
Lignite uraniferous deposits mining	67	Uraniferous lignite deposits mining	67
Nitrous acid reduction by o - dianisidine	78	Zinc deficiency in apple orchards	150
Nonane isomers : Identification by gas chromatography and mass spectrometry	6	Zinc uptake in orange orchards	61

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ

Ammon R.	70, 96, 97, 155	Fischer R.D:	70, 72, 76, 97, 155, 156
Baumgärtner F.	71, 72	Laubereau P.	71, 72, 76, 97, 156
Fischer E. O.	71, 72	Parthey H.	70, 71

KPV

KLARE PRÄZISIONS - VERBINDUNG
ΔΙΑΦΑΝΕΙΣ ΣΥΝΔΕΣΕΙΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ

άνευ
έσμυρίσματος

καλλιτέρα στεγανότης - εύκολωτέρα αποκόλλησις -
- διαφανείς

Αί νέαι συνδέσεις KPV συνιστοῦν μίαν πραγματικὴν πρόοδον διὰ τὰς υαλίνους συσκευάς. Διότι αἱ συνδέσεις KPV μὲ τὴν τελείως λείαν, μὴ έσμυρισμένην ἐπιφάνειάν των ἐξασφαλίζουν οὐσιώδη πλεονεκτήματα ἔναντι τῶν μέχρι σήμερον χρησιμοποιουμένων έσμυρισμάτων :

- Καλλιτέρα στεγανότης καθιστῶσα τὴν χρῆσιν μέσου λιπάνσεως ἀναγκαίαν μόνον εἰς σπανίας περιπτώσεις ὑψηλοῦ κενοῦ.
- Εύκολωτάτη αποκόλλησις μεταξύ των, ἀκόμη καὶ μετὰ μακροχρόνιον ἐργασίαν ὑπὸ κενόν. Ὡς ἐκ τούτου οὐδεὶς κίνδυνος θραύσεως ἢ τραυματισμοῦ κατὰ τὸν ἀποχωρισμόν.
- Τελεία καθαριότης, λόγῳ ἐλλείψεως μέσου λιπάνσεως.
- Τελεία διαφάνεια ἐξασφαλίζουσα ἄνετον παρατήρησιν.
- Μεγαλυτέρα μηχανικὴ καὶ θερμικὴ ἀνθεκτικότης.
- Ἀπόλυτος ἐφαρμογὴ εἰς τὰ συνήθη έσμυρίσματα Νο. 14, 19, 24, 29 κτλ., ἀνταποκρινόμενα εἰς τὶς διεθνεῖς Νόρμες DIN, ISO, BS, CS, NF.

Ζητήσατε τὸν ἀναλυτικὸν Κατάλογον Νο. 2110

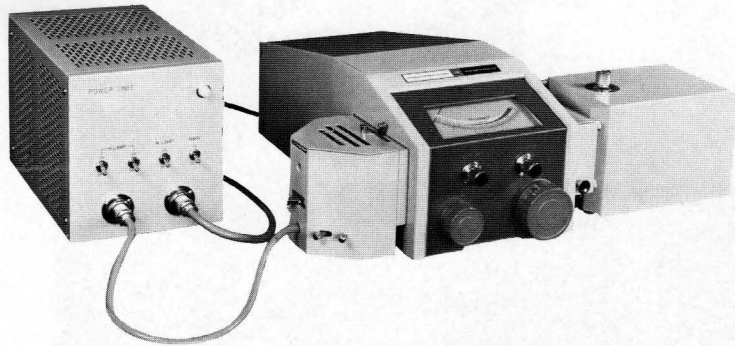
ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ : ΔΡ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ - ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙ
ΞΕΝΟΦΩΝΤΟΣ 10 - ΑΘΗΝΑΙ (118) - ΤΗΛ. 235.139 - ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: ΕΡΜΟΥ 53 - ΤΗΛ. 79.035



G 55 A

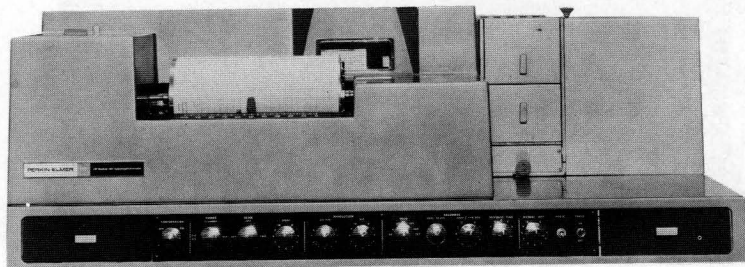
JENA^{ER} GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ

