

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

«Συνάδελφε μὴ καθυστερῆς τὴν ἐγγραφή σου γιὰ τὴ Στέγη. Ἡ τιμὴ τῆς στεγασεως τῆς Ε.Ε.Χ. ἀγῆκει σὲ σένα. Τὸ σπίτι τοῦ Χημικοῦ εἶναι δικό σου σπίτι».

Τόμος
27
Volume

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ
FEBRUARY
1962

Ἀριθμὸς
2
Number

COLEMAN

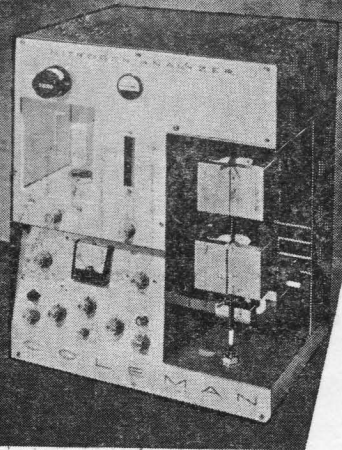


Αυτόματος προσδιορισμός Άζωτου

...ταχύς

...άκριβής

...οικονομικός



Μέγα πλήθος εφαρμογών δια του Αυτόματου Αναλυτού Άζωτου

Από το άργον πετρέλαιον μέχρι της πλέον πολυπλόκου φαρμακευτικής ουσίας, από τα ροδοπέταλα μέχρι τα λιπάσματα, τα τρόφιμα, καθώς και τας ύφανσίμους ίνας, ο Αυτόματος Αναλυτής Άζωτου «Coleman» καλύπτει τας ανάγκας τόσο του Έργαστηρίου Έρευνας, όσον και των Έργαστηρίων της Βιομηχανίας.

Το κοινόν χαρακτηριστικόν εκάστης τών ανωτέρω εφαρμογών είναι ή μεγάλη αύξησις της ταχύτητος, της ακριβείας και της οικονομίας, μεθ' ών φέρεται εις πέρας ο προσδιορισμός του άζωτου έναντι τών άλλων μεθόδων.

Συγκρίνατε την παρούσαν μεθόδον σας με τὰ πλεονεκτήματα του πλήρους Αυτόματου Αναλυτού Άζωτου «Coleman».

ΤΑΧΥΤΗΣ: Μία πλήρης ανάλυσις εντός κύκλου λειτουργίας 8 λεπτών. Με έν δργανον φέρονται εις πέρας 40 αναλύσεις ήμερησίως.

ΑΚΡΙΒΕΙΑ: Η περιεκτικότης εις Άζωτον προσδιορίζεται εντός τών όριων 0,15% του θεωρητικού δι' ουσίας περιεχοσας 10% Άζωτον, αυξανομένης της ακριβείας δι' ουσίας περιεχοσας μεγαλύτερον ποσοστόν άζωτου.

ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ: Το κόστος της λειτουργίας κατά μέσον όρον είναι κατώτερον τών 9 δραχμών ανά ανάλυσιν (άντιδραστήρια κλπ.).

Η εκ κατασκευής του όργάνου επάρχουσα ικανότης προσαρμογής τούτου επιτρέπει την ανάλυσιν πάσης ουσίας διασπαμένης κάτω τών 1100° C. περιεκτικότητος εις Άζωτον από 0,01% έως 75% και πλέον, επί δειγματος 1-100 mg. Έπιωφεληθήτε τών πλεονεκτημάτων του Αυτόματου Αναλυτού Άζωτου «Coleman» όσον άφορᾷ την ταχύτητα - ακρίβειαν και οικονομίαν.

Ζητήσατέ μας τὸ εικόνογραφημένον έντυπον
«Coleman» B-258.

Μερικαί περιπτώσεις συνήθους εφαρμογής του Αναλυτού Άζωτου «Coleman»:

- Λιπάσματα
 - Καπνός
 - Έδάφη
 - Άργον πετρέλαιον
 - Έξευγενισμός - υδρογόνουσις λιπών.
 - Στερεά συστατικά γάλακτος
 - Υφάνσιμοι ύλαι
 - Βιοχημικαί αναλύσεις
 - Σογιέλαιον
 - Κρέας
 - Ζωϊκοί ιστοί
 - Τροφαί ζώων
 - Καφεΐνη
 - Καύσιμα αεριοθουμένων
 - Λιποειδή σόγιας
 - Πλαστικά
 - Φυτικοί ιστοί
 - Πετρώματα
 - Φαρμακευτικά
 - Άσφαλτος πετρελαίου
 - Τρόφαι
 - Αφυδατωμένον κρέας
 - Δέρματα
 - Όργανικά ένδιάμεσα προϊόντα
 - Πλήρης τεχνική παρακολούθησις
- ✓ - Ο ΠΡΩΤΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΑΖΩΤΟΥ
"COLEMAN", ΕΦΘΑΣΕ ΚΑΙ ΠΑΡΕΔΟΘΗ ΕΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ, ΜΕ ΑΡΙΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.

Τάξις και αξιοπιστία είναι τα πρώτα βήματα δια την υγιεινήν υαδὲ ἐπιβίωσιν

ΑΝΤΙΠΡ. Π. ΜΠΑΚΑΚΟΣ Α. Ε. ΑΓ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ 3 (ΟΜΟΝΟΙΑ) Τηλ. 532.631—5

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως :

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΙΑΒΗΣ

Γραμματεία :

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΓΑΛΑΝΟΣ
ΗΡΩ ΛΙΝΑΡΑΤΟΥ - ΛΑΖΑΝΑ
ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ ΣΤΕΛΑΚΑΤΟΣ

Μέλη :

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΑΓΙΟΥΤΑΝΤΗΣ
ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΒΟΥΛΓΑΡΗΣ
ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ
ΕΙΡΗΝΗ ΔΗΛΑΡΗ - ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΜΠΕΖΑΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΣ
ΠΑΥΛΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗΣ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΚΑΛΟΣ
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΣ
ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΣ
ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΦΩΤΑΚΗΣ

Ἐκ τοῦ Δ.Σ. Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν :

ΑΝΔΡΕΑΣ ΚΥΡΙΑΖΗΣ, Γ. Γραμματεὺς
ΣΠΥΡΙΔΩΝ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΟΠΟΥΛΟΣ, Ταμίας

*

Τὰ «Χημικά Χρονικά» ἐκδίδονται μηνιαίως ὡς ἐπίσημον ἐπιστημονικόν, ἐπαγγελματικόν καὶ εἰδησεογραφικόν ὄργανον τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν. Γραφεῖα : Κάνιγγος 10, Ἀθήναι. Τηλ. 621.524.

Χειρόγραφα πρὸς δημοσίευσιν, βιβλία πρὸς κρίσιν καὶ πάσης φύσεως ἀλληλογραφία σχετική μὲ τὰ «Χημικά Χρονικά» ἀποστέλλεται πρὸς τὸν Διευθυντὴν Συντάξεως κ. Κ. Νιαβῆν «Ἐνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν» Κάνιγγος 10, Ἀθήναι.

Κείμενα καὶ κλισὲ διαφημίσεων ἀποστέλλονται εἰς : «Χημικά Χρονικά», Κάνιγγος 10, Ἀθήναι.

Εἰς περίπτωσιν ἀλλαγῆς τῆς διευθύνσεώς των οἱ κ.κ. συνδρομηταὶ παρακαλοῦνται νὰ καθιστοῦν ἐγκαίρως γνωστὴν τὴν νέαν τὴν διευθύνσιν εἰς τὴν Ἐνωσιν Ἑλλήνων Χημικῶν, Κάνιγγος 10, Ἀθήναι.

Τιμὴ τεύχους δρχ. 20. — Συνδρομαὶ ἐτήσιαι : Βιομηχανία, Ὁργανισμοί, Ἐπιχειρήσεις δρχ. 300, Ἰδιῶται δρχ. 200, Φοιτηταὶ δρχ. 60, καταβάλλονται ἢ ἀποστέλλονται ταχυδρομικῶς εἰς : «Χημικά Χρονικά», Κάνιγγος 10, Ἀθήναι.

Published monthly by *The Association of Greek Chemists, 10 Kaningos str., Athens, Greece.* Subscription \$ 12. Single copies \$ 1, Correspondence regarding any subject should be addressed to *Chimika Chronika, 10 Kaningos str., Athens, Greece.*

Διὰ πᾶσαν τυχὸν ἀναδημοσίευσιν τῶν εἰς τὰ «Χημικά Χρονικά» δημοσιευομένων ἐργασιῶν δέον ὅπως ζητῆται ἡ σχετικὴ ἄδεια παρὰ τῆς Συντακτικῆς Ἐπιτροπῆς.

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Φεβρουάριος 1962

Τόμ. 27 - Ἀρ. 2

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

Contribution to plancton chemistry I. By A. Christomanos, A. Dimitriadis and V. Gardici	23
Φάσματα ἀκτίνων X καὶ χημικὸς δεσμός. Ὑπὸ Π. Ο. Σακελλαρίδη	27
Πολαρογραφικὴ ἀνάλυσις II. Ὑπὸ Ε. Χατζοῦδη	35
Ἐπιστολαὶ πρὸς τὴν Σύνταξιν	43
Περίληψεις ἐργασιῶν ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου	44
Ἐπιστημονικὰ καὶ τεχνικὰ νέα	48
ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΔΕΛΤΙΟΝ	
Πρακτικὰ τῆς Α' Τακτικῆς Γεν. Συνελεύσεως τῆς Ε.Ε.Χ.	15
Ἐπιστημονικὴ καὶ Βιομηχανικὴ Κίνησις	19
Συνέδρια—Ἐκθέσεις	
Ἐκ τῶν Διεθνῶν Χημικῶν Τύπων	
Ἡ θέσις τῶν Χημικῶν εἰς τὰς Φαρμακοβιομηχανίας	22
Ἐπιστημονικαὶ ἐκδηλώσεις τῶν Χημικῶν κατὰ Ἰούνιον 1962	24
Στέγη τοῦ Χημικοῦ	25

Ἐπιμέλεια : Ἱατρικαὶ Ἐκδόσεις «ΛΕΟΝΤΙΑΔΗ»

ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ

Ἡ Σ.Ε. τῶν Χημικῶν Χρονικῶν πρὸς διευκόλυν-
σιν τῶν ἀναγνωστῶν τοῦ περιοδικοῦ, διὰ τὴν ὁμοιο-
μορφίαν αὐτοῦ καὶ τὴν μείωσιν τῆς διαδικασίας ἐκτυ-
πώσεώς του παρακαλεῖ ὅπως οἱ συνεργάται αὐτοῦ,
πρὸ τῆς ἀποστολῆς οἰασδήποτε ὕλης πρὸς δημοσίευσιν,
συμβουλευθῶνται τὰς λεπτομερεῖς ὁδηγίας τὰς δημο-
σιευθείσας εἰς τὸ τεύχος Ἰανουαρίου 1962 (27 Β,
σελ. 1-3). Κατωτέρω παρέχονται πρόσθετοί τινες πλη-
ροφορίαι ἐν γενικαῖς γραμμαῖς.

—Πᾶν εἶδος ἀποστελλομένης εἰς τὸ περιοδικὸν
ὕλης δὲν ἐπιστρέφεται.

—Πᾶν εἶδος πρὸς δημοσίευσιν ὕλης, δέον ὅπως δα-
κτυλογραφῆται εἰς διπλοῦν διάστημα κ.λ.π. (βλ. λε-
πτομερεῖς ὁδηγίας) καὶ ἀποστέλλεται εἰς τρία ἀντίτυ-
πα πρὸς τὸν Διευθυντὴν τῆς Συντάξεως τῶν Χημικῶν
Χρονικῶν, ὁδὸς Κάνιγγος ἀρ. 10, Ἀθήναι.

—Εἰς τὰ Χημικὰ Χρονικά δημοσιεύονται ἐργασίαι
συντεταγμέναι εἰς γλῶσσαν, πλὴν τῆς Ἑλληνικῆς,
Ἀγγλικῆν, Γαλλικῆν ἢ Γερμανικῆν.

—Ὡς πρὸς τὴν βιβλιογραφικὴν ἀπόδοσιν συνιστᾶται
τὸ Style Manual τῶν American Institute of Physics

καὶ Chemical Abstracts (Chem. Abstracts 1—45, CCLV,
1951). Πρὸς τοῦτο ἐδημοσιεύθη, εἰς τὸ τεύχος 7—8,
1956, τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, ἀπόσπασμα ἐκ τῶν Che-
mical Abstracts τῶν συχνότερον ἀπαντωμένων ἐν τῇ
βιβλιογραφίᾳ περιοδικῶν.

—Ὡς πρὸς τὸ θέμα τοῦ συμβολισμοῦ, ἂν καὶ
τοῦτο παρουσιάσῃ γενικῶς σοβαρὰς δυσχερείας, συνι-
στᾶται ἡ χρησιμοποίησις τοῦ εἰς τὸ τεύχος 7—8,
1956 τῶν Χημικῶν Χρονικῶν δημοσιευθέντος πίνακος τῶν
μᾶλλον ἐν χρήσει ὄρων.

—Ὡς πρὸς τὸ λίαν δυσχερὲς θέμα τῆς ὁρολογίας
συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τῶν εἰς τὰς Ἀνωτάτας
Σχολὰς ἐν χρήσει ὄρων. Προκειμένου δὲ περὶ μὴ ἀπο-
δοθέντων εἰσέτι ὄρων, μία προσυνηθὸς μετὰ τῆς
Σ.Ε. θὰ ἦτο ἐξυπηρετικὴ. Εἶναι πάντως ἐντὸς τῶν ἐπι-
διώξεων τῆς Σ.Ε. ἡ ἀντιμετώπισις τοῦ θέματος τούτου.

—Τέλος, ἡ Σ.Ε. ἂν καὶ διατηρῇ τὸ δικαίωμα τῆς
κρίσεως τῶν ὑπὸ δημοσίευσιν ἐργασιῶν, συμφώνως
πρὸς τὸ καταστατικόν, ἐν τούτοις οὐδεμίαν εὐθύνην
φέρει οὔτε συμμερίζεται ἀπαραιτήτως τὰς ἀπόψεις καὶ
τὰς γνώμας τοῦ συγγραφέως.

Γ' ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΝ ΧΗΜΙΚΟΝ ΣΥΝΕΔΡΙΟΝ

Τὸ Δ. Συμβούλιον τῆς Ε.Ε.Χ. ἀπεφάσισεν ὅπως ὁργανώσῃ τὸ
Γ' Πανελλήνιον Χημικὸν Συνέδριον ἐν Ἀθήναις κατὰ Ἰούνιον 1962.

Κατὰ τὸ Συνέδριον τοῦτο, ὅπως καὶ κατὰ τὰ δύο προηγούμενα,
θέλουσιν ἀνακοινωθῆ πρωτότυποι ἐπιστημονικαὶ ἐργασίαι.

Θὰ ἀνακοινωθοῦν ἐπίσης μελέται Τεχνικο - οικονομικοῦ περιεχο-
μένου ὡς καὶ ἐπαγγελματικοῦ τοιοῦτου.

Ἐλπίζομεν ὅτι οἱ κ.κ. Συνάδελφοι θὰ συμβάλωσι δι' ἀνακοινώ-
σεῶν των εἰς τὴν πλήρη ἐπιτυχίαν τοῦ συνεδρίου.

Contribution to plancton chemistry I.

By AN. A. CHRISTOMANOS, A. DIMITRIADIS and V. GARDIKI

Plancton from the Ionian Sea was quantitatively analysed regarding the amino acids, the trace elements, the fats and the carotenoids contained in it.

During the oceanographic cruise * «*Tithys*» by H.M.S. «*Leros*» in September 1961 we collected ** in the Ionian Sea (between $38^{\circ} 15' 2$ and $38^{\circ} 13' 2$ North and $21^{\circ} 20' 2$ and $21^{\circ} 19' 6$ East) samples of zooplankton containing mainly the species of *centropagus hamatus*, *oithona similis*, *temora longicornis* and *acartia bifilosa* (picture 1).

ammonia and HCN atmosphere for the first run and with butanol · acetone · water (1:1:1) for the second run.

The quantitative estimation of the amino acids was carried out by measuring the colour intensity of their ninhydrin spots by means of a densitometer and by multiplying the values of



Picture 1. Species of plancton examined

The zooplankton was collected from the sea surface during the night, it was kept at 5°C in 5% formalin until the end of the expedition and it was analysed by the following method.

Experimental

A. Amino acids

The formol fixed plancton was washed with distilled water, centrifuged and dried at 50°C in vacuum.

The total N content was determined by the semi-microkjeldahl method.

A definite quantity (8–10mg.) was hydrolysed with 6N HCl for 24 hours and then the HCl evaporated. An aliquot of the aqueous solution of the hydrolysate corresponding to about 0.144–0.155 mg. of total N, was chromatographed, after desalting, with aqueous phenol in

the densitometer by the square area of each spot. The resulting values were compared with spots of the same pure amino acids and the absolute chromatographed quantity deduced this way. The obtained results were in good agreement with blank determinations, where an extraction of the spots by acetone gave no satisfactory results.

An exception of the values measured by the densitometer was mainly observed for arginine which was always giving very large spots with rapidly fainting coloration.

As location reagents, ninhydrin and a Na_2CO_3 alkaline solution of β -naphthoquinonesulfonic sodium salt were used. For individual amino acids the Sakaguchi reagent for arginine and the Ehrlich p-dimethylaminobenzaldehyde for tryptophan were used.

For the determination of the sulphur containing amino acids the technique of Dent (1,2) was used by moistening the point of application of the sample first with a few drops of an 1% solution of ammonium molybdate, and, after drying, with 4–5 drops of 30% perhydrol, in

* The cruise was sponsored by the Department of Navy and the National Hellenic Oceanographic Society. Leader of the expedition was Prof. An. A. Christomanos.

** The samples were collected by the expedition's Assistant, D. Giannitsis from the Department of Biochemistry of the University of Thessaloniki.

order to oxidise the two sulpho - amino acids i.e. methionine to methionine sulfone and methionine sulfoxide (not overlapping with valine as methionine does) and cystine to cysteic acid or other ninhydrin - positive products.

B. Fats and Lipids

For determination of the fats and the lipids, a quantity of zooplankton (416.2 mg.) was extracted in the Soxhlet apparatus with acetone for 24 hours. The resulting acetone extract was evaporated at room temperature, dried in Vacuum and extracted repeatedly with petroleum ether of low boiling point. The quantitatively filtered extract was evaporated, and the residue weighted after drying in vacuum.

A chromatographic separation of the intense

up to 10 ml. Aliquots of the solution were taken for chromatographic detection of the cations Fe, Cu, Mn, Pb, Ca, Li, Mo, Zn, Cr, and Al (4 - 6).

The chromatographic separation solvents, and the location reagents which were used for the cations are listed in the table I.

Plancton hycrolysate (0.05-0.1 ml.) was applied on Whatman No 1 paper strips 15x40 cm. and the strips placed in chromatographic tanks containing each a different separation solvent. After the solvent has ascended (in average 4 hours) the dry strips were sprayed each with a different location reagent for tracing the cations mentioned above. The colour intensity of the appearing spots was measured 6 hours after their location by means of a den-

T A B L E I.

Separation Solvents	Cations	Location reagents to be sprayed	Colour
Methanol, 36% HCl, water. (8 : 1 : 1)	Fe Ca	0.5% aqu. sol. $K_4Fe(CN)_6$ conc. ethanol' sol. of alizarin, afterwards spraying with N NaOH.	blue violet
Acetone, 36% HCl, water. (8 : 1 : 1)	Mn Cu Pb Co Mo Al Cr	1% aqu. sol. $AgNO_3$ and NH_4OH 0.5% ethan. sol. of diphenylcarbazine » » » conc. ethan. sol. of diphenylthiocarbazon afterwads spraying with NH_4OH » » » conc. ethan. sol. of alizarin, spr. after with NH_4OH conc. ethan. col. of alizarin, spr. after with N NaOH in NH_3 atmosph.	brown red - brown white-green in UV pink pink - violet pink - red - orange pink - violet
Ethanol, 5N HCl (90 : 10)	Cr	con. ethanol. sol of alizarin sp. with N NaOH in NH_3 atmosph.	violet
Butanol, 36% HCl (100 : 2)	Zn	0.5% ethanolic sol. of diphenylcarbazine	dark red
Ethanol, 5N HCl (90 : 10)	Zn	conc. sol. of diphenylthiocarbazon sp. with N NaOH in NH_3 atmosph.	pink

orange-yellow coloured petroleum ether extract, was attempted using a chromatographic column (1x25 cm.), filled with an homogeneous mixture of $CaCO_3$ and Cellite (3 : 1). The small available quantity of plancton did not permit any further investigation and isolation of the resulting zones.

C. Trace Elements

For the qualitative and quantitative estimation of the trace elements contained probably as complex with enzymes, or accumulated in zooplankton (3), the sample was successively treated with conc. HNO_3 and HCl until complete dissolution occurred. The acid solution was evaporated and the residue dissolved in redistilled water, filtered and diluted with water

sitometer in the way as described for the quantitative determination of the amino acids.

Blank determinations were carried out with different quantities of the chlorides of the cations mentioned. The colour intensity of the spots was found to be in good agreement with the values given by the densitometer and the different concentrations of the cations. Lead was detected by its fluorescence in U.V. light after spraying with diphenylcarbazine.

Results and Discussion

A. Proteins and Amino acids.

The total N determination of the dry plancton gave the values 8.1-8.4 mg. %.

The chromatographic analysis of plancton demonstrated the presence of 17 amino acids

Table II.— Approximate N content and amino acid composition of plankton and Pl. Proteins. The values are given in mgs % plankton.

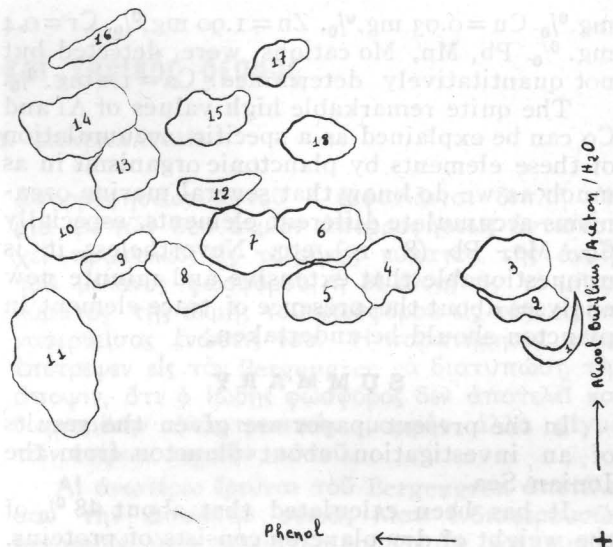
Amino acids	Value of Amino acids N per % plankton.	Amino acids % per % plankton.	Amino acid N per % of the total Amino acid N.	Amino ac. per % of plankton Prot.
Aspart. ac.	0.23	2.90	3.90	4.50
Glutam. ac.	1.30	13.70	21.70	28.07
Serine	0.15	1.10	2.60	2.25
Glycine	0.38	2.08	6.40	4.26
Threonine	0.16	1.30	2.70	2.66
Alanine	0.32	2.06	5.40	4.22
Histidine	0.27	1.00	4.50	2.04
β -aminobutyric ac.	0.05	0.42	0.96	0.86
Proline	0.06	0.52	1.06	1.06
Meth. sulfone	0.03	0.45	0.58	0.92
Arginine	0.74	2.29	12.30	4.69
Tyrosine	0.28	2.68	4.70	5.49
Valine	0.90	7.52	14.02	15.40
Leuc., Isol.	0.88	8.26	14.70	16.82
Phenylal.	0.09	1.16	1.60	2.37
Diiodotyros.	0.05	1.79	0.96	3.66
Oxyd. prod. of Cystine Amide	0.01	0.16	0.29	0.32
	0.01	0.01	0.19	0.02
Total	5.91	48.80	98.56	99.51

which are listed in the table II. Curiously we could not detect lysine which probably is present in very minute quantities. On the other hand glutamic acid is contained in remarkable quantity as well as arginine, leucine and isoleucine, (picture 2).

If we take in account that some amino acids especially the aromatic amino acids, are destroyed during the chromatographic run at a rate of 5-10 %, we must assume that the value found for the amino acids content of plankton is relatively higher. The N content of plankton proteins was calculated to be 12,3 % in average. Bearing in mind that the sum of the total amino acids determined in 100 gr. plankton represents the total amount of proteins, we can calculate the amount of amino acids per cent of plankton proteins. It is surprising that the per cent composition of the plankton amino acids resembles very much to the composition of some prolamines such as hordeine, with the high content of glutamic acid, leucine and isoleucine.

The nutritive value of plankton proteins has a high biological value because they contain some essential amino acids like threonine, phenylalanine, leucine and histidine.

We hope for a more detailed investigation of plankton proteins, about their properties as well as their physicalchemical behaviour.



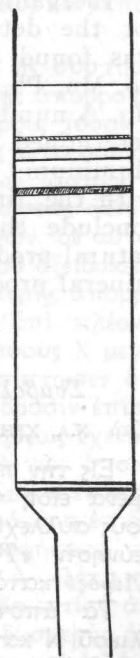
Picture 2. Chromatogram of the hydrolysate of 1.72 mg. plankton: 1. Oxyd. Product of cystine. 2. Aspartic acid. 3. Glutamic acid 4. Serine. 5. Glycine. 6. Threonine. 7. Alanine. 8. Histidine. 9. β -Aminobutyric acid. 10. Proline. 11. Arginine. 12. Methionine sulfone. 13. Valine. 14. Leucine - Isoleucine. 15. Tyrosine. 16. Phenylalanine. Diiodotyrosine.

B. Fats and Lipids

The petroleum ether extracts of plankton which contained fats, sterols and lipids (7) were found to be 7.05 % of the weight of dry plankton. The petroleum ether extract showed, as previously mentioned, an intense orange - yellow colour. After saponification it exhibited by column chromatography six distinct zones. The coloration of the zones beginning from the top of the column was :

1. Orange. 2. Pink, very faint.
3. Orange red, very faint. 4. Grayish - pink. 5. Orange, very intense.
6. Orange - red, very small zone.

The fact that we could distinguish six zones, using CaCO_3 as adsorbent indicates the presence of carotenoids, probably carotenoid alcohols, which as known, are adsorbed from CaCO_3 . Unfortunately the small quantity of lipids available did not permit any further investigation.



C. Trace Elements.

In dry plankton (the water content of fresh plankton was <75 % of its own weight) the following cations were detected and quantitatively determined :

$\text{Al} = 2.6 \text{ mg } \%$. $\text{Fe} = 0.56 \text{ mg } \%$. $\text{Co} = 2.10$

Picture 3. Chromatogram of the petroleum ether extract of plankton.

mg. % Cu = 0.03 mg. % Zn = 1.90 mg. % Cr = 0.4 mg. % Pb, Mn, Mo cations were detected but not quantitatively determined. Ca = 1.1 mg. %.

The quite remarkable high values of Al and Co can be explained as a specific accumulation of these elements by planctonic organisms in as much as we do know that several marine organisms accumulate different elements, especially Co, Mo, Pb (8 · 10) etc. Nevertheless it is unquestionable that extensive and minute new analyses about the presence of trace element in plancton should be undertaken.

SUMMARY

In the present paper are given the results of an investigation about plancton from the Ionian Sea.

It has been calculated that about 48 % of the weight of dry plancton consists of proteins. Seventeen amino acids were chromatographically isolated after hydrolysis. Among them glutamic acid, leucine and isoleucine were predominant. Lysine and tryptophan could not be detected. Essential amino acids as threonine, methionine, phenylalanine were present.

The fat and lipid content of plancton was found to be 7.05 %. Carotenoids or carotenoid alcohols were chromatographically detected.

Inorganic cation chromatography was used for the detection of a number of cations. It was found that plancton contained: Fe, Cu, Co, Mn, Pb, Ca, Li, Cr, Zn, Al, and perhaps Mo. A number of cations were quantitatively determined. The high values of cobalt and aluminum are quite remarkable and agree with the findings of other authors. We can conclude that plancton is one of the richest natural products in essential amino acids and mineral product salts.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Συμβολή εις την χημείαν του πλαγκτού

Υπό Ν.Α. ΧΡΗΣΤΟΜΑΝΟΥ, ΑΦΡ. ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΟΥ, Β. ΓΑΡΔΙΚΗ

Εις την παρούσαν έργασίαν έξητάσθησαν ώρισμένα είδη του ζωοπλαγκτού του Ίονίου πελάγους συλλεχθέντα κατά την ώκεανογραφικήν έξερεύνησιν «Τηθύς» διά του πλοίου του Β.Ν. «Λέρος» κατά τον Σεπτέμβριον 1961.

Τά άποτελέσματα του προσδιορισμού του όλικού Ν κατέδειξαν ότι τουτο ένέχεται μεταξύ 8,1—8,4 % του ξηρού πλαγκτού. Η χρωματογραφική ποιοτική και ποσοτική έρευνα του πλαγκτού κατέδειξεν ότι περίπου τά 48 % του βάρους του ξηρού πλαγκτού άποτελοϋνται κατά πάσαν πιθανότητα έκ πρωτεϊνών. Τά 17, έκ της ύδρολύσεως των πρωτεϊνών αυτών προκύπτοντα, άμινο-

(From the Department of Biochemistry of the Aristotelian University of Thessaloniki and the Marine Biochemical Station of St. George, Limni. Director: Prof. An. A. Christomanos).

ξέα ως και αί ποσοτικά αυτών αναλογία αναφέρονται λεπτομερώς εις τον έπισυναπτόμενον πίνακα. Η άνευρεθείσα μεγάλη σχετικώς ποσότης γλουταμινικού όξέος, λευκίνης και ίσολευκίνης προσεγγίζουν τάς πρωτεΐνας αυτάς προς τάς προλαΐνας. Λυσίνη και τρυπτοφάνη δέν άνευρέθη*. Είμαι μάλλον πιθανόν ότι άμφοτέρα τά άμινοξέα ταϋτα ένέχονται εις μικροτάτας ποσότητας, μη δυναμένης να πιστοποιηθούν δεδομένου ότι ώρισμένον ποσοστόν των άμινοξέων, ιδίως ή τρυπτοφάνη, καταστρέφονται κατά την χρωματογραφίαν. Έκ των β.ολογικώς αναντικαταστάτων άμινοξέων άνευρέθησαν ή μεθιονίνη, ή φαινυλοαλανίνη, ή θρεονίνη και ή ιστιδίνη. Συνεπώς το πλαγκτόν περικλείει πρωτεΐνας μεγάλης βιολογικής αξίας.

Περαιτέρω διεπιστώθη ότι το πλαγκτόν ένέχει μέχρι 7,5 % λιπαράς εις πετρελαϊκόν αιθέρα διαλυομένας ένώσεις. Η χρωματογραφία του εις πετρελαϊκόν αιθέρα πορτοκαλλοχρόου διαλύματος των ένώσεων αυτών διά στήλης ένεχούσης CaCO₃ κατέδειξεν την παρουσίαν καροτινοειδών άλκοολών.

Διά της άνοργάνου χρωματογραφίας των κατιόντων κατεδείχθη ότι άνευρίσκονται έντός του πλαγκτού τά κατωτέρω κατιόντα είτε υπό την μορφήν συμπλόκου μετ' ένζύμων, είτε και πιθανώς ως ειδικώς συσσωρευόμενα ίχνοστοιχεία. Τά χρωματογραφικώς μετ' άπολύτου βεβαιότητος προσδιορισθέντα στοιχεία ήσαν: Fe, Cu, Mn, Pb, Ca, Mo, Zn, Al, Co και Cr.

Έκ τούτων τά περισσότερα προσδιορίσθησαν ποσοτικώς, με πλάτος λάθους ± 10%. Αξία μνείας τυγχάνει ή ιδιαιτέρως μεγάλη ποσότης κοβαλτίου και άργιλίου.

(Έκ του Έργαστηρίου Βιοχημείας του Άριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και του Έργαστηρίου Θαλασσίας Βιοχημείας Άγ. Γεώργιος, Λίμνη. Διευθυντής: Καθηγήτης Άναστάσιος Α. Χρηστομάνος).

REFERENCES

1. C. E. Dent: *Biochem. J.* **43**, 169, (1948).
2. I. Smith: «*Chromatographic and Electrophoretic Techniques*». Interscience Publish. New York 1960.
3. G. Dietrich und K. Kalle: «*Allgemeine Meereskunde*». Gebr. Bornträger, Berlin 1957.
4. A. Lacourt: *Nature, London* **163**, 199 (1949).
5. M. Lederer: *Nature, London* **162**, 776 (1948).
6. F.H. Pollard: *Nature, London* **163**, 292 (1949).
7. D.L. Fox: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **23**, 295 (1937).
8. C.D. Nichols: «*Spectrographic analyses of marine plancton*». *Limnologie and Oceanography*. **IV**, No 4, 1959.
9. C. Bertrand et M. Macheboeuf: *Compt. rend. Acad. Sci. Paris.* **180**, 1380 (1925).
10. A.P. Vinogradov: *Sears Found. Mar. Resear. Memoir*, 2. **XIX**, 647 (1953).
11. M. Ishibasi: «*Studies on minute elements in Sea water*». *Reprints Woods Hole Oceanographic Found.*, 1960.

* Τρυπτοφάνη δέν άνευρέθη ένεκα της καταστροφής αυτής κατά την δξινον ύδρολύσιν.

(Manuscript received 8 January 1962)

Φάσματα ακτίνων X και χημικός δεσμός

Υπό ΠΑΥΛΟΥ ΟΔ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΑΗ

Η μελέτη των φασμάτων ακτίνων X απορροφήσεως και έκπομπης, αποτελεί σήμερα την περισσότερο αποτελεσματική μέθοδο διατήν επίλυσιν φυσικοχημικών προβλημάτων σχετιζομένων προς την ηλεκτρονικήν δομήν των στερεών.

Τα πειραματικά δεδομένα τα παρεχόμενα υπό της φασματοσκοπίας ακτίνων X επιτρέπουν την επαλήθευσιν των διατυπωμένων θεωρητικών απόψεων επί της κατασκευής της κρυσταλλικής καταστάσεως, απόψεων στηριζομένων επί της εφαρμογής των αρχών της κυματομηχανικής εις τας ιδιότητες των ηλεκτρονίων εντός των στερεών σωμάτων.

Ως γνωστόν, τα φάσματα ακτίνων X είναι φάσματα άτομικά, χαρακτηρίζοντα δηλαδή κατ' αρχήν το άτομον. Ούτω η μελέτη των φασμάτων X έκπομπης και απορροφήσεως, επιτρέπει τον υπολογισμόν της ενεργείας των ηλεκτρονίων του ατόμου επί των συμπληρωμένων και μη στιβάδων αυτού, τον υπολογισμόν του αριθμού ηλεκτρονίων επί των μη συμπληρωμένων στιβάδων και συνεπώς τον καθορισμόν της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου.

Παρά ταύτα είναι σήμερα γνωστόν ότι τα φάσματα ακτίνων X και ιδία εκείνα τα οποία σχετίζονται προς τας εξωτερικάς ηλεκτρονικάς στιβάδας του ατόμου, εις τας οποίας τα ηλεκτρόνια είναι ασθενώς ήνωμένα, επηρεάζονται από την φύσιν του χημικού δεσμού του ατόμου εις τας ενώσεις αυτού. Λόγω ακριβώς του γεγονότος αυτού η φασματοσκοπία ακτίνων X περιλαμβάνεται μεταξύ των μεθόδων, αι οποίαι δύνανται να χρησιμοποιηθούν εις την μελέτην της μοριακής δομής.

Φάσματα απορροφήσεως

Η πρώτη παρατήρησις μεταβολής του φάσματος X συνεπεία της διαφορετικής φυσικοχημικής καταστάσεως του στοιχείου εγένετο πρό τεσσαράκοντα περίπου έτων υπό του J. Bergengren (1). Ούτος διεπίστωσεν μετατόπισιν κατά 17 u.X, προς τα μικρότερα μήκη κύματος, της άκμης απορροφήσεως K του φωσφόρου εις το φωσφορικόν όξύ και το φωσφορικόν άμμώνιον έν σχέσει προς την άκμήν απορροφήσεως του μέλανος φωσφόρου εύρισκομένης εις 5770 u.X. Ο Bergengren παρετήρησεν επίσης διαφοράς μεταξύ του μήκους κύματος της άκμης απορροφήσεως του μέλανος φωσφόρου (5770 u.X) και των άλλων άλλοτροπικών μορφών αυτού, έρυθρου (εις 5771,5 u.X) και κιτρίνου (εις 5776,5 u.X). Ο ίδιος έρευνητής μελετών το φάσμα απορροφήσεως του ίδιου φωσφόρου διεπίστωσεν, ότι η άκμη

απορροφήσεως αυτού K έμφανίζεται διπλή. Η μία έκ των δύο άκμών απορροφήσεως αντιστοιχεί πρακτικώς εις το μήκος κύματος της άκμης του μέλανος φωσφόρου, η δε άλλη εις το μήκος κύματος της άκμης του φωσφόρου εις τας προαναφερθείσας ενώσεις του. Η παρατήρησις αυτή επέτρεψεν εις τον Bergengren να διατυπώση την άποψιν, ότι ο ίδιος φωσφόρος δεν αποτελεί καθωρισμένη άλλοτροπικήν μορφήν αλλά μίγμα των έτέρων μορφών αυτού.

Αί άνωτέρω έρευναι του Bergengren άπετέλεσαν την άπαρχήν σειράς λίαν ένδιαφερουσών εργασιών, υπό πλείστων έρευνητών, και κυρίως των A. Lindh, O. Stelling και D. Koster (2) με σκοπόν την εύρεσιν ποσοτικών σχέσεων μεταξύ της θέσεως της άκμης απορροφήσεως και του σθένους του στοιχείου εις τας διάφορους ενώσεις αυτού. Τα άποτελέσματα των εργασιών αυτών κατά την πρώτην δεκαετίαν (1920-1930) άναφερόμενα εις το βιβλίον του Lindh (2) έπεβεβαίωσαν κατά τον πλέον άναμφισβήτητον τρόπον την χαρακτηριστικήν επίδρασιν του σθένους του στοιχείου, επί του φάσματος απορροφήσεως και έκπομπής X αυτού.

Αί πρώται εργασίαι άνάγονται εις συστηματικάς μετρήσεις της θέσεως της άκμης απορροφήσεως K του θείου, χλωρίου, φωσφόρου, τόσον εις στοιχειακήν κατάστασιν όσον και εις μέγα αριθμόν άνοργάνων και όργανικών ενώσεων αυτών με όλους τους δυνατούς βαθμούς όξειδώσεως των έν λόγω στοιχείων. Διά των εργασιών δε αυτών διεπιστώθη η επίδρασις του βαθμού όξειδώσεως του στοιχείου επί της θέσεως της άκμης απορροφήσεως αυτού εις το φάσμα X. Επί πλέον ο Stelling χρησιμοποιών φασματογράφους X μεγάλης διαχωριστικής ίκανότητος διεπίστωσεν ότι, πέραν του βαθμού όξειδώσεως, επίδρασιν επίσης επί της θέσεως της άκμης απορροφήσεως έχει και η φύσις των ατόμων η ίόντων μετά των οποίων είναι ήνωμένον το άτομον. Ο Stelling διεπίστωσεν ότι και το κρυσταλλικόν ύδωρ άκόμη έπιδρά επί της θέσεως της άκμης απορροφήσεως του στοιχείου. Πρέπει να τονισθή ότι η μελέτη του φαινομένου, ιδία κατά τας πρώτας δεκαετίας από της άνακαλύψεώς του, υπήρξε λίαν δυσχερής από πειραματικής πλευράς, αυτός δε είναι και ο λόγος δια τον όποιον, παρά την σπουδαιότητα του θέματος, τόσον από θεωρητικής όσον και πρακτικής πλευράς, ο αριθμός των εργασιών κατά την διαρρεύσαν τριακονταετίαν δεν υπήρξε σημαντικός. Η κυριωτέρα των πειραματικών δυσχερειών υπήρξεν η φωτοχημική επίδρασις της ακτινοβολίας επί του ακτινοβολούμενου δείγματος. Αυτή

ανα-
πί-
ότης
ίνης
τάς
νευ-
ε τὰ
σό-
ίνου
ς ή
μα-
τά-
ινυ-
πώς
ογι-

έχει
δια-
γρε-
γών
κα-
ών.
κα-
του
τήν
θα-
Τὰ
τος
In,

γαν
ίας
ού

είου
ασ-
θη-

sch-
le». .

ine
4,
ad.
ir,
sea
60.
ης

52)

λαμβάνει χώραν κατά την μακράν διάρκειαν ἀκτινοβολήσεως, ἢ ὅποια ἦτο ἀπαραίτητος διὰ τὴν λήψιν τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως. Πράγματι, τὰ πειραματικὰ μέσα τὰ ὅποια διετίθεντο κατὰ τὴν ἐποχὴν αὐτὴν, ἐπέβαλλον σημαντικὴν διάρκειαν ἀκτινοβολήσεως τοῦ δείγματος.

Χαρακτηριστικῶς ἀναφέρεται τὸ παράδειγμα τῶν ληφθέντων ἀποτελεσμάτων ὑπὸ τοῦ Lindh (1925) καὶ Coster (1924) κατὰ τὴν μελέτην τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως τοῦ τιτανίου καὶ τοῦ ὀξειδίου αὐτοῦ. Ὁ Lindh εὑρεν διὰ τὸ μεταλλικὸν τιτάνιον μίαν ἀκμὴν ἀπορροφήσεως K εἰς 2491,2 $\mu.X.$, διὰ δὲ τὸ ὀξείδιον αὐτοῦ μίαν διπλῆν ἀκμὴν K_1 καὶ K_2 εἰς 2482,6 $\mu.X.$ καὶ 2490,7 $\mu.X.$ ἀντιστοίχως. Ὁ Coster εὑρεν διὰ μὲν τὸ μεταλλικὸν τιτάνιον μίαν ἀκμὴν ἀπορροφήσεως εἰς 2484 $\mu.X.$ διὰ δὲ τὸ ὀξείδιον μίαν ἀκμὴν εἰς 2482,9 $\mu.X.$ καὶ μίαν λευκὴν γραμμὴν εἰς 2489,5 $\mu.X.$ Ἐπὶ τῆς παρατηρηθείσης διαφορᾶς μεταξύ τῶν δεδομένων τῶν δύο ἐρευνητῶν, ἡ $K.$ Chamberlain ἀπέδειξεν ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀκτινοβολήσεως τὸ ὀξείδιον τοῦ τιτανίου ἀνάγεται μερικῶς πρὸς μεταλλικὸν τιτάνιον, εἰς τὸ φαινόμενον δὲ αὐτὸ ἀπέδωσαν τὴν συμπτωματικὴν ἐμφάνισιν τῆς λευκῆς γραμμῆς, τῆς μετρηθείσης ὑπὸ τοῦ Coster εἰς τὸ ὀξείδιον τοῦ τιτανίου καὶ ἡ ὅποια εἰς τὴν πραγματικότητα ὠφείλετο εἰς τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως τοῦ προοδευτικῶς σχηματιζομένου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀκτινοβολήσεως μεταλλικοῦ τιτανίου, παραπλεύρως τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως τοῦ ὀξειδίου.

