

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Τόμος 28
Volume

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ
OCTOBER
1963

Ἀριθμός 10
Number

Δι' όλα τὰ πεδία τῆς
Ἐπιστήμης καὶ Τεχνικῆς



- Μεγίστης μηχανικῆς ἀντοχῆς
- Χαμηλοῦ συντελεστοῦ διαστολῆς
- Οὐδέτερα ἔναντι εὐαισθητῶν οὐσιῶν
- Λείας, ἄνευ πόρων ἐπιφανείας

JENA^{ER} GLAS[®]

DURAN 50 · GERÄTEGLAS 20

G 20A

Διαρκῆς παρακαταθήκη διὰ Ν. ΕΛΛΑΔΑ
Φαρμακείον Π. Α. ΜΑΡΙΝΟΠΟΥΛΟΥ — Ἀθῆναι
Ἐλ. Βενιζέλου & Πατησίων Τηλ. 624.901 - 624.906

Διαρκῆς παρακαταθήκη διὰ Β. ΕΛΛΑΔΑ
ΑΘ. ΠΑΠΑΠΟΣΤΟΛΟΥ — Θεσσαλονίκη
Ὁδὸς Ἐγνατίας 72 — Τηλ. 75.704 — 23.910



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

Γενικοὶ Ἀντιπρόσωποι: Οἶκος Ἀντιπροσωπειῶν «BAMBAKA»
Ἀθῆναι: Πλατεῖα Κτενᾶ 8 — Ταχ. Θυρίς 38 — Τηλ. 221.394
Θεσσαλονίκη: Συγγροῦ 2 — Ταχ. Θυρίς 184 — Τηλ. 73.582 — 75.888

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

ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως :
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΙΑΒΗΣ

Γραμματείς :
ΠΑΥΛΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗΣ

Μέλη :
ΑΙΝΕΙΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗΣ
ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΒΟΥΛΓΑΡΗΣ
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΓΑΛΑΝΟΣ
ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΚΟΚΚΟΤΗ - ΚΩΤΑΚΗ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΠΟΥΛΑΔΡΟΠΟΥΛΟΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΣΑΝΔΡΗΣ
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΛΑ
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΣ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ

Ἐκ τοῦ Α. Σ. Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν :
ΛΑΜΠΡΟΣ ΜΑΥΡΟΜΜΑΤΗΣ, Γ. Γραμματεὺς
ΙΩΑΝΝΗΣ ΧΑΤΖΗΣ, Ταμίας

★

Τὰ «Χημικά Χρονικά» ἐκδίδονται μηνιαίως ὡς ἐπίσημον ἐπιστημονικόν, ἐπαγγελματικόν καὶ εἰδησιογραφικόν ὄργανον τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν. Γραφεῖα : Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147). Τηλ. 621.524.

Χειρόγραφα πρὸς δημοσίευσιν, βιβλία πρὸς κρίσιν καὶ πάσης φύσεως ἀλληλογραφία σχετικὴ μὲ τὰ «Χημικά Χρονικά» ἀποστέλλεται πρὸς τὸν Διευθυντὴν Συντάξεως «Χημικά Χρονικά» Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147).

Κείμενα καὶ κλισὲ διαφημίσεων ἀποστέλλονται εἰς : «Χημικά Χρονικά», Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147).

Εἰς περίπτωσιν ἀλλαγῆς τῆς διευθύνσεώς των οἱ κ.κ. συνδρομηταὶ παρακαλοῦνται νὰ καθιστοῦν ἐγκαίρως γνωστὴν τὴν νέαν των διευθύνσιν εἰς τὰ γραφεῖα τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν.

Τιμὴ τεύχους δρχ. 20. — Συνδρομαὶ ἐτήσιαι : Βιομηχανία, Ὁργανισμοί, Ἐπιχειρήσεις δρχ. 300, Ἰδιῶται δρχ. 200, Φοιτῆται δρχ. 60.

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

Ἡ ἔκδοσις τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» ἐνισχύεται οἰκονομικῶς ὑπὸ τοῦ Βασιλικοῦ Ἰδρύματος Ἐρευνῶν.

Published monthly by *The Association of Greek Chemists*, 27 Kaningos str., Athens (147), Greece. Subscription \$ 12. Single copies \$ 1. Correspondence regarding any subject should be addressed to *Chimika Chronika*, 27 Kaningos str., Athens (147), Greece.