ΣΠΕΚΤΡΟΦΩΤΟΜΕΤΡΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΥΘΡΩΝ



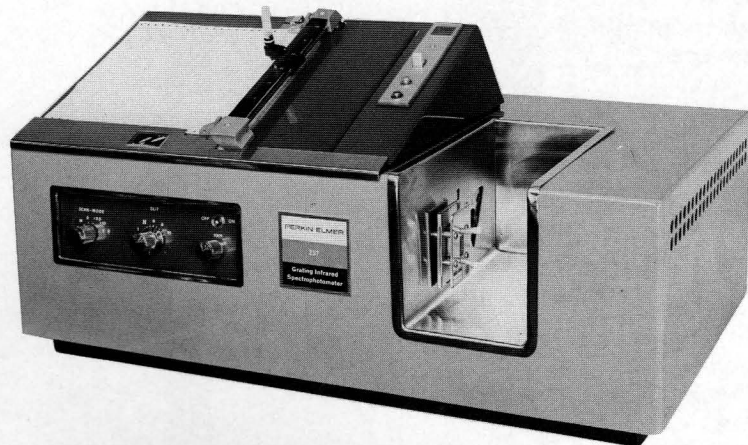
MODEL 139 UV—VIS SPECTROPHOTOMETER

Σπεκτροφωτόμετρον υπεριώδους-όρατου, απλής ακτίνος φωτός, συνδυάζον στερεότητα κατασκευής και ακρίβειαν μετρήσεων. Λόγω του χαμηλού κόστους προσφέρεται ως το κατ'έξοχην όργανον ανάλυσεων ρουτίνας εις τα χημικά εργαστήρια. Συνδυείται από σταθεροποιητήν τάσεως, φωτοπολλαπλασιαστήν, λυχνίασ βολφραμίου και υδρογόνου ή δευτερίου, κυψελίδασ και τα απαραίτητα ανταλλακτικά. Βασικόν γνώρισμα είναι η δυνατότης προσθήκης σειράσ διαφόρων εξαρτημάτων διά μετρήσεις φλογοφωτομετρίας, φθοριομετρίας, νεφελομετρίας, χρονικού έλέγχου αντιδράσεων εις δεδομένον μήκος κύματος, φωτομετρικής τιτλοδοτήσεως, χρωματομετρικής μετρήσεως ακριβείας, φωτομετρικής έκπομπής κτλ.



MODEL 450 UV-VIS-NIR SPECTROPHOTOMETER

Σπεκτροφωτόμετρον μακρών υπεριώδων (165mμ) — υπεριώδους-όρατου — έγγυς υπερύθρων, ύψιστης απόδοσεως και ακριβείας, διπλής ακτίνος φωτός, μετά αυτομάτου καταγραφέως. Έξασφαλίζει τον μέγιστον δυνατόν διαχωρισμόν κυρίως εις την περιοχόν των μακρών υπεριώδων, με καταγραφήν ως ABSORBANCE ή TRANSMITTANCE, και δυνατότητα προεκτάσεως τής κλίμακος TRANSMITTANCE κατά 5x, 10x, 20x και 50x. Παρέχει ρυθμιζομένην ταχύτητα καταγραφής από 15 δευτερόλεπτα μέχρι 10 λεπτά, ως και δυνατότητα προσθήκης σειράσ εξαρτημάτων και τής χρησιμοποίησεως ποικιλίασ κυψελίδων και μικροκυψελίδων αναλόγως τής έκαστοτε έργασίας.



MODEL 257 IR — SPECTROPHOTOMETER

Σπεκτροφωτόμετρον υπερύθρων, περιοχής 4.000-625 cm^{-1} (2,5-16μ), διπλής ακτίνος φωτός, μετά καταγραφέως αυτομάτου συγχρονισμού. Τρεις ταχύτητες καταγραφής και δυνατότης καταγραφής μεταβολών απορροφήσεως εις σταθερόν μήκος κύματος συναρτήσει του χρόνου. Ο τύπος 257 αποτελεί το τελευταίον όργανον εις την σειράν των διεθνώς έπιβληθέντων Σπεκτροφωτομέτρων υπερύθρων τής PERKIN-ELMER χαμηλού κόστους INFRACORD:

MODEL 137 B : Διά την βασικήν περιοχόν υπερύθρων 2,5-15μ (4000-665 cm^{-1})

MODEL 137 KBr: Διά την μακράν περιοχόν υπερύθρων (MIR) 12,5-25μ (800-400 cm^{-1})

MODEL 137 G : Διά την έγγυς περιοχόν υπερύθρων 0,83 / 7,65μ (12000-1300 cm^{-1})

MODEL 237 B : Διά την βασικήν περιοχόν υπερύθρων 2,5-7,7 / 5,0-16μ (4000-1250 / 2000-625 cm^{-1})

MODEL 337 : Διά την βασικήν και μακράν περιοχόν υπερύθρων 2,5-8,3 / 7,5-25μ (4000 - 1200 / 1333-400 cm^{-1})

ΜΕΡΙΚΟΙ ΑΚΟΜΗ ΤΥΠΟΙ :