Ἐν πάσῃ περιπτώσει αἱ δυσκολίαι συνεπεία τῶν φωτοχημικῶν ἐπιδράσεων τῆς ἀκτινοβολίας, περιορίσθησαν κατὰ τὴν τελευταίαν δεκαετίαν διὰ τῆς βελτιώσεως τῶν μέσων πειραματισμοῦ, ἰδίᾳ δὲ διὰ χρησιμοποίησεως φασματογράφων κυρτῶν κρυστάλλων καὶ φασματογράφων μεγάλης διαχωριστικῆς ἰκανότητος.

Ἐπὶ τῆ βάσει τῶν μέχρι τοῦ 1932 πειραματικῶν δεδομένων ὁ Kunzl (3) διετύπωσεν ὠρισμένους ἐμπειρικοὺς κανόνας μετατοπίσεως τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως K ἢ L συναρτήσῃ τοῦ βαθμοῦ ὀξειδώσεως τοῦ στοιχείου καὶ τῆς φύσεως τῶν ἀτόμων ἢ ἰόντων, μετὰ τῶν ὁποίων εἶναι ἠνωμένον τὸ στοιχεῖον. Τὴν μελέτην τοῦ Kunzl ἐπέξετειναν ἐν συνεχείᾳ οἱ Borovsky καὶ Weinstein (4) (5) προτείναντες συμπληρωματικούς κανόνας ἰδίᾳ ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰ σημεῖα τῶν καμπυλῶν, τὰ ὅποια πρέπει νὰ χρησιμοποιῶνται κατὰ τὰς μετρήσεις, ὥστε οἱ κανόνες τοῦ Kunzl νὰ εἶναι ἐφαρμόσιμοι ὀρθῶς.

Ἡ μελέτη τῆς ἐπιδράσεως τῆς φυσικοχημικῆς καταστάσεως τοῦ στοιχείου ἐπὶ τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως K τοῦ φάσματος αὐτοῦ, ἐπέτρεψεν εἰς πλείστας περιπτώσεις τὸν καθορισμὸν τῆς δομῆς διαφόρων ἐνώσεων. Ἀναφέρομεν τὸ παράδειγμα τοῦ μαγνητίου. Ὡς γνωστόν, τὸ ὀρυκτὸν μαγνητίτης εἶναι ὀξείδιον σιδήρου ἀπλοῦ τύπου Fe_3O_4 . Ἀρχικῶς ἡ μελέτη τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως αὐτοῦ ὠδήγησεν τοὺς Lindsay καὶ Woor-

herr (6) εἰς τὴν ὑπόθεσιν ὅτι ὁ μαγνητίτης περιέχει ἄτομα σιδήρου ἑνὸς μόνου σθένους. Τὴν ὑπόθεσιν αὐτὴν ἐστήριξαν ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ ἀκμὴ ἀπορροφήσεως K τοῦ σιδήρου, ἡ ὅποια παρέχεται ὑπὸ τοῦ μαγνητίου, εἶναι ἀπλῆ. Βραδύτερον ὅμως (1938) ὁ Kurylenko (7) χρησιμοποιοῦν φασματογράφον μεγαλυτέρας διαχωριστικῆς ἰκανότητος διεπίστωσεν, ὅτι ἡ ἀκμὴ ἀπορροφήσεως K τοῦ Fe εἰς τὸν μαγνητίτην παρουσιάζει μίαν ἀνωμαλίαν συνισταμένην εἰς τὴν ὑπαρξιν ἑνὸς εὐθυγράμμου τμήματος εἰς τὴν καμπύλην τὴν παριστῶσαν τὴν μεταβολὴν τῆς ἀπορροφήσεως συναρτήσῃ τοῦ μήκους κύματος, ὥστε ἡ πτώσις αὐτῆς νὰ γίνεταί κατὰ δύο στάδια. Τὴν ἀνωμαλίαν αὐτὴν ἐνῶ δὲν τὴν παρουσιάζει ἡ ἀκμὴ ἀπορροφήσεως τοῦ σιδήρου εἰς τὰ ἀπλᾶ ὀξείδια καὶ ἄλατα αὐτοῦ ὡς π.χ. τὸ FeO , ὁ $FeCO_3$, τὴν παρουσιάζει τὸ φάσμα μίγματος ὀξειδίων FeO καὶ Fe_2O_3 , εἰς τὸ ὅποιον ὑπάρχουν ἄτομα σιδήρου διαφορετικοῦ σθένους. Τοιοῦτοτρόπος διαπιστοῦται εἰς τὸν μαγνητίτην ἢ ὑπαρξιν ἀτόμων σιδήρου μὲ διαφορετικὰ σθένη ἐντὸς τοῦ ἰδίου κρυσταλλικοῦ πλέγματος.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον ὁ $M.$ de Broglie μελετῶν τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως τοῦ χαλκοκυρίτου διεπίστωσεν, ὅτι εἰς αὐτὸ ἡ ἀκμὴ K τοῦ χαλκοῦ ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο ἀκμᾶς ἐλαφρῶς μετατοπισμένας μεταξύ των κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως τὸ παρεχόμενον ὑπὸ τοῦ μίγματος τῶν δύο ὀξειδίων CuO καὶ Cu_2O , γεγονός τὸ ὅποιον ὀδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι εἰς τὸν χαλκοκυρίτην ὑπάρχουν ἄτομα χαλκοῦ καὶ μὲ τὰ δύο σθένη αὐτοῦ.

Ἡ μελέτη τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως K ἐπιτρέπει ἐπίσης τὴν διάκρισιν διαφόρων ἰσομερῶν συμπλόκων ἢ καὶ ἀπλῶν ἐνώσεων.

Ἐπὶ παραδειγματι, συμπλοκοὶ ἐνώσεις τοῦ τύπου $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$ ἀπαντοῦν εἰς δύο ἰσομερεῖς μορφὰς διαφερούσας ὡς πρὸς τὴν σχετικὴν θέσιν τῶν ἀτόμων χλωρίου εἰς τὸ μόριον τοῦ συμπλόκου. Εἰς τὴν μίαν μορφήν τὰ δύο ἄτομα χλωρίου εὐρίσκονται εἰς δύο γειτονικὰς κορυφὰς τοῦ ὀκταέδρου τοῦ Werner (cis μορφή), εἰς δὲ τὴν ἄλλην εἰς δύο διαγωνίους κορυφὰς (trans μορφή). Διαπιστοῦται (8) ὅτι ἡ μορφή cis ἔχουσα ἀπόστασιν μεταξύ τῶν ἀτόμων χλωρίου πολὺ μικροτέραν τῆς ἀποστάσεως εἰς τὴν trans μορφήν, παρέχει ἀκμὴν ἀπορροφήσεως K τοῦ χλωρίου μεγαλυτέρας συχνότητος, ἐν σχέσει πρὸς τὴν παρεχομένην ὑπὸ τῆς cis μορφῆς.

Φάσματα ἐκπομπῆς

Ἡ ἐπίδρασις τῆς φυσικοχημικῆς καταστάσεως τοῦ στοιχείου ἐπὶ τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς αὐτοῦ X διεπιστώθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Lindh καὶ Lundquist τὸ 1924 (9) ἐπὶ τοῦ φάσματος K τοῦ θείου. Ἀπὸ τῆς ἐποχῆς αὐτῆς ἡ βιβλιογραφία περιλαμβάνει σημαντικὸν ἀριθμὸν δημοσιεύσεων ἐπὶ τοῦ θέματος αὐτοῦ, ἐκ τῶν ὁποίων προκύπτει τὸ συμπέρασμα, ὅτι αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ ἐκ-

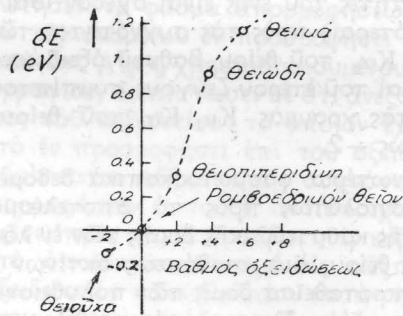
πομπής, αί όποια κυρίως έπηρεάζονται από την φυσικοχημική κατάσταση του στοιχείου, είναι έκειναι, αί όποια συνδέονται με τās έξωτάτας στιβάδας του άτόμου. Κατά τρόπον άνάλογον προς την περίπτωσην τών φασμάτων άπορροφήσεως, ούτω και έν προκειμένω ή παραμόρφωσις συνεπεία χημικού δεσμού και έπιδράσεως γειτονικών ίόντων δύναται νά έπιφέρη μετατόπισιν είς την συχνότητα τών φασματικών γραμμών έκπομπής π.χ. τών συνδεομένων προς τās έξωτάτας στιβάδας, χωρίς νά άναφέρωμεν τās μεταβολάς του πλάτους τών φασματικών γραμμών και τον βαθμόν άσυμμετρίας αύτών, όστις είναι έπίσης δυνατόν νά προκύψη.

Κατά τά τελευταία έτη έγέγοντο αξιόλογοι έργασια άποβλέπουσα είς την μελέτην όχι μόνον τής έπιδράσεως του σθένους έπί τής τιμής τής συχνότητας τών φασματικών γραμμών έκπομπής, αλλά και, κατά τρόπον άντίστροφον, είς την εύρεσιν του σθένους και καθορισμόν τής φύσεως του χημικού δεσμού άπλών και συμπλόκων ένώσεων έκ τής μελέτης τών φασμάτων έκπομπής αύτών.

Άναφέρομεν ώς παράδειγμα την μελέτην τών φασματικών γραμμών έκπομπής K_{α_1} K_{α_2} του θείου.

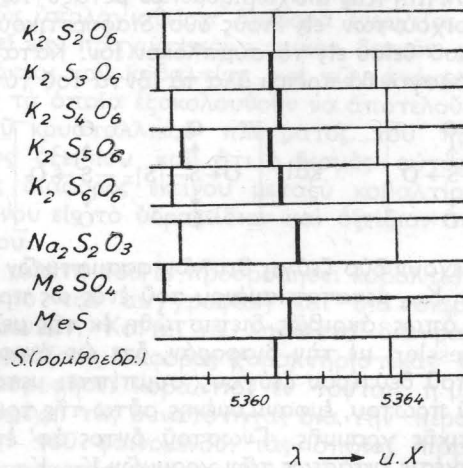
Ός γνωστόν, είς τó άτομον του θείου αί στιβάδες K, L, και M_I είναι συμπεπληρωμένοι ένψ αί στιβάδες M_{II} και M_{III} είναι υπό σχηματισμόν. Η ήλεκτρονική δομή του άτόμου του θείου είναι, $1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^4$. Τά έξ ήλεκτρόνια τής στιβάδος M ($3s^2p^4$) είναι τά ήλεκτρόνια σθένους θείου. Αί μεταπτώσεις αί έχουσαι σχέσιν προς τά ήλεκτρόνια αυτά θά πρέπει νά είναι αί περισσότερον έπηρεαζόμεναι έκ τής φύσεως του χημικού δεσμού τών άτόμων του θείου. Αί μεταπτώσεις όμως αυτά όδηγούν είς φασματικές γραμμάς άσθενούς έντάσεως, ή μελέτη τών όποίων από πειραματικής πλευράς είναι λίαν δυσχερής. Περισσότερον εύκολος είναι ή μελέτη τών φασματικών γραμμών K_{α} , αί όποια άντιστοιχούν είς μεταπτώσεις μεταξύ τών δύο έσωτερικών στιβάδων ήτοι KL_{II} και KL_{III} και τών όποίων τó μήκος κύματος εύρίσκεται είς την περιοχήν τών 5,36 Å. Η μελέτη αύτη έγένετο λεπτομερώς υπό του Faessler (10). Τó συμπέρασμα τής μελέτης είναι ή χαρακτηριστική έπίδρασις του βαθμού όξειδώσεως του θείου έπί τής θέσεως τής διπλής φασματικής γραμμής αυτού K_{α_1} K_{α_2} . Ο Faessler έμέτρησεν τās συχνότητας τών γραμμών K_{α_1} , K_{α_2} χρησιμοποιήσας πλην του στοιχειακού θείου (ρομβοεδρικού) διαφόρους ένώσεις αυτού περιεχούσας τó θείον είς όλους τούς δυνατούς βαθμούς όξειδώσεως του. Διεπίστωσεν ότι κατά την μετάβασιν έκ του στοιχειακού θείου, βαθμού όξειδώσεως μηδέν, είς τās ένώσεις αυτού με βαθμόν όξειδώσεως + 2 (θειοπιπεριδίνη), + 4 (θειώδη άλατα) και + 6 (θειικά άλατα) παρατηρείται αύξουσα μετατόπισις τής θέσεως τής διπλής φασματικής γραμμής K_{α_1} K_{α_2} προς την περιοχήν τών μεγαλυτέρων συχνότη-

των. Άντιθέτως κατά την μετάβασιν έκ του στοιχειακού θείου είς τās ένώσεις αυτού, βαθμού όξειδώσεως -2 (θειούχα), αί έν λόγω φασματικά γραμμά μετατοπίζονται προς την περιοχήν μικροτέρων συχνότητων. Καί είς τās δύο περιπτώσεις, παρά την μετατόπισιν, ή άπόστασις μεταξύ τών δύο γραμμών K_{α_1} - K_{α_2} παραμένει άμετάβλητος. Τó πλάτος τής παρατηρηθείσης μετατοπίσεως κυμαίνεται μεταξύ -0,14 και + 1,19 eV ώς προς τó στοιχειακόν θείον. Τά άνωτέρω πειραματικά δεδομένα φαίνονται είς την καμπύλην του σχήματος (1).



Σχ. 1. Μετατόπισις τής διπλής φασματικής γραμμής K_{α_1} K_{α_2} του θείου συναρτήσει του βαθμού όξειδώσεως αυτού.

Ο Faessler έχρησιμοποίησεν έν συνεχεία τά άποτελέσματα αυτά και κατά τρόπον άντίστροφον, δηλαδή είς τόν καθορισμόν του βαθμού όξειδώσεως του θείου είς διαφόρους ένώσεις του, όπως π.χ. είς τά πολυθειονικά άλατα $K_2S_xO_6$ (όπου $x=3-6$), έκ του ύπολογισμού τής συχνότητας τών γραμμών K_{α_1} K_{α_2} του θείου είς τά έν λόγω άλατα. Τó σχήμα (2) παριστá την σχετικήν το-



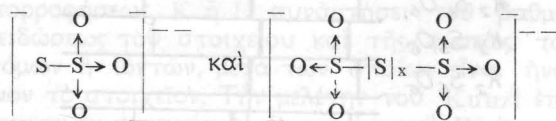
Σχ. 2. Θέσις διπλής φασματικής γραμμής K_{α_1} K_{α_2} του θείου είς τά πολυθειονικά, θειοθειικά, θειικά και θειούχα άλατα αυτού έν σχέσει προς τó ρομβοεδρικόν θείον.

ποθέτησιν τών γραμμών K_{α_1} K_{α_2} είς τās μελετηθείσας ένώσεις. Ός προκύπτει έκ τών ληφθέντων άποτελεσμάτων, τά πολυθειονικά άλατα παρου-

σιάζουν αντί της συνήθους διπλής φασματικής γραμμής τρεις γραμμές, εκ των οποίων η μεσαία είναι περισσότερο έντονος των δύο άλλων. Εκτός των πολυθειονικών το αυτό φαινόμενο παρουσιάζει και τοθειοθεικόν νάτριον. Ο Faessler ήρμήνευσε την εμφάνισιν των τριών φασματικών γραμμών ως το αποτέλεσμα της ύπαρξεως δύο ζευγών φασματικών γραμμών $K\alpha_1 K\alpha_2$, με την διαφοράν ότι η $K\alpha_2$ του πρώτου ζεύγους συμπίπτει μετά της $K\alpha_1$ του δευτέρου, με αποτέλεσμα ή εις το μέσον εύρισκομένη γραμμή να είναι περισσότερο έντονος. Εκ των δύο ζευγών $K\alpha_1 K\alpha_2$ αί συχνότητες του ενός είναι σχεδόν ίσαι (ελάχιστα μικρότερα) προς τας συχνότητας των γραμμών $K\alpha_1 K\alpha_2$ του θείου βαθμού οξειδώσεως +6. Αί γραμμάι του έτερου ζεύγους συμπίπτουν ακριβώς με τας γραμμάς $K\alpha_1 K\alpha_2$ του θείου βαθμού οξειδώσεως -2.

Τά ανωτέρω φασματοσκοπικά δεδομένα συμφωνούν απόλυτως προς τὰ αποτελέσματα της μελέτης της κρυσταλλικής δομής των εν λόγω ενώσεων του θείου, δια σκεδάσεως ακτίνων Χ. Πράγματι ή προταθείσα δομή των πολυθειονικών περιλαμβάνει μίαν άλυσον ατόμων θείου φέρουσιν εις τὰ άκρα αυτής δύο ομάδας $-SO_3$. Επί πλέον γνωρίζομεν, ότι το μόριον των πολυθειονικών περιλαμβάνει δύο είδη ατόμων θείου. Εκείνα τὰ όποία μετέχουν εις δεσμόν S—O όμοιάζοντα προς τὰ άτομα θείου τωνθειικών με απόστασιν S—O ίσην προς 1,5 Å και εκείνα τὰ όποία μετέχουν εις τον δεσμόν S—S με απόστασιν μεταξύ των δύο ατόμων S ίσην προς 2,16 Å αντιστοιχοϋσαν εις άπλοϋν δεσμόν μεταξύ των δύο ατόμων θείου.

Συνεπώς θα έπρεπε εκ των προτέρων να αναμένωμεν την εμφάνισιν δύο ζευγών φασματικών γραμμών $K\alpha_1 K\alpha_2$ διαχωριζομένων μεταξύ των και αντιστοιχούντων εις τους δύο διαφορετικούς δεσμούς του θείου εις το σύμπλοκον ίόν. Κατά τρόπον ανάλογον θα πρέπει όλα τὰ ίόντα του τύπου :

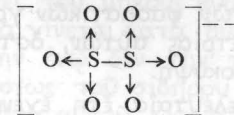


να παρέχουν δύο ζεύγη διπλών φασματικών γραμμών $K\alpha_1 K\alpha_2$ μετατοπισμένου του ενός ως προς το άλλον, όπως ακριβώς διεπιστώθη εκ της μελέτης του Faessler, με την διαφοράν, ότι ως ανεφέρθη, ή $K\alpha_1$ του δευτέρου ζεύγους συμπίπτει μετά της $K\alpha_2$ του πρώτου, εμφανιζομένης ούτω της τριπλής φασματικής γραμμής. Γνωστοϋ όντος άφ' έτερου ότι ή σχέσις έντάσεως των γραμμών $K\alpha_1/K\alpha_2$ είναι ίση προς 2 ό Faessler προσεπάθησεν να έλέγξη την σχετικήν έντασιν των γραμμών εις την τριπλήν φασματικήν γραμμήν συναρτήσει του μέσου άριθμοϋ των ατόμων θείου των ήνωμένων κατά το εν και κατά το έτερον είδος του δεσμοϋ. Ούτω, αί θεωρητικώς ύπολογισθείσαι τιμαί έντάσεως δια τας τρεις γραμμάς είναι αί ακόλουθοι :

$$\begin{array}{l} 4 : 4 : 1 \text{ δια } \tau \text{ } K_2S_2O_6 \\ 2 : 3 : 1 \text{ } \gg \gg K_2S_4O_6 \\ 4 : 8 : 3 \text{ } \gg \gg K_2S_5O_6 \\ 2 : 5 : 2 \text{ } \gg \gg K_2S_6O_6 \end{array}$$

Αί εύρεθείσαι πειραματικά σχέσεις έντάσεως των τριών φασματικών γραμμών εις τας ανωτέρω ένώσεις, εκ των φωτομετρικών καμπυλών, συμφωνούν απόλυτως προς τας ανωτέρω θεωρητικώς ύπολογισθείσας σχέσεις.

Ειδικώς δια την περίπτωσην του διθειονικού

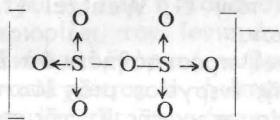


όπου τὰ δύο άτομα του θείου πρέπει να είναι ίσοδύναμα, αντιστοιχοϋντα άμφότερα εις τον βαθμόν οξειδώσεως +6, διαπιστοϋται ή ύπαρξις όχι τριπλής φασματικής γραμμής αλλά της κανονικής διπλής $K\alpha_1 K\alpha_2$ με την διαφοράν ότι αυτή είναι ελαφρώς μετατοπισμένη προς την περιοχή των μικροτέρων συχνοτήτων. Η διαπίστωσις της μετατοπίσεως αυτής άποκαλύπτει την ύπαρξιν του προβλήματος της επιδράσεως, επί της θέσεως των φασματικών γραμμών έκπομπής, πέραν του βαθμοϋ οξειδώσεως και της φύσεως των ατόμων μετά των οποίων είναι ήνωμένον το θείο.

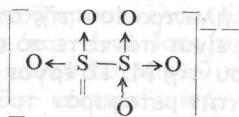
Προς τον σκοπόν αυτόν, ό Faessler έμελέτησε τας γραμμάς $K\alpha_1 K\alpha_2$ του θείου εις την ακόλουθον σειράν ένώσεων αυτού :θειώδη (SO_3^{--}),θειοθειικά ($S_2O_3^{--}$),θειικά (SO_4^{--}) και φθοριοθειικά (SO_3F^{--}). Τά συμπεράσματα εις τὰ όποία κατέληξεν είναι τὰ ακόλουθα: Κατά την μετάβασιν εκ τωνθειικών εις τὰ φθοριοθειικά δηλαδή κατά την αντικατάστασιν ενός ατόμου οξυγονοϋ υπό ενός ατόμου ήλεκτραρνητικώτερου στοιχείου, του φθορίου, πρέπει να αναμένεται μετατόπισις της διπλής φασματικής γραμμής προς την περιοχή των μεγαλυτέρων συχνοτήτων. Πράγματι πειραματικώς διεπιστώθη ή μετατόπισις αυτή. Αντιθέτως κατά την μετάβασιν εκ τωνθειικών εις τὰθειοθειικά δηλαδή κατά την αντικατάστασιν ενός ατόμου οξυγονοϋ υπό ατόμου ολιγωτέρου ήλεκτραρνητικοϋ στοιχείου του θείου, πρέπει να αναμένεται μετατόπισις της διπλής φασματικής γραμμής προς την περιοχή των μικροτέρων συχνοτήτων, μετατόπισις ή όποία επίσης διεπιστώθη πειραματικώς. Τέλος, εις την περίπτωσην τωνθειωδών, εις τὰ όποία το άτομον του θείου φέρει άσύζευκτον ζεύγος ήλεκτρονίων, πρέπει να αναμένεται άκόμη μεγαλυτέρα μετατόπισις προς την περιοχή των μικροτέρων συχνοτήτων, γεγονός το όποιον επίσης διεπιστώθη πειραματικώς.

Εις την περίπτωσην της μελέτης των πυροθειικών ($S_2O_7^{--}$) διεπιστώθη ή ύπαρξις ενός μόνου ζεύγους φασματικών γραμμών $K\alpha_1 K\alpha_2$ της αυτής συχνότητος προς το ζεύγος $K\alpha_1 K\alpha_2$ τωνθειικών, γεγονός το όποιον άποδεικνύει, ότι εις τὰ πυροθειικά και τὰ δύο άτομα του θείου είναι

ήνωμένα κατά τρόπον όμοιον προς τó θείον τών θειικών και ώς έκ τούτου έπιβεβαιούται ή σύνταξις τού πυροθειικού ίόντος



Αντιθέτως τά πυροθειιώδη ($\text{S}_2\text{O}_5^{--}$) παρουσιάζουν μόνον έν ζεύγος φασματικών γραμμών $\text{K}\alpha_1$ $\text{K}\alpha_2$ αλλά μετατοπισμένον προς την περιοχήν τών μεγαλυτέρων συχνοτήτων έν σχέσει προς τó ζεύγος $\text{K}\alpha_1$ $\text{K}\alpha_2$ τών θειωδών και μάλιστα διαπιστούται ότι ή θέσις τού ζεύγους $\text{K}\alpha_1$ $\text{K}\alpha_2$ τών πυροθειωδών εύρίσκεται μεταξύ τής θέσεως τήν όποιαν έχει τó έν λόγω ζεύγος εις τά θειώδη άφ' ένός και τά θειικά άφ' έτέρου, γεγονός τó όποιον πρέπει νά αναμένεται λαμβανομένης ύπ' όψιν τής ύπό τού Pauling, βάσει κρυσταλλογραφικών δεδομένων, προταθείσης συντάξεως διά τά πυροθειιώδη



Ανάλογος μελέτη έγένητο ύπό τού Faessler έπί τής έπίδράσεως τής φύσεως τών άτόμων τών ήνωμένων μετά τού θείου και εις τās περιπτώσεις ένώσεων αύτου χαμηλοτέρων βαθμών όξειδώσεως.

Πέραν τών άναφερθεισών άπλών σχετικώς περιπτώσεων μεταβολής τού φάσματος άπορροφήσεως και έκπομπής συνεπεία διαφορετικού βαθμού όξειδώσεως και γενικώς διαφορετικής κατασκευής τής ένώσεως εις τήν όποιαν συμμετέχει τó άτομον, έχει μέχρι σήμερον έκτελεσθή αξιόλογος αριθμός έργασιών ιδία όσον άφορᾷ εις ένώσεις πολυπλοκώτερας κατασκευής. Κύριος σκοπός τών έργασιών αύτων είναι ή χρησιμοποίησις τής φασματοσκοπίας ακτίνων Χ εις τήν επίλυσιν προβλημάτων χημικού δεσμοϋ. Η εξέλιξις τών μέσων πειραματισμού κατά τά τελευταία έτη έπιτρέπει τήν διαπίστωσιν μικρών αλλά λίαν χαρακτηριστικών μεταβολών εις τά φάσματα Χ. Εις πλείστας περιπτώσεις αί μεταβολαί αύται συμβάλλουν εις τήν επίλυσιν, διά συγκριτικής μεθόδου, προβλημάτων έχόντων σχέσιν προς τήν δομήν συμπλόκων ένώσεων, δομή ή όποία δέν κατέστη δυνατόν νά καθορισθῆ βάσει τών άλλων φυσικοχημικών μεθόδων. Ούτω οί E. Kauer (11) K. Boke (12) και V. Collet (13) έμελέτησαν συστηματικώς τά φάσματα άπορροφήσεως τών στοιχείων μεταπτώσεως εις μέγαν αριθμόν συμπλόκων ένώσεων αύτων και ήδυνήθησαν νά καταλήξουν εις αξιόλογα συμπεράσματα έπί τής δομής και τής φύσεως τών χημικών δεσμών τών έν λόγω στοιχείων εις τās συμπλόκους ένώσεις των.

Καίτοι ή μελέτη τής επίδράσεως τής φυσικοχημικής καταστάσεως τού στοιχείου έπί τών φα-

σμάτων αύτου Χ, έχρησιμοποιήθη κυρίως διά τήν επίλυσιν προβλημάτων μοριακής δομής, έν τούτοις ή φασματοσκοπία ακτίνων Χ άποδεικνύεται μέθοδος ίκανή νά συμβάλῃ και εις τήν μελέτην πλείστων όσων φυσικοχημικών προβλημάτων. Έπί παραδείγματι, ώς διεπιστώθη τó πρώτον ύπό τού συγγραφέως (14), ή έπιφερομένη μεταβολή εις τήν ηλεκτρονικήν δομήν στοιχείων, κατά τήν προσρόφσιν αύτων ύπό διαφόρων σωμάτων, έχει έπίδρασιν έπί τού φάσματος αύτου Χ δυναμένην νά καθορισθῆ ποσοτικώς πειραματικώς. Βάσει τής διαπιστώσεως αύτῆς ό συγγραφέυς έμελέτησεν τó φάσμα άπορροφήσεως Χ τού κοβαλτίου εύρισκομένου έν προσροφήσει έπί μαγνησίας και έπί Al_2O_3 χρησιμοποιουμένου εις τήν χρωματογραφίαν, διεπίστωσεν δέ ότι άνεξαρτήτως τού άλατος τού κοβαλτίου τó όποιον έχρησιμοποιήθη, τó έν προσροφήσει έπί τού όξειδίου κοβαλτίου, ύφίσταται αύξησιν τής συχνότητος τής άκμῆς άπορροφήσεως αύτου Κ άντιστοιχοϋσαν εις 4eV έν σχέσει προς τó μη προσροφηθέν κοβάλτιον, γεγονός τó όποιον άντιστοιχεί εις αύξησιν τού βαθμού όξειδώσεως τού κοβαλτίου κατά τήν προσρόφσιν του. Πέραν τής διαφορᾷ ή όποία έμφανίζεται εις τήν συχνότητα τής άκμῆς άπορροφήσεως, λαμβάνει χώραν μεταβολή τής λεπτής ύφῆς τού φάσματος άπορροφήσεως εις τήν περιοχήν τής άκμῆς άπορροφήσεως, χαρακτηριστική διά τó έν προσροφήσει κοβάλτιον. Τά πειραματικά αύτά δεδομένα συγκρινόμενα προς άντίστοιχα, τόσον τού μεταλλικού κοβαλτίου και τών άλάτων αύτου όσον και τού ύδροξειδίου τού κοβαλτίου, έπιτρέπουν τήν διατύπωσιν συμπερασμάτων έπί τής φύσεως τού δεσμοϋ μεταξύ κοβαλτίου και προσροφώντος όξειδίου. Ούτω εις τήν προκειμένην περίπτωσιν συνάγεται κατ' άρχήν, ότι ή πειραματικώς ύπολογισθεΐσα διαφορά ένεργείας άντιστοιχεί εις πραγματικόν χημικόν δεσμόν μεταξύ τού ίόντος τού κοβαλτίου και τών άτόμων όξυγόνου τά όποία εξακολουθοϋν νά αποτελοϋν τμήμα τού κρυσταλλικού πλέγματος τού προσροφώντος όξειδίου και ότι ό δεσμός αύτός είναι σαφώς διάφορος εκείνου μεταξύ κοβαλτίου και όξυγόνου εις τó ύδροξείδιον και όξείδιον τού κοβαλτίου.

Η μελέτη τού έν προσροφήσει κοβαλτίου έγένητο ύπό τού συγγραφέως και διά σκεδάσεως ήλεκτρονίων. Καίτοι τά ληφθέντα διαγράμματα παρουσιάζουν διαφορᾷ χαρακτηριστικά διά τó έν προσροφήσει κοβάλτιον έν τούτοις ή μέθοδος δέν παρέχει τās δυνατότητας διά τήν περαιτέρω μελέτην τού φαινομένου, τās όποιās παρέχει ή φασματοσκοπία ακτίνων Χ.

Θεωρητική έρμηνεία τού φαινομένου

Η θεωρητική έρμηνεία τού φαινομένου, δηλαδή τής επίδράσεως τής φυσικοχημικής καταστάσεως τού στοιχείου έπί τών φασμάτων αύτου Χ, παρά τόν μέγαν αριθμόν ήλεγμένων πειραματικών δεδομένων, είναι πολύ περισσότερον δυσχε-

ρής από όσον εκ πρώτης όψεως φαίνεται, ακόμη, και εις τὰς απλουστεράς τῶν περιπτώσεων δηλαδή τῆς μεταβολῆς τῆς συχνότητος τῶν ἀκμῶν ἀπορροφήσεως καὶ τῶν φασματικῶν γραμμῶν ἐκπομπῆς συνεπεία μεταβολῆς τοῦ βαθμοῦ ὀξειδώσεως εἰς ἐνώσεις ἀπλᾶς τυπικοῦ σθένους.

Κατ' ἀρχὴν πρέπει νὰ ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς συχνότητος μιᾶς φασματικῆς γραμμῆς δύναται νὰ προέλθῃ ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς μιᾶς ἢ τῆς ἄλλης στιβάδος, μεταξύ τῶν ὁποίων λαμβάνει χώραν μεταπτώσεις ἠλεκτρονίων, ἢ καὶ τῶν δύο ταυτοχρόνως. Ὡς γνωστὸν ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τῆς ἐνεργείας E_n μιᾶς στιβάδος κβαντικοῦ ἀριθμοῦ n εἶναι ἴση πρὸς :

$$E_n = Rch \frac{(Z - \sigma_0)^2}{n^2} - \sum_i f(z_i, \rho_i)$$

ὅπου σ_0 ἀντιπροσωπεύει τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἠλεκτρονίων τῶν στιβάδων τῶν ἐσωτερικῶν τῆς n , z_i τὸν ἀριθμὸν τῶν ἠλεκτρονικῶν φορτίων εὐρισκομένων ἐπὶ μιᾶς στιβάδος i ἢ μιᾶς τροχιάς i καὶ ρ_i τὴν ἀκτίνα τῆς τροχιάς i εἰς μονάδας ἀτομικῆς τροχιάς a_0 ἀντιστοιχοῦσης εἰς τὴν ἀκτίνα τῆς πρώτης τροχιάς τοῦ Bohr διὰ τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου. Τὸ ἄθροισμα Σ εἰς τὸν ἀνωτέρω τύπον πρέπει νὰ περιλάβῃ ὅλας τὰς τροχιάς i τὰς εὐρισκομένας ἐξωτερικῶς τῆς στιβάδος n .

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς προκύπτει τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ ἐνέργεια μιᾶς στιβάδος πρέπει νὰ ἐλαττοῦται ὡσάκις ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου τῶν εὐρισκομένων ἐξωτερικῶς τῆς στιβάδος αὐτῆς αὐξάνει. Ἀντιθέτως ἡ ἐνέργεια τῆς στιβάδος θὰ αὐξάνῃ ὡσάκις ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐξωτερικῶς αὐτῆς ἠλεκτρονίων ἐλαττοῦται. Τοιοῦτοτρόπως εἰς τὰς περιπτώσεις ἰονισμοῦ τῶν ἀτόμων, ὅτε λαμβάνῃ χώραν μεταβολὴ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἠλεκτρονίων τῶν ἐξωτερικῶν στιβάδων, γίνεται ἀντιληπτὴ ἡ ἐπίδρασις τοῦ τυπικοῦ ἰοντικοῦ σθένους ἐπὶ τῆς μεταβολῆς τῆς ἐνεργείας μιᾶς ἐσωτερικῆς στιβάδος καὶ κατὰ συνέπειαν τῆς συχνότητος τῶν φασματικῶν γραμμῶν, αἱ ὁποῖαι ἔχουν σχέσιν πρὸς τὴν ἐν λόγω στιβάδα.

Εἰς τὴν προκειμένην βεβαίως περίπτωσιν παραδεχόμεθα, διὰ νὰ ἐρμηνεύσωμεν τὴν φορὰν μεταβολῆς τῆς συχνότητος, ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς ἐνεργείας E_n εἰς τὴν ἀνωτέρω σχέσιν ἢ προερχομένη ἐκ τῆς μεταβολῆς τοῦ z_i εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῆς μεταβολῆς τῆς προκαλουμένης ὑπὸ τῆς ταυτοχρόνου μεταβολῆς τῆς τιμῆς ρ_i τῆς ἀκτίνος τῆς ἀντιστοίχου τροχιάς ἢ τοῦλάχιστον ὅτι καὶ αἱ δύο μεταβολαὶ ἔχουν τὴν αὐτὴν φορὰν.

Τὸ θέμα ὅμως εἶναι τελείως διάφορον εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποῖαν τὸ ἄτομον συμμετέχει εἰς χημικούς δεσμούς μετ' ἄλλων ἀτόμων. Ἐν προκειμένῳ ὁ παράγων μεταβολῆς τοῦ ρ_i εἶναι ἀξιόλογος καὶ ὁ καθορισμὸς κατὰ τρόπον ποσοτικὸν τῆς παραμορφώσεως τῶν ἐξωτερικῶν ἠλεκτρονικῶν στιβάδων, τῶν ὁποίων ἠλεκτρόνια μετέχουν εἰς τοὺς χημικούς δεσμούς τοῦ ἀτόμου, εἶναι λίαν δυσχερῆς λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν τῆς διαφορετικῆς φύσεως τῶν χημικῶν δεσμῶν, τοὺς

ὁποίους δύναται νὰ σχηματίσουν τὰ ἄτομα. Παρὰ τὰς δυσκολίας αὐτὰς ἤδη ἀπὸ τοῦ 1922 κατεβλήθησαν προσπάθειαι θεωρητικῆς ἐρμηνείας τοῦ φαινομένου ὑπὸ τῶν G. Wentzel (15), D. Coster (16) καὶ ἄλλων.

Ὁ Wentzel προσεπάθησεν νὰ ἐρμηνεύσῃ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐνεργείας μιᾶς ἐσωτερικῆς στιβάδος τοῦ χλωρίου π.χ. τῆς K, τῆς προερχομένης ἐκ τῆς μεταβολῆς τοῦ βαθμοῦ ὀξειδώσεως τοῦ χλωρίου καὶ νὰ δικαιολογήσῃ τὴν μετατόπισιν τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως K τοῦ χλωρίου πρὸς τὴν περιοχὴν τῶν μεγάλων συχνότητων κατὰ τὴν μετάβασιν ἐκ τῶν χλωριούχων (Cl^-) εἰς τὰ ὑπερχλωρικά (Cl^{+7}).

Πρὸς τοῦτο παρεδέχθη, ὅτι τὰ ἐξωτερικὰ ἠλεκτρόνια τοῦ χλωρίου εἶναι τοποθετημένα ἐπὶ μιᾶς φορτισμένης σφαίρας εὐρισκομένης ἐξωτερικῶς τῶν στιβάδων K καὶ L τὴν ὁποῖαν ὀνομάζει σφαῖραν M. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἰόντος χλωρίου (Cl^-) ἡ σφαῖρα M περιλαμβάνει ὀκτῶ φορτία ἐνῶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ (Cl^{+7}) εἶναι ἄνευ φορτίου. Τὸ ἔργον τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται διὰ τὴν μεταφορὰν ἐνὸς ἠλεκτρονίου τῆς στιβάδος K μέχρι τῆς σφαίρας M εἶναι πάντοτε τὸ αὐτὸ ἀνεξαρτήτως τοῦ φορτίου τῆς M. Τὸ ἔργον ὅμως τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται διὰ τὴν μεταφορὰν τοῦ ἐν λόγω ἠλεκτρονίου διὰ μέσου τῆς σφαίρας M μέχρις ἀπέριου ἀποστάσεως θὰ εἶναι τόσον μικρότερον ὅσον περὶσσότερον φορτισμένη εἶναι αὕτη.

Ἡ εἰκὼν βεβαίως αὐτῆ τῆς σφαιρικῆς κατανομῆς δὲν ἀποτελεῖ σήμερον πραγματικὴν εἰκόνα τῆς ἀτομικῆς δομῆς εἶναι δὲ προφανές ὅτι πρέπει νὰ ἀντικατασταθῇ ὑπὸ ἐνὸς ἀτομικοῦ προτύπου συμφώνου πρὸς τὰς ἀρχὰς τῆς κυματομηχανικῆς ἢ τοῦλάχιστον νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν αἱ ἀρχαὶ τῆς κβαντικῆς θεωρίας τῶν φασμάτων περὶ διεισδύσεως τῶν ἀτομικῶν τροχιῶν. Ποσοτικὴ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου, βάσει τῶν προϋποθέσεων αὐτῶν δὲν ἐγένετο μέχρι σήμερον.

Τὸ 1929 ὁ L. Pauling (17) στηριζόμενος εἰς ὠρισμένας ἀπόψεις τοῦ K. Fajans (18) διετύπωσεν μίαν πρώτην θεωρίαν τῆς μετατοπίσεως τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποῖαν τὸ στοιχεῖον εὐρίσκεται εἰς κρυστάλλον ἰονικῆς κατασκευῆς.

Διὰ τῆς θεωρίας τοῦ Pauling συσχετίζεται ἡ μεταβολὴ τῆς συχνότητος τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως μετὰ τῆς παραμορφώσεως τὴν ὁποῖαν ἔχει ὑποστῆ τὸ ἰὸν εὐρισκόμενον ἐντὸς τοῦ ἰονικοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Ἔστω π.χ. ὅτι θεωροῦμεν κρυσταλλικὸν πλέγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ τὰ ἰόντα Z καὶ Z_1 . Διὰ τὸν ἀκριβῆ προσδιορισμὸν ἐνὸς φασματοσκοπικοῦ ὄρου $h\nu$ ἀφορῶντος ἐν ἠλεκτρόνιον τοῦ ἰόντος Z πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν πλὴν τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἠλεκτρονικῶν στιβάδων τοῦ ἰόντος ἐπὶ τοῦ θεωρουμένου ἠλεκτρονίου καὶ ἡ ἐπίδρασις τῆς παρουσίας τῶν γειτονικῶν ἰόντων Z_1 τοῦ κρυστάλλου, ἐπίδρασις ἡ ὁποῖα ἐπηρεάζει κυρίως τὰς ἐξωτερικὰς στιβάδας τοῦ ἰόντος Z. Ἀποτέλεσμα τῆς ἐπιδράσεως

αυτής είναι η μεταβολή της τιμής της συχνότητας ν εις τον όρον $h\nu$, η δέ κατεύθυνσις της μεταβολής εξαρτάται εκ του φορτίου του ιόντος Z_1 . Γενικώς η παρουσία θετικών ιόντων Z_1 ευνουεί τον ιονισμόν του Z , ενώ η παρουσία αρνητικών ιόντων Z_1 περιορίζει τον ιονισμόν. Προκειμένου περι την έννοια του ιονικού πλέγματος κυβικού συστήματος σταθεράς πλέγματος d η έπερχομένη μεταβολή εις την τιμήν της συχνότητας ν είναι ίση προς $M \frac{e^2}{d}$, όπου M είναι γνωστή σταθερά του Madelung, η όποια ύπεισέρχεται εις την παλαιάν θεωρίαν των ιονικών κρυσταλλικών πλεγμάτων των Ewald, Madelung, Born, ως συντελεστής εις τον καθορισμόν της ένεργείας του πλέγματος.

Εις την άνωτέρω μεταβολήν της τιμής του ν ο Pauling, προκειμένου να συνδέση κατά τρόπον όρθον την ένεργειαν του ιόντος του χημικώς συνδεμένου προς την ένεργειαν του έλευθέρου ιόντος, προσθέτει και την επίδρασιν της ήλεκτροσυγγενείας αυτού τούτου του κρυστάλλου εκφραζόμενην υπό του όρου $-E_c$, ο όποιος ύπολογίζεται πειραματικώς εκ των συχνότητων των ταινιών άπορροφήσεως του κρυστάλλου εις την περιοχήν του ύπεριώδους, και είναι ίσος προς την διαφοράν μεταξύ του μέσου δυναμικού του κρυστάλλου και της μεγίστης κινητικής ένεργείας των ήλεκτρονίων.

Τελικώς ο Pauling καταλήγει εις την ακόλουθον σχέσιν :

$$h\nu_c = h\nu \pm M \frac{e^2}{d^2} - E_c \quad (2)$$

συνδέουσιν την συχνότητα ν_c της άκμης άπορροφήσεως του ιόντος έντός του κρυστάλλου προς την συχνότητα ν του έλευθέρου ιόντος. Το σημείον + άντιστοιχεί εις την περίπτωσην κατά την όποίαν το ίον Z είναι κατιόν, το δέ σημείον - εις Z ανión.