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Ὀκτώβριος 1963

Τόμ. 28 - Ἀρ. 10

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Some data on electrokinetic phenomena and their possible application in petroleum production. By L. G. Adamson, G. V. Chilingar and C. M. Beeson	121
Ἡ θεωρία τοῦ πεδίου τῶν περιφερειακῶν ὑποκαταστατῶν (ligands). Ὑπὸ I. M. Τσαγκάρη	127
Εἴκοσι ἔτη ἐπιστημονικῆς ἐρεῦνης εἰς τὸ πεδῖον τῶν συνθετικῶν ἐντομοκτόνων. Ὑπὸ P. Müller	136
Περιλήψεις ἐργασιῶν ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου	149

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΔΕΛΤΙΟΝ

Ἐπιστημονικὴ καὶ βιομηχανικὴ κίνησις	83
Βιογραφικὸν σημεῖωμα P. Müller Νέος καθηγητὴς τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου Αἱ ὑπὸ ἴδρυσιν βιομηχανία τῆς Esso Pappas εἰς τὴν περιοχὴν Θεσσαλονίκης	84
Ἡ κίνησις τῶν Κλαδικῶν Συλλόγων	84
Πρακτικὰ Β' Τακτικῆς Γενικῆς Συνελεύσεως τῆς Ε. Ε. Χ.	85

Ἐπιμέλεια : Τυπογραφεῖον Γερασίμου Α. Γεωργιάδη — Ἀθήναι.

Χημικά Χρονικά

Chemical Abstracts

ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΕΣ 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 οἰαοσδήποτε ὕλης πρὸς δημοσίευ-
σιν, συμβουλευθῶνται τὰς λεπτομερεῖς ὁδηγίας τὰς δη-
μοσιευθείσας εἰς τὸ τεῦχος 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
δακτυλογραφῆται εἰς διπλοῦν διάστημα κ.λ.π. (βλ.
λεπτομερεῖς ὁδηγίας) καὶ ἀποστέλλεται εἰς τρία ἀντί-
τυπα πρὸς τὸν Διευθυντὴν τῆς Συντάξεως τῶν Χημι-
κῶν Χρονικῶν, ὁδὸς Κάνιγγος ἀρ. 27, Ἀθήναι (147).

— Εἰς τὰ Χημικὰ Χρονικὰ δημοσιεύονται ἐργα-
σίαι συντεταγμέναι εἰς γλῶσσαν, πλὴν τῆς Ἑλληνικῆς,
Ἀγγλικῆς, Γαλλικῆς ἢ Γερμανικῆς.

— Ὡς πρὸς τὴν βιβλιογραφικὴν ἀπόδοσιν συνι-
στᾶται τὸ Style Manual τῶν American Institute of

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

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

— Ὡς πρὸς τὸ λίαν δυσχερὲς θέμα τῆς ὀρολογίας
συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τῶν εἰς τὰς Ἀνωτάτας
Σχολὰς ἐν χρήσει ὄρων. Προκειμένου δὲ περὶ μὴ ἀπο-
δοθέντων εἰσέτι ὄρων, μία προσυνηνόησις 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, συμφῶνως
πρὸς τὸ καταστατικόν, ἐν τούτοις οὐδεμίαν εὐθύνην
φέρει οὔτε συμμερίζεται ἀπαραιτῶς τὰς ἀπόψεις
καὶ τὰς γνώμας τοῦ συγγραφέως.

Some Data on Electrokinetic Phenomena and their Possible Application in Petroleum Production

By LUCAS G. ADAMSON¹, GEORGE V. CHILINGAR²,
and CARROL M. BEESON³

The possibility of utilizing electrical current for increasing the volumetric rate of flow of oil and water during primary or secondary oil production was investigated. The results indicate that electrical treatment can be used for augmenting the flow rate of oil and water.

Electrokinetics is the term applied to a group of physicochemical phenomena involving the transport of charges, action of charged particles, effects of applied electric potentials and fluid transport in various media. The more important of these phenomena include electro-osmosis, streaming potentials, electrophoresis, sedimentation potentials, and electroviscosity; all of these phenomena are closely related. Electro-osmosis is a transport of liquids through capillaries of porous material as a result of applied electrical potential gradient. The direction and velocity of the liquid stream depends on the properties of porous plug, the flowing liquid, and the applied electrical potential. Streaming potential is the reverse of electro-osmosis. When liquid is forced through a capillary of porous material an electrical potential is generated. Electrophoresis describes the transport of disperse material suspended in liquids when subjected to electric field gradients. Sedimentation potential, on the other hand, refers to the electric potential generated by the agglomeration of charged material from dispersion in a liquid.