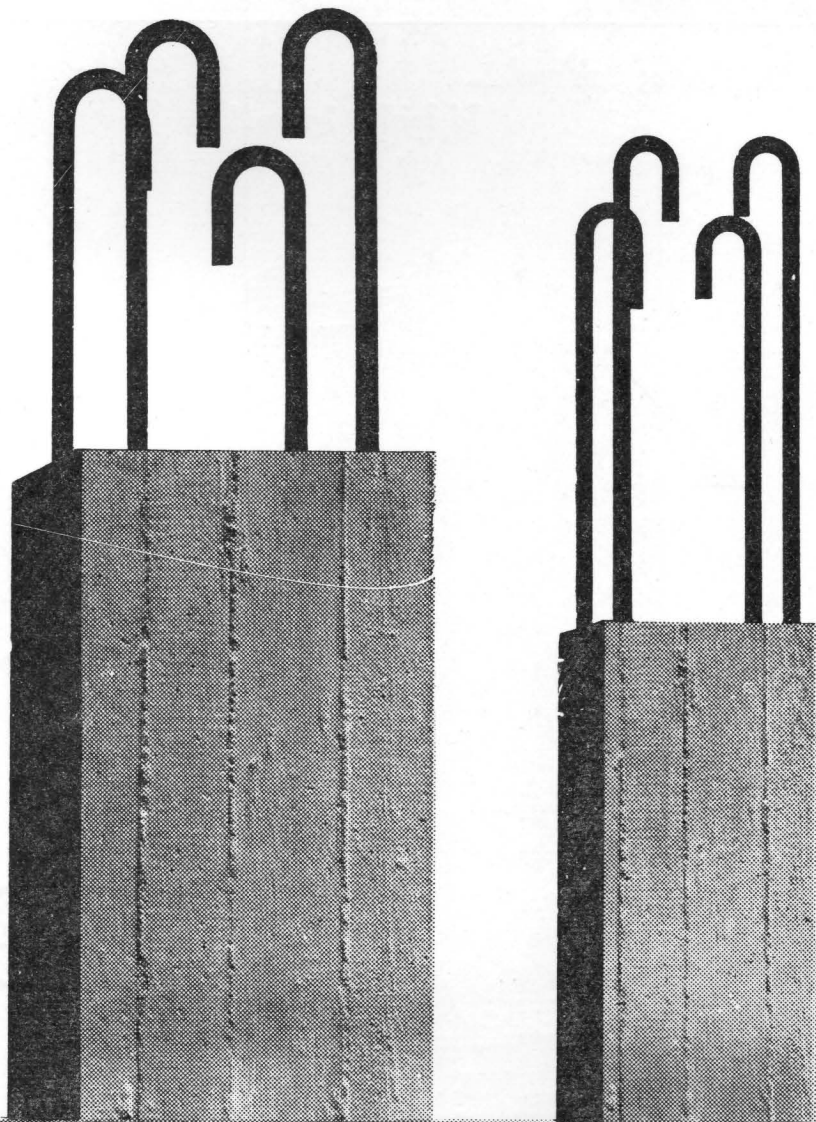
MODEL 202 UV — VIS, MODEL 21 IR, MODEL 221 IR, MODEL 421 IR, MODEL 521 IR, MODEL 621 IR, MODEL 125 IR, MODEL 225 IR κ.ά.

Ζητήσατε περισσοτέρας πληροφορίας, βιβλιογραφίαν και έντυπα :

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



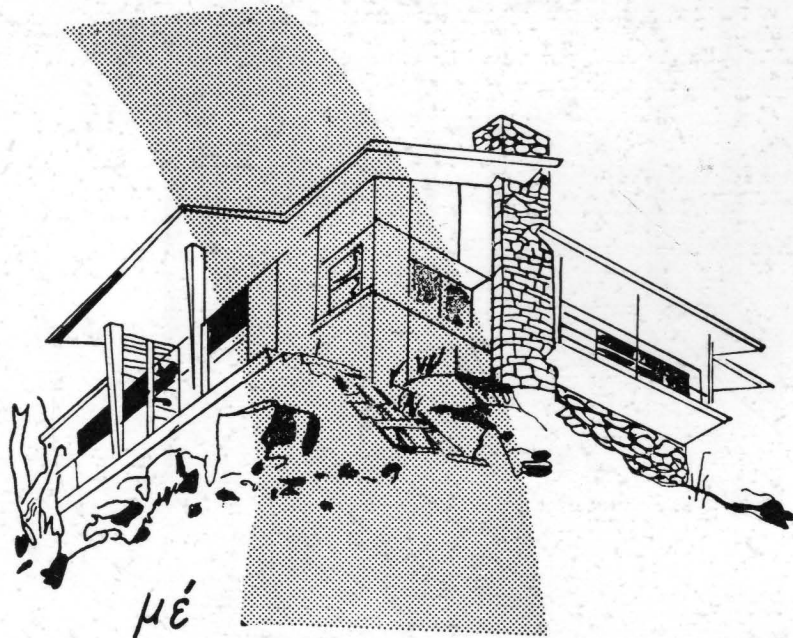
ΤΣΙΜΕΝΤΑ

ΗΡΑΚΛΗΣ



Ἀρχίζοντας τὸ πρῶτ'...

Τὸ βράδυ ἔτοιμο!!



μὲ

Πλαστικά Χρώματα

Artex



Χρωτέχ