Κατά την μελέτην της άκμης άπορροφήσεως ένός κατιόντος η μεταβολή της τιμής του $h\nu$ η όφειλομένη εις το ανión, μετά του όποιου είναι ήνωμένον το κατιόν, είναι δυνατόν να άντισταθμίση την μεταβολήν την όφειλομένην εις την ήλεκτροσυγγένειαν του κρυσταλλικού πλέγματος, ήτις εκδηλούται προς άντίθετον κατεύθυνσιν. Το γεγονός αυτό εξηγεί την σταθεράν τιμήν της συχνότητος της άκμης άπορροφήσεως του καλίου εις τας ένώσεις αυτού KF , KCl , KBr , KI . Άντιθέτως, προκειμένου περι της άκμης άπορροφήσεως ένός ανiónτος, αί επίδράσεις του κατιόντος του συνηνωμένου μετ' αυτού είναι αξιόλογοι. Ούτως, οί ύπολογισμοί οί εκτελεσθέντες υπό του Pauling διά την άκμήν άπορροφήσεως του Cl^- είναι μόν σύμφωνοι προς τα πειραματικά δεδομένα εις την περίπτωσην των $LiCl$, KCl , $NaCl$ και $RbCl$, ενώ δέν συμβαίνει το ίδιο δι' άλλας διμερείς χλωριούχους ένώσεις όπως ο $KuCl$, $AgCl$ κ.ά.

Άναμφισβητήτως, είναι άπαραίτητον, η αρχική αυτή θεωρία του Pauling να άναθεωρηθή και συμπληρωθή βάσει των νεωτέρων θεωριών

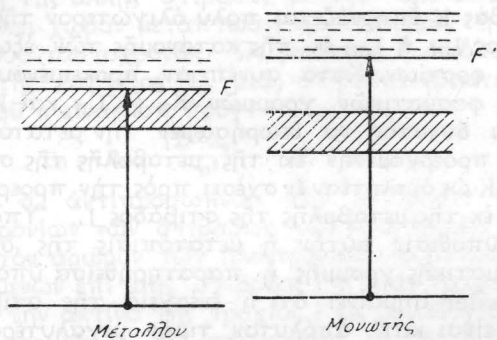
περι χημικού δεσμού και τη βοηθεία προσφάτων, μεγαλύτερας ακριβείας πειραματικών δεδομένων.

Εις την περίπτωσην της μετατόπισεως των φασματικών γραμμών εκπομπής K_{α_1} K_{α_2} του θείου, είναι δυνατόν να καταλήξη τις εις ώρισμένα γενικά συμπεράσματα διά μιās συγκριτικής άνασκοπήσεως των πειραματικών δεδομένων των Faessler και Skinner των έχόντων σχέσιν τόσοσ προς την μετατόπισιν της στιβάδος K όσοσ και της στιβάδος L .

Έκ των δεδομένων αυτών προκύπτει ότι η στιβάς K έπηρεάζεται πολύ όλιγώτερον της στιβάδος L_{II} ή L_{III} εκ της κατανομής των έξωτερικών φορτίων. Κατά συνέπειαν προκειμένου περι των φασματικών γραμμών K_{α} (KL_{II} και KL_{III}) είναι δυνατόν να θεωρήσωμεν την μετατόπισιν την προερχομένην εκ της μεταβολής της στιβάδος K ως άμελητέαν έν σχέσει προς την προερχομένην εκ της μεταβολής της στιβάδος L . Υπό την προϋπόθεσιν αυτήν η μετατόπισις της διπλής φασματικής γραμμής η παρατηρηθείσα υπό του Faessler σημαίνει ότι η ένεργεια της στιβάδος L_{III} είναι κατ' άπόλυτον τιμήν μεγαλύτερα διά το ίσχυρως ιονισμένον θείον των θειούχων, της ένεργείας της στιβάδος L_{III} του σαφώς ήμιπολικού θείου του θειικού ιόντος. Τούτο δύναται να έρμηνευθή τούλάχιστον ποιοτικώς εάν παραδεχθώμεν ότι το μέσον φορτίον του ήλεκτρονικού νέφους, παραμένει το αυτόν η έχει έλαχίστην επίδρασιν επί της ένεργείας E_n ενώ ο όρος ο όποιος έχει την κυρίαν επίδρασιν εις το άθροισμα Σ του τύπου (1) θα είναι η άκτις των τροχιών (ρ_i) δηλαδή η διεύρυνσις του ήλεκτρονικού νέφους. Έάν θεωρήσωμεν κατά προσέγγισιν ότι η διεύρυνσις του ήλεκτρονικού νέφους είναι άνάλογος της ύπολογιζομένης άκτίνοσ του άτομου του θείου εις τας διαφόρους ένώσεις του, ήτοι της ιονικής άκτίνοσ ίσησ προς $1,84 \text{ \AA}$ προκειμένου περι του S^{--} , της τιμής $1,04 \text{ \AA}$ της άκτίνοσ του θείου εις τας ένώσεις του με θετικόν βαθμόν όξειδώσεως και άκόμη μικροτέρας τιμής προκειμένου περι ιόντων όπως τα θειικά $(SO_4)^{--}$, όπου διαπιστούται μεγαλύτερα σμίκρυνσις των ένδοατομικών άποστάσεων, τότε είναι δυνατόν να έρμηνευθή βάσει του τύπου (1) η μετατόπισις της διπλής φασματικής γραμμής K_{α_1} K_{α_2} προς τας μεγάλας συχνότητας κατά την αύξησιν του βαθμού όξειδώσεως του θείου ως άπέδειξεν πειραματικώς ο Faessler. Παρά ταύτα όμως η περίπτωσησ του ρομβοεδρικού θείου δεικνύει ότι ο όλος μηχανισμός δέν είναι τόσοσ άπλοϋς. Πράγματι το ρομβοεδρικόν θείον έχει ένδοατομικήν άπόστασιν $S-S$ τοιαύτην ώστε η άκτις αυτού να πρέπει να είναι άνάλογος της άκτίνοσ του θείου εις τας όμοιοπολικάς του ένώσεις. Παρά ταύτα όμως παρουσιάζει διαφορετικήν τοποθέτησιν των διπλών του φασματικών γραμμών K_{α_1} K_{α_2} .

Αί περισσότεραι των έργασιών των σχετικών προς την επίδρασιν της φυσικοχημικής καταστάσεως επί των φασμάτων X άναφέρονται εις τα φάσματα άπορροφήσεως και δη εις την περιοχήν

μηκών κύματος, εις τὰ ὁποῖα εἶναι πειραματικῶς εὐκόλος ἡ παρατήρησις τῶν ἐν λόγω φασμάτων. Ὡς ἀνεφέρθη, εις τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἐξάγεται πειραματικῶς ὁ κανὼν, ὅτι ἡ θέσις τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ σθένους τοῦ στοιχείου καὶ ὅτι κατὰ τρόπον γενικὸν ἡ συχνότης τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως αὐξάνει κατὰ τὴν μετάβασιν ἐξ ἑνὸς μετάλλου εις μίαν ἔνωσιν αὐτοῦ. Ἡ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου εἶναι δυνατὴ κατὰ τρόπον λίαν γενικόν, ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 3,



Σχ. 3. Μηχανισμὸς φάσματος ἀπορροφήσεως X εις μέταλλον καὶ εις μονωτήν.

τὸ ὁποῖον ἀποδίδει ὑπὸ τὴν ἀπλουστέραν δυνατὴν παράστασιν τὸν μηχανισμὸν τῆς ἀπορροφήσεως εις τὸ φάσμα X μετάλλου καὶ μονωτοῦ. Ἐφ' ὅσον ἡ μὴ κατελιγμένη ζώνη ἀπομακρύνεται διαρκῶς περισσότερο τῆς στάθμης F, αὐξανόμενον τοῦ σθένους τοῦ στοιχείου, ἔπεται ὅτι θὰ αὐξάνη καὶ ἡ συχνότης τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως. Ἡ ἐρμηνεία ὅμως αὕτη τῆς σχέσεως σθένους καὶ τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως εἶναι λίαν ἐμπειρική τόσο ἀπὸ πλευρᾶς ἐπακριβοῦς ὀρισμοῦ τῆς ἀκμῆς ἀπορροφήσεως, ἢ κατασκευὴ τῆς ὁποίας ἐμφανίζεται πολὺπλοκος βάσει νεωτέρων πειραματικῶν δεδομένων, ὅσον καὶ ἀπὸ πλευρᾶς ἐξελίξεως τῶν ἀπόψεων μας περὶ σθένους.

Τὸ πρόβλημα καθίσταται πολὺ περισσότερο δυσχερὲς προκειμένου περὶ καθορισμοῦ ποσοτικῶν σχέσεων μεταξύ σθένους καὶ συχνότητων ἀκμῶν ἀπορροφήσεως καὶ φασματικῶν γραμμῶν ἐκπομπῆς. Ὡς ἀνεφέρθη, αἱ παρατηρούμεναι συχνότητες τόσο διατὰς ἀκμὰς ἀπορροφήσεως ὅσον καὶ διατὰς γραμμὰς ἐκπομπῆς ἀντιστοιχοῦν εις μεταπτώσεις μεταξύ δύο στιβάδων, αἱ ὁποῖαι εἶναι δυνατόν, ταυτοχρόνως νὰ ὑφίστανται τὴν ἐπίδρασιν τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ. Ἐπὶ πλέον, ἐὰν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὁ μηχανισμὸς ἀπορροφήσεως εις τὰ φάσματα, ἡ ἀκμὴ ἀπορροφήσεως ἀντιστοιχεῖ εις μίαν τελικὴν κατάστασιν, εις τὴν ὁποῖαν τὰ μικρᾶς ἐνεργείας ἠλεκτρόνια τῶν ἐξωτερικῶν στιβάδων εὐρίσκονται τοποθετημένα ἐντὸς τοῦ πεδίου τοῦ ἰονισμένου εις μίαν ἐσωτερικὴν στιβάδα ἀτόμου, ἐνῶ ἡ φασματικὴ γραμμὴ ἐκπομπῆς ἀντιστοιχεῖ εις τὴν κατάστασιν εις τὴν ὁποῖαν εὐρίσκονται τὰ ἠλεκτρόνια αὐτὰ εις τὸ κανονικὸν ἄτο-

μον. Ἐὰν εις τὰς διαπιστώσεις αὐτὰς προστεθῆ ἡ ἀβεβαιότης, ἡ ὁποία ὑπάρχει εἰσέτι ἐπὶ τοῦ ἀκριβοῦς μηχανισμοῦ τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως καὶ ἐκπομπῆς X τῶν μετάλλων καὶ χημικῶν ἔνωσεων, καθίσταται σαφές, πόσον εἶναι δύσκολος ἡ ὀρθὴ θεωρητικὴ ἐρμηνεία τῶν πειραματικῶν δεδομένων. Παρὰ τὰς δυσχερείας ταύτας ἡ ἐξέλιξις τῶν πειραματικῶν μέσων ἐπιτρέπει εις τὴν φασμασκοπίαν ἀκτίνων X νὰ συμβάλῃ ἀποφασιστικῶς εις τὴν ἐπίλυσιν δυσχερεστάτων φυσικοχημικῶν προβλημάτων.

R É S U M É

Spectres X et liaison chimique

par PAUL U. SAKELLARIDIS

Les spectres X quoiqu'ils soient des spectres atomiques, cependant les absorptions X ainsi que les émissions X et principalement celles qui mettent en jeu les électrons de couches les plus extérieures, complètes ou non, sont affectées par l'état de liaison chimique de l'atome. C'est à ce titre qu'on utilise la spectroscopie X non seulement à l'étude de la constitution atomique mais aussi à la résolution des problèmes concernant les structures des molécules, c'est à dire, la nature des liaisons chimiques des atomes dans leurs combinaisons.

Dans cet article on décrit les principaux résultats expérimentaux concernant l'influence de la liaison chimique et en particulier du degré d'oxydation de l'atome sur son spectre d'absorption et émission X ainsi que les théories développées afin d'expliquer le phénomène dans le cas le plus simple du déplacement de la discontinuité d'absorption et des raies d'émission K par rapport à la valence de l'atome.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Bergengren J.: *C. R. Acad. Sc.* **171**, 624 (1920). *Z. Physik.* **3**, 247 (1920).
2. Lindh A.: *Röntgenspektroskopie* (Handb. der Exp. phys. Leipzig, 1930, XXIV, 2).
3. Kunzl V.: *Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie* **4**, No 5, 213 (1932).
4. Borovsky J.: *C.R. Acad. Sc. U.R.S.S.* **26**, No 8, 764 (1940). *Bull. Acad. Sc. U.R.S.S.* **5**, 23 (1940).
5. Borovsky J., Weinstein E.: *Bull. Acad. Sc. U.R.S.S. sér. chim.* No 5, 309 (1942).
6. Lindsay G., Voorherr: *Phil. Mag.* **6**, 913 (1928).
7. Kurylenko C.: *Thèse Paris* (1939).
8. Stelling Ot.: *Zschr. physikal. Chem. (B)* **7**, 157, 210, 325 (1930).
9. Lindh A., Lundquist O.: *Ark. Astr. Mat. Fys.* **18**, Nos 14, 34, 35 (1924).
10. Faessler A.: *Naturwiss.* **39**, 169 (1952).
11. Kauer E.: *Z. phys. Chem. N.F.* **6**, 105 (1955).

12. Boke K.: *Z. Phys. Chem. N.F.* **10**, 45, 59 (1957).
 11, 326 (1957).
 13. Collet V.: *Thèse Paris* (1959).
 14. Sakellaridis P.: *C. R. Acad. Sc.* **247**, 876 (1958).
 15. Wentzel G.: *Naturwiss.* **10**, 465 (1922).
 16. Coster D.: *Z. Phys. Rev.* **25**, 83 (1924).

17. Pauling L.: *Phys. Rev.* **34**, 954 (1929).
 18. Fajans K.: *Z. Physik.* **50**, 531 (1928).

ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Cauchois Y.: *Les spectres des rayons X et la structure électronique de la matière.* Edit. du Centre National de la Recherche Scientifique. Paris 1948.

(Εισήχθη τη 18η Ιανουαρίου 1962).

(Εκ τού Έργαστηρίου Άνοργάνου Χημείας τού Πανεπιστημίου Άθηνών).

Πολαρογραφική ανάλυσις. II

Υπό Ε. Κ. ΧΑΤΖΟΥΔΗ (*)

Συντελεσται επίδρωντες επί τού ρεύματος διαχύσεως

Η βασική εξίσωσις τού ρεύματος διαχύσεως είναι $i_d = 607 n D \frac{1}{2} m \frac{2}{3} t \frac{1}{6} C$ (εις τούς 25°) και άποτελεί ως έλέχθη (**), τήν βάσιν τής ποσοτικής αναλύσεως.

Τό ρεύμα διαχύσεως εξαρτάται: α) εκ τού είδους και τής συγκεντρώσεως τού φέροντος ηλεκτρολύτου και β) εκ τής θερμοκρασίας.

Η φύσις τού φέροντος ηλεκτρολύτου επίδρα επί τού D και κατά συνέπειαν επί τού ρεύματος διαχύσεως. Εις τās περισσοτέρας περιπτώσεις τό ρεύμα διαχύσεως αύξάνεται κατά 1-2% δι' αύξησιν τής θερμοκρασίας κατά ένα βαθμόν. Ο θερμικός συντελεστής τού m είναι +0.3% κατά βαθμόν. Μικραί μεταβολαι τής θερμοκρασίας, π.χ. ±10°, δέν επίδρουν επί τού χρόνου πτώσεως.

Τό $m \frac{2}{3} t \frac{1}{6}$ μεταβάλλεται με τό δυναμικόν τού σταγονικού ηλεκτροδίου (κυρίως μεταβάλλεται ό χρόνος πτώσεως). Η επίδρασις αυτή είναι ιδιαιτέρως έμφανής εις δυναμικά άρνητικώτερα τού -1.0V εναντι τού κεκορεσμένου ηλεκτροδίου καλομέλανος (S.C.E.).

Ο χρόνος πτώσεως μεταβάλλεται (συνήθως έλαττοῦται) και με ώρισμένους συμπιεστάς μεγίστων (maximum suppressors).

Η ποσότης mτ παραμένει σχεδόν σταθερά διά μεταβολής τής πιέσεως τού ύδραργύρου, δηλ. με διάφορα ύψη τού δοχείου τού ύδραργύρου. Ητοι τό m είναι γραμμική συνάρτησις τής πιέσεως ενῶ τό t μεταβάλλεται άντιστρόφως αυτής. Συνεπώς τό $m \frac{2}{3} t \frac{1}{6}$ και κατά συνέπειαν τό ρεύμα διαχύσεως, είναι άνάλογον τής τετραγωνικής ρίζης τής πιέσεως τού ύδραργύρου.

(*) Παρουσα διεύθυνσις: Γεν. Χημείον τού Κράτους.
 (**) Μέρος I. Χημικά Χρονικά **26A**, 187 (1961).

Πολαρογραφικά μέγιστα

Πολλάκις τό ρεύμα τής ηλεκτρολύσεως αύξάνει άνωμάλως εις τήν άρχήν ενός πολαρογραφικού κύματος. Ο σχηματισμός τών μεγίστων αυτών είναι τελείως άναπαραγωγίσιμος (1) και δύναται να έξαλειφθη διά προσθήκης εντός τού διαλύματος μιās μικρās ποσότητος ενός συμπιεστοῦ μεγίστων π.χ. ζελατίνης ή ώρισμένων χρωστικῶν.

Μέθοδοι ποσοτικής αναλύσεως

Αί ποσοτικαι πολαρογραφικαι αναλύσεις βασίζονται κυρίως εις μίαν έμπειρικήν σύγκρισιν τών ρευμάτων διαχύσεως τής άγνωστου συγκεντρώσεως μιās ούσιης και μιās γνωστής συγκεντρώσεως τής ίδιας ούσιης, υπό τās αυτάς συνθήκας.

Αί κυριώτεραι συνθηκαι αί όποϊαι πρέπει να παραμένουν σταθεραι κατά τήν σύγκρισιν είναι: 1) ή σύνθεσις τού φέροντος ηλεκτρολύτου, 2) τά χαρακτηριστικά τού σταγονικού ηλεκτροδίου, δηλαδή σταθεραι τιμαι τών m και t, 3) ή θερμοκρασία και 4) ή συγκέντρωσις τού συμπιεστοῦ μεγίστων.

Άμεσος συγκριτική μέθοδος

Κατά τήν μέθοδον αυτήν λαμβάνομεν εν πολαρογράφημα μιās γνωστής συγκεντρώσεως τής υπό έξέτασιν ούσιης, άμέσως μετά τήν λήψιν τού πολαρογραφήματος τής άγνωστου τοιαύτης.

Επιτυγχάνομεν ακριβέστερα άποτελέσματα όταν ή συγκέντρωσις τού συγκριτικού διαλύματος είναι περίπου ή αυτή με τήν άγνωστον συγκέντρωσιν, ή δε σύνθεσις τών διαλυμάτων γίνεται υπό τās αυτάς ακριβώς συνθήκας.

Κατά τήν μέθοδον αυτήν δέν είναι άπαραίτητον να γνωρίζωμεν τά ακριβή χαρακτηριστικά (m και t) τού σταγονικού ηλεκτροδίου, πρέπει όμως να διατηροῦνται σταθερά κατά τήν διάρκειαν τής συγκρίσεως. Επίσης δέν είναι άπαραί-

τητον να ἐλέγχεται ἡ θερμοκρασία, ἀρκεῖ νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ διὰ τὰ δύο διαλύματα.

Προσδιορισμὸς Sr

Ἐμετρήθη (*) τὸ ρεῦμα διαχύσεως μιᾶς ἀγνώστου συγκεντρώσεως Sr εἰς φέροντα ἠλεκτρολύτην 0,1 N KCl καὶ εὐρέθη ἴσον μὲ 8.30 μA. Ἐν συνεχείᾳ ἐμετρήθη ὑπὸ τὰς ἰδίας συνθήκας τὸ ρεῦμα διαχύσεως διαλύματος Sr⁺⁺ γνωστῆς συγκεντρώσεως 0.80×10^{-3} M τὸ ὁποῖον εὐρέθη ἴσον μὲ 5.0 μA.

Διὰ συγκρίσεως τῶν τιμῶν αὐτῶν εὐρέθη ἡ ἀγνωστος συκέντρωσις ὡς ἀκολούθως :

$$i_{d1} = KC_1 \quad \text{ὅπου } C_1 = X \quad \text{καὶ } i_{d1} = 8.30 \mu A$$

$$i_{d2} = KC_2 \quad \text{ὅπου } C_2 = 0.80 \times 10^{-3} M \quad \text{καὶ } i_{d2} = 5.0 \mu A$$

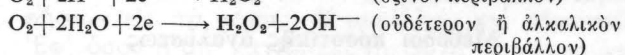
Ἐκ τούτων λαμβάνομεν :

$$\frac{i_{d2}}{i_{d1}} = \frac{C_2}{C_1} \quad \text{καὶ } C_1 = C_2 \frac{i_{d1}}{i_{d2}} = \frac{0.8 \times 10^{-3} \times 8.30}{5.0} = 1.328 \times 10^{-3} M$$

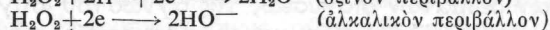
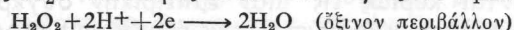
Προσδιορισμὸς ὀξυγόνου

Τὸ 1924 ὁ Heyrovsky (2) ἀνεκοίνωσεν ὅτι τὸ διαλελυμένον ὀξυγόνο εἰς ἠλεκτρολυτικά διαλύματα ἀνάγεται εἰς τὸ σταγονικὸν ἠλεκτρόδιον καὶ παράγει δύο κύματα ἴσων ὑψῶν.

Τὸ πρῶτον κύμα ὀφείλεται εἰς τὴν ἀναγωγὴν τοῦ O₂ πρὸς O₂H₂ :



καὶ τὸ δεῦτερον εἰς τὴν ἀναγωγὴν τοῦ H₂(O₂) εἴτε πρὸς H₂O εἴτε πρὸς OH⁻ ἀναλόγως τοῦ pH :



Εἰς τὸ σχῆμα 1 παρίστανται τυπικὰ πολαρογραφήματα 0.25 millimol/lit ὀξυγόνου δι' ἑνὸς διαλύματος 0.05 KCl κεκορεσμένου δι' ἀέρος.

Ἔστω ὅτι πρόκειται νὰ προσδιορισθῇ ὀξυγόνο εἰς ἓν ἠλεκτροχημικῶς ἀδρανὲς ἀέριον. Πρὸς τοῦτο φέρομεν τὸ ἀέριον εἰς ἰσορροπία μὲ ἓνα φέροντα ἠλεκτρολύτην π.χ. 0.05N KCl, ὁ ὁποῖος περιέχει καὶ ἐλαχίστην ποσότητα ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου ἢ ἑτέρου συμπιεστοῦ μεγίστων.

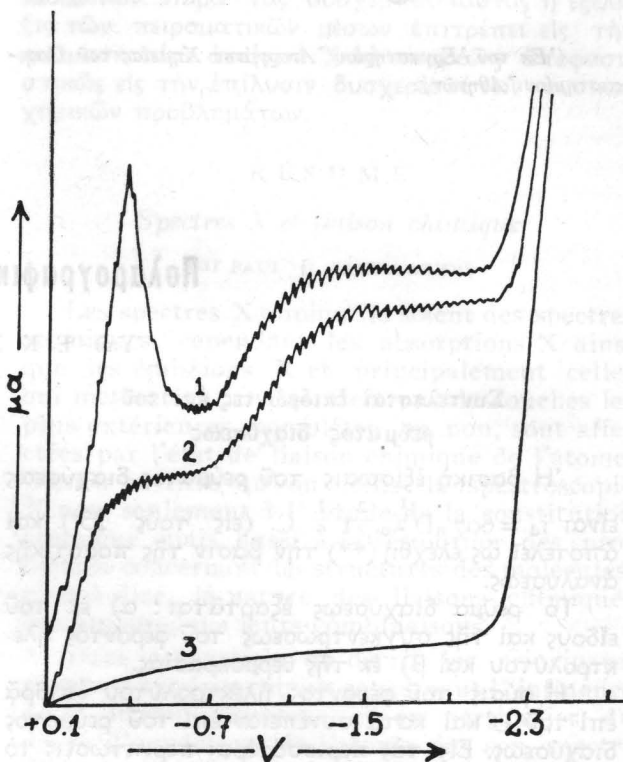
Ἡ διαλυτότης τοῦ ὀξυγόνου εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τῆς μερικῆς πίεσεως, εἶναι δὲ εἰς τὸ ὕδωρ ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαιρας καὶ εἰς 25°C 1.33 millimol/lit.

Κορεννύομεν τὸν αὐτὸν φέροντα ἠλεκτρολύτην δι' ἀέρος ὑπὸ γνωστὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν, ἡ μερικὴ πίεσις τοῦ ὀξυγόνου εἰς τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν ἀέριον ἐξάγεται διὰ συγκρίσεως τῶν δύο ρευμάτων διαχύσεως καὶ ἐκ τῆς γνωστῆς μερικῆς πίεσεως τοῦ ὀξυγόνου εἰς τὸ κεκορεσμένον δι' ἀέρος ὕδωρ.

Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν αἱ μερικαὶ πίεσεις τοῦ ὀξυγόνου ἀπὸ ὀλί-

γα millimeters μέχρι τῆς ἀτμοσφαιρικῆς πίεσεως μὲ ἀκρίβειαν $\pm 2\%$ ἢ καὶ ἀκριβέστερον.

Ὁ πολαρογραφικὸς προσδιορισμὸς τοῦ ὀξυγόνου ὑπερέχει τῶν ὀλίγων ἐτέρων ὑπαρχουσῶν μεθόδων, ὡς πρὸς τὴν ἀκρίβειαν καὶ τὴν εὐκολίαν ἐκτελέσεως τῆς ἀναλύσεως.



Σχ. 1. Πολαρογραφήματα ὀξυγόνου. (1) 0.05 N KCl κεκορεσμένον δι' ἀέρος. (2) Μετὰ τὴν προσθήκην ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου (maximum suppressor). (3) Βασικὸν ρεῦμα μετὰ τὴν ἐκδίωξιν τοῦ ἀέρος δι' ἀζώτου.

Ἐμπειρικαὶ καμπύλαι βαθμολογίας

Διὰ τὴν ἀνάλυσιν ἑνὸς μεγάλου ἀριθμοῦ δειγμάτων μιᾶς οὐσίας, εἶναι συμφερότερον νὰ λάβωμεν μίαν ἐμπειρικὴν καμπύλην βαθμολογίας μὲ διαφόρους γνωστὰς συγκεντρώσεις τῆς οὐσίας αὐτῆς. Ἡ καμπύλη αὐτὴ (συνήθως μία εὐθεῖα γραμμὴ) θὰ δίδῃ τὸ ρεῦμα διαχύσεως ὡς συνάρτησιν τῆς συγκεντρώσεως. Ἡ ἀγνωστος συκέντρωσις ἑνὸς δείγματος θὰ ἐξάγεται διὰ μετρήσεως τοῦ ρεύματος διαχύσεως καὶ συγκρίσεως τούτου εἰς τὴν καμπύλην.

Προσδιορισμὸς βαρίου

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βαρίου ἐχρησιμοποίηθησαν ὡς φέροντες ἠλεκτρολύται τὸ χλωριοῦχον λίθιον καὶ τὸ χλωριοῦχον ἀσβέστιον.

Τὸ δυναμικὸν ἡμίσεος κύματος εἰς τὸ ὕδωρ ἔναντι τοῦ S.C.E. εὐρέθη $-1.94V$.

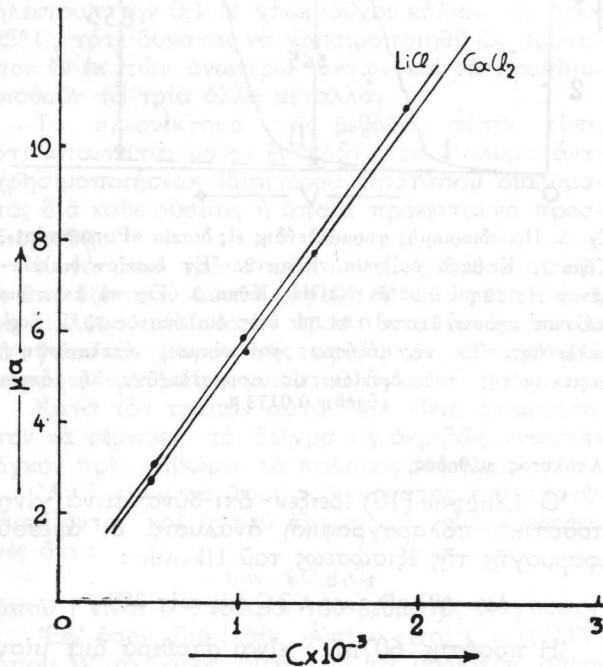
Αἱ μετρήσεις ἔγιναν εἰς θερμοστάτην εἰς τοὺς 25°C καὶ ἐλήφθησαν αἱ τιμαὶ τοῦ πίνακος 1. Ἐκ τῶν τιμῶν αὐτῶν ἐξήχθησαν αἱ καμπύλαι βαθμο-

(*) Πολλὰ μετρήσεις τῆς παρούσης ἐργασίας ἔγιναν εἰς τὸ Ἐργαστήριον Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν πολαρογράφου ΡΟ3g.

λογίας του βαρίου εις το χλωριούχον λίθιον και το χλωριούχον ασβέστιον αι όποια δεικνύονται εις το σχήμα 2.

Πίναξ I.— Σταθεράι ρεύματος διαχύσεως του βαρίου μετρηθείσαι εις -2.05 V.

0,1 M LiCl			0,05 M CaCl ₂		
C Mx10 ⁻³	i _d μα	i _d /C μα/Mx10 ⁻³	C Mx10 ⁻³	i _d μα	i _d /C μα/Mx10 ⁻³
0,50	2,90	5,80	0,48	2,75	5,70
1,00	5,67	5,67	1,00	5,55	5,55
1,82	10,76	5,91	1,31	7,60	5,80



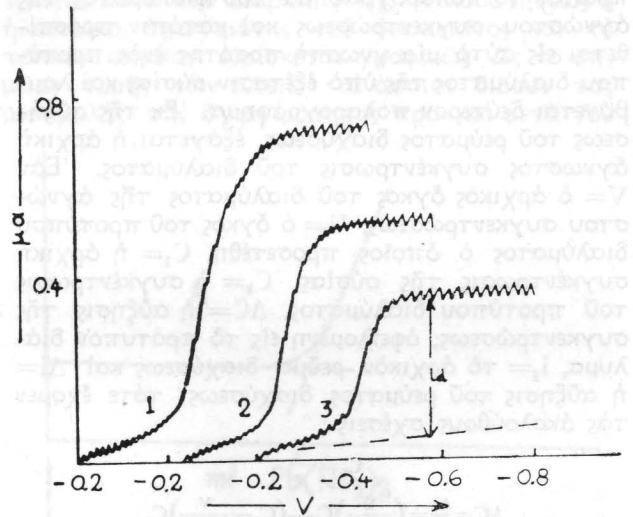
Σχ. 2. Καμπύλαι βαθμολογίας βαρίου εις φέροντας ηλεκτρολύτας χλωριούχον λίθιον και χλωριούχον ασβέστιον. Αι τιμαί εκ του πίνακος I.

Προσδιορισμός βιταμινών Β

Μία προκαταρκτική μελέτη του πολαρογραφικού προσδιορισμού της ριβοφλαβίνης (βιταμίνη Β₂) έγινε υπό των Lingane και Davis (3). Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής δεικνύουν ότι η πολαρογραφική μέθοδος θα ήτο ιδιαίτερος χρήσιμος εις τον προσδιορισμόν της ριβοφλαβίνης παρουσία και των υπολοίπων μελών της ομάδος της βιταμίνης Β.

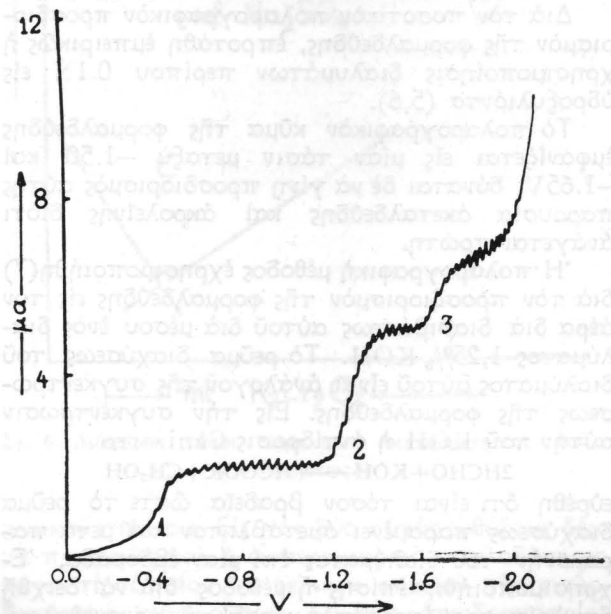
Το ρεύμα διαχύσεως της ριβοφλαβίνης εύρεθη ότι εξαρτάται έν μέρει εκ του pH και του είδους του χρησιμοποιουμένου ρυθμιστικού διαλύματος. Έπομένως η εργασία διά την καμπύλην βαθμολογίας πρέπει να γίνεται υπό τας ίδιαις συνθηκας με τας όποιαις γίνεται και η πραγματική μέτρησης. Εύνοϊκώτερα περιοχή του pH είναι περίξ του 7. Το ρεύμα διαχύσεως εύρεθη ανάλογον της συγκεντρώσεως εις την περιοχήν 10⁻⁵ έως 10⁻⁴ M.

Εις το σχήμα 3 παρίστανται τὰ ληφθέντα πολαρογραφήματα διά γνωστών συγκεντρώσεων ριβοφλαβίνης.



Σχ. 3. Πολαρογραφήματα ριβοφλαβίνης (βιταμίνη Β₂) εις φωσφορικόν ρυθμιστικόν διάλυμα 0.1M με pH=7.2. Αι συγκεντρώσεις της ριβοφλαβίνης ήσαν : (1) 0.133, (2) 0.106 και (3) 0.0798 millimole per liter.

Έάν πρόκειται να προσδιορίσωμεν εις έν διάλυμα ταυτοχρόνως ριβοφλαβίνη, θιαμίνη και νικοτινικόν όξύ, ό καλύτερος φέρων ήλεκτρολύτης είναι διάλυμα 0.1N KCl (pH=7). Έν τοιούτον πολαρογράφημα παρίσταται εις το σχήμα 4. Το



Σχ. 4. Πολαρογράφημα διαλύματος περιέχοντος 3.10⁻⁴ M ριβοφλαβίνης (κύμα 1), 4·10⁻⁴ M θιαμίνης (κύμα 2) και 4.10⁻⁴ M νικοτινικού νατρίου (κύμα 3) εις 0.1N KCl.

πρώτον κύμα όφείλεται εις την ριβοφλαβίνη, το δεύτερον εις την θιαμίνη και το τρίτον (εις -1.7v) εις το νικοτινικόν όξύ.

Μέθοδος διά προσθήκης προτύπου

Ἡ μέθοδος αὐτή εἶναι λίαν ἱκανοποιητική διὰ τρεχούσας ἀναλύσεις (4). Κατ' αὐτὴν λαμβάνεται πρῶτον τὸ πολαρογράφημα τοῦ διαλύματος τῆς ἀγνώστου συγκεντρώσεως καὶ κατόπιν προστίθεται εἰς αὐτὸ μία γνωστὴ ποσότης ἑνὸς προτύπου διαλύματος τῆς ὑπὸ ἐξέτασιν οὐσίας καὶ λαμβάνεται δεύτερον πολαρογράφημα. Ἐκ τῆς αὐξήσεως τοῦ ρεύματος διαχύσεως, ἐξάγεται ἡ ἀρχικὴ ἀγνώστου συγκεντρώσις τοῦ διαλύματος. Ἐὰν $V = \delta$ ἀρχικὸς ὄγκος τοῦ διαλύματος τῆς ἀγνώστου συγκεντρώσεως, $U = \delta$ ὄγκος τοῦ προτύπου διαλύματος ὁ ὁποῖος προσετέθη, $C_1 =$ ἡ ἀρχικὴ συγκεντρώσις τῆς οὐσίας, $C_2 =$ ἡ συγκεντρώσις τοῦ προτύπου διαλύματος, $\Delta C =$ ἡ αὐξήσις τῆς συγκεντρώσεως, ὀφειλομένη εἰς τὸ πρότυπον διάλυμα, $i_1 =$ τὸ ἀρχικὸν ρεῦμα διαχύσεως καὶ $\Delta i =$ ἡ αὐξήσις τοῦ ρεύματος διαχύσεως, τότε ἔχομεν τὰς ἀκολουθοῦσας σχέσεις :

$$C_1 = \frac{i_1}{K}$$

$$\Delta C = \frac{\Delta i}{K} = \left(\frac{U}{V+U} \right) C_2 - \left(C_1 - \frac{V}{V+U} \right) C_1$$

$$K = \frac{\Delta i (V+U)}{U (C_2 - C_1)}$$

$$C_1 = \frac{i_1 U C_2}{\Delta i (V+U) + i_1 U}$$

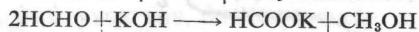
Διὰ νὰ λαμβάνωμεν τὴν μεγίστην δυνατὴν ἀκρίβειαν, πρέπει τὸ προστιθέμενον πρότυπον διάλυμα νὰ διπλασιάζῃ περίπου τὸ ἀρχικὸν ὕψος τοῦ κύματος.

Προσδιορισμὸς φορμαλδεϋδης

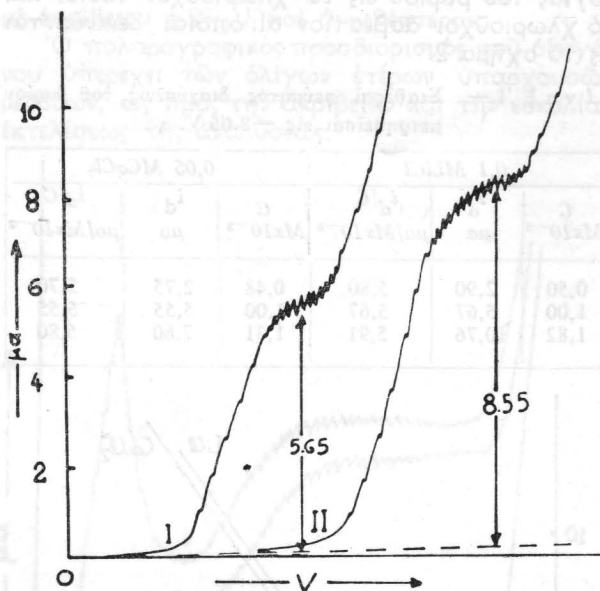
Διὰ τὸν ποσοτικὸν πολαρογραφικὸν προσδιορισμὸν τῆς φορμαλδεϋδης, ἐπρωτάθῃ ἐμπειρικῶς ἢ χρησιμοποιοῦνται διαλυμάτων περίπου 0.1N εἰς ὕδροξυλιόντα (5,6).

Τὸ πολαρογραφικὸν κῦμα τῆς φορμαλδεϋδης ἐμφανίζεται εἰς μίαν τάσιν μεταξύ -1.50 καὶ $-1.65V$, δύναται δὲ νὰ γίνῃ προσδιορισμὸς αὐτῆς παρουσίᾳ ἀκεταλδεϋδης καὶ ἀκρολεΐνης διότι ἀνάγεται πρώτη.

Ἡ πολαρογραφικὴ μέθοδος ἐχρησιμοποιοῦνται (7) διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς φορμαλδεϋδης εἰς τὸν ἀέρα διὰ διαβιβάσεως αὐτοῦ διὰ μέσου ἑνὸς διαλύματος 1,25% KOH. Τὸ ρεῦμα διαχύσεως τοῦ διαλύματος αὐτοῦ εἶναι ἀνάλογον τῆς συγκεντρώσεως τῆς φορμαλδεϋδης. Εἰς τὴν συγκεντρώσειν αὐτὴν τοῦ KOH ἡ ἀντίδρασις Canizarro



εὐρέθῃ ὅτι εἶναι τόσο βραδεῖα ὥστε τὸ ρεῦμα διαχύσεως παραμένει ἀμετάβλητον καὶ μετὰ παραμονὴν τοῦ διαλύματος ἐπὶ μίαν ἑβδομάδα. Ἐχρησιμοποιοῦνται ἐπίσης ἡ μέθοδος διὰ νὰ δειχθῇ ὅτι ὑφίσταται ἰσορροπία μεταξύ τῆς μονομεθυλουρίας, οὐρίας καὶ φορμαλδεϋδης, εἰς 0.05N LiOH (8) καὶ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς φορμαλδεϋδης εἰς τὸ ὕδωρ, τὸ γάλα καὶ εἰς τὰ διάφορα ἐμπορικὰ καὶ φαρμακευτικὰ προϊόντα. Εἰς τὸ σχῆμα 5 δεικνύεται ὁ προσδιορισμὸς τῆς φορμαλδεϋδης εἰς δισκία formamint (9).



Σχ. 5. Προσδιορισμὸς φορμαλδεϋδης εἰς δισκία «Formamint». Κῦμα 1. Καθαρὸ διάλυμα. Κῦμα 2. Ἐν δισκίον διαλελυμένον εἰς 30 ml 0.025N NaOH. Κῦμα 3. Εἰς τὸ ἀνωτέρω διάλυμα προσετέθησαν 0.04 ml ἑνὸς διαλύματος 35% φορμαλδεϋδης. Ἐκ τῆς αὐξήσεως τοῦ κύματος ὑπελογίσθη ἡ περιεκτικότης τοῦ δισκίου εἰς φορμαλδεϋδην, ἡ ὁποία εὐρέθῃ 0.0173 g.

Ἀπόλυτος μέθοδος

Ὁ Lingane (10) ἔδειξεν ὅτι δύναται νὰ γίνῃ ποσοτικὴ πολαρογραφικὴ ἀνάλυσις, δι' ἀμέσου ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως τοῦ Ilkovic :

$$I_d = 607 n D \frac{1}{2} m \frac{2}{3} t \frac{1}{6} C \quad (\text{εἰς τοὺς } 25^\circ)$$

Ἡ ποσότης $607 n D \frac{1}{2}$ εἶναι σταθερὰ διὰ μίαν οὐσίαν εἰς ἕνα ὠρισμένον φέροντα ἠλεκτρολύτην καὶ διὰ σταθερὰν θερμοκρασίαν (25°).

Ὁ Lingane ἐπρότεινε τὸν ὄρον «σταθερὰ ρεύματος διαχύσεως» καὶ τὸ σύμβολον I διὰ τὴν σταθερὰν αὐτὴν.

Αἱ τιμαὶ τοῦ I προσδιορίζονται πειραματικῶς μετὰ γνωστὰς συγκεντρώσεις οὐσιῶν, διὰ μετρήσεως τῶν τιμῶν m καὶ t ἐκ τῆς σχέσεως :

$$I = \frac{i_d}{C m^{2/3} t^{1/6}}$$

Ἐὰν λοιπὸν γνωρίζωμεν τὴν τιμὴν I τῆς ὑπὸ ἐξέτασιν οὐσίας, δυνάμεθα νὰ εὐρωμεν τὴν συγκεντρώσειν αὐτῆς εἰς ἕν διάλυμα, διὰ παρατηρήσεως τῆς τιμῆς τοῦ i_d καὶ μετρήσεως τῶν τιμῶν m καὶ t τοῦ χρησιμοποιηθέντος σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου.