The above described electrokinetic effects have been recognized for a considerable period of time. In more recent years the effect of electroviscosity has been studied by many investigators (1, 2).

When a low conductance liquid is forced through a non-conducting porous medium, the flow rate is sometimes lower than expected from Poiseuille's or Darcy's Laws, thus giving the appearance of an increase in liquid viscosity. Actually this reduced flow is due to the streaming potential it produces. The streaming potential sets up an electro-osmotic action oppo-

sing the main liquid flow. Reduction of flow due to electroviscosity by factors as great as five to ten have been observed (3).

Theory

Factors influencing electrokinetic phenomena

According to the classical theories and the mathematical representation of electrokinetic phenomena, it is evident that the decisive judging factor in Helmholtz-Smoluchowski's equation is the proportionality coefficient

$$D\zeta/4\pi\eta\lambda$$

where: D is the dielectric constant, ζ is the zeta potential, η is the viscosity of the fluid, and λ is the specific conductivity. The relative constancy of this term has been verified by several authorities for various types of liquid-solid interfaces, provided that the assumptions used in deriving the original equation were fairly true. Discrepancies arising due to the extreme sensitivity and complexity of these phenomena, however, were repeatedly reported. The influence of the various factors involved are discussed briefly here.

Coehn's rule

A general rule for the potential difference of the double layer was given by Coehn in 1909 (4) as follows:

Substances of higher dielectric constants are positively charged in contact with substances of lower dielectric constants. The corresponding potential difference is proportional to the difference of the dielectric constants of the touching substances.

Later researchers [Smoluchowski (5), Fairbrother et al. (6), and Verwey (7)] have investigated this qualitative rule and have found that it does not hold for pure organic liquids with low dielectric constants, such as benzene and carbon tetrachloride. Generally speaking, however, Coehn's rule can be used to indicate the sign of the zeta potential, and hence the direction of the movement of phases past each other.

1 Graduate student in Petroleum Engineering, University of Southern California, Los Angeles, California.

2. Professor of Petroleum Engineering, University of Southern California.

3. Head, Petroleum Engineering Department, University of Southern California.

Electrolytic concentration

The qualitative rule stated by Coehn seems to represent a very special case where ionic liquid content is very small even when compared with dilute aqueous solutions. The electrokinetic phenomena are greatly influenced by the electrochemical behavior of the solid-liquid interface. In the case of relatively inert surfaces like quartz, which neither ionize appreciably nor enter into obvious stoichiometrical exchange, the electrical charge density depends primarily on the adsorbed electrolytes. Curves of the general form for the ζ -c relation in electrolytes bathing surfaces assumed to be inert have been obtained for glass, quartz, cellulose, etc., using salt solutions of alkali metals, alkaline-earth metals, and other solutions of salt in which the negative ion has a higher valence (8). It was noted that the zeta potential, ζ , goes through a maximum and then approaches zero. This can be explained on the basis of a combination of two processes, namely, an adsorption process of ions on the surface followed by a neutralization process of the charged surface with opposite sign.

By plotting ζ versus the logarithm of concentration, c , straight lines were obtained by many investigators. This means the ζ -potential can be represented by

$$\zeta = A - B \log c.$$

Some of the results obtained by Rutger et al. in 1945 (10) show the effects of H^+ and OH^- ions on zeta potential at low concentration. A small addition of OH^- ions increased the negative ζ -potential, whereas addition of H^+ ions decreased the ζ -potential. For larger concentrations, however, all electrolytes caused a decrease of ζ , especially with polyvalent ions.

It has been shown that electrolytes, no matter how strongly they influence ζ -potential, have no effect on the total potential drop. The reversal of the ζ -potential sign by the addition of the multivalent ions can be explained on the basis of the adsorbability of these ions in a layer which bears a larger charge than is present on the wall. This will cause a reversal of charge and potential in the outer part of the double layer as may be seen in Kruyt (8, p. 229) in order to maintain electro-neutrality of the system.

The theory of the diffuse double layer leads to the conclusion that the effective thickness of the diffuse part of the double layer, and hence also the zeta potential, diminishes if the concentration of the electrolyte is increased. The larger the ionic charges, the larger are the electric forces between the diffuse layer and the inner fixed layer. The larger the valences of the adsorbed ions, the fewer ions are needed for charge compensation. Hence, the effective thick-

ness of the double layer and, with it, the ζ -potential diminish rapidly as the valences of the electrolyte increase.