Μέθοδος τοῦ ἐσωτερικοῦ προτύπου

Ἡ μέθοδος αὐτὴ προταθεῖσα ὑπὸ τοῦ Forche (11), βασίζεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὰ λαμβανόμενα ρεύματα διαχύσεως μετὰ ἴσας συγκεντρώ-

σεις διαφόρων ουσιών, δηλαδή αί σταθεραί τών ρευμάτων διαχύσεως, είναι ανεξάρτητοι τών έκαστοτε χρησιμοποιουμένων τριχοειδών, δεδομένου ότι ή φύσις και ή συγκέντρωσις τοῦ φέροντος ηλεκτρολύτου καθώς και ή θερμοκρασία, διατηροῦνται σταθερά. Ἐπομένως ὅταν εἶναι γνωσταί αί σταθεραί ρευμάτων διαχύσεως ἑνός ἀριθμοῦ διαφόρων οὐσιῶν, μία ἀπό τὰς οὐσίας αὐτάς δύναται νά χρησιμοποιηθῆ ὡς πρότυπον διά τήν βαθμολογίαν ἑνός δεδομένου τριχοειδοῦς καί οὕτω νά προσδιορισθοῦν ὅλαι αί ὑπόλοιποι οὐσίες.

Ἐάν π.χ. ἔχουν προσδιορισθῆ αί σταθεραί τών ρευμάτων διαχύσεως τών ἰόντων θαλλίου, μολύβδου, καδμίου καί ψευδαργύρου εἰς φέροντα ηλεκτρολύτην 0,1 N χλωριοῦχον κάλιον εἰς τοὺς 25° C, τότε δύναται νά χρησιμοποιηθῆ ὡς πρότυπον ἕν ἐκ τών ἀνωτέρω ἰόντων καί νά προσδιορισθοῦν τὰ τρία ἄλλα μέταλλα.

Τὸ πλεονέκτημα τῆς μεθόδου αὐτῆς εἶναι ὅτι ἀπαιτεῖται μόνον ἕν πρότυπον διάλυμα ἀντι χρησιμοποιήσεως ἰδιαίτερου προτύπου διαλύματος διά κάθε οὐσίαν, ἢ ὁποία πρόκειται νά προσδιορισθῆ.

Κατὰ μίαν τροποποίησιν τῆς μεθόδου αὐτῆς, ἢ ὑπὸ ἐξέτασιν οὐσία ζυγίζεται πρὶν μετατραπῆ εἰς διάλυμα καί κατόπιν προστίθεται ἐντὸς τούτου ἕν γνωστὸν βάρος τῆς προτύπου οὐσίας ὑπὸ μορφήν διαλύματος γνωστοῦ ὄγκου.

Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν δὲν εἶναι ἀπαραίτητον νά φέρωμεν τὸ δείγμα εἰς ἀκριβῶς γνωστὸν ὄγκον πρὶν λάβωμεν τὸ πολαρογράφημα.

Ἄν i_1 εἶναι τὸ ὕψος τοῦ κύματος τοῦ προτύπου ἰόντος καί i_2 τοῦ ἀγνωστού, εἶναι προφανές ὅτι :

$$i_1/i_2 = I_1 C_1 / I_2 C_2$$

ὅπου I εἶναι ἡ σταθερά τοῦ ρεύματος διαχύσεως.

Ἐφ' ὅσον διά κάθε οὐσίαν εἶναι $C = W/MV$, ὅπου W τὸ βάρος αὐτῆς, M τὸ μοριακὸν βάρος καί V ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος, ἔπεται ὅτι :

$$i_1/i_2 = I_1 W_1 M_2 / I_2 W_2 M_1$$

καί οὕτω ὁ λόγος τῶν ὑψῶν τῶν κυμάτων, ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τοῦ λόγου τῶν βαρῶν καί εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου.

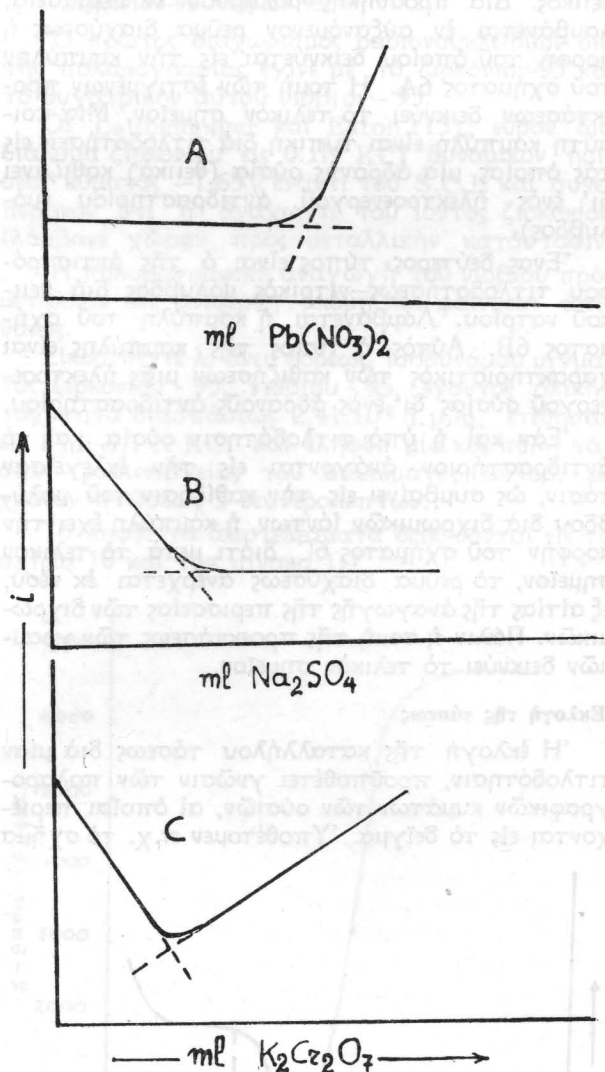
Ἐάν λοιπὸν τὰ I_1, I_2, M_1, M_2 καί W_1 εἶναι γνωστά, τὸ W_2 δύναται νά εὑρεθῆ ἀπὸ τήν παρατηρουμένην τιμὴν i_1/i_2 .

Ὁ λόγος I_1/I_2 εἶναι ἀνεξάρτητος τῶν χαρακτηριστικῶν τοῦ σταγονικοῦ ηλεκτροδίου καί οὕτω δὲν εἶναι ἀπαραίτητοι αἱ τιμαὶ τῶν m καί t , ἐπίσης δὲν εἶναι ἀπαραίτητος ὁ ἔλεγχος τῆς θερμοκρασίας διότι οἱ συντελεσταὶ αὐτῆς διά τὰ I_1 καί I_2 εἶναι περίπου ἴδιοι περίξ τῆς θερμοκρασίας δωματίου.

Ἄμπερομετρικαὶ τιτλοδοτήσεις

Οἱ κλασσικοὶ τύποι τῶν ηλεκτρομετρικῶν τιτλοδοτήσεων εἶναι αἱ ποτενσιομετρικαὶ καί αἱ ἀγωγιμομετρικαὶ μέθοδοι. Εἰς τὰς ποτενσιομετρικὰς τιτλοδοτήσεις μετρεῖται κατὰ τήν διάρκειαν τῆς τιτλοδοτήσεως τὸ δυναμικὸν ἑνός καταλλήλου

ἠλεκτροδίου καί τὸ τελικὸν σημεῖον χαρακτηρίζεται διά μιᾶς ὠρισμένης μεταβολῆς εἰς τὸ δυναμικόν. Εἰς τὰς ἀγωγιμομετρικὰς τιτλοδοτήσεις μετρεῖται κατὰ τήν διάρκειαν τῆς τιτλοδοτήσεως ἢ ηλεκτρικὴ ἀγωγιμότης τοῦ διαλύματος καί τὸ τελικὸν σημεῖον εὑρίσκεται γραφικῶς ὡς τὸ σημεῖον τομῆς τῶν εὐθειῶν αἱ ὁποῖαι δίδουν τὰς μεταβολὰς τῆς ἀγωγιμότητος πρὸ καί μετὰ τοῦ



Σχ. 6. Διάφοροι τύποι καμπυλῶν ἀμπερομετρικῆς τιτλοδοτήσεως.

τελικοῦ σημείου. Εἰς τὰς δύο αὐτὰς μεθόδους δέον νά προστεθῆ καί ἡ ἀμπερομετρικὴ τιτλοδοτήσις, κατὰ τήν ὁποῖαν τὸ τελικὸν σημεῖον τῆς τιτλοδοτήσεως μιᾶς οὐσίας δι' ἑνός ἀντιδραστηρίου εὑρίσκεται διά μετρήσεως τῶν μεταβολῶν τοῦ ρεύματος ὑπὸ σταθερὰν τάσιν.

Ἐπὶ τούτων ὑπάρχουν διάφοροι γενικοὶ τύποι ἀμπερομετρικῶν τιτλοδοτήσεων, οἱ ὁποῖοι δεικνύονται εὐκολώτερον διά τινων συγκεκριμένων παραδειγμάτων.

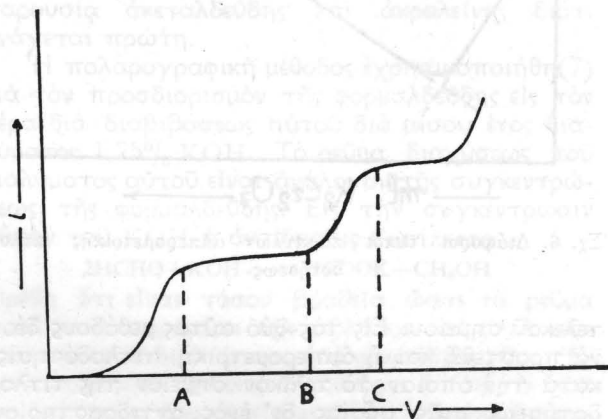
Υποθέτομεν πρώτον τήν τιτλοδοτήσιν θεικῶν διὰ μολύβδου. Ἐάν εἰς τὸ διάλυμα τὸ περιέχον τὰ θεικῆ, ἐφαρμοσθῆ μία τάσις ἢ ὅποια εἶναι ἄρκετὰ ἀρνητικὴ ὥστε νὰ δίδῃ ρεῦμα διαχύσεως μὲ τὰ ἰόντα τοῦ μολύβδου καὶ τὸ διάλυμα τιτλοδοτεῖται διὰ προτύπου διαλύματος νιτρικοῦ μολύβδου, δὲν θὰ λαμβάνεται ἀναγωγικὸν ρεῦμα, ἐφ' ὅσον ὁ προστιθέμενος μολύβδος καθιζάνει ὡς θεικός. Διὰ προσθήκης μολύβδου ἐν περισσεῖα, λαμβάνεται ἐν αὐξανόμενον ρεῦμα διαχύσεως ἢ μορφή τοῦ ὁποίου δεικνύεται εἰς τήν καμπύλην τοῦ σχήματος 6A. Ἡ τομὴ τῶν ἐστιγμένων προεκτάσεων δεικνύει τὸ τελικὸν σημεῖον. Μία τοιαύτη καμπύλη εἶναι τυπικὴ διὰ τιτλοδοτήσεις εἰς τὰς ὁποίας μία ἀδρανὴς οὐσία (θεικῆ) καθιζάνει δι' ἑνὸς ἠλεκτροενεργοῦ ἀντιδραστηρίου (μολύβδος).

Ἐνας δεύτερος τύπος εἶναι ὁ τῆς ἀντιστροφου τιτλοδοτήσεως—νιτρικὸς μολύβδος διὰ θεικοῦ νατρίου. Λαμβάνεται ἡ καμπύλη τοῦ σχήματος 6B. Αὐτὸς ὁ τύπος τῆς καμπύλης εἶναι χαρακτηριστικὸς τῶν καθιζήσεων μιᾶς ἠλεκτροενεργοῦ οὐσίας δι' ἑνὸς ἀδρανοῦς ἀντιδραστηρίου.

Ἐάν καὶ ἡ ὑπὸ τιτλοδοτήσιν οὐσία, καὶ τὸ ἀντιδραστήριον ἀνάγονται εἰς τήν ἐκλεγείσαν τάσιν, ὡς συμβαίνει εἰς τήν καθιζήσιν τοῦ μολύβδου διὰ διχρωμικῶν ἰόντων, ἡ καμπύλη ἔχει τήν μορφήν τοῦ σχήματος 6C, διότι μετὰ τὸ τελικὸν σημεῖον, τὸ ρεῦμα διαχύσεως ἀνέρχεται ἐκ νέου, ἐξ αἰτίας τῆς ἀναγωγῆς τῆς περισσεῖας τῶν διχρωμικῶν. Πάλιν ἡ τομὴ τῆς προεκτάσεως τῶν γραμμῶν δεικνύει τὸ τελικὸν σημεῖον.

Ἐκλογή τῆς τάσεως

Ἡ ἐκλογή τῆς καταλλήλου τάσεως διὰ μίαν τιτλοδοτήσιν, προϋποθέτει γνῶσιν τῶν πολαρογραφικῶν κυμάτων τῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖα περιέχονται εἰς τὸ δείγμα. Ὑποθέτομεν π.χ. τὸ σχῆμα



Σχ. 7. Πολαρογραφικὰ κύματα ἀμοιβαίως καθιζανομένων οὐσιῶν.

7, τὸ ὁποῖον δίδει μίαν σχηματικὴν καμπύλην τῶν κυμάτων τὰ ὁποῖα ὀφείλονται εἰς δύο ἀμοιβαίως καθιζανομένης οὐσίας A καὶ B, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ

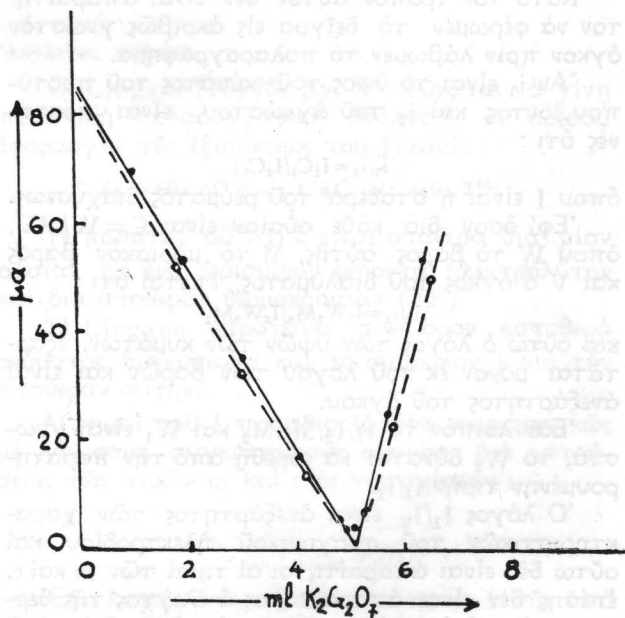
A ἔχει κῦμα μὲ ὀρικὸν ρεῦμα τὸ ὁποῖον ἀρχίζει εἰς τὸ δυναμικὸν A καὶ ἡ B ἔχει δυναμικὸν ἀποθέσεως τὸ ὁποῖον ἀρχίζει εἰς τὸ B.

Ἐάν λάβῃ χώραν μίαν τιτλοδοτήσιν εἰς μίαν τάσιν μεταξύ τοῦ A καὶ B, τὸ A θὰ δώσῃ ρεῦμα διαχύσεως, τὸ μέγεθος τοῦ ὁποίου θὰ εἶναι ἀνάλογον τῆς συγκεντρώσεως τοῦ A, ἐνῶ τὸ B δὲν θὰ δώσῃ ρεῦμα. Τοιοῦτοτρόπως ἐάν χρησιμοποιηθῆ τὸ B διὰ τιτλοδοτήσιν τοῦ A, θὰ ληφθῆ καμπύλη ὡς τοῦ σχήματος 6B. Ἐάν χρησιμοποιηθῆ τὸ A διὰ τιτλοδοτήσιν τοῦ B, θὰ ληφθῆ καμπύλη ὡς τοῦ σχήματος 6A. Ἐάν ἐκλεγῆ μία τάσις C, θὰ ληφθῆ μία καμπύλη ὡς τοῦ σχήματος 6C, ἀνεξαρτήτως τοῦ ἐάν ληφθῆ τὸ A διὰ νὰ τιτλοδοτηθῆ τὸ B ἢ ἀντιστρόφως.

Ἐπειδὴ κατὰ τήν τιτλοδοτήσιν, ἐπέρχεται ἀραιώσεις τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος, ἡ μετρούμενη ἔντασις τοῦ ρεύματος διορθώνεται διὰ πολλαπλασιασμοῦ μὲ τὴν ποσότητα $\left(\frac{V+U}{V}\right)$ ὅπου V ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος καὶ U ὁ ὄγκος τοῦ προστεθέντος ἀντιδραστηρίου.

Τιτλοδοτήσεις μολύβδου διὰ διχρωμικῶν

Ἡ τιτλοδοτήσις τοῦ μολύβδου διὰ διχρωμικῶν δίδει ἀκριβῆ ἀποτελέσματα ἀκόμη καὶ εἰς λίαν ἀραιὰ διαλύματα (12). Ὡς παράδειγμα δίδονται τὰ εἰς τὸ σχῆμα 8 ἀποτελέσματα ληφθέντα ὑπὸ



Σχ. 8. Καμπύλη ἀμπερομετρικῆς τιτλοδοτήσεως 50 ml 0.01M νιτρικοῦ μολύβδου διὰ 0.05M διχρωμικοῦ καλίου τιτλοδοτήσις εἰς $-1.0V$ ἐναντι S.C.E. Ἡ ἐστιγμένη καμπύλη δεικνύει τὰ πειραματικὰ σημεῖα καὶ ἡ συνεχὴς μετὰ τὴν διόρθωσιν διὰ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἀραιώσεως.

τῶν Kolthoff καὶ Pan κατὰ τήν τιτλοδοτήσιν 50 ml 0,01 N νιτρικοῦ μολύβδου εἰς 0,01 N νιτρικὸν κάλιον, διὰ 0,05M διχρωμικοῦ καλίου εἰς

τάσιν $-1.0V$ (έναντι S.C.E). Είς την τάσιν αυτήν και ο μόλυβδος και τα διχρωμικά ($Cr^{+++++} \rightarrow Cr^{+++}$) δίδουν ρεύματα διαχύσεως. Αί έστιγμέναι γραμμαί δίδουν τās τιμάς του ρεύματος αί όποίαι έμετρήθησαν είς την πραγματικότητα, αί δέ συνεχείς τās τιμάς μετά την διόρθωσιν λόγω τής άραιώσεως. Η άναπαραγωγισιμότης και άκρίβεια τής τιτλοδοτήσεως αύτής εύρέθησαν έξαίρετοι· τό τελικόν σημείον είς τέσσαρας τιτλοδοτήσεις ήτο $5,00 \pm 0,01$ ml διχρωμικών.

Έφαρμογή τής πολαρογραφίας είς την έρευναν τών διαλυτοτήτων.

Η πολαρογραφία, έπειδή προσδιορίζει ούσιās είς πολύ χαμηλάς συγκεντρώσεις, έχει έφαρμογήν είς την έρευναν τών διαλυτοτήτων.

Έχει τό πλεονέκτημα έναντι άλλων εύαισθη-

Πίναξ II.— Μεταβολή τής φαινομένης διαλυτότητος προσφάτου διαλύματος θειικού βαρίου.

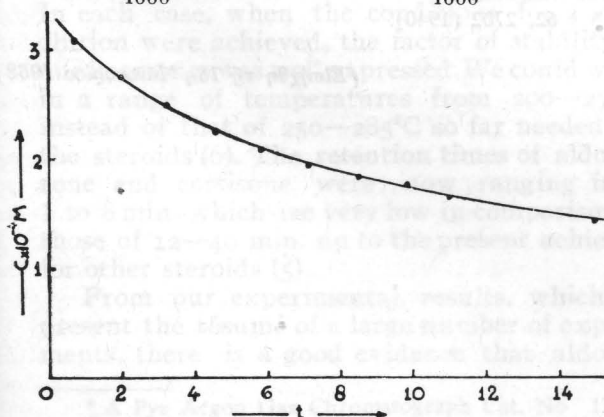
t min	i_d μα	C $\times 10^{-4}M$
0	1,48	3,3
0,75	1,37	3,1
2,00	1,24	2,75
3,25	1,12	2,50
4,58	1,02	2,25
5,90	0,93	2,07
7,11	0,86	1,92
8,50	0,93	1,85
9,87	0,80	1,79
11,00	0,74	1,65
15,00	0,64	1,43
25,00	0,44	0,98

των άγωγιμομετρικών μεθόδων, ότι δύναται νά προσδιορίση συγκεντρώσεις μικρών ποσοτήτων ώρισμένων ίόντων άκόμη και παρουσία μεγάλης περισεείας άλλων ήλεκτρολυτών.

Έμελετήθη ή μεταβολή τής διαλυτότητος προσφάτου διαλύματος θειικού βαρίου με την πάροδον του χρόνου.

Διά τās μετρήσεις αύτās άνεμίχθησαν

10 ml $\frac{N}{1000}$ $BaCl_2$ μετά 20 ml $\frac{N}{1000}$ K_2SO_4



Σχ. 9. Μεταβολή τής φαινομένης διαλυτότητος προσφάτου διαλύματος θειικού βαρίου μετά του χρόνου. Τιμαί εκ του πίνακος II.

και έλήφθησαν πολαρογραφήματα είς διαφόρους χρόνους. Έκ τών ληφθέντων πολαρογραφημάτων έξήχθη ό πίναξ μετρήσεως II, εκ τών τιμών του όποίου έλήφθη ή καμπύλη του σχήματος 9, ή όποία δεικνύει την μεταβολήν τής διαλυτότητος του θειικού βαρίου μετά του χρόνου.

Ραδιοχημικοί προσδιορισμοί. Πολαρογραφικός προσδιορισμός ραδιονουκλειδίων άπουσία ίσοτοπικού φορέως. -Ζιρκόνιον-95-Νιόβιον-95.

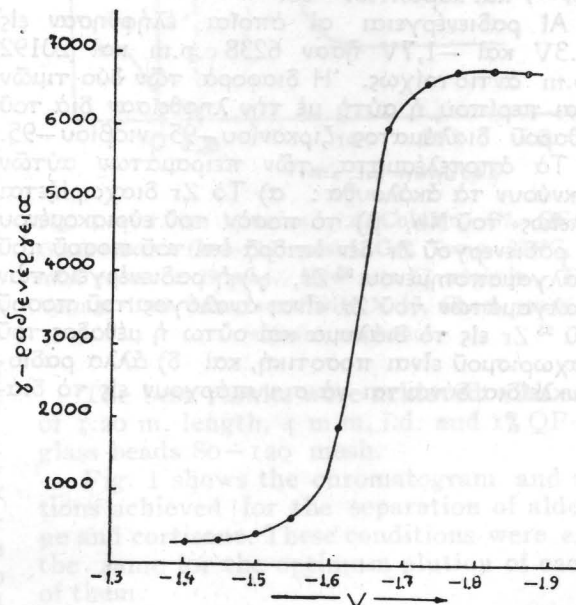
Ο πρώτος διαχωρισμός ραδιονουκλειδίων διά τής πολαρογραφίας έγινε με τό ζιρκόνιον-95 και τό θυγατρικόν αυτού νιόβιον - 95.

Οί Laubengager και Eaton (13), εύρον διά διάλυμα ζιρκονίου είς $0.1N$ KCl δυναμικόν ήμισεος κύματος $-1,65V$ έναντι του S.C.E και συνεπέρανον ότι ή άναγωγή του ίόντος ζιρκονίου έλάμβανε χώραν πρός μεταλλικήν κατάστασιν.

Η πολαρογραφική άναγωγή του νιοβίου πρός μέταλλον δέν άνεφέρθη άκόμη και φαίνεται άπίθανος.

Είκοσιπέντε λ. άνευ φορέως, ίσοδυνάμου μίγματος ζιρκονίου - 95, νιοβίου - 95, έχοντος όλικήν ταχύτητα διασπάσεως $2,41 \cdot 10^8$ d.p.m, έτέθησαν είς 1 ml $0,1 N$ KCl και έλήφθη μία καμπύλη τάσεως - ραδιενεργείας του διαλύματος αυτού, με χρόνον πτώσεως 5 δευτερολέπτων.

Τά ληφθέντα άποτελέσματα δεικνύονται είς τό σχήμα 10 και τόν πίνακα III.



Σχ. 10. Ζιρκόνιον-95. Τιμαί εκ του πίνακος III.

Έκαστον σημείον παριστάνει την ραδιενέργειαν του άμαλαγματος είς έν δεδομένον δυναμικόν έπί τρία λεπτά.

Έγένοντο επί πλέον τρία άκόμη πειράματα με με τό ζεύγος $Zr-Nb$. Είς τό άνωτέρω διάλυμα προσετέθη όλίγον ύδροξείδιον του ζιρκονίου και έλήφθη έν πολαρογράφημα με ρεύμα διαχύσεως

Πίναξ III.— γ-ραδιενέργεια του Ζιρκονίου—95 συλλεγέντος εις διάφορα δυναμικά.

ροή	Ede έναντι ηλεκτροδίου υδραργύρου	γ-ραδιενέργεια
1	-1,40	134
2	-1,45	140
3	-1,50	260
4	-1,55	400
5	-1,60	1917
6	-1,65	6275
7	-1,70	6872
8	-1,75	6886
9	-1,80	6907
10	-1,85	6953

2μΑ. Δεν έσημειώθη ούδεμία μεταβολή εις τὸ συλλεχθὲν ποσὸν ζιρκονίου—95 εις οίανδήποτε τάσιν.

Συλλεχθεῖσαι σταγόνες ἐπὶ 3 λεπτά ὡς ἀνωτέρω, ἔδωσαν γ μετρήσεις 52 c.p.m εις -1,3V καὶ 6872 c.p.m εις -1,7V ἕναντι ηλεκτροδίου ἔξ υδραργύρου.

Παρεσκευάσθη νέον διάλυμα ζιρκονίου—95 νιοβίου—95 κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον ἀλλὰ μὲ διπλασίαν ραδιενέργειαν ζιρκονίου—95. Αἱ ληφθεῖσαι τιμαὶ εις -1,3V καὶ -1,7V ἦσαν 78 c.p.m καὶ 13693 c.p.m ἀντιστοίχως.

Εἰς τὸ ἀνωτέρω διάλυμα προσετέθησαν, δημητρίου—144, ρουθίνιον—106, καίσιον—137, βηρύλλιον—7 καὶ κοβάλτιον—60.

Αἱ ραδιενέργειαι αἱ ὁποῖαι ἐλήφθησαν εις -1,3V καὶ -1,7V ἦσαν 6238 c.p.m καὶ 20192 c.p.m ἀντιστοίχως. Ἡ διαφορὰ τῶν δύο τιμῶν εἶναι περίπου ἢ αὐτὴ μὲ τὴν ληφθεῖσαν διὰ τοῦ καθαροῦ διαλύματος ζιρκονίου—95 νιοβίου—95.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν πειραμάτων αὐτῶν δεικνύουν τὰ ἀκόλουθα: α) Τὸ Ζr διαχωρίζεται τελείως τοῦ Nb, β) τὸ ποσὸν τοῦ εὑρισκομένου μὴ ραδιενεργοῦ Ζr δὲν ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ ποσοῦ τοῦ ἀμαλαμοποιημένου ⁹⁵Zr, γ) ἡ ραδιενέργεια τῶν ἀμαλαμάτων τοῦ Ζr εἶναι ἀναλόγος τοῦ ποσοῦ τοῦ ⁹⁵Zr εις τὸ διάλυμα καὶ οὕτω ἡ μέθοδος τοῦ διαχωρισμοῦ εἶναι ποσοτικὴ, καὶ δ) ἄλλα ραδιοנוκλειδία δύνανται νὰ συνυπάρχουν εις τὸ διά-

λυμα, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι δὲν ἀνάγονται εις τὸ αὐτὸ δυναμικὸν μὲ τὸ Ζr καὶ ἡ μέθοδος νὰ παραμένῃ ποσοτικὴ.

SUMMARY

Polarographic Analysis

by E. K. HATZOUDES

The methods of standardization of the dropping electrode are given and some examples about these methods are presented. The applicability of the polarographic method for the determination of solubility of barium sulfate has been tested.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Heyrovsky J. and Vascantzanu E.: *Collection Czechoslov. Communs*, **3**, 418 (1931).
- Heyrovsky J.: *Trans. Faraday Soc.*, **19**, 785 (1924).
- Lingane J. and Davis O.: *J. Biol. Chem.*, **137**, 567, (1941).
- Hohn H.: *Chemische Analysen mit dem Polarographen*. Berlin, 51 (1937).
- Whitnack G. and Moshier K.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, 496 (1944).
- Boyd Jand Bambach K.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 314 (1943).
- Barnes E. and Speicher H.: *J. Ind. Hyg. Toxicol.* **24**, 10 (1942).
- Crowe G. and Lynch C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3795 (1948).
- Smoler I.: *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, **2**, 699 (1930).
- Lingane J.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 588 (1943).
- Forche E.: *Polarographische Studien*, Leipzig 1938; *Microchemie*, **25**, 217 (1938).
- Kolthoff I. and Pan Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3402 (1939).
- Laubengager A. and Eaton R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2702 (1940).

(Εἰσήχθη τῇ 18ῃ Ἰανουαρίου 1962)

**Gas-liquid chromatographic detection
of aldosterone and cortisone**

Gas-liquid chromatography has so far been used in the analysis of estrogens(1) and other steroids(2,3,4) with satisfactory results. The significant influence of it is still expected in the field of C_{21} -corticosteroids.

The main difficulty in the gas-liquid chromatographic estimation of the C_{21} -corticosteroids, in comparison to that known up to now for the other steroids, is the required high temperature of about 260°C and the long retention times of their molecules. These conditions have an unfavourable effect on these compounds and their acetate esters, so that the chromatograms show broad peaks and multiple components, both suggesting decomposition. We could see this result on the chromatograms that we had for aldosterone when the determination was carried out at 240°C with columns of Chromosorb-W as supporting material and 2% SE-30 as liquid phase*.

In our preliminary experiments with cholesterol, whose behaviour in gas-liquid chromatographic estimation is well known (5), very satisfactory results were taken with columns having as liquid phase the fluorinated alkyl silicone polymer QF-1 supported on glass-beads. The better elution of this compound was quite obvious here, followed with a retention time which was about $\frac{1}{3}$ of that so far needed and a relatively lower temperature (5). These results confirmed our view that a more polar liquid phase than SE-30 on a more inert supporting material was needed for C_{21} -corticosteroid and led us to the choice of QF-1 as liquid phase supported on glass beads.

Preparing columns of different lengths, supporting different per cent quantities of QF-1 on glass beads, we had very satisfactory results. In each case, when the conditions for a good elution were achieved, the factor of stability of our hormones was well expressed. We could work in a range of temperatures from 200 – 230°C instead of that of 250 – 285°C so far needed for the steroids (6). The retention times of aldosterone and cortisone were now ranging from 1 to 8 min. which are very low in comparison to those of 12–40 min. up to the present achieved for other steroids (5).

From our experimental results, which represent the résumé of a large number of experiments, there is a good evidence that aldoste-

rone and cortisone** can be estimated with gas-liquid chromatography without decomposition. The conditions that we obtained with the lower temperatures and drastically small retention times, were decisive for the good solution of the problem.

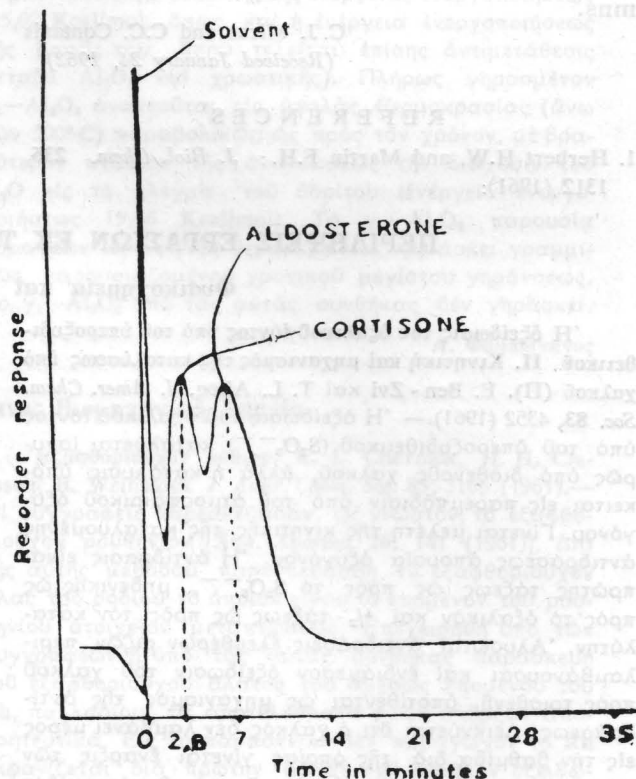


Fig. 1.— 1.20m \times 4m.m. i.d. Column, 1% QF-1 on Glass-Beads (80–120 mesh), Col. Temp. 228°C , Argon inlet pressure 29 p.s.i., flow rate 52 mls/min., Detector Voltage 1000 Volts, sensitivity X 10, Chart speed 6"/hr, solvent methanol.

The best results were achieved with column of 1.20 m. length, 4 m.m. i.d. and 1% QF-1 on glass beads 80–120 mesh.

Fig. 1 shows the chromatogram and conditions achieved for the separation of aldosterone and cortisone. These conditions were exactly the same for the optimum elution of each one of them.

In addition to the possibility of calculation from their chromatograms of the portions of these not entirely separable substances(7), a better solution of the problem could be reached with columns of length more than 1.20 m., but at present this was not possible with our instrument.

* A Pye Argon Gas Chromatograph Cat. No 12001, was used, with Sr^{90} argon ionization detector. The detector uses a small strontium⁹⁰ radioactive source (20mC) and can detect 1 part component in 2×10^8 of carrier gas (i.e. 10^{-11} moles approx.).

** The samples were kindly supplied by Dr. Neher from CIBA Aktiengesellschaft — Pharmazeutische Abteilung, Basel (Schweiz).

Acknowledgements We are grateful to Dr. J. F. Mead, Chief Biochemical Division, School of Medicine, Dept. of Biophysics and Nuclear Medicine, Laboratory of Nuclear Medicine and Radiation Biology, U.C.L.A., for his helpful advice during his work in our laboratory and for providing us with the glass beads and the liquid phase QF-1 that we used in our columns.

C. J. Miras and C.C. Contaxis
(Received January 24, 1962)

REFERENCES

1. Herbert H.W. and Martin F.H.: *J. Biol. Chem.* **236**, 1312 (1961):

2. Van den Heuvel A.J.W., Hanhti A.O.E., Horning C.E.: *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1513 (1961).
3. Van den Heuvel A.J.W., Sjövall J., Horning C.E.: *Biochim. Biophys. Acta*, **48**, 596 (1961).
4. Luukkainen T., Van den Heuvel A.J.W., Hanhti A.O.E., Horning C.E.: *Biochim. Biophys. Acta* **52**, 599 (1961).
5. Van den Heuvel A.J.W., Horning C.E.: *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3481, (1960).
6. Beerthvis K.R., Recourt H.J.: *Nature* **186**, 372 (1960).
7. Keuleman A.: *Gas Chromatographie*. Verlag Chemie. Weinheim, 108 (1959).

(From the Department of Clinical Therapeutics of the University of Athens, Alexandra Hospital, Vass. Sofias - K. Lourou str. Athens, Greece).

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

Η οξειδωσις του δξαλικού ιόντος υπό του υπεροξειδιθεικού. II. Κινητική και μηχανισμός της καταλύσεως υπό χαλκού (II). E. Ben - Zvi και T. L. Allen. *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4352 (1961).— Η οξειδωσις του δξαλικού ιόντος υπό του υπεροξειδιθεικού ($S_2O_8^{2-}$) καταλύεται ισχυρώς υπό διαθενοῦς χαλκού, ἀλλὰ ἡ κατάλυσις ὑπὸ κείται εἰς παρεμπόδιον ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου. Γίνεται μελέτη τῆς κινητικῆς τῆς καταλυομένης ἀντιδράσεως ἀπουσίᾳ ὀξυγόνου. Ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως ὡς πρὸς τὸ $S_2O_8^{2-}$, μηδενικῆς ὡς πρὸς τὸ δξαλικὸν καὶ $1/2$ -τάξεως ὡς πρὸς τὸν καταλύτην. Ἀλυσωταὶ ἀντιδράσεις ἐλευθέρων ριζῶν, περιλαμβάνουσαι καὶ ἐνδιάμεσον ὀξειδωσιν τοῦ χαλκοῦ πρὸς τρισθενῆ, ὑποτίθενται ὡς μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως. Δεικνύεται ὅτι ὁ χαλκὸς δὲν λαμβάνει μέρος εἰς τὴν βαθμίδα διὰ τῆς ὁποίας γίνεται ἔναρξις τῶν ἀλυσωτῶν ἀντιδράσεων. Κατὰ πᾶσαν πιθανότητα δὲν συμβαίνει ἀναγωγὴ τοῦ χαλκοῦ πρὸς μονοσθενῆ.

K. Πολυδωρόπουλος

Διαλυτότης καὶ σχηματισμὸς συμπλόκων ἰόντων χλωριούχου ἀργύρου εἰς τετηγμένα νιτρικὰ ἅλατα. R. A. Osteryoung, C. Kaplan καὶ D. L. Hill. *J. Phys. Chem.* **65**, 1951 (1961).— Ἐρευνᾶται ἡ διαλυτότης τοῦ χλωριούχου ἀργύρου εἰς τετηγμένον ἰσομοριακὸν μίγμα $KNO_3 - NaNO_3$ εἰς 280° συναρτήσῃ περισεύει χλωριόντων. Τὰ ἀποτελέσματα δεικνύουν ὅτι ἐν τῷ τήγματι ὑφίστανται $AgCl$ καὶ $AgCl_2^-$, ὑπολογίζονται δὲ καὶ αἱ σταθεραὶ σχηματισμοῦ αὐτῶν.

K. Πολυδωρόπουλος

Φασματοφωτομετρικὴ ἀνάλυσις ἀντιδρώντων μιγμάτων. S. Ainsworth. *J. Phys. Chem.* **65**, 1968 (1961).— Περιγράφεται μέθοδος παρέχουσα τὸν ἀριθμὸν τῶν παρουσιαζόντων ἀπορρόφῃσιν μορίων ἢ ἰόντων εἰς μίγματα, εἰς τὰ ὅποια σχηματίζονται σύμπλοκα. Ἡ μέθοδος χρησιμοποιεῖ φασματοφωτομετρικὰ δεδομένα ὑπὸ μορφῆν μητρώων. Διερευνᾶται ἡ ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου εἰς διαφόρους τύπους ἀντιδράσεων καὶ, πρὸς ἔλεγχον, ἐφαρμόζεται εἰς μερικὰ συστήματα.

K. Πολυδωρόπουλος

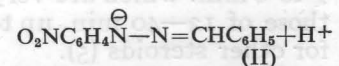
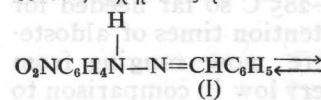
Πολαρογραφικαὶ μελέται εἰς ἀκετονιτρίλιον καὶ διμεθυλοφορμαμίδιον. VI. Ὁ σχηματισμὸς διαλογονοκαρβινίων S. Wawzonek καὶ R. C. Dudy, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 1135 (1961).— Ἐγένοντο πολαρογραφικαὶ μελέται

τοῦ μεθυλοχλωριδίου, χλωροφορμίου, τετραχλωριούχου ἄνθρακος, τετραβρωμιούχου ἄνθρακος, διχλωροφθορομεθανίου, χλωροδιφθορομεθανίου, βενζαλοχλωριδίου, βενζοτριχλωριδίου καὶ διφαινυλοχλωρομεθανίου εἰς διμεθυλοφορμαμίδιον καὶ ἀκετονιτρίλιον. Τὰ ἀποτελέσματα μὲ τετραχλωριούχον καὶ τετραβρωμιούχον ἄνθρακα δεικνύουν τὸν σχηματισμὸν διαλογονοκαρβινίων ὡς ἐνδιάμεσων προϊόντων κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν ἐνώσεων τούτων.

Ὁ μηχανισμὸς αὐτὸς ἐπεβεβαιώθη δι' ἠλεκτρολυτικῆς ἀναγωγῆς εἰς μεγάλην κλίμακα τετραχλωριούχου ἄνθρακος εἰς ἀκετονιτρίλιον παρουσίᾳ τετραμεθυλοθυλενίου καὶ διὰ τοῦ διαχωρισμοῦ 1,1-διχλωρο-2,2,3,3-τετραμεθυλοκυκλοπροπανίου ὡς ἐν τῶν προϊόντων.

E. Χατζούδης

Νέος δείκτης διὰ pH 11—12. R. O' Connor, W. Rosenbrook, G. Anderson *Anal. Chem.* **33**, 1282 (1961).— Ἐμελετήθη ὑπὸ τῶν συγγραφέων ἡ παρατηρούμενη ἀλλαγὴ χρώματος ἢ λαμβάνουσα χῶραν ὅταν διάλυμα τοῦ διὰ καλίου ἁλατος τῆς p-νιτροφαινυλδραζόνης τῆς βενζαλδεϋδης εἰς ἀκετόνην, προστίθεται εἰς ὕδωρ καὶ ἐπεξηγήθησαν αἱ πραγματοποιούμεναι φυσικοχημικαὶ μεταβολαί. Οὕτω εἰς pH 11,3 ἢ μικρότερον, ἡ p-νιτροφαινυλδραζόνη τῆς βενζαλδεϋδης εὐρίσκεται ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς κιτρίνης ὕδραζόνης (I) ἐνῶ εἰς μεγαλύτερον pH ἀποσπᾶται ἀπ' τὸ ἄζωτον τὸ πρωτόνιον, σχηματιζομένου οὕτω ἐρυθροῦ ἀνιόντος (II)

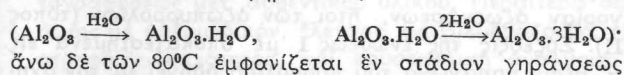


Τὸ ἐρυθρὸν χρῶμα ἐπικρατεῖ εἰς διαλύματα pH > 11,7 καὶ ἐπομένως τὸ διάλυμα τῆς p-νιτροφαινυλδραζόνης τῆς βενζαλδεϋδης ἢ τοῦ διὰ καλίου ἁλατός της δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς δείκτης διὰ τὴν περιοχὴν pH 11—12.

K. Μπέζας

Κινητικὴ τῆς γηράνσεως ἀνοδικῶν ἐπιστρωμάτων τοῦ ἀργιλίου διὰ προσλήψεως χρωστικῆς. II. Ὑψηλαί θερμοκρασίαι. Θ. Ν. Σκουλικίδη καὶ Π. Μπεκιάρογλου *Kol-*

loid Z. 178, 45 (1961). Έν συνεχεία προγενεστέρως μελέτης [Kolloid Z. 159, 130 (1958)], όπου έμελετήθη ή γήρανσις τών γ_1 - Al_2O_3 και γ_2 - Al_2O_3 εις συνθήκη θερμοκρασίαν εις τόν άέρα και υπό τό ύδωρ, διηρευνήθη ή γήρανσις τών αυτών όξειδίων υπό τό ύδωρ, έως 100° C, εις τόν άέρα έως 300° C και παρουσία ύδρατμών έως 500° C. Τό γ_2 - Al_2O_3 δέν γηράσκει εις τόν άέρα (300° C) έν αντιθέσει πρός τό γ_1 - Al_2O_3 τό όποϊον γηράσκει γραμμικώς συναρτήσκει τοϋ χρόνου και εις τούς 80° C ύφίσταται άνανέωσιν. Τό γ_2 - Al_2O_3 δέν γηράσκει οϋτε υπό τό ύδωρ έως 50° C, άνω τών όποϊών δεικνύει δύο στάδια γήρανσεως



άνω δε τών 80° C έμφανίζεται έν στάδιον γήρανσεως ($\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{3\text{H}_2\text{O}} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Έ ενεργεια ενεργοποίησεως (4,6 Kcal/mol) έμφανίζει, ότι τό βραδύτερον στάδιον είναι ή έλευθέρα διάχυσις τών μορίων τοϋ ύδατος πρός τό όξυγονούχον στρώμα. Μεταξύ 80°—100° C έμφανίζεται χρονικόν μέγιστον γήρανσεως, άνω τοϋ όποϊού έπέρχεται γραμμική άνανέωσις τοϋ

όξειδιου έξ αίτίας τής διασπάσεως τοϋ ύδρίτου (πιστοποίησις διά διαφορικής θερμοκής αναλύσεως). Τό βραδύτερον στάδιον τής άνανέωσεως είναι ή διάχυσις τοϋ ύδατος εις τό πλέγμα τοϋ ύδρίτου (ένεργεια ενεργοποίησεως 13,92 Kcal/mol). Τό γ_1 - Al_2O_3 υπό τας αυτάς συνθήκας γηράσκει πλήρως (οϋδεμία πρόσληψις χρωστικής). Τό βραδύτερον στάδιον τής γήρανσεως τοϋτου είναι ή διάχυσις τοϋ Al_2O_3 (άντιμετάθεσις μετά τών μορίων ύδατος), δοθείσης τής ενεργείας ενεργοποίησεως (25,62 Kcal/mol, όπως και ή ενεργεια ενεργοποίησεως τής βαφής του, όπου τελείται έπίσης άντιμετάθεσις μεταξύ Al_2O_3 και χρωστικής). Πλήρως γηρασμένον γ_1 - Al_2O_3 άνανεούται εις ύψηλάς θερμοκρασίας (άνω τών 300° C) παραβολικώς ώς πρός τόν χρόνον, με βραδύτερον στάδιον τής άνανέωσεως τήν διάχυσιν τοϋ H_2O εις τό πλέγμα τοϋ ύδρίτου (ένεργεια ενεργοποίησεως 15,66 Kcal/mol). Τό γ_2 - Al_2O_3 παρουσία ύδρατμών εις ύψηλάς θερμοκρασίας γηράσκει γραμμικώς, παρουσιαζόμενου χρονικου μέγιστου γήρανσεως. Τό γ_1 - Al_2O_3 υπό τας αυτάς συνθήκας δέν γηράσκει.

A. Φαμπρικάνος

Άνόργανος Χημεία και Άνόργανος Βιομηχανική Χημεία

Όξειδωσις και άναγωγή υπό άτομικου ύδρογόνου εις ύδατικά διαλύματα J⁻ και Fe⁺⁺. G. Stein. *Discussions Faraday Soc.* No 29, 235—9 (1960).— Έμελετήθη ή όξειδωτική δράσις άτόμων H, έντός ύδατικών διαλυμάτων J⁻ και Fe⁺⁺. Τά άτομα αυτά προέκυψαν κατά τήν διάρκειαν έκκενώσεως ύψηλής συχνότητος, άνευ ήλεκτροδίων. Τά άποτελέσματα, εύρίσκονται έν συμφωνία με τήν υπόθεσιν ότι όξειδωτικός παράγων είναι τό H₂⁺. Διά συγκρίσεως τών άποτελεσμάτων διαλυμάτων περιεχόντων τά συστήματα FeSO₄—Fe₂(SO₄)₃ και Fe(CN)₂—Fe(CN)₆ είναι δυνατόν να μελετηθοϋν ταυτόχρονοι όξειδοαναγωγικοί άντιδράσεις, όφειλόμενοι εις άτομα H.

Γίνεται σύγκρισις τών κατά τήν άνωτέρω μέθοδον άποτελεσμάτων, με τά λαμβανόμενα δι' άκτινοβολίας και διά φωτο- ή ήλεκτροχημικών άντιδράσεων.

M. Παναγιώτου

Δικυκλοπενταδιενύλια τών άλκαλικών γαιών. E. O. Fischer, G. Stözlze. *Ber. deut. chem. Ges.* 94, 2187 (1961).— Δι' άντιδράσεως μεταλλικου Ca ή μεταλλικου Sr με κυκλοπενταδιένιον (C₅H₆) εις τετραϋδροφουράνιον ή διμεθυλφορμαμίδιον, διασπάσεως έν συνεχεία τοϋ σχηματιζόμενου προϊόντος προσθήκης, εις ύψηλόν κενόν, και έξαχνώσεως εις τούς 260° ή 360° λαμβάνονται τά άχρωα Ca(C₅H₅)₂ και Sr(C₅H₅)₂. Τά παράγωγα αυτα λαμβάνονται και δι' άντιδράσεως CaH₂ ή SrH₂ με C₅H₆ εις τούς 300°—400°. Εις τήν περίπτωση τοϋ βαρίου δέν κατέστη δυνατή ή εύρεσις καταλλήλου διαλυτικου διά τήν άντίδρασιν με μεταλλικόν Ba και τό Ba(C₅H₅)₂ παρεσκευάσθη δι' άντιδράσεως BaH₂ με C₅H₆ εις τούς 400°. Άπαντα τά παράγωγα έμφανίζουν βαθμιαίως άξανόμενον άλατοειδή χαρακτήρα έν αντιθέσει πρός τά Be(C₅H₅)₂ και Mg(C₅H₅)₂. Έκ του ληφθέντος υπερύθρου φάσματος τών παρεσκευασθεισών ένώσεων έπεβεβαιώθη ό επικρατέστερος ίονικός χαρακτήρ τοϋ δεσμου δακτυλιου-μετάλλου. K. Μπέζας

Έξαφθοριούχον ρόδιον. C. L. Chernick, H. H. Classen, B. Weinstock. *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 3165 (1961).— Οί συγγραφείς παρεσκευάσαν, ώς γνωστόν, τό έξαφθοριούχον ρουθίνιον [*Χημ. Χρονικά* 26, 141 (1961)]. Διά τής αυτής μεθόδου παρεσκευάσθη τό έξαφθοριούχον άλας τοϋ ροδίου τό όποϊον είναι τό έπόμενον τοϋ ρουθινίου στοιχείου μεταπτώσεως. Έπεχειρήθη υπό τών συγγραφέων ή υπό τας αυτάς συνθήκας παρασκευή τοϋ έξαφθοριούχου άλατος τοϋ άμέσως έπομένου τοϋ Rh, παλλαδίου, τά άποτελέσματα όμως ύπήρξαν άπογοητευτικά. Εις τό παρασκευασθέν παράγωγον τό Rh έμφανίζεται διά πρώτην φοράν, με αριθμόν όξειδώσεως +6. Τό RhF₆, έν αντιθέσει πρός τά λοιπά έξαφθοριούχα τών μετάλλων μεταπτώσεως, διασπάται εις φθόριον και κατώτερον φθοριδίου υπό τας συνθήκας δωματίου. Ό μοριακός τύπος έπεβεβαιώθη έκ τών αναλυτικών δεδομένων ώς και έκ τοϋ προσδιορισμοϋ τοϋ μοριακου βάρους βάσει τής πυκνότητος τών άτμών αυτου εις πίεσιν 50 mm Hg. Έλήφη έπίσης τό υπέρυθρον φάσμα τοϋ RhF₆. K. Μπέζας

Άπόψεις επί τής άναγωγής τοϋ θεικου νατρίου υπό άνθρακος. N. N. Sevryukov, E. M. Sergievskaya. *Zhur. Priklad. Khim.* 34, 54 (1961) και *C. A.* 55, 13978i (1961).— Προσδιορίσθη υπό τών συγγραφέων ή ίσορροπία τής άντιδράσεως Na₂SO₄+4CO→Na₂S+4CO₂ και τ' άποτελέσματα συνδέονται με τά ύπάρχοντα δεδομένα τά σχετικά με τήν άναγωγήν τοϋ Na₂SO₄ υπό άνθρακος. Εύρέθη υπό τών συγγραφέων ότι αί έκ τής έλευθέρας ενεργείας ύπολογιζόμενοι τιμαί συμφωνοϋν με μεγάλην προσέγγισιν πρός τά πειραματικά δεδομένα εις τούς 750°. Η άναγωγή τοϋ Na₂SO₄ πρός Na₂SO₃ άρχίζει εις τούς 500° και συνεχίζεται υπό τήν μορφήν 4Na₂SO₃→Na₂S+3Na₂SO₄. Η μικρά ταχύτερη άναγωγή εις τούς 700° άποδίδεται υπό τών συγγραφέων εις σχηματισμόν στερεών προϊόντων επί τής έπιφανείας τών κρυστάλλων. K. Μανωλιδής

Διπλοῦν θεικὸν ἄλας τιτανίου καὶ σιδήρου. S. Z. Haider, N. Begum. *J. Inorg. and Nuclear Chem.* **16**, 365 (1961).— Διπλοῦν ἄλας τοῦ τύπου $2\text{FeSO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ βαθέως κυανοῦ χρώματος, σχηματίζεται εἰς διαλύματα H_2SO_4 . Οἱ λαμβανόμενοι κρύσταλλοι εἶναι ὑγροσκοπικοί, ὑδρολυόμενοι εἰς τὸν ἀέρα πρὸς καστανό-

χρουν μᾶζαν, διαλυτοὶ εἰς ἀραιὰ ἀνόργανα ὀξέα καὶ πυκνὰ HCl καὶ HNO_3 , ἀλλὰ μὴ διαλυτοὶ εἰς πυκνὸν H_2SO_4 . Ἀπεδείχθη ἐπίσης τῇ βοήθειᾳ ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν, ἡ παρουσία Fe^{++} καὶ Ti^{++++} εἰς ἀραιὸν διάλυμα ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

I. Φιλίνης

Ὄργανικὴ Χημεία καὶ Ὄργανικὴ Βιομηχανικὴ Χημεία

Νέα μέθοδος παρασκευῆς ὀργανικῶν ἰσοκυανικῶν ἐστέρων. T. Mukaiyama, M. Tokizawa, H. Nohira καὶ H. Takei. *J. Org. Chem.*, **26**, 4381 (1961).— Ἐμελετήθη ὁ σχηματισμὸς ὀργανικῶν ἰσοκυανικῶν ἐστέρων κατὰ τὴν πυρόλυσιν ἀμιδίων ὀξέων. Οὕτω, ἐξ ἀκετοακεταμιδίων (παρασκευασθέντων ἀπὸ ἀμίνας καὶ κετένιον) ἐλήφθησαν διὰ πυρόλυσεως εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 350° ἕως 470°C οἱ ἀντίστοιχοι ἰσοκυανικοὶ ἐστέρες, εἰς ἀρκούντως ἱκανοποιητικὴν ἀπόδοσιν, ὡς καὶ ἀκετόνη. Ὁμοίως, κατὰ τὴν πυρόλυσιν τοῦ α-τριχλωροακεταμιδίου ἐλήφθησαν ἰσοκυανικὸς φαινυλεστέρ, βενζονιτρίλιον, ὑδροχλωρίον καὶ φωσγένιον. Οἱ συγγραφεῖς ὑποθέτουν, ὅτι σχηματίζονται κατὰ τὴν πυρόλυσιν τῶν ἀμιδίων τῶν ὀξέων κυκλικά ἐνδιάμεσα προϊόντα.

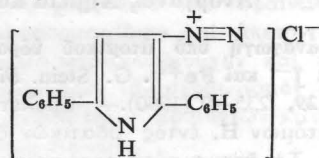
B. Μπέζα

Ἀρωματικαὶ ἐνώσεις τοῦ φθορίου. I. Παρασκευὴ p-φθορανιλίνης διὰ καταλυτικῆς ἀναγωγῆς νιτροβενζολίου εἰς ὑδροφθόριον. D. A. Fidler, J. S. Logan καὶ M. M. Boudakian. *J. Org. Chem.*, **26**, 4014 (1961).— Περιγράφεται μία νέα μέθοδος παρασκευῆς τῆς p-φθορανιλίνης διὰ καταλυτικῆς ἀναγωγῆς νιτροβενζολίου εἰς ἄνυδρον ὑδροφθόριον. Ἡ μέθοδος περιλαμβάνει ἕνα μόνον στάδιον, λαμβάνει δὲ χώραν εἰς αὐτόκλειστον θερμοαπόθετον εἰς 50°C , παρουσιάζει εἴτε 5% Pd ἐπὶ ἄνθρακος, εἴτε PdO, εἴτε 0.5% PtO₂ ἐπὶ ἄνθρακος.

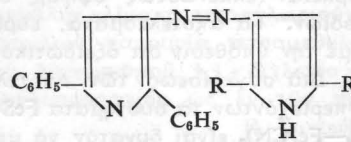
Γ. Κ. Στελακάτος

Ἀζωενώσεις τῆς σειρᾶς τοῦ πυρρολίου, Σύνθεσις ὀζωπυρρολίων. A. Kreutzberger καὶ P. A. Kalter. *J. Org.*

Chem. **26**, 3790 (1961).— Οἱ συγγραφεῖς διεπίστωσαν, ὅτι τὸ εἰς θέσιν 3 διαζωνιακὸν ἄλας τοῦ 2,5-διφαινυλπυρρολίου (τύπος I) συζεύγνυται πρὸς τὴν νέαν κατηγορίαν ἀζωενώσεων, ἧτοι τῶν ἀζωπυρρολίων (τύπος II). Σύζευξις τῆς ἐνώσεως I μὲ ὑποκατεστημένα εἰς α-θέσιν παράγωγα τοῦ πυρρολίου ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν ἀντιστοιχῶν 3,3'-ἀζωπυρρολίων, ἐνῶ ἡ σύζευξις τῆς αὐτῆς ἐνώσεως μὲ μὴ ὑποκατεστημένα εἰς α-θέσιν παράγωγα τοῦ πυρρολίου ὀδηγεῖ εἰς τὰ ἀντίστοιχα 2,3'-ἀζωπυρρόλια. Ἡ σύνταξις τῆς ἐνώσεως II ἀπεδείχθη διὰ καταλυτικῆς ὑδρογνώσεως αὐτῆς (10% Pd ἐπὶ ἄνθρακος, θερμοκρασία δωματίου πίεσις 45 λιβρῶν ἀνὰ τετραγωνικὴν ἴντσαν) πρὸς τὸ ἀντίστοιχον 3-ἀμινο-πυρρόλιον μὲ ποσοτικὴν ἀπόδοσιν.



(I)



(II)

Γ. Στελακάτος

Βιολογικὴ Χημεία

Ἡ ἀπομόνωσις τῆς λευκοματίνης ἐκ τοῦ ὀροῦ ἢ πλάσματος αἵματος δι' ὀργανικῶν διαλυτῶν. S. E. Michal. *Biochem. J.* **82**, 212 (1962). Περιγράφεται ἡ παρασκευὴ λευκοματίνης ἐκ τοῦ ὀροῦ ἢ πλάσματος, αἵματος ἀνθρώπου ἢ ζώων.

Πρὸς τοῦτο ὁ ὀρός ἢ τὸ πλάσμα ὑφίσταται ἐπεξεργασίαν δι' ὀξεινισμένων κατωτέρων ἀλκοολῶν (μεθυλικῆς ἢ αἰθυλικῆς), δι' ὧν αἱ σφαιρίναι καθιζάνουν ἀφίουσαι τὴν λευκοματίνη ἐν διαλύσει εἰς τὸ ὑπερκείμενον ὑγρὸν. Δεικνύεται ὅτι χαμηλαὶ συγκεντρώσεις ἰσχυρῶν τινῶν ὀξέων (HCl , τριχλωροξικοῦ, μυρμηκικοῦ) ἀρκούν διὰ νὰ διατηρήσουν τὸ ὅλον τῆς λευκοματίνης ἐν διαλύσει. Ἐκ τῶν ὀξέων τούτου διαλύματος, δι' ἐξουδετερώσεως, ἡ λευκοματίνη καθιζάνει ἀπηλλαγμένη σφαιρινῶν, χωρὶς σχεδὸν νὰ ὑποστῇ μετουσίωσιν.

Τὸ γεγονός ὅτι ἡ λευκοματίνη δὲν μετουσιούται, παρὰ τὴν ἐπαφὴν τῆς μὲ ὀργανικοὺς διαλύτες εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου, ἀποδίδεται εἰς τὸ ὅτι ἀντὶ νὰ καθιζήσῃ παραμένει ἐν διαλύσει ὡς ἐν ἰονισμένον σύμπλεγμα μετὰ τοῦ ὀξέος, ἧτοι εἰς κατάστα-

σιν πολὺ ἀπέχουσαν τοῦ ἰσοηλεκτρικοῦ τῆς σημείου. Πειραματικῶς εὐρέθη ὅτι μεταξὺ ἐνὸς ἀριθμοῦ δοκιμασθεισῶν πρωτεϊνῶν, ἡ ζελατίνη, ἡ γλοβίνη καὶ πρωταμίνη ἀν καὶ ἀδιάλυτοι εἰς ἀλκοόλην, ἐν τούτοις εἶναι διαλυταὶ εἰς ὀξεινισμένας ἀλκοόλας ὑπὸ καθωρισμένας συνθήκας.

Γ. Ἀγιουτάντης

Ἀπομόνωσις τὸ πρῶτον καὶ ταυτισμὸς τῆς L-Γαλακτοζοεπτουλόζης ἀπὸ φυτὰ διατραφέντα μὲ L-Σορβόζη. E. A. McComb καὶ V. V. Rendig. *Arch. Biochem. Biophys.* **96**, 316 (1961).— Φύλλα καὶ μίσχοι φυτῶν μηδικῆς (*Medicago sativa*) συλλέγονται ἐκ τοῦ ἀγροῦ καὶ διατρέφονται μὲ L-Σορβόζη ἐπὶ 16 ὥρας εἰς τὸ φῶς, ἀκολούθως δὲ νεκροῦνται καὶ ἐκχυλίζονται μὲ 95% αἰθανόλην (τελικὴ συγκέντρωσις 80%). Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης τὸ σάκχαρον ἀπομονοῦται προκαταρκτικῶς διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου (Whatman 3MM 18×22 , κατιοδσα, διαλύτης: ὀξικός αἰθυλεστέρ: πυριδίνη: ὕδωρ 8:2:1 v/v). Μετ' ἐκχύλισιν τῶν ταινιῶν ἐκ τοῦ χάρτου μὲ ὕδωρ καὶ ἀπαλλαγὴν τοῦ ἐκχυλίσματος τῶν ἰόντων διὰ διάβασεως δι' ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν (Amberlite IR

120 H⁺ μορφή και Duolite A-4 OH⁻ μορφή). Έκ του ούτω πως καθαρισθέντος διαλύματος μετά την έκδίωξιν του ύδατος λαμβάνονται κρύσταλλοι του σακχάρου. Έπανάληψις τής ανωτέρω χρωματογραφικής απομώσεως και συμπύκνωσις του έκ του χάρτου ύδατικού έκχυλισματος παρέχει μετά την έκδίωξιν του ύδατος νέαν δόσιν ύλικου, το ούτω πως προκύπτον κρυσταλλικόν ύλικόν (31 mgs έξ 150 φυτών) ταυτίζεται δια δισδιαστάτου χρωματογραφίας επί χάρτου (Whatman No 1 διαλύτης Ιης φοράς ως ανωτέρω, διαλύτης Ιας φοράς φαινόλη : ύδωρ 10 : 2 v/v) δια συγχρωματογραφήσεως μετ' αύθεντικού ύλικου. Περαιτέρω όζειδωσις με ύπεριωδικόν, έλεγχος φαιλυδραζόνης, είδ. στροφικής ίκανότητος, και κρυσταλλική ανάλυσις με άκτίνας Χ οδηγεί εις την διαπίστωσιν τής παρουσίας τής L - γαλακτοζοεπτοούλης.

K. Νιαβής

Παρασκευή του DL - Γλυκεριναλδεύδο - 3 - φωσφορικού όξέος εκ τής Γλυκιδαλδεύδης. P. Oesper. *Arch. Biochem. Biophys.* **95**, 237-241 (1961).— Διάλυμα γλυκι-

δαλδεύδης $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CHCHO}$ προστίθεται βραδέως (εις διάστημα 2 ώρων) εις προψυχθέν (-5° C) μικτόν διάλυμα NaH_2PO_4 (5 M) και H_3PO_4 (85%). Το ούτω πως προκύπτον μίγμα διατηρείται εις ψυγείον κατά το διάστημα τής νυκτός. Ακολουθώς και υπό συνθήκας πάντοτε ψύξεως, το προϊόν τής ανωτέρω αντιδράσεως διαλύεται εις ύδωρ και τά φωσφορικά άνιόντα απομακρύνονται μερικώς με BaCl_2 , το δε γλυκεριναλδεύδοφωσφορικόν κατακρημνίζεται δια BaCl_2 εις τρεις δια-

δοχικάς κλασματικάς κατακρημνίσεις τη προσθήκη αιθανόλης και άκετόνης.

K. Νιαβής

Νέα ταχεία μέθοδος προσδιορισμού ούρίας εις το αίμα και τά ούρα. M. Levine, P. Leon και F. Steigmann. *Clin. Chem.*, **7**, (5), 488 (1961).— Περιγράφεται ταχεία μέθοδος προσδιορισμού ούρίας εις τó αίμα και τά ούρα, βασιζομένη εις την αντίδρασιν τής ούρίας μετά τής π - διμεθυλαμινοβενζαλδεύδης.

Η πορεία τής μεθόδου έχει ως εξής : Απολευκματούνται τó αίμα ή τά ούρα και τó διήθημα κατεργάζεται με ένεργόν άνθρακα πρòς άπαλλαγήν ούσιων αί όποια δίδουν χρωστικήν αντίδρασιν με την π - διμεθυλαμινοβενζαλδεύδην. Τó μετά την κατεργασίαν, με ένεργόν άνθρακα, διήθημα, αντιδρών μετά τής π - διμεθυλαμινοβενζαλδεύδης διαελυμένης εις πυκνόν HCl (τροποποιηθέν αντιδραστήριον Ehrlich), λαμβάνει φωτεινόν και σταθερόν κιτρινοπράσινον χρώμα όφειλόμενον εις τó σχηματισθέν σύμπλοκον. Σημειωτέον ότι τó αυτό διήθημα, έπωαζόμενον με ούρεάσιν και αντιδρών κατόπιν με τó τροποποιηθέν αντιδραστήριον Ehrlich, δέν σχηματίζει έγχρωμον σύμπλοκον. Ακολουθεί φωτομέτρησις εις 425 mμ και αί τιμαί τής ούρίας εύρίσκονται από καμπύλην κατασκευασθεισαν βάσει ύδατικών διαλυμάτων ούρίας διαφόρων περιεκτικότητων. Η ως άνω καμπύλη έκολουθεί τόν νόμον του Beer και δια τιμάς ούρίας 100 mg/100 ml. Η μέθοδος αύτη διαρκεί 15 λεπτά τής ώρας και ως έκ τούτου δύναται νά χρησιμοποιηθί δι' αναλύσεις ρουτίνας εις έργαστήρια κλινικών.

Γρ. Γρηγοριάδης

Χημεία Τροφίμων και Φαρμακευτική Χημεία

Η άλλοίωσις του αιθερίου έλαιου του φλοιού των έσπεριδοειδών. Ο σχηματισμός του π - κυμόλιου εκ του γ - τερπινενίου. R. M. Ikeda, W. L. Stanley, S. H. Vannier, και L. A. Rolle. *Food Technol.* **15**, 379 (1961).— Η άλλοίωσις του αιθερίου έλαιου του φλοιού των έσπεριδοειδών (λεμονελαίου) έχει ως άποτέλεσμα την έμφάνισιν χαρακτηριστικής δυσαρέστου όσμής εις τά δι' αύτοτο άρωματισθέντα τρόφιμα. Η όσμη αύτη άποδίδεται εις τó κατά την έν λόγω άλλοίωσιν σχηματιζόμενον π - κυμόλιον, τó όποίον θεωρείται ότι προέρχεται έκ τής εις τó λεμονέλαιον περιεχομένης κιτράλης. Περιγράφονται πειράματα δι' όν άποδεικνύεται ότι τó π - κυμόλιον δέν προέρχεται έκ τής κιτράλης ως έπιστεύετο, άλλ' έκ του εις τó αιθέριον έλαιον περιεχομένου γ - τερπινενίου.

E. Βουδούρης

Η επίδρασις των διαφόρων μεθόδων θερμάνσεως του γάλακτος επί τής ηλεκτροφορητικής εικόνας των πρωτεϊνών του όρου αυτού. J. W. Brown, L. W. Aurand και W. M. Roberts. *Food Technol.* **15**, 479 (1961).— Η συμπεριφορά των πρωτεϊνών του γάλακτος έναντι των θερμικών επίδράσεων άποτελεί σημαντικόν παράγοντα, όστις δέον όπως λαμβάνηται ύπ' όψιν κατά την κατεργασίαν αύτου. Ένταύθα έξετάζεται, τη βοήθειά χαρτο - ηλεκτροφορητικών μεθόδων, ή επίδρασις διαφόρων θερμικών κατεργασιών του γάλακτος, ως είναι ή παστερίωσις, ή θέρμανσις έντός αυτοκλείστων και ή θέρμανσις δια διοχετεύσεως άτμών δια τής μάζης αύτου, επί των πρωτεϊνών του όρου αύτου. Εύρέθη

ότι ή παστερίωσις επιφέρει μικράς μόνον μεταβολάς εις τās πρωτεϊνας έν συγκρίσει πρòς την θέρμανσιν έντός αυτοκλείστων, καθ' ήν παρατηρήθη μετουσίωσις όλων των πρωτεϊνών του όρου. Κατά την θερμικήν κατεργασίαν δι' εισαγωγής άτμου έντός τής μάζης του γάλακτος παρατηρήθη ηύξημένη μετουσίωσις των πρωτεϊνών όταν τούτο προθερμαίνετο και κατεργάζετο εις ύψηλάς θερμοκρασίας και ή έν συνεχεία ψύξις του έπήρχετο βραδέως, ένψ αντίθετως, δια προθερμάνσεως εις 130° F, κατεργασίας εις 220° F και ταχείας ψύξεως ή συμπεριφορά των πρωτεϊνών του όρου ήτο παράπλησια με την του παστεριωθέντος γάλακτος.

E. Βουδούρης

Η εις τά τρόφιμα χρησιμοποίησις του γεντισικού όξέος (2,5 - δι - υδροξυβενζοϊκού όξέος) και του γεντισικού νατρίου ως αντιοξειδωτικών. T. Wishnetsky και B. N. Stuckey. *Food Technol.* **15**, 503 (1961).— Έξετάζεται ή δραστηκότης του γεντισικού όξέος και του μετά νατρίου άλατός του ως αντιοξειδωτικών διαφόρων τροφίμων τρòς όποίων ή σταθερότης έναντι τής όξειδώσεως προσδιορίζετο δια διαφόρων μεθόδων ως είναι τού προσδιορισμού των ύπεροξειδίων, τής όργανοληπτικής έξετάσεως, τής έξετάσεως δια τής μεθόδου του θειοβαρβιτουρικού όξέος κ. ά. Εύρέθη ότι τóσον τó όξύ όσον και τó μετά νατρίου άλας του κέκτηνται αξιολόγους αντιοξειδωτικές ιδιότητες δυνάμενα νά χρησιμοποιηθώσιν ως αντιοξειδωτικά διαφόρων τροφίμων.

E. Βουδούρης

Ἡ σύσταση τῶν ὑδρογονανθράκων τοῦ αἰθερίου ἐλαίου τοῦ φλοιοῦ τῶν ἐσπεριδοειδῶν καὶ ἡ σχέσηισ ταύτης πρὸς τὴν ὀπτικήν τροφικὴν ἰκανότητα αὐτοῦ. W. L. Stanley, R. M. Ikeda καὶ S. Cook. *Food Technol.* 15, 381, (1961).— Ἡ σπουδαιότερα φυσικὴ σταθερὰ διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς καθαρότητος τοῦ αἰθερίου ἐλαίου τοῦ φλοιοῦ τῶν ἐσπεριδοειδῶν (λεμονελαίου) εἶναι ἡ ὀπτικὴ τροφικὴ ἰκανότης αὐτοῦ. Ἡ τιμὴ τῆς ἐν λόγω σταθερᾶς κυμαίνεται ἐντὸς εὐρέων ὁρίων χωρὶς νὰ ὑπάρχη ἰκανοποιητικὴ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου. Πρὸς τοῦτο ἐξετάζεται ἡ σύσταση τοῦ κλάσματος τῶν τερπενικῶν

ὑδρογονανθράκων τοῦ λεμονελαίου, δεδομένου ὅτι οὗτοι ἀποτελοῦν τὰ 85% ἐκ τῶν συστατικῶν του καὶ εἶναι πιθανὴ ἡ ἐπίδρασίς των ἐπὶ τῆς ὀπτικῆς τροφικῆς ἰκανότητος τοῦ αἰθερίου ἐλαίου. Περιγράφεται ἀπλὴ ἐργαστηριακὴ μέθοδος διαχωρισμοῦ τῶν τερπενικῶν ὑδρογονανθράκων ἐκ τοῦ αἰθερίου ἐλαίου διὰ περαιτέρω ἀεριο-χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν. Διατυπῶνται ἡ ὑφισταμένη ἔμμεσος σχέσις μεταξὺ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ d-λεμονενίου καὶ τῆς ὀπτικῆς τροφικῆς ἰκανότητος καθὼς καὶ ἡ σχέσις μεταξὺ β-πινενίου καὶ ὀπτικῆς τροφικῆς ἰκανότητος. E. Βουδούρης

Ἀναλυτικὴ Χημεία καὶ Συσκευαὶ

Συμπλοκομετρικὴ ὀργανικὴ ἀνάλυσις. IX. Προσδιορισμὸς ἀλδεϋδῶν, ὕδροξυλαμίνης, ὕδραζίνης καὶ παραγῶν τῆς δι' ὀξειδώσεως ὑπὸ τοῦ συμπλόκου Hg (II) EDTA. B. Budesinsky. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 26, 781 (1961).— Ἡ μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν ἀλδεϋδῶν, ὕδροξυλαμίνης, ὕδραζίνης, φαινυλδραζίνης, ὕδραζιδίου ἰσονικοτινικοῦ ὀξέος καὶ σεμικαρβαζιδίου βασιζέται ἐπὶ τῆς ὀξειδώσεως τῶν οὐσιῶν αὐτῶν ὑπὸ τοῦ συμπλόκου Hg (II) EDTA εἰς ἀλκαλικὸν διάλυμα. Τὰ ἐλευθερούμενα EDTA⁴⁻ ὀγκομετροῦνται μὲ Pb²⁺ παρουσίᾳ κυανοῦ τῆς μεθυλομόλης ὡς δείκτου. Φ. Τζίτζη - Καμάρη

Νέα μέθοδος ἀνιχνεύσεως ἀζώτου εἰς ὀργανικὰς οὐσίας. A. Sprevak, V. Kratochvil καὶ M. Vecera. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 26, 887 (1961). Αὕτη βασιζέται ἐπὶ τῆς διασπάσεως τῆς ὀργανικῆς οὐσίας μὲ μεταλλοῦν τῶν ἀλκαλίων. Τὸ ἐλευθερούμενον HCN μετατρέπεται εἰς ClCN, τὸ ὁποῖον μὲ διμεδόνη δίδει χαρακτηριστικὸν χρῶμα. Ἡ εὐαισθησία τῆς μεθόδου εἶναι 0,02 g CN⁻/cc. Φ. Τζίτζη - Καμάρη

Διαχωρισμὸς μακρο-ποσοτήτων θορίου μὲ 2-θενοϋλοτριφθορο-ἀκετόνη. T. C. Rains, M. Ferguson καὶ H. P. House *Anal. Chem.* 33, 1640 (1961).—Περιγράφεται μέθοδος ἐκχυλίσεως τοῦ θορίου μὲ 2-θενοϋλο-τριφθορο-ἀκετόνη, (TTA) διὰ τῆς ὁποίας δύνανται νὰ ἐκχυλισθοῦν

μακρο-ποσοτήτες θορίου, ἀπηλλαγμέναι βασικῶν ἀλάτων τῆς TTA εἰς σχετικῶς μικρὸν χρονικὸν διάστημα. Τὸ pH τοῦ διαλύματος ρυθμίζεται κατὰ τὴν ἐκχύλισιν εἰς τὴν τιμὴν 4,5 διὰ προσθήκης διαλύματος ὀξικοῦ νατρίου. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς μεγάλα σχετικῶς ποσότητες θορίου δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν ἀπὸ πολλὰ ἄλλα στοιχεῖα ὡς ἐκεῖνα τῶν ἀλκαλικῶν καὶ τῶν σπανίων γαιῶν. Γ. Πνευματικῆς

Διαχωρισμὸς ἰριδίου ἀπὸ ρόδιον δι' ἐκχύλισεως μὲ φωσφορικὸν τριβουτύλιον. B. Wilson καὶ D. Jacobs. *Anal. Chem.* 33, 1650 (1961).—Περιγράφεται μέθοδος διαχωρισμοῦ Ir (IV) ἀπὸ Rh (III) εἰς μικροκλίμακα, στηριζομένη εἰς τὴν ἐκχύλισιν τοῦ Ir (IV) ἀπὸ διαλύματα ὄξινα δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος εἰς φωσφορικὸν τριβουτύλιον. Τὸ Ir (IV) μεταβαίνει εἰς τὴν ὀργανικὴν φάσιν, ἐνῶ τὸ Rh (III) παραμένει εἰς τὴν ὕδατικὴν φάσιν. Τὸ ρόδιον τὸ παραμένον εἰς τὴν ὕδατικὴν φάσιν προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικῶς μὲ N,N'-δισ (3-διμεθυλαμινο-προπυλο)-διθειο-ὀξαμίδιον εἰς τὴν περιοχὴν 60—200 μg καὶ μὲ p-νιτρωδο-διμεθυλανιλίνη εἰς τὴν περιοχὴν 1,5 ἕως 25 μg ροδίου. Δὲν γίνονται προσπάθειαι προσδιορισμοῦ τοῦ Ir (IV) εἰς τὴν μὴ ὕδατικὴν φάσιν καθ' ὅσον ἡ μέθοδος προσρίζεται εἰδικῶς διὰ τὸν διαχωρισμὸν καὶ προσδιορισμὸν τοῦ ροδίου. Γ. Πνευματικῆς

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

Νέοι ἠλεκτρικοὶ λαμπτήρες (*Science Horizons* No 15).— Ἀμερικανοὶ ἐρευνῆται τῶν ἐταιρειῶν The Polaroid Corporation καὶ Carbine Corporation συνιστοῦν ὅπως χρησιμοποιοῦνται ἐφεξῆς ἠλεκτρικοὶ λαμπτήρες μὲ νῆμα πυρακτώσεως ἀπὸ ταντάλιον ἀντὶ τοῦ βολφραμίου. Διὰ τούτων ἐπιτυγχάνεται μεγαλύτερα φωτεινότης κατὰ 25% καὶ διάρκεια ζωῆς διπλασία. Οἱ ἐν λόγω ἠλεκτρικοὶ λαμπτήρες, κατὰ τοὺς κατασκευαστάς, ἐνδείκνυνται διὰ γραφεῖα καὶ ἐργοστάσια. Π. Ζεφβάζος

Κατανομὴ ¹⁴C-ἀτόμων. *Angew. Chem.* 74 (2), 19 (1962).— Ὑπελογίσθη ὅτι ἀπὸ τὰς ἀτομικὰς ἐκρήξεις ἀτομικῶν βομβῶν τῶν ἐτῶν 1954—58, ἐδημιουργήθησαν 19.10²⁷ ἄτομα ¹⁴C. Ἐξ αὐτῶν (ὡς ¹⁴CO₂) κατενεμήθησαν 52% περίπου εἰς τὴν στρατόσφαιραν, 35% εἰς τὴν

τροπόσφαιραν, 11% εἰς τὰς θαλάσσας καὶ 2% εἰς τὴν βίοςφαιραν. Ὁ χρόνος παραμονῆς τοῦ ¹⁴C εἰς τὴν στρατόσφαιραν ὑπελογίσθη εἰς 7,5 ἔτη καὶ μετὰ μεταβαίνει εἰς τὴν τροπόσφαιραν ἐξ αὐτῆς εἰς τοὺς ὠκεανούς καὶ τὴν βίοςφαιραν. Ἡ μετάβασις αὕτη λαμβάνει χώραν κυρίως τὴν ἄνοιξιν εἰς τὰς πολικὰς περιοχὰς.

Πλήρης ἐξοπλισμὸς ἐργαστηρίων δι' ἀνάλυσιν δι' ἐνεργοποιήσεως. *Angew. Chem.* 74 (2), 19 (1962).— Ἡ ἐταιρεία Nuclear-Chicago, Des Plaines, Ill. (USA) παρέχει πλήρη ἐξοπλισμὸν τῶν ἐργαστηρίων διὰ τὴν ἀνάλυσιν δι' ἐνεργοποιήσεως. Μεταξὺ τῶν ἄλλων ὁ ἐξοπλισμὸς περιλαμβάνει γεννήτριαν Νετρονίων (4.10¹⁰ Νετρονία/sec : ρεῦμα νετρονίων 5.10⁸ cm⁻².sec⁻¹), γ-φασματόμετρα κλπ. Ἀπαραίτητος χῶρος 3,5×4,5 m, τιμὴ περίπου 30—40.000 Δολλάρια. Α. Φαμπριάνος

ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΤΗΣ Α΄ ΤΑΚΤΙΚΗΣ ΓΕΝ. ΣΥΝΕΛΕΥΣΕΩΣ ΤΩΝ ΜΕΛΩΝ ΤΗΣ Ε.Ε.Χ.
ΤΗΣ 25ης ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ 1962

Τὴν 25ην Φεβρουαρίου ἡμέραν Κυριακὴν καὶ ὥραν 10,30 π.μ. ἔ.Ἐ. ἐν τῷ μεγάλῳ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημείου, συνήλθον εἰς τὴν Α΄ Τακτικὴν Γενικὴν Συνέλευσιν τὰ μέλη τῆς Ε.Ε.Χ.

Θέματα

- 1) Ἐκθέσεις Διοικητικοῦ Συμβουλίου ἐπὶ τῶν πεπραγμένων του.
- 2) Ἐκθέσεις τῆς Διοικούσης Ἐπιτροπῆς τοῦ περιοδικοῦ «Χημικὰ Χρονικὰ».
- 3) Οἰκονομικὸς ἀπολογισμὸς τοῦ ἔτους 1961 τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου τῆς Ἐνώσεως καὶ τῆς Διοικούσης Ἐπιτροπῆς τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν».
- 4) Ἐκθέσεις Ἐξελεγκτικῆς Ἐπιτροπῆς ἐπὶ τοῦ οἰκονομικοῦ ἔτους 1961 τῆς Ἐνώσεως καὶ τοῦ περιοδικοῦ.
- 5) Ὑποβολὴ πρὸς ἔγκρισιν τοῦ προϋπολογισμοῦ ἔτους 1962 τῆς Ἐνώσεως καὶ τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν».
- 6) Συζήτησις ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω θεμάτων.

Ὁ ἀντιπρόεδρος τῆς Ε.Ε.Χ. κ. Ἄγγελος Μαρανῆς ἀπευθυνόμενος πρὸς τὰ μέλη τῆς Γενικῆς Συνελεύσεως λέγει ὅτι ἡ συγκληθεῖσα Α΄ Τακτικὴ Γενικὴ Συνέλευσις τῶν μελῶν τῆς Ε.Ε.Χ. τοῦ ἔτους 1962 διὰ τὴν 18ην Φεβρουαρίου ἐματαιώθη ἐλλείψει ἀπαρτίας καὶ ὅτι σήμερον, κατὰ τὰς διατάξεις τοῦ Κανονισμοῦ, ἐπαναλαμβάνεται.

Α. Μαρανῆς. Τὸ Δ.Σ. συμφώνως τῷ ἄρθρῳ 14 καὶ 19 εἶναι ὑποχρεωμένον νὰ παρουσιασθῇ ἐνώπιόν σας καὶ νὰ λογοδοτήσῃ. Πρὶν ἢ ἀρχίσωμεν, σὰς μεταφέρω τὸν θερμὸν χειρτισμὸν ἐκ μέρους τοῦ Προέδρου τοῦ Δ. Σ. Καθηγητοῦ κ. Καραντιάση, ὁ ὁποῖος, μὴ δυνάμενος νὰ παρευρεθῇ εἰς τὴν παροῦσαν Συνέλευσιν, διαβιβάζει τὴν εὐχὴν ὅπως τὸ ἔργον ταύτης εἶναι ἐπιτυχές.

Ἐπίσης ὀφείλω νὰ καταστήσω γνωστὸν εἰς τὸ Σῶμα, ὅτι κατὰ τὸ διαρεῦσαν ἄμηνον ἀπεδήμησαν εἰς Κύριον οἱ Συνάδελφοι : Σουλτάνης Γεώργ., Στραγαλᾶς Δημ., Βερίτσας Ἄναστ., Παπαεναγγέλου Δημ., Μαλαγαρδῆς Χρυσ., Σακελλαριάδης Κωνστ., Νικολόπουλος Παντ., Μπομπῆς Νικὸλ. καὶ Νικοκάβουρας Σπυρ.

Παρακαλεῖ τὴν Συνέλευσιν ὅπως τηρήσῃ σιγὴν ἐνὸς λεπτοῦ διὰ τὴν μνήμην τῶν Συναδελφῶν.

Ἐν συνεχείᾳ καλεῖ τὴν Γεν. Συνέλευσιν νὰ ἐκλέξῃ τὸν Πρόεδρον αὐτῆς καὶ δύο γραμματεῖς, καὶ ὡς Πρόεδρον προτείνει τὸν κ. Σπ. Πρασιώτην καὶ Γραμματεῖς τοὺς κ. κ. Π. Σκοπελίτην καὶ Γ. Νταγκουνάκη.

Ἡ Γενικὴ Συνέλευσις ἐγκρίνει ὁμοφώνως τὴν προταθεῖσαν συγκρότησιν τοῦ Προεδρείου.

Σπ. Πρασιώτης. Κύριοι Συνάδελφοι, σὰς εὐχαριστῶ διὰ τὴν ἐκλογὴν μου ὡς Προέδρου, καὶ σὰς παρακαλῶ ὅλοι μαζὺ νὰ προσπαθίσωμεν τὴν παροῦσαν Γενικὴν Συνέλευσιν νὰ τὴν διεξαγάγωμεν ἐν πλήρει ἡσυχίᾳ, μὲ σαφήνειαν καὶ ὅσοι ἐξ ὑμῶν θὰ θελήσουν νὰ ὀμιλήσουν νὰ εἶναι πάντοτε ἐπὶ τοῦ θέματος.