Effect of temperature

The influence of temperature on electrokinetic phenomena has been studied by many investigators [Smoluchowski (5), Abramson (11)]. Cruze in 1905 [in Smoluchowski, (5) p. 93] studied the effect of temperature and current strength on the transport of distilled water through clay diaphragms. He found that constant values of electro-osmosis were obtained only after the passage of current for several hours. He also found marked dependence of the constant electro-osmotic flow on the temperature and on the current strength. According to his measurements, Wiedemann's constant (V/i) increases with increasing temperature, reaches a maximum and then decreases again. The quotient (V/i) is constant for a small current strength, increases with increasing current density to a maximum and then decreases rapidly with further increase of current. Some of Cruze's results are as follows:

T, °C	9.45	24.16	30.97	36.00	40.21	49.86	65.81
V/i	6.24	9.26	9.97	10.27	9.54	6.17	4.45

Smoluchowski (5) calculated analogous results by using Helmholtz-Smoluchowski's equation, and assuming zeta potential to be constant, while allowing for the variation of the viscosity η and the specific resistance R . He indicated that the apparent dependence of the electro-osmotic transport of water on the current strength may be attributed to the heating effect of water in the diaphragm at high current strength.

Perrin in 1904 (12), and Oettinger in 1912 (13), obtained results which agree on the approximate constancy of the term, $D\zeta$, in the electrokinetic equations and its independence of temperature. Burton [in Abramson (11), p. 55] determined the electrophoretic velocity of particles of silver sol in water at different temperatures. Some of his results are listed below:

T, °C	3.0	9.9	11.0	21.0	31.0	40.5
$v\eta \times 10^7$	24.5	24.7	25.1	25.0	24.0	24.5

This shows that the electrophoretic velocity multiplied by the respective viscosity stays approximately constant, or

$$v\eta \sim \text{constant}$$

This relation is known as Burton's rule for electrophoretic velocity.

The most recent work, regarding the effect of temperature on the electro-osmotic transmission of liquid, was reported by Winterkorn (14). His investigation covered a variety of clay mi-

nerals at different temperatures. It seems that he has corrected for the effect of temperature on water viscosity, yet a marked increase in the electro-osmotic transport of liquid at high temperature can be noticed. He attributed this increase to a thermal gradient causing the fluid to flow in a manner similar to electro-osmosis, and the effect was called thermo-osmosis.

Winterkorn (14, 15) confirmed the phenomenon of thermo-osmosis by an experiment in which a thermal gradient was set up across a hydrophyllic clay sample and estimated the thermo-osmotic coefficient K_t to be equal to 1×10^{-7} cm/sec per degree C^0 per cm. By means of a potentiometer connected to two platinum electrodes fixed at the surface of the clay sample, he was able to measure a potential gradient across the sample.

Experimental procedure and apparatus

The laboratory investigation on which the study is based was initiated during the summer of 1950. As the work progressed, numerous changes and improvements were made, to further the purpose of the study.

Description of equipment

The schematic diagrams of the equipment used are shown in Figs. 1 and 2. The apparatus shown in Fig. 1 consisted of two glass tubes, one foot and two feet long, each having a diameter of 1.5 inches. The anode was made of copper gauze, attached to the inlet of the tube by means of a rubber stopper. The copper cathode was placed in a separate glass cylinder (cathode compartment) connected to the main apparatus in such a way as to permit the flow of current through the flowing liquid. Two 45 - volt dry cell batteries connected in series were used as the source of the direct current. A variable resistance adjustable to a fraction of an ohm was connected in the circuit. A voltmeter, a stop watch, a graduated cylinder, and other accessories were used. Four large bottles (two - gallon capacity) were used as reservoirs for the flowing liquids.