Ἐπικύρωσις Πρακτικῶν : Προκειμένης ἐπικυρώσεως τῶν

πρακτικῶν τῆς προηγουμένης Γενικῆς Συνελεύσεως ὁ κ. Μαρανῆς, Ἀντιπρόεδρος τῆς Ε.Ε.Χ., γνωρίζει πρὸς τὸ Σῶμα ὅτι :

«Πράγματι κατὰ τὴν δημοσιευθεῖσαν περίληψιν τῶν Πρακτικῶν τῆς προηγουμένης Γεν. Συνελεύσεως εἰς τὰ Χημικὰ Χρονικὰ εἶχον παρεισφύσει λάθη, ἅτινα ὁμως διωρθώθησαν εἰς τὸ τηρούμενον βιβλίον τῶν Ἐπισήμων Πρακτικῶν».

Α. Δημητρίου. Κύριε Πρόεδρε, τὰ Πρακτικὰ ἐγκρίνονται ὅσον ἀφορᾷ τοῦλάχιστον ἐμὲ, ἐν συνεχείᾳ τῶν λεχθέντων ὑπὸ τοῦ κ. Ἀντιπροέδρου, ὑπὸ τὴν ρητὴν προϋποθεσιν ὅτι τὰ λεχθέντα ὑπὸ τοῦ κ. Ἀντιπροέδρου, θὰ διαλαμβάνωνται εἰς τὰ Νέα Πρακτικά.

Πρόεδρος. Μάλιστα. Ἐγκρίνονται τὰ Πρακτικά.

Σπ. Πρασιώτης. Κύριοι, ἡ Γεν. Συνέλευσις εἰσέρχεται εἰς τὰ θέματα τῆς Ἡμερησίας Διατάξεως.

Θέματα 1ον

Ὁ Γεν. Γραμματεὺς τῆς Ε.Ε.Χ. κ. Κυριαζῆς ἔχει τὸν λόγον.

Α. Κυριαζῆς (Γεν. Γραμματεὺς). Κύριε Πρόεδρε, κύριοι Συνάδελφοι, εἶναι σήμερον ἡ δευτέρα φορὰ πού παρουσιαζόμεθα ἐνώπιόν σας, διὰ νὰ σὰς ἐκθέσωμεν τὰς κατὰ τὸ τελευταῖον ἐξάμηνον ἐνεργείας μας, καὶ ἐπίσης ὅπως σὰς γνωστοποιήσωμεν τὰς σκέψεις μας διὰ τὰς ἐνεργείας εἰς τὰς ὁποίας προτιθέμεθα νὰ προβῶμεν κατὰ τὸ ἐπερχόμενον ἐξάμηνον.

Παρουσιάζόμεθα ἐνώπιόν σας, ἐνώπιον ὑμῶν ἐκ τῶν ὁποίων ἠντιλήσαμεν καὶ ἀντιλοῦμεν τὴν ἐξουσίαν τῆς διαχείρισεως τῶν θεμάτων τῆς Ε.Ε.Χ. Θερμῶς ἐπιζητούμεν ὅπως καταβάλητε ὄχι μόνον προσοχὴν ἀλλὰ καὶ σκέψιν, ἵνα εἴμεθα εὐτυχεῖς ν' ἀκούσωμεν γνώμας ἐπιμοδομητικὰς καὶ ἐφαρμοσίμους πρὸς ὄφελος ὁλοκλήρου τοῦ Σώματος.

Συλλογικὰ Συμβάσεις. Ἡ ἀπόφασις τοῦ Πρωτοβαθμίου Διαιτητικοῦ Δικαστηρίου ἦτο ὀλεθρία διὰ τοὺς Χημικούς. Ὅχι μόνον αὔξεις, ἀλλὰ οὔτε καὶ διατήρησις τῶν μέχρι τότε ἀπολαυῶν. Διὰ τῆς καταργήσεως τοῦ οἰκογενειακοῦ ἐπιδόματος καὶ τοῦ ἐπιδόματος ἀνθυγεινῆς ἐργασίας καὶ διὰ τοῦ ὅρου ὅτι ὁ ἐργοδότης δὲν δύναται νὰ δώσῃ ἀπολαύς μικροτέρας τοῦ μέχρι τότε καταβαλλομένου μισθοῦ, ἡ διδομένη αὔξις ἦτο εἰκονική, διότι ἐν τῇ οὐσίᾳ τὸ σύνολον τῶν ἀποδοχῶν του διεμορφούτο εἰς χαμηλοτέρας ἀποδοχάς.

Ἦτο ἓνα οἰκονομικὸν πλῆγμα δι' ὅλους τοὺς συναδέλφους. Τὸ Δ.Σ. ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ Δ.Σ. τοῦ Συλλόγου Χημικῶν Βιομηχανίας, ἐνήργησε δραστηρίως ἀλλὰ καὶ μὲ πάθος. Παρουσιάσθη εἰς τὰ ἀρμόδια Ὑπουργεῖα καὶ ἐπεσκέφθη ὅλα τὰ μέλη τοῦ Δευτεροβαθμίου Διαιτητικοῦ Συμβουλίου. Ἡ σύμβασις πού τελικῶς ἐδημοσιεύθη εἶναι αὐτὴ πού ἔχετε ὑπ' ὄψιν σας. Δὲν εἶναι αὐτὴ πού ὅλοι μας ἐπιζητούμεν, εἶναι ὁμως ἐν βῆμα πρὸς τὰ ἐμπρός.

Ἐπροσπαθήσαμεν, ὅπως αἱ νέαι ἀποδοχαὶ ἰσχύσουν καὶ

διὰ τούς Συναδέλφους τούς μὴ ἐργαζομένους εἰς τὴν βιομηχανίαν ἀναδρομικῶς. Συνητήσαμεν ἐμπόδια νομοθετικά, διὰ τὴν ὑπερπήδησιν τῶν ὁποίων θὰ ἀπηρετοί χρόνος πολλὸς μὲ ὄχι ἐξηφαλισμένην τὴν ἐπιτυχίαν. Προτιμήσαμεν ὅπως ἐνεργήσωμεν κανονικῶς ὥστε ἡ αὔξησις νὰ ἐπεκταθῇ τὸ συντομώτερον καὶ δι' αὐτούς. Ἦδη δημοσιεύεται εἰς τὸ ὑπ' ἀριθ. 64) Β ΦΕΚ μὲ ἰσχὺν ἀπὸ τῆς ἡμέρας τῆς δημοσιεύσεως εἰς αὐτό.

Ἐκπαιδευτικοί. Τὸ θέμα τῆς προσλήψεως Χημικῶν καὶ εἰς τὴν ἰδιωτικὴν ἐκπαίδευσιν, μᾶς ἔφερον εἰς σειρὰν συναντήσεων τόσον μὲ τὸν Ἐπιμετρητὴν Παιδείας κ. Κασσιμάτην ὅσον καὶ μὲ τούς ἀρμοδίους τοῦ Ἐπιμετρητοῦ. Δὲν ἀναφέρομεν τὰς ὑποσχέσεις αἱ ὁποῖαι μᾶς ἐδόθησαν, σὰς γνωρίζομεν μόνον ὅτι τοῦτο συζητεῖται πρὸς λήψιν τελικῆς ἀποφάσεως.

Διὰ τούς ὑγιεινολόγους χημικούς, δὲν εἴμεθα ἀκόμη εἰς τὴν εὐχάριστον θέσιν νὰ σὰς ἀναγγελοῦμεν ὅτι ἡ πρόσληψις Χημικῶν ὑγιεινολόγων παρὰ τοῦ Ἐπιμετρητοῦ Προνοίας εἶναι πλέον Νομοθετικὸν Διάταγμα. Εἴμεθα ὅμως εἰς θέσιν νὰ σὰς ἀνακοινώσωμεν ὅτι αἱ προσπάθειαι τῶν ἐτῶν ἔχουν καταλήξει εἰς τὸ νὰ εἶναι ἔτοιμον, διαμορφωμένον πρὸς ψήφισιν Νομοθετικὸν Διάταγμα, εἰς τὸ ὁποῖον προβλέπονται 40 θέσεις χημικῶν ὑγιεινολόγων.

Διὰ τὰ θέματα τῶν Κλαδικῶν Συλλόγων, Βιοχημικῶν, ἑλευθέρων ἑπαγγελματιῶν κλπ., δὲν θὰ σὰς ἀπασχολήσωμεν διότι αἱ μὲν βασικαὶ ἐπιδιώξεις εἶναι γνωσταὶ παρὰ τῆς ὁλότητος, τὸ δὲ Δ. Σ. ὑπῆρξε πάντοτε πρόθυμον διὰ τὴν δι' ὅλων τῶν μέσων ὑποστήριξιν κάθε ἐπιδιώξεώς των, συμπαραστέκον εἰς κάθε τῶν ἐκδηλώσεων καὶ ἐκτελῶν ὅ,τι ἤθελε παρ' αὐτῶν ζητηθῆ.

Φαρμακοποιοί. Εἶναι γνωστὸς οἱ ἐπιδιώξεις των. Ἐπεὶ οἱ φαρμακοποιοὶ ἀποκλειομένων τῶν χημικῶν. Προσπάθεια ἀρκετῶν ἐτῶν ὑπὸ διαφόρους μορφάς. Εἰς τὴν προηγουμένην Γεν. Συνέλευσιν, εἶχεν ἀνακοινωθῆ ἡ μορφή τοῦ νέου φαρμακευτικοῦ κώδικος, εἰς τὸν ὁποῖον ἀναφέρεται τοῦτο ὡς ἄρθρον. Ἐξηκολουθήσαμεν ἐπισκεπτόμενοι τούς διαφόρους ἀρμοδίους, ἐπιζητούντες ὅπως ἀπαλειφθῇ τὸ ἄρθρον τοῦτο καὶ ἀφεθῇ ἡ σήμερον ἰσχύουσα κατάστασις.

Ἡ ἐξέλιξις ἦτο νὰ διαβιβασθῇ τοῦτο εἰς τὸ Ἀνώτατον Ἐπιμετρητικὸν Συμβούλιον πρὸς Γνωμοδότησιν. Εἰς τὴν ὅλην μας προσπάθειαν, εὔρομεν συνεισκότους, τούς καθηγητὰς Χημείας τῶν Ἀνωτάτων Σχολῶν, οἱ ὁποῖοι καὶ δι' ἐπιστολῆς των τονίζον τὸ ἀπαράδεκτον τοῦ ἐπιζητουμένου. Τὸ Δ. Σ. θεωρεῖ ἐαυτὸ ὑποχρεωμένον ὅπως ἐκφράσῃ τὰς εὐχαριστίας του διὰ τὰς ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Ζέρβα ἐντόνους προσπάθειας ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου.

Τὸ θέμα συζητήθη ἀρχικῶς εἰς τὸ ἀρμόδιον τμήμα τοῦ Ἀνωτάτου Ἐπιμετρητικοῦ Συμβουλίου καὶ εἰς γενομένην ψηφοφορίαν αἱ δίκαιαι ἐπιδιώξεις μας, κατεψηφίσθησαν μὲ μικρὰν διαφοράν. Ἐπανασυζητηθὲν τὸ θέμα εἰς τὴν Ὀλομέλειαν τοῦ Ἀνωτάτου Ἐπιμετρητικοῦ Συμβουλίου, κατόπιν σθεναρᾶς συζητήσεως τοῦ Γεν. Διευθυντοῦ τοῦ Γεν. Χημείου τοῦ Κράτους κ. Συνοδινού, ἔλαβεν εὐνοϊκὴν τροπὴν μὲ ἀποτέλεσμα τὴν περιφρούρησιν τῶν δικαιωμάτων μας. Τὸ Δ. Σ. θεωρεῖ αὐτὸ ὑποχρεωμένον ὅπως ἐκφράσῃ ἐκ τῆς θέσεως αὐτῆς τὰς εὐχαριστίας του εἰς τὸν κ. Συνοδινόν.

Τὸ θέμα τοῦτο ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι σοβαρὸν καὶ ἐπιβάλλει συνεχῆ ἐπαγρύπνησιν. Οἱ Φαρμακοποιοὶ ἐπιδιώκουν

ὅπως διὰ τὴν ἐπιτυχίαν στενῶν ἑπαγγελματικῶν των συμφερόντων, μετατρέψουν καὶ καθηλώσουν τὰς φαρμακευτικὰς βιομηχανίας εἰς ἐργαστήρια ἀπλῆς συσκευασίας φαρμάκων ἢ παρασκευῆς τούτων, ὡς καὶ κατὰ τὴν Γαλιηκὴν ἐποχὴν. Σαφῶς διαφαίνεται τοῦτο εἰς ἐπιστολὴν τοῦ καθηγητοῦ κ. Μακρῆ πρὸς τὸ Ἀνώτατον Ἐπιμετρητικὸν Συμβούλιον. Μὲ κάθε εἰς τὴν διάθεσίν μας μέσον, θὰ ἐπιδιώξομεν τὴν μὴ πραγματοποιήσιν τοιούτων ἀντιεπισημονικῶν ἐπιδιώξεων.

Ἐκαλέσαμεν τούς Συναδέλφους, τούς ἐργαζομένους εἰς τὰς φαρμακευτικὰς βιομηχανίας. Ἐδημοουργήθη Ἐπιτροπὴ ἐξ αὐτῶν, ἥτις μετὰ τοῦ Δ. Σ. ἤρχισεν ἀντιμετωπίζουσα τὴν ὅλην κατάστασιν ἀπὸ κοινού, μὲ μόνην ἐπιδίωξιν νὰ ματαιώσῃ τὴν πραγματοποιήσιν τῶν ὡς ἄνω σκοπῶν χρησιμοποιούσα πρὸς τοῦτο πᾶν μέσον διαφωτίσεως καὶ ἐνεργοποιούσα συγχρόνως ὅλους τούς ἀμέσους ἢ ἐμμέσους ἐνδιαφερομένους.

Ἀνεργία, Ὑποαπασχόλησις, Κωδικοποιήσις, Τεχνικὸν Ἐπίδομα, σχέσεις μας μὲ τὸ Τεχνικὸν Ἐπιμετρητικόν, μονιμοποιήσις ἐκτάκτων Δημοσίων Ὑπαλλήλων, αὔξησις θέσεων εἰς τὸ Γενικὸν Χημειὸν τοῦ Κράτους, προσλήψεις χημικῶν εἰς διάφορα Ἐπιμετρητοῦ. Ὅλα τ' ἀνωτέρω τὸ Δ. Σ. ἐνεργεῖ καὶ προωθεῖ καὶ παρακολουθεῖ ἐλπίζον ὅτι θὰ ἔξῃ ν' ἀνακοινώσῃ ἐν καιρῷ εὐνοϊκὰ ἀποτελέσματα.

Ἐνταξίς τῆς Ἐνώσεως εἰς ἀρμόδιον Ἐπιμετρητοῦ. Κατὰ τὴν προηγουμένην Γεν. Συνέλευσιν, εἶχεν ἀνακοινωθῆ τὸ θέμα ὑπαγωγῆς τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν εἰς τὸ ἀρμόδιότερον Ἐπιμετρητοῦ. Ἀπεφασίσθη τότε ὅτι καλύτερον θὰ ἦτο ὅπως τοῦτο ἐξετασθῇ ὡς ἀποκλειστικὸν θέμα μίᾳ Γενικῆς Ἐκτάκτου Συνελεύσεως. Εἶναι θέμα λεπτὸν καὶ σοβαρὸν.

Κατὰ τὸ μεσολαβήσαν διάστημα ἡ ὅλη ἑπαγγελματικὴ κατάστασις κατέστη ἀντικείμενον μελέτης ἀπὸ Συναδέλφους γνώστας τῶν προβλημάτων τῆς Ἐνώσεως διὰ νὰ ἐκτεθῇ αὐτὴ εἰς τὸ συνεχόμενον, ἐντὸς 3 μηνῶν, 3ον Πανελληνίον Χημικῶν Συνέδριον.

Ἐχομεν τὴν γνώμην ὅτι αἱ τεθησόμεναι ἀπόψεις ὡς καὶ ἡ ἀνταλλαγὴ γνώμων πού θὰ λάβουν χώραν τὴν ἐποχὴν ἐκείνην θ' ἀποτελέσουν ἐπιπρόσθετον πείραν. Θέλου δὲ διαμορφώσῃ τὴν ἰκανὴν καὶ ἀναγκαίαν προϋπόθεσιν ὅπως τὸ Δ. Σ. λαμβάνον ὅλα αὐτὰ ὑπ' ὄψιν θέσῃ πρὸ ὑμῶν τὴν καλύτεραν διὰ τὸ συμφέρον τῆς Ἐνώσεως πρότασιν.

Μητρώον. Τὸ Δ. Σ. ἐθεωροῦσε καὶ θεωρεῖ ὅτι γνώσις τῶν στοιχείων τὰ ὁποῖα δεικνύουν τὸν ἀριθμὸν τῶν Χημικῶν, τούς κλάδους εἰς τούς ὁποῖους ἐργάζονται, τὴν συγκεκριμένην ἐργασίαν τὴν ὁποῖαν ἐκτελοῦν κλπ., ἀποτελοῦν τὸ βασικὸν ὄργανον διὰ τοῦ ὁποῖου θὰ ἀντλήσῃ τὰ χειροπιαστὰ ἐκεῖνα ἐπιχειρήματα πρὸς πραγματοποίησιν τῶν ἐπιδιώξεων του. Θὰ μporέσῃ ἀνάγλυφα νὰ δείξῃ τὴν συμβολὴν τῶν χημικῶν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς οἰκονομίας, ὡς καὶ τὰς πολλαπλὰς ὑπηρεσίας πού προσφέρομεν εἰς τὴν καθ' ὅλου ἀνάπτυξιν τοῦ τόπου.

Μέχρι σήμερον ἔχομεν 900 δελτία. Εἰς τούς καταλόγους τῆς Ἐνώσεως φέρονται ὡς ἐγγεγραμμένοι 2.300 μέλη. Πρὶν προχωρήσωμεν εἰς τὴν ἐπεξεργασίαν τῶν δελτίων, θὰ προσπαθήσωμεν νὰ συγκεντρώσωμεν τοῦλάχιστον ἀπαντήσεις ἀπὸ 1.500 μέλη τῆς Ἐνώσεως. Πιστεύομεν ὅτι ἔτσι θὰ ἐπιτύχωμεν νὰ δώσωμεν εἰς τὴν Ἐνωσὴν ἐν σημαντικῶν ὄπλων πού συνεχῶς, κάθε στιγμὴν, αἰσθανόμεθα τὴν ἄλλειψίν του.

Ὅταν ἐμεῖς οἱ ἴδιοι δὲν γνωρίζομεν πού δουλεύομεν, σὲ τί δουλεύομεν, πόσοι δουλεύομεν, πῶς μποροῦμε νὰ μεταφέρωμεν στοὺς ἄλλους μὲ ἀδιάσειστα ἀντικειμενικὰ στοι-

χεία ποιά είναι ή συμβολή μας ως ομάδος δια την πρόοδον του τόπου μας ;

Τ.Ε.Α.Χ. "Εν από τα σοβαρότερα καθήκοντα του Σώματος είναι ή εξεύρεσις τρόπου δια την οικονομικήν βοήθειαν των συναδέλφων, οίτινες λόγω ηλικίας δέν δύνανται να εργασθώσιν. Οί σήμερον πόροι του Τ.Ε.Α.Χ. είναι γνωστοί, όπως δυστυχώς είναι γνωσταί και αι σήμερον διδόμεναι συντάξεις.

Κατόπιν πολλών ενεργειών εις τους Ύπουργούς Οικονομικών, Έργασίας, ως και εις τους λοιπούς αρμοδίους, νομίζομεν ότι εφέρομεν τὸ θέμα των πόρων του Ταμείου μας εις καλήν ὁδόν. Τὸ αἴτημά μας, τῆς ἀναπροσαρμογῆς των κοινωνικῶν πόρων του, ἔχομεν σοβαρὰς ἐνδείξεις ὅτι θὰ ἐπιτευχθῆ, ἔτσι ὥστε νὰ ἐπέλθῃ σημαντικὴ βελτίωσις των σήμερον διδομένων συντάξεων. Θὰ ἠθέλαμεν ὅπως και ἀπὸ τῆς θέσεως ταύτης, εὐχαριστήσωμεν τὸν Γενικὸν Διευθυντὴν του Γεν. Χημ. του Κράτους, τὸν κ. Συνοδιόν, διὰ τὰς ενεργείας του πρὸς ἐπιτυχίαν και τοῦ σκοποῦ αὐτοῦ.

Στέγη. Ἐκτὸς τοῦ συνεχιζομένου ἐράνου μεταξὺ των Συναδέλφων εις οὐδὲν ἕτερον προέβημεν. Μέχρι σήμερον εἶναι ἐγγεγραμμένοι εις τὸν ἔρανον 835 Συναδέλφοι, διὰ τὸ ποσὸν των 590.000 δραχμῶν. Ἐκ τοῦ ποσοῦ αὐτοῦ ἔχουν εἰσπραχθῆ 433.000 δραχμαί. Οὕτω τὸ συνολικὸν διὰ τὴν στέγην ποσὸν ἀνέρχεται εις 1.000.000 περίπου. Εἰς οὐδὲν προέβημεν διότι ἀναμένομεν τὴν πραγματοποίησιν των ἐκδηλώσεων τοῦ ἔτους αὐτοῦ, πιστεύοντες ὅτι αὐταί θὰ προσφέρουν και ἀμέσως διὰ τὴν στέγην ἀλλὰ και ἐμμέσως διὰ τῆς δημοσιότητος ἐνοικοῦ κλίματος πρὸς ἐπιτυχή ἔρανον ἐκτὸς του κλάδου.

«Χημικὰ Χρονικά». Θὰ ἦτο παράλειψίς μας νὰ μὴ ἀναφέρωμεν τὴν ὑπὸ των μελῶν τῆς Διοικ. Ἐπιτροπῆς των «Χημικῶν Χρονικῶν» καταβαλλομένην προσπάθειαν διὰ τὴν ἀρτιωτέραν και καλυτέραν ἐμφάνισιν του περιοδικοῦ μας. Ἀναγνωρίζοντες τοὺς κόπους των ἐκφράζομεν τὰς εὐχαριστίας μας· ἐπίσης εὐχαριστοῦμεν τὸ Βασιλικὸν Ἴδρυμα Ἑρευνῶν, διὰ τὴν χορηγηθεῖσαν οικονομικὴν ἐνίσχυσιν.

Δράσις προβολῆς τῆς ἐπιστήμης και τοῦ κλάδου. Ἡ προβολὴ τῆς Ἐπιστήμης δημοιοργεῖ και τὴν προβολὴν του κλάδου. Ἐπιδιώξις μας εἶναι ὅχι ἡ προβολὴ τῆς Ἐπιστήμης μόνον και μόνον δι' αὐτὴν ταύτην τὴν προβολήν. Ἐχομεν βαθίαν γνῶσιν ὅτι ἕνας ἀπὸ τοὺς δύο λόγους ὑπάρξεώς μας ὡς Ἐνώσεως εἶναι ἡ μὲ κάθε τρόπον προσπάθεια διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς Ἐπιστήμης εις τὴν χώραν μας. Ἐτσι ἔχουν προγραμματισθῆ: Τὸ Διεθνὲς Συμπόσιον Ἀφαλατώσεως ὕδατος, ὡς και τὸ 3ον Πανελλήνιον Χημικῶν Συνέδριον. Ἡ Ἐνωσις ἔχει ἀναλάβει, διὰ τοῦ Δ.Σ. τῆς, σοβαρὰς ὑποχρεώσεις διὰ τὴν ἐκτέλεσιν των ἐκδηλώσεων αὐτῶν.

Τὸ Συμπόσιον Ἀφαλατώσεως εἶναι τὸ πρῶτον ποὺ γίνεται εις Διεθνή κλίμακα. Ἐκτὸς των 60 ἀνακοινώσεων ποὺ θὰ λάβουν χώραν, θὰ διεξαχθοῦν και πέντε ὁμιλίας ὑπὸ των πλέον ἀνεγνωρισμένων διεθνῶς ἐπιστημόνων, ἐπὶ τοῦ θέματος αὐτοῦ, και τοὺς ὁποίους ὁμιλητὰς προσκαλεῖ δι' ἐξῶδων τῆς Ἡνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν.

Ὁ καθηγητὴς κ. Δελγιάννης εἶναι μία πρόσθετος ἐγγύσις διὰ τὴν ἐπιτυχίαν του Συμποσίου, τὸν ὁποῖον και εὐχαριστοῦμεν ἐκ τῆς θέσεως ταύτης, διὰ τὰς προσπάθειάς αὐτοῦ καταβάλλει. Εἰς τὸ κυκλοφορήσαν πρόγραμμα διαλαμβάνονται ὅλαι αι ὁμιλίας και αι σχετικαί ἐκδηλώσεις.

Διὰ τὸ 3ον Πανελλήνιον Χημικῶν Συνέδριον αἱ σχετικαί ἐργασίαι προετοιμασίας τούτου προχωροῦν κανονικῶς.

Αἱ προσπάθειαι τοῦ κ. Προέδρου, τοῦ κ. Γαλλοπούλου, και και τοῦ Γεν. Γραμματέως κ. Κανδήλη, θὰ πρέπει ἰδιαίτερός νὰ ἀναφερθοῦν, ὡς ἐπίσης και αι τῶν Προέδρων και τῶν μελῶν των Ἐπιτροπῶν ἐκάστου τμήματος, οὓς εὐχαριστοῦμεν.

Ἡ ἔκθεσις «Ἡ χημεία εις τὴν καθημερινὴν ζωὴν» δυστυχῶς δέν δύναται νὰ πραγματοποιηθῆ κατὰ μῆνα Ἰούνιον, ὡς ἀρχικῶς εἶχεν ἀποφασισθῆ. Τὰ ὑπογραφέντα συμβόλαια ἠκυρώθησαν διότι κατὰ τὸν χρόνον αὐτὸν θὰ διεξαχθῆ ἔκτακτον συνέδριον του ΝΑΤΟ. Δίδομεν μεγάλην σημασίαν εις τὴν ἔκθεσιν αὐτήν, εις τὴν ὁποίαν θὰ δειχθῆ ἡ συμβολὴ του Χημικοῦ ὡς Ἐπιστήμονος και Τεχνικοῦ διὰ τὴν διαμόρφωσιν, ὀργάνωσιν και ἀνάπτυξιν τῆς παραγωγῆς, ὡς ἐπίσης θέλουσι δειχθῆ και διάφοροι ὑπηρεσίαι τὰς ὁποίας προσφέρει εις τὸ σύνολον. Ἐκτιμῶντες τὴν σημασίαν αὐτῆς, ἀπεφασίσαμεν ὅπως μὴ ματαιωθῆ, ἀλλὰ λάβῃ χώραν κατὰ μῆνα Νοέμβριον. Ἡδὴ ἔχει ἀρχίσει ἡ προεργασία, ὡς και ἀπὸ τὸν καθημερινὸν τύπον θὰ ἀντελήφθητε. Πιστεύομεν δὲ ὅτι ἡ ἐπιτυχία τῆς θὰ εἶναι τιοαύτη, ὥστε ὁ κλάδος πολλὰ τὰ σημαντικὰ νὰ ὠφεληθῆ ἐξ αὐτῆς. Ἡ συμβολὴ του κ. Ἀναστασίου Κώνστα εἶναι διὰ τὸ Δ.Σ. ἀνεκτίμητος. Θερωῶς τὸν εὐχαριστοῦμεν.

Ὡς εἶναι ἀντιληπτόν, διὰ τὰς ὡς ἄνω ἐκδηλώσεις ἐπιμυζόμεθα ἐκτὸς των ἄλλων ὑποχρεώσεων και μεγάλας οικονομικὰς τιοαύτας. Τὰ οικονομικὰ τῆς Ἐνώσεως, ὡς θὰ διεπιστώσατε ἐκ τοῦ δημοσιευθέντος ἀπολογισμοῦ, παρουσιάζουν αὐτῆσιν ἐν σχέσει μὲ τὴν περυσινήν κίνησιν. Πλὴν ὁμως αὕτη δέν εἶναι ἡ ἀναγκαία διὰ τὴν ἀνετον ἐκτέλεσιν των ἐπιδιωκομένων σκοπῶν του κλάδου. Ἡ πρὸς τὴν Ἐνωσιν ἐκπλήρωσις των οικονομικῶν ὑποχρεώσεων ἐκάστου ἐξ ἡμῶν, εἶναι ἀναγκαία διὰ τὴν δημοιοργίαν ἄξιοπεροῦς ἐμφανίσεως τῆς Ἐνώσεως ὡς Ὀργανισμοῦ σοβαρῶν ἐπιστημόνων.

Κύριοι Συναδέλφοι, ἐντὸς των ἀντικειμενικῶν συνθηκῶν και μὲ τοὺς διαθέσιμους πόρους, προσπαθοῦμεν νὰ ἐπιλύσωμεν τὰ ἐπαγγελματικὰ θέματα του κλάδου και νὰ προαγάωμεν τὴν Ἐπιστήμην. Ἐπιδιώξις μας εἶναι ἐπίσης νὰ διαμορφώσωμεν κλίμα ἐν τῇ κοινωνίᾳ ἐντὸς του ὁποίου τὰ προβλήματά μας νὰ εἶναι ἐνκόλωτερον κατανοητά. Σκοπὸς των Γεν. Συνελεύσεων, ὡς και τὸ Καταστατικὸν ἀναφέρει, εἶναι ἡ ἐνίσχυσις του ἔργου και ὁ καθορισμὸς των κατευθύνσεων του Δ.Σ. Ἐπιθυμοῦμεν ὅπως ἀκούσωμεν ἀπὸ ὑμῶν γνῶμας ἐπὶ τοῦ τί δέν ἐπράξαμεν καλῶς, ὡς ἐπίσης και ἐπὶ τοῦ τί μελλοντικὰ πρέπει νὰ πράξωμεν.

Τὸ Δ.Σ. κατέχεται ὑπὸ τῆς φιλοδοξίας, και πρὸς τοῦτο καταβάλλει προσπάθειας, ὅπως ὁ Χημικὸς Κόσμος ἀναγνωρισθῆ τόσον ὑπὸ του Κράτους ὅσον και ὑπὸ τῆς Κοινωνίας, ὡς εἰς ἐκ των κυρίων συντελεστῶν διὰ τὴν ἀνύψωσιν του ἐκπολιτιστικοῦ ἐπιπέδου αὐτῆς· και διὰ τὴν πραγματοποίησιν του ὑψηλοῦ αὐτοῦ σκοποῦ, ἐξαιτούμεθα τὴν ἀμέριστον συνδρομὴν ὄλων ὑμῶν.

(Παρατεταμένα χειροκροτήματα)

Πρόεδρος. Θέμα 2ον : Ἐκθεσις τῆς Διοικήσεως Ἐπιτροπῆς του περιοδικοῦ «Χημικὰ Χρονικά». Ὁ κ. Στελακάτος ἔχει τὸν λόγον :

Γ. Στελακάτος. Κύριοι Συναδέλφοι, ἡ Συντακτικὴ Ἐπιτροπὴ των «Χημικῶν Χρονικῶν», λογοδοτοῦσα σήμερον θὰ ἀναφερθῆ εις τὸ ἔργον τὸ συντελεσθὲν ὑπ' αὐτῆς κατὰ τὸ παρελθὸν ἔτος 1961.

Κατὰ τὸ χρονικὸν αὐτὸ διάστημα ἡ Συντακτικὴ Ἐπιτροπὴ κατέβαλε κάθε προσπάθειαν διὰ τὴν βελτίωσιν τῆς ὕλης του περιοδικοῦ, τὴν καλυτέραν ἐμφάνισιν αὐτοῦ, και

τόν —κατά τὸ δυνατόν— περιορισμὸν τῆς οικονομικῆς ἐπιβαρύνσεως τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν διὰ τὴν ἐκδοσιν αὐτοῦ.

Διὰ τὴν βελτίωσιν τῆς ὕλης τοῦ περιοδικοῦ δὲν θὰ ὀμολήσωμεν, καθ' ὅσον ἡ Συντακτικὴ Ἐπιτροπὴ οὐσιαστικῶς λογοδοτεῖ κάθε μῆνα διὰ τοῦ ἐκάστοτε ἐκδιδόμενου τεύχους. Κατὰ τὸ παρελθὸν ἔτος συνεχίσθη ἡ προσπάθεια αὐξήσεως τῆς κινήσεως τοῦ περιοδικοῦ εἰς τὸ ἐξωτερικόν, εἴτε δι' ἀνταλλαγῆς δι' ἄλλων ξένων περιοδικῶν, εἴτε δι' ἀποστολῆς αὐτοῦ — τιμῆς ἕνεκεν— εἰς ξένα ἐπιστημονικὰ κέντρα.

Ὁ περιορισμὸς τῆς ἐπιβαρύνσεως τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν ἐπετεύχθη διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τῆς ὑπὸ τοῦ Βασιλ. Ἰδρύματος Ἑρευνῶν χορηγηθείσης οικονομικῆς ἐνισχύσεως, καὶ διὰ τῆς ἐξασφαλίσεως μεγάλου ἀριθμοῦ διαφημίσεων. Οὕτω ἐπὶ συνόλου ἐσόδων, πλὴν τῆς ὑπὸ τοῦ Βασιλικῆ Ἰδρύματος Ἑρευνῶν βοήθειας, ἐκ δραχμῶν 113.610, αἱ ἐκ τῶν διαφημίσεων εἰσπράξεις ἀνῆλθον εἰς 75.088 δραχμάς, δηλαδή ἐκάλυψαν τὰ 66,09%. Δεδομένου δὲ ὅτι τὰ ἔξοδα τοῦ περιοδικοῦ κατὰ τὸ παρελθὸν ἔτος ἀνῆλθον εἰς 170.776 δραχμάς, ταῦτα ἐκαλύφθησαν κατὰ τὰ 43,96% ὑπὸ τῶν ἐσόδων τῶν διαφημίσεων.

Ἡ ὑπὸ τοῦ Βασιλικῆ Ἰδρύματος Ἑρευνῶν οικονομικὴ ἐνίσχυσις ἀνῆλθεν εἰς 60.000 δραχμάς, καλύψασα τὰ 35,13% τῶν ἐσόδων τοῦ περιοδικοῦ. Τὰ λοιπὰ ἔσοδα τοῦ περιοδικοῦ ἐξ ἀνατύπων, πωλήσεως τευχῶν κλπ. ἐκ δραχ. 28.521 ἐκάλυψαν τὰ 16,70% τῶν ἐσόδων, ἐνῶ τὰ λοιπὰ 4,21% ἐκαλύφθησαν ὑπὸ τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν διὰ διαθέσεως 10.000 δραχμῶν, μέρος τῶν ὁποίων καὶ παρέμεινεν ἐν τῷ Ταμείῳ διὰ τὴν χρῆσιν τοῦ 1962.

Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο θὰ ἠθέλαμεν νὰ ἀναφερθῶμεν καὶ εἰς τὴν κατὰ τὸν παρελθόντα Ἰούλιον γενομένην ἀλλαγὴν τυπογραφείου, καθ' ὅσον τὸ μέχρι τότε ἔχον ἀναλάβει τὴν ἐκτύπωσιν τοῦ περιοδικοῦ τυπογραφεῖον ἤξιώσε τὴν αὐξῆσιν τῆς κατὰ σελίδα ἀμοιβῆς του.

Κύριοι Συνάδελφοι, ἡ Συντακτικὴ Ἐπιτροπὴ, λογοδοτοῦσα σήμερον ἐνώπιον Ὑμῶν, θὰ ἠθέλεε πλέον τῶν ἤδη λεχθέντων νὰ ἀναφέρῃ καὶ τὰ ἑξῆς : Διὰ λόγους βελτιώσεως τοῦ ἐπιπέδου τοῦ περιοδικοῦ ἠναγκάσθη πολλάκις νὰ παραβιάσῃ τὸ ἥδη ὑπάρχον καὶ ρυθμίζον τὴν λειτουργίαν τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» Καταστατικόν. Τὸ Καταστατικόν αὐτὸ συνετάχθη πρὸ 25ετίας, πολλὰ δὲ σημεῖα αὐτοῦ οὐδὲν διευκολύνουν τὴν ὀμαλὴν λειτουργίαν τοῦ περιοδικοῦ. Καθίσταται ὡς ἐκ τούτου, νομίζομεν, ἀπαραίτητος ἡ τροποποίησις του. Διὰ τοῦτο ἡ Συντακτικὴ Ἐπιτροπὴ ζητεῖ ὅπως τῆς δοθῇ ἡ ἐξουσιοδότησις, νὰ μελετήσῃ τὴν τροποποίησιν τοῦ Καταστατικοῦ καὶ ὑποβάλλῃ σχέδιον καταστατικοῦ πρὸς ἔγκρισιν ἐνώπιον τῆς ἐπομένης Γεν. Συνελεύσεως.

Περαίνουσα ἡ Συντακτικὴ Ἐπιτροπὴ αἰσθάνεται τὴν ἀνάγκην ὅπως εὐχαριστήσῃ διὰ μίαν εἰσέτι φορὰν τὸ Βασιλικὸν Ἰδρυμα Ἑρευνῶν διὰ τὴν σημαντικὴν οικονομικὴν ἐνίσχυσιν του εἰς τὰ «Χημικὰ Χρονικά»

(Παρατεταμένα χειροκροτήματα)

Πρόεδρος. Εἰσερχόμεθα εἰς τὸ 3ον θέμα : Οἰκονομικὸς ἀπολογισμὸς τοῦ ἔτους 1961 τοῦ Διοικ. Συμβουλίου τῆς

Ἐνώσεως καὶ τῆς Διοικήσεως Ἐπιτροπῆς τῶν Χημικῶν Χρονικῶν. Ὁ κ. Παπαγεωργόπουλος ἔχει τὸν λόγον.

Σ. Παπαγεωργόπουλος. Κύριε Πρόεδρε, Κύριοι Συνάδελφοι, ὁ ἀπολογισμὸς τοῦ 1961 καὶ ὁ Προϋπολογισμὸς τοῦ 1962, ἐδημοσιεύθη, ὡς γνωστόν, εἰς τὸ περιοδικὸν «Χημικὰ Χρονικά» τοῦ Ἰανουαρίου. Εὐχαρίστως θὰ ἠθέλα νὰ δώσω οἰανδήποτε ἐπεξηγήσιν ἐφ' ὅσον ἠθέλεε ζητηθῆ ὑφ' οἰουδήποτε συναδέλφου.

Πρόεδρος: Θέμα 4ον : Ἐκθεσις Ἐξελεγκτικῆς Ἐπιτροπῆς.

Α. Παπαγεωργίου. Πρακτικὸν Ἐξελεγκτικῆς Ἐπιτροπῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν καὶ περιοδικοῦ «Χημικὰ Χρονικά».

Α'. Διαχειρίσις Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν.

Οἱ ὑπογεγραμμένοι Κων. Φράγκος Πρόεδρος, Ἄνδρ. Παπαγεωργίου καὶ Δημ. Βαλιούλης μέλη τῆς Ε.Ε. τῆς Ε.Ε.Χ., τῆς προελθούσης ἐκ τῶν ἀρχαιεσιῶν τῆς 16ης Ἀπριλίου 1961 συνελθόντες ἀπὸ 3.2.62 μέχρι 19.2.62 ἐν τοῖς γραφείοις τῆς Ε.Ε.Χ. προέβημεν εἰς τὸν ἔλεγχον τῆς διαχειρίσεως τοῦ ἐνεργητικοῦ καὶ τοῦ παθητικοῦ τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν καὶ τοῦ περιοδικοῦ «Χημικὰ Χρονικά» τοῦ Οἰκονομικοῦ ἔτους 1961.

α) Ἠλέγχθησαν τὰ διπλότυπα εἰσπράξεως τῆς ἀναφερομένης περιόδου, εὐρέθησαν δὲ ἅπασαι αἱ εἰσπράξεις κανονικῶς ἀναγεγραμμέναι εἰς τὰ οἰκεία βιβλία τῆς Ἐνώσεως.

β) Ἠλέγχθησαν ἐπίσης τὰ ἐντάλματα πληρωμῶν καὶ εὐρέθησαν ἐν ἁρμονίᾳ μὲ τὰς οἰκείας ἀποφάσεις τοῦ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ κανονικῶς ἐγγεγραμμένα εἰς τὰ οἰκεία βιβλία ταύτης.

Κατὰ τὸ ἔτος 1961 εἰσεπράχθησαν	Δραχμαὶ	543.422,30
Ἐπὶ ὑπόλοιπον προηγούμενης χρήσεως	»	985.007,55
Ἐδαπανήθησαν	»	347.755,45
Ἀπέμειναν εἰς τὸ Ταμεῖον	»	1.180.674,40

Β'. Διαχειρίσις περιοδικοῦ «Χημικὰ Χρονικά».

Κατὰ τὸν ἔλεγχον τῆς διαχειρίσεως τοῦ περιοδικοῦ «Χημικὰ Χρονικά» εὐρέθησαν κανονικῶς ἐγγεγραμμένα εἰς τὰ οἰκεία βιβλία τοῦ περιοδικοῦ τόσον τὰ ἐντάλματα πληρωμῶν ὅσον καὶ τῶν εἰσπράξεων.

α) Ἐσοδα	Δραχμαὶ	173.610,25
β) Ἐπὶ ὑπόλοιπον προηγούμενης χρήσεως	»	8.035,—
γ) Ἐξοδα	»	170.776,80
Μετρητὰ εἰς Ταμεῖον	»	10.868,44

Ἐν Ἀθήναις τῇ 19ῃ Φεβρουαρίου 1962.

Ὁ πρόεδρος	Τὰ Μέλη
Κ. Φράγκος	Ἄνδρ. Παπαγεωργίου
	Δημ. Βαλιούλης

Πρόεδρος. Θέμα 5ον : Ἐγκρισις Προϋπολογισμοῦ.

Ὁ κ. Παπαγεωργόπουλος ἔχει τὸν λόγον :

Σ. Παπαγεωργόπουλος. Κύριοι Συνάδελφοι, ὁ ἀπολογισμὸς τοῦ Οἴκον. ἔτους 1961 καὶ ὁ Προϋπολογισμὸς τοῦ 1962 ἐδημοσιεύθη εἰς τὸ περιοδικὸν «Χημικὰ Χρονικά» τοῦ Ἰανουαρίου. Παρακαλῶ οἰοσδήποτε συνάδελφος θῆλει οἰανδήποτε ἐπεξηγήσιν νὰ τοῦ δώσωμε, εὐχαρίστως νὰ ἔλθῃ νὰ τοῦ δοθῇ.

(Χειροκροτήματα)

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Συνέδρια - Έκθέσεις

3ον Συνέδριον τῆς Εὐρωπαϊκῆς Ἐνώσεως Χημικῆς Τεχνολογίας. Τὸ συνέδριον τοῦτο συνέρχεται ἀπὸ 20—30 Ἰουνίου 1962 εἰς Olympia - London. Τοῦτο περιλαμβάνει τὰ κάτωθι συμπόσια :

Ἀπὸ 20—22 Ἰουνίου. Συμπόσιον ἐπὶ τῆς ἀλληλεπιδράσεως ὑγρῶν καὶ λεπτῶν σωματιδίων.

25 Ἰουνίου. Συμπόσιον ἐπὶ τοῦ χειρισμοῦ τῶν Στερεῶν.

26 » Συμπόσιον ἐπὶ τῆς βελτιώσεως τῆς μεθόδου παραγωγῆς.

27—29 Ἰουνίου. Συμπόσιον ἐπὶ τῆς φυσικῆς καὶ χημείας τῶν ὑψηλῶν πιέσεων.

Συμπόσιον ἐπὶ τῆς διαβρώσεως. Ἡ Εὐρωπαϊκὴ Ἐνωσις διὰ τὴν διάβρωσιν ὀργανώνει κατὰ τὸ φθινόπωρον τοῦ 1962 Συμπόσιον με θέμα τὴν ἐπίδρασιν τῶν μηχανικῶν τάσεων ἐπὶ τῆς διαβρώσεως.

«Ἡ ἄρωματοποιία κατὰ τὴν ἐποχὴν τῶν πλαστικῶν». Κατὰ τὴν εἰς Παρισίους συνέλευσιν τῆς Ἐταιρείας ἀρωματοποιῶν τῆς Γαλλίας τὴν ἀνοιξιν τοῦ 1961 ἐξητάσθη μεταξὺ ἄλλων καὶ τὸ θέμα «Ἡ ἀρωματοποιία κατὰ τὴν ἐποχὴν τῶν πλαστικῶν». Ἐξητάσθησαν αἱ ἰδιότητες τῶν διαφόρων νεωτέρων πλαστικῶν ὑλῶν, χημικαί, μηχανικαί, φυσικαί καὶ θερμοκρασιαί, τὸ ἱστορικὸν τῆς κατασκευῆς των, κόστος, ἀντίστασις αὐτῶν εἰς τὴν διάβρωσιν καὶ διαπερατότης ὑπὸ τῶν ἀερίων.

Λόγω τῆς καλῆς ἐμφανίσεως, τῆς ἀντοχῆς εἰς τὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς ἐπιδράσεις καὶ τοῦ σχετικῶς χαμηλοῦ κόστους αἱ πλαστικαὶ ὕλαι σήμερον παίζουσι σημαντικὸν ρόλον εἰς τὴν συσκευασίαν τῶν προϊόντων τῆς ἀρωματοποιίας.

Ἐγένετο λεπτομερῆς μελέτη τῶν διαφόρων ἰδιοτήτων τῶν νεωτέρων πλαστικῶν συσκευασίας ἐν σχέσει πρὸς τὸ περιεχόμενον των. Οὕτω π.χ. διὰ τὴν συσκευασίαν τῶν διαφόρων γαλακτωμάτων ἡ ἐπαφὴ μετὰ τὸ πλαστικὸν δὲν πρέπει νὰ προκαλῆ ἀποχωρισμὸν τῶν σιβιδίων ἢ ἀλλοίωσιν εἰς τὸ ἄρωμα. Διὰ τὰς πύδρας ἐκτὸς τῶν ἄλλων τὸ πλαστικὸν δὲν πρέπει νὰ εἶναι διαπερατὸν ὑπὸ τῆς ὑγρασίας. Διὰ τὰ καλλυντικὰ τῶν χειλέων, ἐπειδὴ ἀποτελοῦνται κυρίως ἀπὸ ἐστέρων λιπαρῶν ὀξέων, πρέπει νὰ ἀποφεύγονται αἱ ἐκ πολυστυρολίου πλαστικαὶ ὕλαι, ὡς προσβαλλόμεναι, ἐνῶ αἱ ἐκ πολυαιθυλενίου δεικνύουσι ἀξιόλογον ἀντοχήν. Διὰ τὰ ἀεροσόλια τέλος τὰ πλαστικὰ πλὴν τῶν γενικῶν ἰδιοτήτων πρέπει νὰ ἔχουν καὶ ἀνάλογον μηχανικὴν ἀντοχήν καὶ νὰ μὴ ἐπηρεάζωνται ἀπὸ τὸ ἐγκλειόμενον ἀέριον, Freon, Ἄζωτον, Βουτάνιον κ.τ.λ.

Ἐκθέσις Χημικῆς Τεχνολογίας. Ἐκκυκλοφόρησεν ἡ Ἐτησίαι Ἐκθέσις τῆς Εὐρωπαϊκῆς Ἐνώσεως Χημικῆς Τεχνολογίας διὰ τὸ 1960 εἰς τὴν Ἀγγλικήν, τὴν Γαλλικὴν καὶ τὴν Γερμανικὴν γλῶσσαν. Τιμᾶται 15 D.M. διὰ τὰ μέλη καὶ 30 D.M. διὰ τὰ μὴ μέλη. Θ. Φωτάκης

Ἀπὸ τὸν Διεθνή Χημικὸν Τύπον

Συμπόσιον ἐπὶ τῆς χρησιμοποιοῦσεως τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας (*). Εἰς τὸ τεῦχος τοῦ Αὐγούστου τοῦ Pro-

ceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America δημοσιεύονται πρακτικὰ Συμποσίου Προκεχωρημένης Ἐρεῦνης ἐπὶ τῆς χρησιμοποιοῦσεως τῆς ἡλιακῆς Ἐνεργείας, συγκληθέντος ὑπὸ τῆς Committee on Arrangements for Annual Meeting τῆς Ἐθνικῆς Ἀκαδημίας τῶν Ἐπιστημῶν τῶν Η.Π.Α. Εισηγητής: Farrington Daniels (Chairman).

Ὁ F. Daniels (Solar Energy Laboratory, University of Wisconsin) καθώρισε τὸν σκοπὸν τοῦ Συμποσίου, τὴν ἐνθάρρυνσιν τῆς ἐρεῦνης πρὸς ἀνακάλυψιν νέων τρόπων χρησιμοποιοῦσεως τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας, ὡς εἶπεν δὲ ὀργανώθη τοῦτο περισσότερο διὰ τὴν προβολὴν νέων ἰδεῶν παρὰ διὰ τὴν ἀνασκόπησιν τῆς ἤδη ἐπιτευχθείσης προόδου. Συμμετέσχον οἱ Hugh. L. Dryden καὶ A.E. von Doenhoff. Θέμα : Ἡ ἡλιακὴ ἐνέργεια εἰς τὴν ἐξερεύνησιν τοῦ διαστήματος. V. A. Baum. Θέμα : Ἐρευνᾶν ἐπὶ τῆς χρησιμοποιοῦσεως τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας γενόμεναι εἰς τὴν U.S.S.R. H. Tabor : Ἡλιακοὶ συλλέκται, ἐκλεκτικαὶ ἐπιφάνειαι καὶ θερμικαὶ μηχαναί. George O. G. Löf. Θέμα : Βασικὰ προβλήματα ἐπὶ τῆς ἡλιακῆς ἀποστάξεως. Bertrand A. Landry. Θέμα : Ἐναποθήκευσις τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἡλεκτρισμοῦ. Eugene Rabinowitch. Θέμα : Φωτοχημικὴ χρησιμοποιοῦσις τῆς φωτεινῆς ἐνεργείας. Paul Rappaport. Θέμα : Φωτοηλεκτρισμὸς.

Κατωτέρω δημοσιεύομεν ἐκτενῆ περίληψιν τῆς διαλέξεως τοῦ E. Rabinowitch ὡς περισσότερο ἐνδιαφερούσης ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως.

1.—Ἐπιβλητικὸν παράδειγμα χρησιμοποιοῦσεως καὶ ἐναποθηκεύσεως τῆς φωτεινῆς ἐνεργείας φωτοχημικῶς μᾶς παρέχει ἡ φύσις διὰ τῶν φυτῶν. Ἡ ζωικὴ ἐνέργεια καὶ ἅπαντα τὰ κινουντα τὴν βιομηχανίαν καύσιμα ὀφείλονται εἰς τὴν φωτοσύνθεσιν. Τὰ φυτὰ, ἀποτελοῦντα φωτοχημικὰ ἐργαστήρια τῆς φύσεως, ἀμέσως ἢ ἐμμέσως συνθέτουν ἀπὸ ὕδωρ καὶ CO₂ ἄλας τὰς τροφὰς καὶ συστατικὰ τῶν ζώντων ὀργανισμῶν, οὕτω δὲ ὁ ἄνθρωπος ἐξαρτᾶται ἐξ ὀλοκλήρου διὰ τὴν τροφήν του ἐκ τῶν φυτῶν.

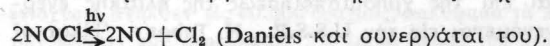
Ἐκ τῆς εἰς 1×10^{18} Kcal ἀνερχομένης φωτεινῆς ἐνεργείας, ἥτις προσπίπτει ἐπὶ τῆς γῆς, τὰ 0,5% δεσμεύονται ὡς χημικὴ ἐνέργεια ὑπὸ τῶν φυτῶν. Τὸ ποσοστὸν δεσμεύσεως τοῦ, εἰς περιοχὰς κεκαλυμμένας διὰ φυτῶν, προσπίπτοντος φωτὸς ἀνέρχεται εἰς 2—3%, εἰς πειράματα μετὰ αἰωρήματα φυτῶν ἀνῆλθεν εἰς 5—7% καὶ εἰς βραχείας διαρκείας ἐργαστηριακὰ πειράματα εἰς 20—30%. Ἡ κατὰ 90—100% φωτοσυνθετικὴ ἀπόδοσις φαίνεται ἀπίθανος.

Αἱ ἀνωτέρω τιμαὶ ὑποδηλοῦν ὅτι ἡ φωτοσυνθετικὴ ἀπόδοσις δὲν περιορίζεται οὐσιαστικῶς ἀπὸ τὴν φύσιν τῆς φωτοσυνθετικῆς διεργασίας ἀφ' ἑαυτῆς ἀλλὰ ἀπὸ δευτερεύοντα παράγοντα, κυρίως δὲ ἀπὸ τὴν περιορισμένην παροχὴν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Ἡ περιορισμένη ἱκανότης τῶν ἐνζύμων νὰ ἐργασθοῦν ταχύτερον

(*) Ἀπόδοσις εἰς τὴν Ἑλληνικὴν ὑπὸ τοῦ κ. Δ. Σαραντάκη

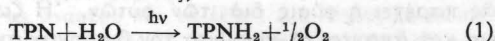
έστω και με ηύξημένην παροχήν CO_2 ενδέχεται να οφείλεται εις λόγους προσαρμογής. Θα ήτο περιττόν να υπάρχει ποσότης ενζύμων μεγαλύτερα της δυναμένης να κατεργασθῇ τὸ διαθέσιμον ποσὸν ὑποστρώματος, διὰ τὸν ἴδιον δὲ λόγον δὲν ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν τὸ ὅτι ἡ χλωροφύλλη ἀπορροφᾷ ὅλον ἢ μέρος τοῦ προσπίπτοντος φωτός, ἐφ' ὅσον ἡ παροχὴ φωτός ὑπερβαίνει κατὰ πολὺ τὴν παροχὴν CO_2 εἰς τὴν φύσιν.

Τὰ ἀνωτέρω μᾶς παρέχουν τὴν δυνατότητα ὄχι μόνον νὰ μιμηθῶμεν *in vitro* τὴν φωτοσυνθετικὴν ἰκανότητα τῶν φυτῶν ἀλλὰ καὶ νὰ ὑπερβῶμεν αὐτὴν διὰ ἐπινοήσεως φωτοχημικῶν συστημάτων με εὐρύτεραν φασματικὴν εὐαισθησίαν (spectral sensitivity) καὶ ἀρχικὸν συντελεστὴν μετατροπῆς καὶ τὸ κυριώτερον ἄνευ ἐνὸς ἀρχικοῦ «φωτεινοῦ κορεσμοῦ» λόγῳ ἐνζυματικῆς συμφορήσεως. Δὲν ὑπάρχει λόγος νὰ πιστεύωμεν ὅτι δὲν θὰ ἀνακαλυφθοῦν ποτὲ φωτοχημικὰ συστήματα μετατρέποντα τὴν ἠλιακὴν ἐνέργειαν εἰς εὐχρηστον χημικὴν ἢ καὶ ἠλεκτρικὴν με ἀπόδοσιν 10–20% τοῦ προσπίπτοντος φωτός, κατὰ τρόπον εὐθηνόν. Προσπάθειαι τινεὶ ἐγένοντο με ἀνόργανα συστήματα ὡς π.χ.

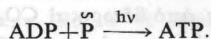


Κατωτέρω θὰ μᾶς ἀπασχολήσουν περισσότερον πολὺπλοκοι ἀντιδράσεις ἀνάλογοι, κατὰ κάποιον τρόπον, με τὰς λαμβανούσας χώραν κατὰ τὰ πρῶτα στάδια τῆς φωτοσυνθέσεως.

2.— *Πρωταρχικὰ στάδια τῆς φωτοσυνθέσεως.* (The primary photochemical process in Photosynthesis). Ἡ ἀκριβὴς φύσις τῶν ἀντιδράσεων διὰ τῶν ὁποίων ἡ φωτεινὴ ἐνέργεια ἀρχικῶς μετατρέπεται εἰς χημικὴν εἰς τὰ φυτὰ παραμένει ἀβεβαία. Βιοχημικὰ δεδομένα ἐμμέσως συνηγοροῦν εἰς τὸ ὅτι αὕτη διεξάγεται διὰ δύο κατευθύνσεων ἤτοι, ἀναγωγὴ τοῦ πυριδίνου-νουκλεοτιδίου ὡς π.χ. TPN ὑπὸ τοῦ ὕδατος,



καὶ μετατροπὴ τῆς διφωσφορικῆς ἀδενοσίνης εἰς τριφωσφορικὴν (φωτοφωσφορυλίωσις)



ὅπου $\overset{\ominus}{\text{P}}$ = ἀνόργανος φωσφορικός ἐστὴρ χαμηλῆς ἐνεργείας.

Ἡ ἐκδοχὴ ὅτι ἡ φωτοφωσφορυλίωσις εἶναι ἡ μόνη πρωταρχικὴ ἀντίδρασις δεσμεύσεως ἐνεργείας εἰς τὴν φωτοσύνθεσιν κατὰ τὸν ὁμιλητὴν φαίνεται ἀπίθανος ἀπὸ τὰ πειραματικὰ δεδομένα, μᾶλλον δὲ αὕτη πρόκειται ἀπὸ μερικὴν ἀντιστροφὴν τῆς (1).

Εἶναι γνωστὸν, ὅτι τὰ TPNH_2 καὶ ATP ἐνεργοῦντα μαζί παρουσίᾳ καταλλήλων ἐνζύμων δύνανται νὰ προκαλέσουν ἀναγωγὴν τοῦ CO_2 μέχρις ὕδατανθράκων. Ἐφ' ὅσον τὸ δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς τοῦ ζεύγους TPN/TPNH_2 εἶναι περίπου $-0,3$ Volt καὶ τοῦ $\text{H}_2\text{O}/\frac{1}{2}\text{O}_2$ περίπου $+0,8$ Volt ἡ ἀντίδρασις (1) ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας ὀδηγεῖ εἰς δέσμευσιν $2 \times 1,1$ eV ἢ $50 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ περίπου ἐλευθέρως χημικῆς ἐνεργείας, ἐνῶ ἡ ἀντίδρασις (2) δεσμεύει μόνον $10 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$.

Πρόσφατα πειραματικὰ δεδομένα συνηγοροῦν εἰς τὸ ὅτι ἡ φωτοσύνθεσις λαμβάνει χώραν τοῦλάχιστον

διὰ δύο πρωταρχικῶν διεργασιῶν εὐαισθητοποιουμένων ὑπὸ δύο μορφῶν τῆς χλωροφύλλης α. Εὐνοήτως αἱ δύο αὗται διεργασίαι δύνανται νὰ ταυτισθοῦν με τὰς ἀντιδράσεις (1) καὶ (2), ἂν καὶ ἡ (2) ἐνδέχεται νὰ προκύπτῃ ἀπὸ τὴν ἀντιστροφὴν τῆς (1). Κατὰ τὸν J. Frank αἱ δύο μορφαὶ τῆς χλωροφύλλης α διαφέρουν εἰς τὸ κατὰ πόσον αὕτη εἶναι συνδεδεμένη με ὑδρόφιλον ἢ ὑδρόφοβον μέσον.

3.— *Πρόληψις τῶν ἀντιστροφῶν ἀντιδράσεων.* (Prevention of Back Reactions). Ἐν ὑπὸ ὄρατοῦ φωτός διεγερθὲν μόριον χλωροφύλλης περιέχει περίπου 45 Kcal/mol ἢ 2 eV ἐνεργείας, ἥτις εἶναι ἀρκετὴ διὰ τὴν μεταφορὰν ἐνὸς ἠλεκτρονίου ἀκόμη ἀπὸ ἓν πολὺ ἀσθενὲς ἀναγωγικὸν εἰς ἓν πολὺ ἀσθενὲς ὀξειδωτικόν, ἢ δυσκολία, ὅμως, ἥτις ἀπαιτεῖ μία εὐφυᾶ λύσιν, ἔγκειται ὄχι τὸσον εἰς τὴν ἐπίτευξιν διὰ τοῦ ὄρατοῦ φωτός μιᾶς ἀρκετᾶ ἐνδεργονικῆς ὀξειδοαναγωγικῆς ἀντιδράσεως ἀλλὰ εἰς τὴν ἐπιτυχῆ πρόληψιν τῆς ἀναστροφῆς τῆς ἀντιδράσεως διὰ τῆς ὁποίας ἀπόλλυται ἡ δεσμευθεῖσα ἐνέργεια. Κατὰ βάσιν τοῦτο δύνανται νὰ ἐπιτευχθῇ εἴτε με χημικὴν σταθεροποίησιν εἴτε με φυσικὸν διαχωρισμὸν τῶν ἀσταθῶν προϊόντων.

Ἡ δομὴ τῆς «φωτοσυνθετικῆς συσκευῆς» εὐνοεῖ τὴν δευτέραν λύσιν. Ἡ δομὴ αὕτη χαρακτηρίζεται ἀπὸ λεπτὰ παράλληλα ἐλασμάτια. Ἐκαστον ἐλασμάτιον πιθανῶς συνίσταται ἀπὸ ἀλλεπάλληλα στρώματα ὑδροφίλου (πρωτεΐδη) καὶ ὑδροφόβου (λιποπρωτεΐδη) ὕλικου, τῆς χλωροφύλλης κειμένης μεταξὺ τῶν δύο φάσεων ὑπὸ μορφήν μονομοριακῆς ἢ καὶ διμοριακῆς στιβάδος.

Δύνανται τις νὰ φαντασθῇ ἓν διηγεμένον μόριον χλωροφύλλης προσφέρον ἓν ἠλεκτρόνιον εἰς «δέκτην» ἐντὸς τοῦ γειτονικοῦ λιποειδοῦς στρώματος καὶ προσλαμβάνον ἓν ἀπὸ τὸ πρωτεϊδικόν, ἢ ἀντιστρόφως. Τὰ προϊόντα οὕτω τῆς ἀντιδράσεως εὐρισκόμενα εἰς διαφορετικὰς φάσεις ὑφίστανται ἐνζυματικὴν σταθεροποίησιν ὀδηγοῦσαν τελικῶς πρὸς ὕδατανθράκας καὶ μοριακὸν ὀξυγόνον ἄνευ κινδύνου ἀμέσου ἐπανασυνδέσεως.

Ἐν τῷ τοῦ Calvin ἢ μεταφορὰ αὕτη παρωμοιάσθη με τὴν τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου εἰς κρυσταλλικοῦς ἀγωγούς. Εἰς μίαν μονομοριακὴν στιβάδα χρωστικῆς, ὅμως, τὸ μόνον τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται εἶναι ἡ μετακίνησις ἠλεκτρονίου ἐντὸς ἐνὸς μόνον μορίου, τοῦτο δὲ εἶναι ἐφικτὸν πάντοτε εἰς ἀρωματικὰ συστήματα, ὑπὲρ τοῦτου δὲ συνηγορεῖ καὶ ἡ μὴ κρυσταλλικὴ ὑφὴ τῶν μονομοριακῶν στιβάδων τῆς χλωροφύλλης *in vivo*.

4.— *Παραλλαγὰι τῆς φωτοσυνθετικῆς πορείας.* (Variations of the Photosynthetic Process). Ἡ φωτοσυνθετικὴ συσκευὴ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῇ με διαφόρους παραλλαγὰς εἰς τὸ γενικώτερον θέμα τῆς φωτοσυνθέσεως. Οὕτω π.χ. δυνάμεθα νὰ ἀντικαταστήσωμεν τὸ CO_2 δι' ἄλλου ὀξειδωτικοῦ (Fe^{+++} , κινόνας, χρώματα) ὅποτε ὅμως χρησιμοποιοῦμεν ἐλευθέρους κυττάρων χλωροπλάστας (ἢ βενζοκινόνη δρᾶ καὶ ἐπὶ ἀκεραίων κυττάρων). Ἐπίσης δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν ἀντὶ ὕδατος διάφορα ἀναγωγικά (ὡς μοριακὸν ὑδρογόνον, H_2S ἢ RH_2).

Με τὰς ἀνωτέρω παραλλαγὰς ἢ κβαντικὴ ἀπόδο-

σις (quantum efficiency) ή τó φάσμα δράσεως (action spectrum) τής φωτοσυνθέσεως δέν μεταβάλλεται κατά πολύ, τó ποσόν δέ τής ένεργείας τó όποιον μετατρέπεται εις χημικήν τοιαύτην είναι μικρόν, άκόμη δέ και άρνητικόν. Δηλαδή εις τάς άνωτέρω αντίδράσεις τó φώς παρέχει τήν ένεργειαν ένεργοποίησεως μιás ήδη βραδείας αντίδράσεως.

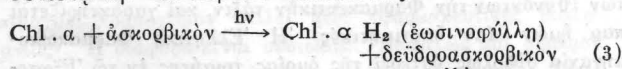
5.— *Πρότυποι αντίδράσεις in vivo.* 'Αντιδράσεις in vitro άνάλογοι με τάς φωτοσυνθετικές (διαφόρους όξειδοαναγωγάς) διά τήν δέσμευσιν φωτεινής ένεργείας δέον νά πληρούν τούς άκολουθούς όρους :

(I) 'Η αντίδρασις πρέπει νά είναι εύαισθητοποιουμένη (sensitized) ούτως ώστε ή άπορροφώσα τó φώς χρωστική νά έπαναγεννάται ως ή χλωροφύλλη εις τήν φωτοσύνθεσιν.

(II) Τά προϊόντα τής όξειδώσεως και άναγωγής δέον νά μη αντίδρουν άμέσως μεταξύ των, αλλά νά έπιζούν άρκετόν χρονικόν διάστημα, ώστε νά δύνανται νά διαχωρισθούν.

Κατά τήν φωτοσύνθεσιν τά τελικά προϊόντα O₂ και CH₂O είναι σταθερά πρακτικώς έπ' άόριστον. 'Εκαστον διηγεμένον μόριον δύναται νά θεωρηθής ως ίσχυρόν άναγωγικόν, δυνάμενον νά άποβάλλη τó διηγεμένον ήλεκτρόνιον του, ή πολλακίς ως ίσχυρόν όξειδωτικόν, δυνάμενον νά προσλάβη ήλεκτρόνιον. 'Υπάρχουν ίσχυραί ένδειξεις ότι και εις τά πλέον φωτοχημικά σταθερά συστήματα, περιέχοντα όξειδώσιμα ή δυνάμενα νά άναχθούν συστατικά, λαμβάνουν χώραν λανθάνουσαι φωτοχημικάί όξειδοαναγωγαί έξουδετερούμεναι άμέσως ύπό αντίστροφών αντίδράσεων. Τó πρόβλημα έγκειται εις τήν εύρεσιν συστημάτων έπιτροπόντων άμεσόν σταθεροποίησιν και διαχωρισμόν τών πλουσιών εις ένεργειαν προϊόντων τής όξειδοαναγωγής. 'Ελάχιστα τοιαύτα συστήματα έχουν άνευρεθής και μελετηθής έν λεπτομερεία.

'Ιδιαίτερα προσοχή έχει δοθής εις συστήματα περιέχοντα διαλελυμένην χλωροφύλλην. Τó σύστημα χλωροφύλλη - άσκορβικόν διαλελυμένα εις πυριδίνην συνιστά τήν «άντίδρασιν Krasnovsky»



όπου έωσινοφύλλη = έρυθρά ένωσησιν πιθανώς χλωροφύλλης με 2 ύδρογόνα

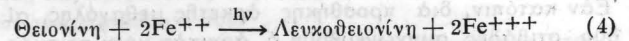
Τó κανονικόν δυναμικόν όξειδοαναγωγής τού ζεύγους άσκορβικόν / δεϋδροασκορβικόν είναι 0,0 Volt, ένφ τó τού συστήματος χλωροφύλλη / έωσινοφύλλη δέον νά είναι άρνητικόν διότι ή (3) άλλάσσει φοράν εις τó σκότος. 'Η έωσινοφύλλη άνάγει τήν ριβοφλαβίνην ή μερικά άλλα όξειδωτικά με κανονικά δυναμικά μέχρι τών -0,3 Volt πρós λευκοενώσεις, αύτη δέ μετατρέπεται πάλιν εις χλωροφύλλην.

'Η δέσμευσις ένεργείας κατά τήν φωτοαναγωγήν τής ριβοφλαβίνης ύπό τού άσκορβικού άνέρχεται εις 2X0,2 eV ή περίπου 9 Kcal/mol. Κατά τόν Bannister αύτη έχει κβαντικήν άπόδοσιν τής τάξεως 0,2 και ούτω ό συντελεστής μετατροπής ένεργείας άνέρχεται εις 4%.

Τó σύστημα Krasnovsky ούτω, άν και με μικράν άπόδοσιν, ίκανοποιεί τά δύο κριτήρια, δηλ. έναποθηκεύει χημικήν ένεργειαν και δύναται νά χρησιμοποιηθής διά εύαισθητοποίησιν.

Τά προϊόντα λευκοριβοφλαβίνη και δεϋδροασκορβικόν έπαναντιδρουν, αλλά σχετικώς βραδέως, μέχρι τούδε δέ δέν έχουν εκτελεσθής πειράματα διαχωρισμού αύτων (π.χ. διά κατανομής μεταξύ δύο μη μιγνυόμενων ύγρων) ή διά τήν παραγωγήν ήλεκτρικού ρεύματος (άν και ό Evstigneen διέκρινε τήν ύπαρξιν φωτογαλβανικού δυναμικού μεταξύ δύο ήλεκτροδίων πλατίνης βυθισμένων εις φωτιζόμενον και μη φωτιζόμενον διάλυμα χλωροφύλλης/άσκορβικού).

Εϋρύτερον έμελετήθη τó φωτογαλβανικόν τούτο φαινόμενον εις σύστημα συνιστάμενον άπό διάλυμα τού θειαζινικού χρώματος θειονίνη και άλατος Fe⁺⁺ αντίδρώντων συμφώνως πρós τήν



Δι' αύτης δύναται νά ληφθής φωτογαλβανικόν δυναμικόν μέχρι 400 mV και ήλεκτρικόν ρεύμα ίσχύος μερικών δεκάτων τού 1% τού άπορροφώμενου φωτός.

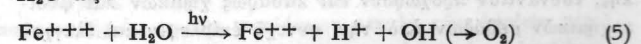
'Η άπόδοσις τής μετατροπής εις ήλεκτρικήν ένεργειαν, εις τήν περίπτωσιν ταύτην, έξαρτάται άπό τόν λόγον τών ταχυτήτων τής όμογενοϋς και έτερογενοϋς αντίστροφου αντίδράσεως. Διά νά μειωθής ούτος δέον νά έλαττωθής ή ήλεκτρολυτική πόλωσις, νά αύξηθής ή έπιφάνεια τών ήλεκτροδίων και ό όγκος τού διαλύματος νά μειωθής, έπίσης δέ άπαιτείται ίσχυρά άνάδευσις διά νά άποφύγωμεν τήν αύξησιν τής συγκεντρώσεως Fe⁺⁺ και Fe⁺⁺⁺ εις τó φωτισόμενον και μη φωτισόμενον μέρος τού συστήματος άντιστοίχως.

'Ως και εις φωτογαλβανικόν σύστημα ούτω δυναμέθα νά θεωρήσωμεν τούς ήλιακούς συσσωρευτάς ή φωτοστοιχεία ως συστήματα όξειδοαναγωγής, όπου ή άπορροφώσα τó φώς στιβάς παίξει τόν ρόλον φωτοαναγωγικού, δίδουσα ήλεκτρόνια εις τήν μη φωτιζόμενην τοιαύτην. 'Η έπάνοδος τών ήλεκτρονίων εις τήν «θετικήν όπήν» έμποδίζεται άπό τó φράγμα δυναμικού μεταξύ τών δύο στιβάδων ούτω δέ μέγα μέρος τών ήλεκτρονίων επανέρχεται διά τó έξωτερικό κυκλώματος.

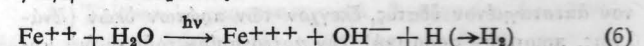
Είναι δυνατόν πραγματικώς ή σταθερότης και ή άπόδοσις τών κρυσταλλικών συστημάτων νά μη αντιπαραβάλλεται με τήν τών φωτογαλβανικών συστημάτων, αλλά είναι πιθανόν τó κόστος κατά μονάδα έπιφανείας διά τά τελευταία νά είναι μικρότερον.

Τά κρυσταλλικά συστήματα δέν δύνανται νά διαφυλάξουν τήν δεσμευθείσαν ένεργειαν λόγω τής μικράς τιμής τού «φράγματος δυναμικού» και τής μικράς χωρητικότητας τού συστήματος, αλλά μετατρέπουν αύτην άμέσως εις ήλεκτρικήν τοιαύτην. Είναι όμως δυνατόν νά θεωρήσωμεν φωτοχημικά συστήματα ίκανά νά έναποθηκεύουν χημικήν ένεργειαν έπ' άόριστον χρόνον, ως τούτο συμβαίνει εις τά φυτά, τά όποια παράγουν όργανικήν ύλην και O₂.

Μία έλκυστική περίπτωση εις ή παραγωγή έκρηκτικού τινος, αλλά μετασταθοϋς, μίγματος ως π.χ. H₂+O₂. Ούτω, φωτοχημικώς διηγεμένα Fe⁺⁺⁺ όξειδώνουν τó H₂O ως :



ένφ διηγεμένα Fe⁺⁺ δύνανται νά προκαλέσουν άναγωγήν τού H₂O ως



Ἡ κβαντική απόδοσις τῶν συστημάτων αὐτῶν εἶναι μικρά, τοῦτο ὅμως λίαν πιθανῶς ὀφείλεται εἰς διαφόρους ἀντιστρόφους ἀντιδράσεις καὶ ὄχι εἰς τὰς πρωταρχικὰς ἀντιδράσεις (5) καὶ (6).

Μία εὐφυῆς λύσις ἀπαιτεῖται καὶ ἐδῶ διὰ τὸν ἔγκαιρον διαχωρισμὸν τῶν προϊόντων πρὶν ταῦτα ἐπανατιδράσουν. Τὸ κατωτέρω πείραμα σκιαγραφεῖ τὸ ἀνωτέρω πρόβλημα.

Ἡ ἀντίδρασις θειονίνη/ Fe^{++} δύναται νὰ λάβῃ χώραν εἰς ἀναδευθὲν γαλάκτωμα (ἀπουσία ἀέρος) ὕδατος—αἰθέρος. Εἰς τὸ σκότος ἡ ὕδατικὴ στιβάς ἐπανακτᾷ πολὺ μικρὸν μέρος τοῦ ἀρχικοῦ τῆς χρωματισμοῦ, ἐνῶ ἡ στιβάς τοῦ αἰθέρος παραμένει ἄχρους. Ἐὰν κατόπιν, διὰ προσθήκης ἀρκετῆς μεθανόλης, αἱ δύο στιβάδες συγχωνευθοῦν ὁ ἀρχικὸς χρωματισμὸς ἐπανέρχεται. Προφανῶς μέγα μέρος τῆς ἀναχθείσης θειονίνης εὐρίσκεται ἀρχικῶς εἰς τὴν αἰθερικὴν στιβάδα ἐνῶ τὰ Fe^{+++} εἰς τὴν ὕδατικὴν. Οὕτω ἡ δεσμευθεῖσα φωτεινὴ ἐνέργεια ἐλευθερώνεται κατόπιν ὁμογενοποιήσεως τῶν δύο φάσεων. Δύο ἠλεκτρόδια ἐκ λευκοκρῦσου ἐξ ὧν τὸ ἓν ἐμβαπτισμένον εἰς τὴν ὕδατικὴν στιβάδα καὶ τὸ ἕτερον εἰς τὴν αἰθερικὴν, δίδουν διαφοράν δυναμικοῦ περίπου 0,3 V.

Ἐν ἐνδιαφέρον πείραμα ἐξετέλεσεν ὁ Kallmann. Οὗτος εὗρεν ὅτι δταν λεπτότατον ὑμένιον ἐκ κρυστάλλου ἀνθρακενίου (ὡ 10 μ πάχους), διαχωρίζον δύο

ποσότητες ἠλεκτρολύτου τινός, φωτισθῆ μονοπλεύρως, λαμβάνει χώραν φωτοβολταϊκὸν φαινόμενον με ἀποτελεσμα τὴν φόρτισιν τῆς φωτιζομένης ἐπιφανείας τοῦ ἀνθρακενίου ἀρνητικῶς καὶ τῆς ὀπισθίας θετικῶς. Ἐὰν ἐμβαπτισθοῦν δύο ἠλεκτρόδια εἰς τὰς δύο πλευρὰς καὶ συνδεθοῦν ἐξωτερικῶς με ἀγωγὸν προκύπτει ροὴ ἠλεκτρονίων μέσω τοῦ φωτισμένου κρυστάλλου. Αὕτη τροφοδοτεῖται ἀπὸ ἠλεκτρόνια ἐλευθερούμενα εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην τῆς φωτιζομένης πλευρᾶς καὶ προσλαμβάνόμενα ἀπὸ τὴν ὀπισθίαν πλευρὰν τοῦ ὑμενίου. Τελικῶς ἔπρεπε νὰ λαμβάνεται H_2 ἀπὸ τὴν μίαν πλευρὰν καὶ O_2 ἢ Cl_2 ἀπὸ τὴν ἄλλην, εἰς τὴν πραγματικότητα ὅμως δὲν παρετηρήθη τοῦτο.

Ὁ Kallmann θεωρεῖ ὅτι εἶναι δυνατόν ἡ διάσπασις τοῦ H_2O κατὰ τοιοῦτον τρόπον νὰ συμβαίη καὶ κατὰ τὴν φώτοσύνθεσιν. Πραγματικῶς ἡ ὑπαρξις μιᾶς ἀναλογίας μεταξὺ τῆς δράσεως τοῦ κρυσταλλοῦ τοῦ ἀνθρακενίου καὶ τῆς χλωροφύλλης εἶναι μία ἐλκυστικὴ ὑπόθεσις.

Ἄδιάφορον κατὰ πόσον τοῦτο συμβαίνει ἢ ὄχι πάντως τὸ σύστημα τοῦ Kallmann δίδει μίαν ἰδέαν τῆς «εὐφυοῦς λύσεως», ἡ ὁποία ἀναμένεται διὰ τὴν ἐπίλυσιν τοῦ προβλήματος τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν προϊόντων μιᾶς ἐνδεργονικῆς φωτοχημικῆς ἀντιδράσεως καὶ ἐπιτεῦξιν οὕτω πως μιᾶς διατηρησίμου ἐναποθηκεύσεως φωτεινῆς ἐνεργείας.

Η ΘΕΣΙΣ ΨΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΙΣ ΤΑΣ ΦΑΡΜΑΚΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Ἡ ἔνωσις τῶν Ἑλλήνων Χημικῶν ἀπήντησε ὡς κάτωθι εἰς τὸ δημοσιευθὲν εἰς τὸν «Ἀγῶνα τῶν Φαρμακοποιῶν» ἔγγραφον τοῦ Καθηγητοῦ κ. Μακρῆ πρὸς τὸ Α.Υ.Σ.

Ἀξιότιμε Κύριε Διευθυντά,

Εἰς τὸ φύλλον τῆς ἐγκρίτου ἐφημερίδος σας τῆς 1.2.62 δημοσιεύεται ἐπιστολὴ τοῦ Καθηγητοῦ τῆς Φαρμακευτικῆς Χημείας καὶ Φαρμακογνωσίας τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης κ. Κ. Γ. Μακρῆ ἀπευθυνομένη πρὸς τὸ Α.Υ.Σ. με θέμα «τὸ ὑπόμνημα τῶν Καθηγητῶν τῆς Χημείας προκειμένου περὶ τῆς θέσεως τῶν χημικῶν εἰς τὴν Φαρμακευτικὴν Βιομηχανίαν».

Ἐπειδὴ τὰ διαλαμβανόμενα ἐν τῇ ἐπιστολῇ ταύτῃ ἀφίστανται τῆς πραγματικότητος ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν θέσιν τοῦ Χημικοῦ εἰς τὴν Φαρμακευτικὴν Βιομηχανίαν καὶ τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς Ἑλληνικῆς Φαρμακοβιομηχανίας ὡς «φαρμακοτεχνικῆς», ἐπειδὴ ὡσαύτως ἡ θέσις τοῦ χημικοῦ εἰς τὴν βιομηχανίαν παραγωγῆς φαρμάκων εἶναι ἀπολύτως φυσικὴ καὶ ἐνδεδειγμένως καθωρισμένη, θεωροῦμεν ὑποχρέωσίν μας ὅπως ἀπαντήσωμεν εἰς τὸν κ. Καθηγητὴν ἀποδεικνύοντες τὸ ἀβάσιμον τῶν ἀπόψεών του.

1. Εἰς τὴν ἐν λόγῳ ἐπιστολῇ ὁ κ. Καθηγητὴς ποιεῖται κατάχρησιν τοῦ ὅρου «Φαρμακοτεχνικὴ Βιομηχανία». Ὁ ὅρος οὗτος κατὰ τὴν γνώμην μας εἶναι ἀτυχῆς, καθ' ὅσον αἱ σήμερον ἐφαρμοζόμεναι μέθοδοι παραγωγῆς φαρμάκων, οὐδὲν βασίζονται ἐπὶ τῆς τεχνικῆς τῆς γαλνικῆς φαρμακευτικῆς, τοῦναντίον προχωροῦν ἐπὶ καθαρῶς χημικῶν καὶ φυσικοχημικῶν μεθόδων ὑπὸ τὴν συνεχῆ ἐπίβλεψιν καὶ ἔλεγχον τοῦ ὑπευθύνου χημικοῦ. Ἡ πορεία αὕτη τῆς παραγωγῆς συντελεῖται με τὴν ἐξασφάλισιν καταλλήλως παρασκευαζομένου ἀπεσταγμένου ὕδατος, ἔλεγχον τῶν πρώτων ὑλῶν (ἀνάλυσις, ποιοτικὴ - ποσοτικὴ), τὴν κατεργασίαν τούτων διὰ μη-

χανημάτων καὶ διὰ τῆς ἐφαρμογῆς γενικῶν τεχνολογικῶν μεθόδων τῆς χημικῆς Βιομηχανίας. Οὕτω δημιουργοῦνται τὰ φαρμακευτικὰ παρασκευάσματα, τῶν ὁποίων ὁ τελικὸς ἔλεγχος τῆς συστάσεώς των ἀπαιτεῖ τὰς εἰδικὰς γνώσεις τοῦ χημικοῦ. Οὕτω, ἐπὶ πλέον, ὁ θεράπων ἰατρός ἔχει σταθερὰς συστάσεως φαρμακευτικὸν παρασκευάσμα.

2. Ὁ χαρακτηρισμὸς τῆς Ἑλληνικῆς Φαρμακοβιομηχανίας ὡς καθαρῶς «Φαρμακοτεχνικῆς» εἶναι ἐνδεικτικὸς τῶν ἐπικρατουσῶν ἀντιλήψεων, εὐτυχῶς εἰς μικρὰν μόνον μερίδα τῶν ἰθυνόντων τὴν Φαρμακευτικὴν τάξιν, καὶ χαρακτηρίζεται παρ' ἡμῶν λίαν ὑποτιμητικὸς. Ἡ Ἑλληνικὴ Φαρμακοβιομηχανία οὐδὲν ὅπως ὑστερεῖ τῆς ὁμοίας τοιαύτης ἐν τῷ Ἐξωτερικῷ με μόνην ἐξαιρέσιν τὸν τομέα ἐρεῦνης, ὁ ὁποῖος δὲν δύναται νὰ γίνῃ σήμερον ὑπὸ φαρμακοποιῦ. Τὸ ὅτι ἡ χώρα μας στερεῖται βιομηχανίας συνθετικῆς παραγωγῆς ὀργανικῶν προϊόντων δὲν εἶναι θέμα τῶν παρόντων δημοσιευμάτων.

Τὸ γεγονός τοῦτο ὅμως δὲν ἠμπόδισεν οὔτε ἀπέκλεισε μίαν ἐπιτυχή ἀνάπτυξιν ἐγχωρίου φαρμακοβιομηχανίας με παραγωγὴν ἀξιολόγων φαρμακευτικῶν προϊόντων γνωστῶν εἰς πλείσταξ ξένας χώρας. Τὸ τελευταῖον ἐξετιμήθη δεόντως παρ' εἰδικῶν τῆς φαρμακοβιομηχανίας χωρῶν με ἀνεπτυγμένην συνθετικὴν παραγωγὴν ὀργανικῶν οὐσιῶν, οἱ ὁποῖοι ἐπισκεφθέντες τὰς ἐγκαταστάσεις τῶν ἑλληνικῶν φαρμακοβιομηχανιῶν εὗρον αὐτὰς καταλλήλους διὰ τὴν παραγωγὴν τῶν φαρμακευτικῶν προϊόντων τῶν οἰκῶν ἐξωτερικοῦ, καὶ οἱ ὁποῖοι ἔδειξαν ἐνδιαφέρον ὅπως παραχθοῦν τὰ προϊόντα των εἰς τὴν Ἑλληνικὴν φαρμακοβιομηχανίαν.

3. Ἡ εἰδικὴ φαρμακοτεχνικὴ μόρφωσις τοῦ φαρμακοποιῦ, προσηρμοσμένη ἐπιτυχῶς εἰς τὸν προσανατολισμὸν ἐπιστήμονος ἐπαγγελματίου, εἶναι μὲν ἐπαρκῆς διὰ τὸ ἐν τῷ Φαρμακείῳ μικρὸν ἐργαστήριον, ἀφοῦ δὲν διαφέρει ἀναλόγων τεχνικῶν

μεθόδων εφαρμοζομένων ἤδη ἀπὸ ἀρχαιοτάτων χρόνων εἰς τὴν γαληνικὴν φαρμακευτικὴν, οὐδεμίαν ὅμως σύγκρισιν δύναται νὰ ἔχη μὲ τὰς σύγχρονους τεχνολογικὰς μεθόδους τὰς εφαρμοζομένας εἰς τὴν σύγχρονον μαζικὴν παραγωγὴν φαρμακευτικῶν ἰδιοσκευασμάτων.

4. Ὁ Ἕλλην χημικὸς μὲ τὴν μόρφωσίν του εἰς τὰς Ἀνωτάτας Σχολὰς ἀνταπεκρίθη πληρέστατα εἰς ὅλας τὰς ἀπαιτήσεις τῆς πάσης φύσεως βιομηχανικῆς παραγωγῆς, ἰδιαιτέρως δὲ τῆς φαρμακοβιομηχανικῆς παραγωγῆς.

Τοῦτο ἀποδεικνύεται ἐκ τῆς κατὰ προτίμησιν ἀπασχολήσεως τῶν χημικῶν εἰς τὴν Φαρμακευτικὴν βιομηχανίαν ὑπὸ τοὺς ἰσχύοντας ὅρους ἐλευθέρως ἐκλογῆς, γέγονός τὸ ὅποιον γνωρίζει ὁ κ. Καθηγητῆς, ὅπως, δὲν ἀμφιβάλλομεν, ὅτι κατέχει ἅπαντα τὰ διὰ τῆς παρούσης μας ἐκτεθέντα. Ταῦτα πρὸς ἀποκατάστασιν τῆς δεινῶς καὶ σκοπίμως δοκιμασθείσης ἀληθείας.

Μετὰ πάσης τιμῆς

Ἐνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν

Ὁμοίως ὁ Σύνδεσμος Χημικῶν Βορείου Ἑλλάδος ἀπέστειλε τὴν κάτωθι ἐπιστολὴν εἰς τὸν «Ἀγῶνα τῶν Φαρμακοποιῶν» εἰς ἀπάντησιν τοῦ ἐγγράφου τοῦ κ. Μακρῆ.

Ἀξιότιμε κ. Διευθυντά,

Εἰς τὸ φύλλον τῆς ὑφ' ὑμῶν ἐκδιδομένης ἐφημερίδος ΑΓΩΝ ΤΩΝ ΦΑΡΜΑΚΟΠΟΙΩΝ δημοσιεύεται ἐγγράφον τοῦ Δ/τοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου Φαρμακευτικῆς Χημείας καὶ Φαρμακογνωσίας τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης Καθηγητοῦ κ. Γ. Μακρῆ πρὸς τὸ Ἀνώτατον Ὑγειονομικὸν Συμβούλιον εἰς ἀπάντησιν ὑπομνήματος 16 καθηγητῶν τῆς χημείας τῶν Πανεπιστημίων Ἀθηνῶν καὶ Θεσσαλονίκης καὶ τοῦ Πολυτεχνείου.

Ὁ Καθηγητῆς κ. Μακρῆς εἰς τὸ ἐγγράφον του ἀσχολεῖται ἀπ' ἐνός μὲν μὲ τὴν γραμματικὴν ἔννοιαν τοῦ ὅρου «παρὰ λόγως», ἀπ' ἑτέρου δὲ μὲ τὸ νὰ καταταδικάσῃ συλλήβδην τὰ ὑπόλοιπα ἐπιχειρήματα τῶν 16 καθηγητῶν τῆς χημείας τῶν δύο Πανεπιστημίων μας καὶ τοῦ Πολυτεχνείου.

Θὰ μᾶς ἐπιτρέψῃ ὁ κ. Καθηγητῆς νὰ ἔχωμεν ἀντιρρήσεις διὰ τὴν ἀντικειμενικότητα τῆς κριτικῆς του. Ὅμιλεϊ περὶ «φαρμακοτεχνικῆς βιομηχανίας», ἐνῶ φρονοῦμεν ὅτι τὸ ἐπίμαχον Νομοσχέδιον ὁμιλεῖ περὶ «φαρμακευτικῆς βιομηχανίας». Ἡ διαφορά εἶναι οὐσιώδης. Ἀσφαλῶς καὶ σήμερον ἡ Ἑλληνικὴ Φαρμακευτικὴ Βιομηχανία παρασκευάζει, ἔστω καὶ εἰς περιορισμένην κλίμακα, φάρμακα, τὰ ὅποια καὶ ὁ κ. καθηγητῆς ἀναγνωρίζει ὅτι εἶναι ἔργον τοῦ χημικοῦ. Ἐξ ἄλλου τὸ ζήτημα τῆς προσλήψεως χημικῶν ἢ φαρμακοποιῶν εἰς τὰς φαρμακευτικὰς βιομηχανίας ρυθμίζεται ὄχι βάσει τῆς σήμερον ὑπαρχούσης καταστάσεως, ἀλλὰ διὰ μακρότερον χρονικὸν διάστημα ὅποτε αἱ συνθήκαι ἀσφαλῶς θὰ ἔχουν ἀλλάξῃ καὶ ἡ παρασκευὴ φαρμάκων θὰ ἔχει προωθηθῆ περαιτέρω.

Οἱ χημικοὶ οὐδέποτε ἠξίωσαν τὴν μονοπώλησιν τῶν διαφόρων ἐπιστημονικῶν κλάδων δι' ἑαυτούς, ἀλλὰ συνεπεῖς πρὸς τὸ σύγχρονον ἐπιστημονικὸν πνεῦμα, τὸ ὅποιον ἐπικρατεῖ εἰς ὅλον τὸν κόσμον ζητοῦν συνεργασίαν ἐπιστημόνων καὶ εἰδικότητων, ἢ ὅποια συνεργασία μόνον ὠφέλειαν θ' ἀποφέρει. Εἰς ὅ,τι μάλιστα εἰδικώτερον ἀφορᾷ τὰ φάρμακα πέραν τῶν φαρμ/ῶν καὶ χημικῶν ἀρμόδιοι, εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τοῦλάχιστον τὸν ἔλεγχον αὐτῶν, κυρίως βιολογικόν, εἶναι περαιτέρω οἱ φυσιολόγοι, οἱ ἰατροὶ ἀκόμη καὶ οἱ κτηνίατροι.

Ἄν θέλωμεν συνεπῶς νὰ προοδεύσῃ ἡ φαρμακευτικὴ βιομηχανία καὶ εἰς τὸν τόπον μας καὶ νὰ παύσῃ νὰ παῖξῃ

ρῶλον ἐργαστηρίου συσκευασίας, ρῶλον εἰς τὸν ὅποιον θέλει νὰ τὴν περιορίσῃ ὁ κ. καθηγητῆς, πρέπει ὄχι μόνον νὰ ἐπιτρέψωμεν ἀλλὰ νὰ ἐπιβάλωμεν τὴν ὑπαρξίν καὶ συνεργασίαν πολλῶν ἐπιστημόνων, διαφόρων εἰδικότητων, ἀπὸ τοὺς ὁποίους οἱ χημικοὶ εἶναι ἐκεῖνοι οἱ ὅποιοι κατ' οὐδένα τρόπον εἶναι δυνατὸν νὰ ἀγνοηθοῦν. Ὅσον ἀφορᾷ τέλος τὴν παρατήρησιν ὅτι: «ἐὰν ὑπηρετοῦν σήμερον εἰς τὰς φαρμακευτικὰς βιομηχανίας κατὰ τὸ πλεῖστον χημικοὶ πρέπει νὰ ἀναζητηθῇ εἰς ἄλλα ἐκτὸς τῆς ἐπιστημονικῆς τῶν καταρτίσεως αἷτια...» ἀναμένομεν ἀπὸ τὸν σεβαστὸν κ. καθηγητῆν νὰ ἀναφερθῇ συγκεκριμένως εἰς αὐτά, μὲ τὴν ἀρμόζουσαν καὶ διακρίνουσαν αὐτὸν ἐπιστημονικὴν ὀντότητα, ὥστε νὰ δυνηθῇ πᾶς ἀμερόληπτος παρατηρητῆς νὰ κρίνῃ τὴν ὀρθότητα τῶν «ἐπιχειρημάτων» του.

Ἡμεῖς ἐξακολουθοῦμεν νὰ ἔχωμεν τὴν γνώμην ὅπως ἀφεθοῦν ἐλευθέροι οἱ φαρμακοβιομήχανοι νὰ ἐπιλέγουν ἐλευθέρως μεταξὺ τῶν φαρμακοποιῶν καὶ χημικῶν τοὺς καταλληλοτέρους καὶ πλέον ἀποδοτικὸς διὰ τὰς βιομηχανίας τῶν ἐπιστήμονας. Εὐχαριστοῦντες διὰ τὴν φιλοξενίαν διατελοῦμεν

Μετὰ τιμῆς

Ὁ Πρόεδρος

Παναγιώτης Γούναρης

Ὁ ἀντιπρόεδρος

Ἀνδρέας Βαλταδόρος

Σημείωσις : Τὸ εἰς τὸν «Ἀγῶνα τῶν Φαρμακοποιῶν» δημοσιευθὲν ἐγγράφον τοῦ κ. Μακρῆ περιλαμβάνει τὰ κάτωθι :

Πολλὴ ὀρθῶς εἰς τὸ ὑπὸ συζήτησιν σχέδιον Νόμου περὶ φαρμακευτικῶν παρασκευασμάτων γίνεται ἐπανόρθωσις παλαιᾶς ἐσφαλμένης ἀντιλήψεως ἐξ ἀφορμῆς τῆς ὁποίας διὰ τῆς ἰσχυοῦσης νομοθεσίας δίδεται τὸ δικαίωμα καὶ εἰς τοὺς πτυχιούχους τῆς Χημείας νὰ καταλαμβάνουν ὑπεύθυνον θέσιν εἰς τὴν Φαρμακοτεχνικὴν Βιομηχανίαν.

Κατὰ τὸ ἐν ἐπικεφαλίδι ὑπόμνημα, ὑπογραφομένου ὑπὸ 16 συναδέλφων τῶν Πανεπιστημίων Ἀθηνῶν καὶ Θεσσαλονίκης καὶ τοῦ Πολυτεχνείου Ἀθηνῶν, ἡ προτεινομένη ἐπανόρθωσις χαρακτηρίζεται **π α ρ ἄ λ ο γ ο ς** καὶ ὡς ἀντικειμένη πρὸς τὰ διεθνῶς ἰσχύοντα.

Εἶναι προφανὲς ὅτι ὁ συντάξας τὸ ὑπόμνημα καὶ οἱ ὑπογράψαντες αὐτὸ δὲν ἐστάθμισαν τὴν βαρύτητα τῶν λέξεων. Τοῦτο συνάγεται ἐκ τῆς ἀκολούθου περικοπῆς τοῦ ὑπομνήματος: «διὰ τοῦ ὡς ἄνω σχεδίου Νόμου περιέρονται **π α ρ ἄ λ ο γ ο ς** ὅλαι αὐταὶ αἱ ἀρμοδιότητες εἰς μόνους τοὺς φαρμακοποιούς».

Τὸ ἐπίρρημα **π α ρ ἄ λ ο γ ο ς**, ἔχει τὴν ἔννοιαν ὅτι ἡ προτεινομένη τροποποίησις ἐγένετο ἐκτὸς ὑπολογισμοῦ, ἀλόγως, ἀνοήτως, ἀπατηλῶς, δολίως.

Θὰ ἦτο πλήρως δικαιολογημένος ὁ ἀνωτέρω βαρὺς χαρακτηρισμὸς, ἐὰν τὰ ἀκολουθοῦντα ἐπιχειρήματα ἦσαν βάσιμα.

Ἡ ἀναφερομένη εἰς τὸ ὑπόμνημα: «τεραστία συμβολὴ τῶν χημικῶν ἀπανταχοῦ τοῦ κόσμου εἰς τὴν μελέτην, ἀνακάλυψιν καὶ συνθετικὴν παρασκευὴν εὐεργετικῶν διὰ τὴν ἀνθρωπότητα φαρμάκων, ὡς καὶ ἡ συμβολὴ αὐτῶν εἰς τὴν παραγωγὴν τῶν φαρμάκων εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα», οὐδεμίαν σχέσιν ἔχει μὲ τὴν φαρμακοτεχνικὴν βιομηχανίαν, οἷα εἶναι ἡ Ἑλληνικὴ Βιομηχανία Φαρμάκων.

Ἐν τῷ ἠνωτέρω ἡ Χώρα μας δὲν ἔχει βιομηχανίαν συνθετικῆς παρασκευῆς ὀργανικῶν προϊόντων μεταξὺ τῶν ὁποίων περιλαμβάνονται καὶ τὰ ὀργανικὰ φάρμακα, ὅπου εἶναι ἀπολύτως δικαιολογημένη ἡ παρουσία τοῦ χημικοῦ.

Αἱ Ἑλληνικαὶ φαρμακοτεχνικαὶ βιομηχανίαι ὡς μόνον ἔργον ἔχουν νὰ δώσουν τὴν τελικὴν μορφήν ὑφ' ἣν χορηγεῖ-

ται τὸ φάρμακον. Τὸ ἔργον ὅμως τοῦτο εἶναι ἀποκλειστικὸν δικαίωμα τοῦ ἐπιστήμονος φαρμακοποιοῦ. Αὐτὸς διδάσκειται θεωρητικῶς καὶ πρακτικῶς τὴν γαληνικὴν φαρμακευτικὴν ἢ φαρμακοτεχνίαν ὡς καὶ τὴν φαρμακευτικὴν Τεχνολογίαν.

Πέραν τούτου, ὁ Φαρμακοποιός, κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν σπουδῶν του, ἐκτὸς τοῦ κύκλου τῶν Φυσικῶν Ἐπιστημῶν μορφώνεται καὶ εἰς τὸν κύκλον τῶν Βιολογικῶν Ἐπιστημῶν ἀπαραίτητων διὰ τὴν ἀσκήσιν τοῦ κοινωνικοῦ λειτουργήματος, διὰ τὸ ὅποιον προορίζεται, ὡς ἀκροώμενος μαθήματα καὶ ἐργαζόμενος ἐργαστηριακῶς εἰς τὴν φυσιολογίαν, τὴν φαρμακολογίαν, τὴν κλινικὴν χημείαν, τὴν μικροβιολογίαν καὶ τὴν ὑγιεινὴν.

Ὁ φαρμακοποιὸς ὄθεν ἀπὸ πάσης πλευρᾶς πλεονεκεῖ τοῦ χημικοῦ. Αὐτὸς εἶναι ὁ μόνος ἐνδεειγμένος διὰ τὴν φαρμακοτεχνικὴν βιομηχανίαν καὶ τὸν ἔλεγχον τῶν φαρμάκων, ὅστις δὲν εἶναι μόνον χημικός, ἀλλὰ καὶ βιολογικός, ἐνίοτε δὲ ἀποκλειστικῶς βιολογικός. Ὅλα τὰ περαιτέρω ἀναγραφόμενα εἰς τὸ ὑπόμνημα εἶναι ἀπολύτως σαθρὰ ἐπιχειρήματα.

Ἐὰν συμβαίη σήμερον νὰ ἐργάζωνται εἰς τὰς φαρμακευτικὰς βιομηχανίας κατὰ πλειονότητα χημικοί, τοῦτο δέον νὰ ἀναζητηθῇ εἰς ἄλλους λόγους, ἀσχετοὺς πάντως μὲ τὴν σύγχρονον μόρφωσιν τῶν φαρμακοποιῶν.

ΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑΙ ΕΚΔΗΛΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΤΑ ΙΟΥΝΙΟΝ 1962

Αἱ ἐργασίαι διὰ τὴν ὁργάνωσιν τοῦ Πρώτου Εὐρωπαϊκοῦ Συμποσίου : «Πόσιμον Ὑδωρ ἀπὸ Θάλασσαν» καὶ τῶν ἐπιτροπῶν τῶν Τμημάτων τοῦ Γ' Πανελληνίου Χημικοῦ Συνεδρίου προχωροῦν κανονικῶς. Διὰ τὸ Συμπόσιον ἐκυκλοφόρησεν ἤδη καὶ ἐταχυδρομήθη ἀπὸ ἡμερῶν, πρὸς ὅλους τοὺς χημικούς, λεπτομερειακὸν πρόγραμμα τῶν ἐργασιῶν του. Διὰ τὸ Γ' Πανελλήνιον Χημικὸν Συνέδριον ἤρχισεν ἡ συγκέντρωσις καὶ ταξινόμησις τοῦ μέχρι τοῦδε κατατεθέντος ἐπιστημονικοῦ ὕλικου, ὥστε, ὡς ἐλπίζεται, ἐντὸς τοῦ προσεχοῦς Ἀπριλίου, νὰ ἔχωσι ρυθμισθῇ ὅλαι αἱ σχετικαὶ λεπτομέρειαι καὶ ὀριστικοποιηθῇ τὸ ἀναλυτικὸν πρόγραμμα τῶν ἐργασιῶν του.

Σχετικῶς μὲ τὴν προγραμματισθεῖσαν Βιομηχανικὴν Ἐκθεσιν : «Ἡ Χημεία εἰς τὴν Καθημερινὴν Ζωὴν», λόγῳ ἀνωτέρας βίας, ἀπεφασίσθη ἡ ἀναβολὴ τῆς διὰ τὸν προσεχῆ χειμῶνα. Καὶ τοῦτο διότι ἡ μετὰ τῆς Ἐπιτροπῆς Ὀλυμπίων καὶ Κληροδοτημάτων συναφθεῖσα σύμβασις, δυνάμει τῆς ὁποίας μᾶς εἶχε παραχωρηθῆ τὸ Ζάππειον Μέγαρον διὰ τὴν περιόδον 15ης Μαΐου μέχρι 15ης Ἰουνίου 1962, ἠκυρώθη ἀποφάσει τῆς Κυβερνήσεως κατόπιν τῆς παρεμβολῆς τῆς Διασκέψεως τοῦ ΝΑΤΟ. Ἐκ τῆς αἰτίας αὐτῆς ἐπεβλήθη ἡ μετατόπισις τῆς χρονικῆς σειρᾶς διαθέσεως τῶν χώρων τοῦ Ζαπείου. Δεδομένου δὲ ὅτι δὲν ὑφίσταται ἐν Ἀθήναις ἄλλος ἐστεγασμένος χώρος ἐπαρκῆς διὰ τὴν ἐγκατάστασιν ἐκθέσεως τοῦ ὄγκου τῆς ἰδικῆς μας, ἵνα αὕτη πραγματοποιηθῇ συγχρόνως μὲ τὰ δύο Συνέδρια, ὡς ἦτο ἡ ἀρχικὴ ἐπιθυμία τῆς Ὄργανωτικῆς Ἐπιτροπῆς, κατέστη ἀναπόδραστος ἡ ἀναβολὴ τῆς διὰ τὸν χειμῶνα.

ΥΠΟΥΡΓΙΚΗ ΑΠΟΦΑΣΙΣ ΔΙΑ ΤΑΣ ΑΜΟΙΒΑΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Ἄριθ. 13371/739

Εἰς τὸ ὑπ' ἀρ. 64 (τεῦχος δεύτερον) φύλλον τῆς Ἐφημερίδος τῆς Κυβερνήσεως, τῆς 22ας Φεβρουαρίου 1962, δημοσιεύεται ἡ κάτωθι Ὑπουργικὴ Ἀπόφασις :

Περὶ κηρύξεως ὑποχρεωτικῆς τῆς ὑπ' ἀριθ. 35/61 ἀποφάσεως τοῦ Δ.Δ.Δ.Δ. Ἀθηνῶν περὶ τῶν ὄρων ἀμοιβῆς καὶ ἐργασίας τῶν ἐπιστημόνων χημικῶν ἀπάσης τῆς Χώρας.

Ὁ Ὑπουργὸς τῆς Ἐργασίας

Ἐχοντες ὑπ' ὄψιν : 1) τὰς διατάξεις τῆς παρ. 2 τοῦ ἀρθροῦ 5 τοῦ Ν. 3239/55, ἐν συνδυασμῷ μὲ τὰς τῆς παρ. 8 τοῦ ἀρθροῦ 10 τοῦ Ν. Διατάγματος 3755/57, 2) σχετικὴν γνωμοδότησιν τοῦ Ἐθνικοῦ Γνωμοδοτικοῦ Συμβουλίου Κοινωνικῆς Πολιτικῆς, ληφθεῖσαν κατὰ τὴν συνεδρίασιν αὐτοῦ τῆς 12.2.62, ἀποφασίζομεν :

Κηρύσσομεν ὑποχρεωτικὴν διὰ πάντας τοὺς ἐργοδότας καὶ μισθωτοὺς τῆς Χώρας τοῦ ἐπαγγέλματος, ὅπερ ἀφορᾷ αὕτη, τὴν ὑπ' ἀριθ. 35/61 ἀπόφασιν τοῦ Δευτεροβαθμίου Διοικητικοῦ Διαιτητικοῦ Δικαστηρίου Ἀθηνῶν «περὶ τῶν ὄρων ἀμοιβῆς καὶ ἐργασίας τῶν ἐπιστημόνων χημικῶν ἀπάσης τῆς Χώρας» κηρυχθεῖσαν ἐκτελεσθῆν διὰ τῆς ὑπ' ἀριθ. 6571/369/25.1.62 ἡμετέρας ἀποφάσεως καὶ δημοσιευθεῖσαν εἰς τὸ Φ.Ε.Κ. 29 τεῦχος Β' τῆς 25.1.62.

Ἡ παρούσα ἰσχύουσα ἀπὸ τῆς δημοσιεύσεώς της δημοσιευθῆτω διὰ τῆς Ἐφημερίδος τῆς Κυβερνήσεως.

Ἐν Ἀθήναις τῇ 15 Φεβρουαρίου 1961.

Ὁ Ὑπουργὸς

Κ. Μ. Χρυσανθόπουλος

Περίληψις διακηρύξεως

Διὰ τὴν πρόσληψιν Χημικοῦ Οἰνολόγου

ΠΡΩΤΗ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΙΣ

Ἡ Ἐνωσις Οἰνοποιητικῶν Συνεταιρισμῶν Σάμου, προκειμένου νὰ προσλάβῃ ἕνα Χημικὸν Οἰνολόγον, πρὸς συμπλήρωσιν κενῆς ὀργανικῆς θέσεως, προσκαλεῖ τοὺς κεκτημένους τὰ ἀπαιτούμενα προσόντα, καὶ ἐπιθυμοῦντας νὰ καταλάβωσι τὴν θέσιν ταύτην ὅπως, ἀφοῦ λάβωσι γνῶσιν τῶν ὄρων καὶ λοιπῶν προϋποθέσεων προσλήψεως τῆς σχετικῆς διακηρύξεως, ὑποβάλωσι τὰς αἰτήσεις των κ.π. εἰς τὰ ἐν Σάμῳ Σάμου Γραφεῖα τῆς ἐντὸς διμήνου ἀπὸ τῆς πρώτης δημοσιεύσεως τῆς παρουσίης εἰς τὰ «Χημικὰ Χρονικά» (Ἀθηνῶν).

Ἡ περιέχουσα ἀναλυτικῶς τοὺς ὄρους καὶ προϋποθέσεις προσλήψεως ταῦτάριθμος διακηρύξις, εἶναι κατατεθειμένη εἰς τὰ Γραφεῖα : 1) Τῆς ἡμετέρας Ἐνώσεως ἐν Σάμῳ Σάμου. 2) Τῆς ἐν Ἀθήναις ἀντιπροσωπείας μας, Πανεπιστημίου 62, καὶ 3) Τῆς ἐν Ἀθήναις Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν, Κανίγγος 10.

Ἐν Σάμῳ τῇ 13ῃ Φεβρουαρίου 1962.

Ἐνωσις Οἰνοποιητικῶν Συνεταιρισμῶν Σάμου

Ὁ πρόεδρος τοῦ Δ.Σ.

Ἄνδρ. Παπαγεωργίου

Παραρτάματα : Εἰς τὸ ὑπ' ἀρ. 11 τεῦχος Νοεμβρίου 1961 καὶ εἰς τὴν σελίδα 118, στιχ. 5, ἀντὶ «..20πλάσιον» νὰ γραφῇ «..2πλάσιον». Εἰς τὴν αὐτὴν σελίδα, στιχ. 12 ἀντὶ «..εἰς ποσότητα 2—4 φορὰς μεγαλυτέραν..» νὰ γραφῇ «..εἰς ποσότητα 2—4% μεγαλυτέραν..»

ΣΤΕΓΗ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ

(Εκ του απολογισμού του Δ.Σ. της Ε.Ε.Χ. κατά την Γενική Συνέλευση της 26-7-61)

Το Δ.Σ. απεφάσισε κατ' αρχήν όπως προχωρήσει εις την μελέτην της λύσεως του οικοπέδου του Τ.Ε.Α.Χ. μετά σύμφωνον γνώμην του Δ.Σ. του Ταμείου.

Πρός τούτους ανέθεσεν εις τον αρχιτέκτονα κ. Βογιανόν την εκπόνησιν σχεδίου, βάσει των αναγκών της Ένώσεως και του Ταμείου, ως και τον προϋπολογισμόν της απαιτούμενης δαπάνης δια την ολοκλήρωσιν του έργου διαθέτοντος τους εξής χώρους :

- 1) 'Υπόγειον δι' εκμετάλλευσιν.
- 2) 'Ισόγειον : καταστήματα δι' εκμετάλλευσιν.
- 3) 1ος ὄροφος : Γραφεῖα του Τ.Ε.Α.Χ.
- 4) 2ος » » τῆς Ε.Ε.Χ.
- 5) 3ος » Αἴθουσα διαλέξεων
- 6) 4ος » (1ον ρετιρὲ) Βιβλιοθήκη
- 7) 5ος » (2ον ρετιρὲ) Κυλικεῖον
- 8) 6ος » (3ον ρετιρὲ) Γραφεῖα Κλαδικῶν Συλλόγων.

Ἐχομεν ἤδη εις χεῖρας μας τὰ σχέδια δι' ὅλους τοὺς χώρους τοῦ οἰκήματος συμφώνως πρὸς τὴν μελέτην τοῦ ἀρχιτέκτονος.

Κατὰ τὴν ἐν λόγῳ μελέτην ὁ ὄγκος τῆς ὅλης οἰκοδομῆς θὰ ἀνέλθῃ εις 3425 κυβ. μέτρα.

Ἡ προϋπολογισθεῖσα δὲ δαπάνη δια τὴν οἰκοδόμησιν, ἀσανσέρ, θέρμανσιν κ.λ.π. θὰ ἀνέλθῃ

	εἰς δρχ.	1.550.000
ἀδείας καὶ μελέτης	» »	150.000
Σύνολον	» »	1.700.000

Διὰ τῆς λύσεως ταύτης ἀφ' ἑνὸς ἐπιτυγχάνεται ἡ συστέγασις ὅλων τῶν ὑπαρχόντων χημικῶν Σωματείων, ἡ ὁποία θὰ ἀποδειχθῇ εὐεργετικὴ διὰ τὸν κλάδον, ἀφ' ἑτέρου τὸ Ταμεῖον ἀποκτᾶ διὰ τοῦ ἐνοικίου τῶν καταστημάτων μόνιμον ἔσοδον τῆς τάξεως τῶν 20.000 δρχ. μηνιαίως περίπου.

Ἡ Ε.Ε.Χ. ἀφοῦ μελετήσῃ θὰ ὑποβάλλῃ πρὸς ἔγκρισιν τὰ ἐν λόγῳ σχέδια εις τὸ Δ.Σ. τοῦ Ταμείου καθὼς καὶ εις τὴν ἐποπτεύουσαν τὸ Ταμεῖον Κρατικὴν Ἀρχήν.

Ἡ Ἐνωσις διαθέτει σήμερον πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν 1.000.000 δρχ. περίπου εις καταθέσεις καὶ ἐπὶ πλέον 300.000 δρχ. ὀφειλὰς συναδέλφων ἐγγραφέντων εις τὴν εἰσφορὰν διὰ τὴν Στέγην τοῦ Χημικοῦ. Μὲ τὴν καθολικὴν ἐγγραφὴν τῶν συναδέλφων καὶ μὲ τὴν συνδρομὴν τῶν βιομηχανιῶν, ἐπιχειρήσεων καὶ ἰδρυμάτων πιστεύομεν ὅτι θὰ ἐξοικονομήσωμεν τὸ ἀπαιτούμενον ποσὸν διὰ τὴν στέγασιν τῆς Ε.Ε.Χ.

Παρακαλοῦνται οἱ Συνάδελφοι ὅπως ἐγγραφοῦν εις τὴν εἰσφορὰν καὶ προσπαθήσουν νὰ πείσουν καὶ τοὺς μὴ ἐγγραφέντας διὰ νὰ τελειώσῃ τὸ συντομώτερον ἢ οἰκοδόμησις τῆς Στέγης.

Τὰ μέλλοντα νὰ προκύψουν πλεονεκτήματα διὰ τὸν κλάδον μας ἐκ τῆς συγκεντρώσεως ὅλων τῶν χημικῶν σωματείων εις ἓν οἶκημα εἶναι τεράστια.

Κατωτέρω παραθέτομεν κατάλογον ὀνομάτων συναδέλφων, οἵτινες ἐνεγράφησαν εις τὴν εἰσφορὰν διὰ τὴν «Στέγην τοῦ Χημικοῦ» κατὰ τὸν μῆνα Ὀκτώβριον μετὰ τῶν ἀντιστοίχως δηλωθέντων ποσῶν, κατὰ χρονολογικὴν σειρὰν :

834) Μίχας Δημήτριος	500
835) Μπενέκος Κωνσταντῖνος	500
836) Χατζηκοκόλης Νικόλαος	2.000

Εἰς τὸ προσεχὲς τεῦχος θὰ συνεχισθῇ ἡ δημοσίευσις ὀνομάτων συναδέλφων, οἵτινες ἐνεγράφησαν εις τὴν εἰσφορὰν διὰ τὴν «Στέγην τοῦ Χημικοῦ». Ὑπεθυμίζεται ὅτι ἐγγραφαὶ γίνονται παρὰ τῷ Προέδρῳ τῆς Ε.Ε.Χ. καθηγητῆ κ. Καραντάση εις τὰ γραφεῖα τῆς Ἐνώσεως καὶ ὑπὸ τοῦ κ. Μακρῆ, ὁ ὁποῖος ἐπισκέπτεται τοὺς συναδέλφους διὰ τὴν εἰσπραξίν τῶν συνδρομῶν.

Η
Α. Ε. ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΔΟΠΟΙΕΙΟΥ ΚΑΙ
ΚΑΛΥΚΟΠΟΙΕΙΟΥ

Ἄνακοινώνει
εὐχαρίστως πρὸς τοὺς Ἕλληνας
κυνηγούς, ὅτι ἔθεσεν εἰς κυκλοφορίαν τὴν νέαν
ἄκαπνον ζελατινοποιημένην νιτροκυτταρινούχον
πυρίτιδα

“ΠΥΡΚΑΔ,,

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

ΠΛΗΡΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΑ ΚΑΤΑΚΑΥΣΙΣ
ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΙΣ ΕΙΣ ΥΓΡΑΣΙΑΝ
ΚΑΙΓΕΤΑΙ ΚΑΙ ΜΕ ΚΑΦΥΛΙΟΝ 6,45
ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΕΙΣ ΤΗΝ ΤΙΜΗΝ



Κυκλοφορεῖ σὲ κουτάκι τῶν 100 Γραμμαρίων
καὶ σὲ συσκευασία τῶν πέντε κιλῶν

ΑΝΩΝΥΜΟΣ ΕΤΑΙΡΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

"ΤΟ ΟΞΥΓΟΝΟΝ,"

Γενική Διεύθυνσις : ΣΙΝΑ 10. Τηλέφ. 33.268

ΑΘΗΝΑΙ

•

ΟΞΥΓΟΝΟΝ

ΑΡΓΟΝ διὰ Συγκολλήσεις

ΔΙΑΛΕΛ. ΑΣΕΤΥΛΙΝΗ

ΑΡΓΟΝ διὰ Λαμπτήρας

ΠΕΠΙΕΣΜΕΝΟΣ ΑΗΡ

•

"Απαντα τὰ Ἐργαλεῖα καὶ Ὑλικά

διὰ συγκολλήσεις καὶ κοπὰς ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

•

Συσκευαὶ καὶ Μηχανήματα

ΟΞΥΓΟΝΟΘΕΡΑΠΕΙΑΣ

Ἐγκαταστάσεις παροχетеύσεως διὰ σωληνώσεων

Ὁξυγόνου, Πρωτοξειδίου τοῦ Ἀζώτου καὶ Κενοῦ

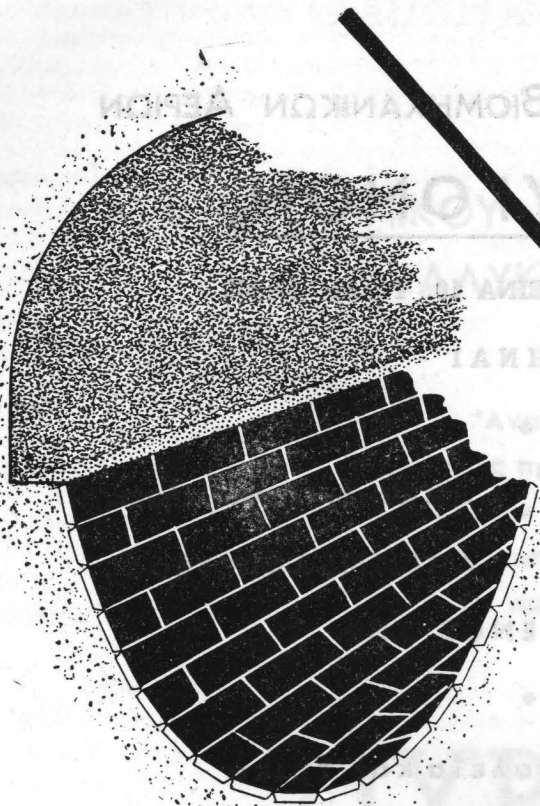
εἰς ΝΟΣΟΚΟΜΕΙΑ καὶ ΚΛΙΝΙΚΑΣ

•

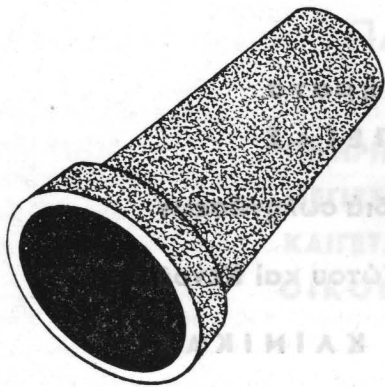
Συσκευαὶ καὶ Ἐξαρτήματα Ὑποβρυχίου Καταδύσεως

Διαρκῆς Ἔκθεσις : ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ 44, Τηλέφ. 515-787

GRES



ΑΓΑΡΥΟΙΔΗΣ 60



- Πλακίδια όξύμαχα
διά επενδύσεις άγωγών
- Όξύμαχοι σωληνες άποχετεύ-
σεων, διαφόρων διαστάσεων.

Άλλατίνη

ΑΝΩΝΥΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ & ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΕΔΡΑ : ΑΘ. ΓΑΖΗ 9 ΤΗΛ. 32.990 & 33.066 ΑΘΗΝΑΙ • ΕΡΓ/ΣΙΟΝ ΕΝ ΘΕΣ/ΝΙΚΗ • ΥΠΟΚΑΤ/ΜΑ : ΚΟΜΗΝΗΟΝ 20 ΤΗΛ. 72.912 & 75.151

ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΥΞΗΣΙ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΟΤΗΤΟΣ

Χρώματα Όξυμοχα
καί για

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ



Χρωτέχ

961728

ΟΡΓΑΝΩΣΑΤΕ ΑΡΤΙΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ

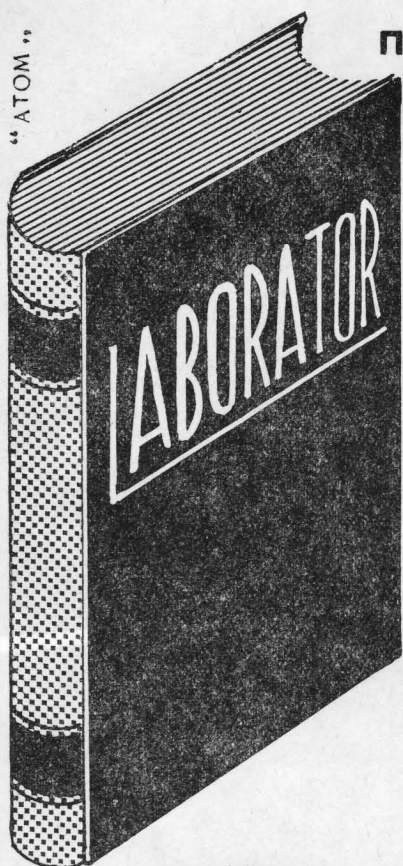
ΔΙΑ ΝΑ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΘΗΤΕ ΕΙΣ ΤΟΝ

ΔΙΕΘΝΗ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΜΟΝ

Η ΕΝΩΣΙΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ
ΟΡΓΑΝΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΩΝ **FEINMECHANIK - OPTIK** m. b. H.

ΓΕΡΜΑΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ

“ΑΤΟΜ”



Π Ρ Ο Σ Φ Ε Ρ Ε Ι :

Α΄ ΠΛΗΡΗ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ: έπιπλα, σκεύη, συσκευάς, όργανα κ.λ.π. δι΄ όλους τούς βιομηχανικούς κλάδους, διά:

- Έργαστάσια χάρτου.
- Έργαστάσια χρωμάτων.
- Έργαστάσια οίκοδομικών υλικών.
- Έργαστάσια ειδών διατροφής.
- Ύφαντουργεία, βοφεΐα, φινιριστήρια, κ.λ.π.
- Έργαστήρια ίσοτόπων.
- Μεταλλογραφικά έργαστήρια.

**Β΄ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΠΑ-
ΣΗΣ ΦΥΣΕΩΣ**

Γ΄ ΣΥΣΚΕΥΑΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΥΛΙΚΩΝ:

- Διά μέταλλα, έλάσματα, μεταλλικάς ράβδους κλπ.
- Διά καουτσούκ και πλαστικά.
- Διά χάρτην και χαρτόνια.
- Διά σκυρόδεμα, σίδηρον, μπετόν κ.λ.π.
- Διά βερνικοχρώματα, έπιχρίσματα κ.λ.π.

**ΖΗΤΗΣΑΤΕ ΤΟΝ ΑΝΩΤΕΡΟ
ΕΙΚΟΝΙΖΟΜΕΝΟΝ ΓΕΝΙ-
ΚΟΝ ΚΑΤΑΛΟΓΟΝ**

“L A B O R A T O R”
Μέ πλέον τών 2000 σελί-
δων και πλήρη στοιχεΐα
εις δύο γλώσσας (γερμα-
νικά, άγγλικά).

Ή πλουσιωτέρα συλλογή επιστημονικών όργάνων εις τόν κόσμον.

ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΣ ΔΙΑ ΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ, “ΑΔΑΜ’S”

Ι. ΑΔΑΜ Βύσσης 2 - Τηλ. 20.130

ΠΑΓΚΟΣΜΙΩΣ ΓΝΩΣΤΟ

ΚΙΤΡΙΚΟΝ ΟΞΥ BP

ΤΣΕΧΟΣΛΟΒΑΚΙΑΣ

"Γνώμη"

**ΔΟΚΙΜΑΣΤΕ ΤΟ
ΚΑΙ ΣΕΙΣ!**

ΕΞΑΓΩΓΕΥΣ:

ΣΗΜΑΡΟΛ

ΠΡΑΓΑ - ΤΣΕΧΟΣΛΟΒΑΚΙΑ



**ΚΙΤΡΙΚΟΝ
ΟΞΥ** BP



ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ: **ΜΕΤΚΟ**

ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ Α.Ε.

ΟΔΟΣ ΟΜΗΡΟΥ 18

ΤΗΛ. 624.262, ΑΘΗΝΑΙ



ΤΣΙΜΕΝΤΑ
ΗΡΑΚΛΗΣ

ΑΝΩΝΥΜΟΣ ΓΕΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ
ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΗΡΑΚΛΗΣ ΟΛΥΜΠΟΣ
ΟΔΟΣ ΔΡΑΓΑΤΣΑΝΙΟΥ 8 ΑΘΗΝΑΙ ΤΗΛΕΦ. 33-381



FARBWERKE HOECHST AG.

vormals Meister Lucius & Brüning Frankfurt (M)-Hoechst

- Όργανικά και άνοργανα χημικά
- Όργανικά ένδιάμεσα προϊόντα
- Πλαστικά ύλα
- Τεχνητά ύφανσιμα Perlon κ.λ.π.
- Διαλυτικά μέσα
- Εύγενή άερια
- Χρώματα
- Φαρμακευτικά προϊόντα
- Κτηνιατρικά προϊόντα
- Χημικά διασπορών
- Λιπάσματα
- Μαλακυνταί
- Άπολιπαντικά και άπορρυπαντικά
- Πρώται ύλα βερνικίων
- Πυροσβεστικά ύλικά
- Φυτοπαθολογικά και παρασιτοκτόνα
- Ψυκτικά μέσα

Άντιπροσωπεία δια την Έλλάδα: **ΦΑΡΜΑΧΡΩΜ Ε. Π. Ε.**
 ΑΘΗΝΑΙ: ΛΕΩΦΟΡΟΣ ΑΜΑΘΙΑΣ 26 α ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: ΑΓ. ΣΟΦΙΑΣ 2
 (Στάσις Ζάππειον) Τηλέφωνα: 36.863 — 36.870 Τηλέφ. 21.740 — 76.050



JENA^{ER} GLAS[®]

Διά τήν Ἐπιστήμην
καί τήν Τεχνικήν

GERÄTEGLAS 20: Ἡ βοριοπυριτική ὕαλος μετ' τήν μεγαλύτεραν ἀνθεκτικότητα ἐξ ὄλων τῶν μέχρι τοῦδε γνωστών ἐργαστηριακῶν ὑάλων ἐναντι ἐπιδράσεων ὕδατος καί ὀξέων καί μετ' ὑψίστην σταθερότητα ἐναντι ἀλκαλικῶν ἐπιδράσεων. Κατάλληλος διά ἀναλυτικὰς ἐργασίας, ἔξασφαλίζει ὑψίστην ἀσφάλειαν κατά τήν ταχέαν ψύξιν ἢ θέρμασιν. Ἀπό τεσσαρακονταετίας ὁ ἀπαραίτητος βοηθός τοῦ χημικοῦ.

Διαρκῆς παρακαταθήκη διά Ν. ΕΛΛΑΔΑ
Φαρμακείον Π. Α. ΜΑΡΙΝΟΠΟΥΛΟΥ - Ἀθήναι
ΕΛ ΒΕΝΙΖΕΛΟΥ & ΠΑΤΗΣΙΩΝ ΤΗΛ. 622.121 - 622.122

DURANGLAS 50: Καθαρά βοριοπυριτική ὕαλος μετ' ἐπισημὴν χημικὴν σταθερότητα καί ἐξαιρετικὰ χαμηλὸν συντελεστὴν διαστολῆς. Διακρίνεται διὰ τήν ὑδρολυτικὴν σταθερότητα ὡς καί τήν ἀνθεκτικότητα ἐναντι προσβολῶν ὀξέων. Προτιμᾶται διά τήν κατασκευὴν συσκευῶν μετ' ἰσχυρὰ τοιχώματα, δυναμένων νὰ ὑπστοῦν ἀσυνήθως μεγάλων χημικῶν καί θερμικῶν ἐπιδράσεων.

Διαρκῆς παρακαταθήκη διά Β. ΕΛΛΑΔΑ
ΑΘ. ΠΑΠΑΠΟΣΤΟΛΟΥ - Θεσσαλονίκη
ΟΔΟΣ ΕΓΝΑΤΙΑΣ 72 - ΤΗΛ. 27.04

ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ: ΟΙΚΟΣ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΩΝ "ΒΑΜΒΑΚΑ,,
ΑΘΗΝΑΙ: ΠΛΑΤΕΙΑ ΚΤΕΝΑ 8 - ΤΑΧ. ΘΥΡΙΣ 38 - ΤΗΛ. 21.394
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: ΣΥΓΓΡΟΥ 2 - ΤΑΧ. ΘΥΡΙΣ 118 - ΤΗΛ. 75.582 - 75.888

JENA^{ER} GLASWERK SCHOTT & GEN. MAINZ

ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