The glass tubes were packed with silica of diffe-

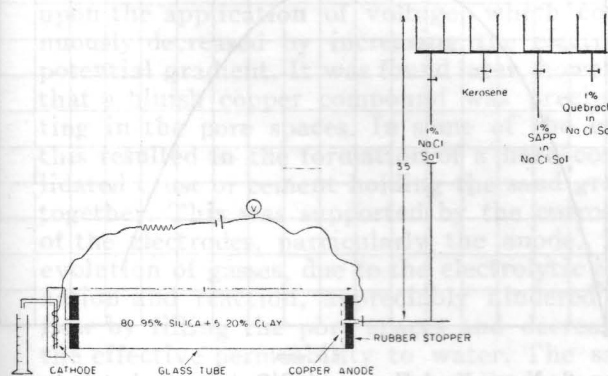


Fig. 1. A schematic diagram showing the first apparatus and connections, after Amba, 1963, p. 60 (17).

rent grain sizes and having various percentages of montmorillonite clay. The cores were saturated with a one per cent (by weight) NaCl solution having a specific gravity of 1.06. Kerosene and benzene were used as the non-wetting phase. A tension ranging from 0.4 to 90 volts per foot was applied. The pressure difference was held constant at approximately 1.52 psi/ft. The mixture of sand and clay was packed in the glass tube by tapping and the application of vacuum. After saturating the core with the electrolyte and obtaining the initial flow rate, the formation water was displaced by kerosene. This step was repeated twice (at $E = 0$, and when the potential was on), in order to find the effects of electrical current on enhancing the flow rate. The tension was increased gradually and the same procedure was repeated for different electrolytic solutions in order to investigate the effect of chemical additives.

No filter of any kind was used for decreasing plugging by impurities. Gas bubbles evolved around the electrodes and thus hindered the flow of liquid. Electrolytic reaction and the deposition of various copper precipitates were noticed through the glass tube.

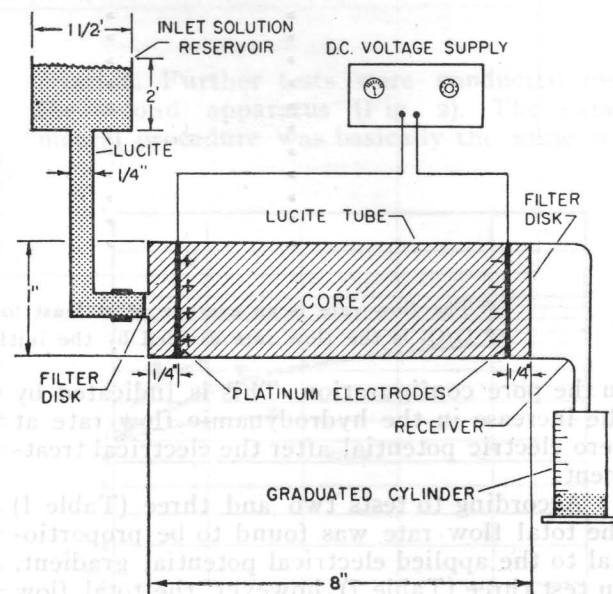


Fig. 2. Schematic diagram of second apparatus and connections, after Adamson, 1962, p. 27 (18).

Experimental results

The experimental results obtained are presented in Tables I, II, and III. At the beginning of the investigation, the experimentation was intended mainly to test the applicability of the electrical treatment rather than to relate the numerous variables involved.

Test one (Table I) established the existence of the electro-osmotic phenomena in pure silica flour. It also indicated that the application of electrical potential may cause some changes

Table I.— The effect of applying the electrical potential on the flow of water through porous media composed of different grain - size sands, after Amba, 1963, p. 63 (17).

Test No.	Grain Mesh Size (Tyler)	Clay Content %	Potential Gradient, v/cm	Flow Rate,* $\times 10^2$, cc/sec	Q/Q_i **
1	200, Silica Powder	No clay	0.00	0.139	1.00
	»	»	0.75	0.500	3.60
	»	»	3.00	0.484	3.47
	»	»	0.00	0.417	3.00
	»	»	»	»	»
2	100, Silica Powder	5	0.00	1.330	1.00
	»	»	0.04	1.397	1.05
	»	»	0.40	1.430	1.07
	»	»	0.00	1.380	1.04
	»	»	0.10	1.440	1.08
	»	»	0.75	1.500	1.13
	»	»	1.00	1.527	1.15
	»	»	1.33	1.556	1.18
	»	»	0.00	1.556	1.18
3	48, Silica Powder	5	0.00	24.1	1.00
	»	»	0.04	25.0	1.03
	»	»	0.08	25.3	1.05
	»	»	0.10	25.5	1.06
	»	»	0.15	25.8	1.07
	»	»	0.20	26.7	1.11
	»	»	0.75	28.4	1.18
	»	»	0.00	28.0	1.16
	»	»	1.33	30.0	1.25
	»	»	2.00	29.2	1.21
	»	»	2.66	25.5	1.06
	»	»	0.00	21.8	0.94

* The flow rate is an average of at least four readings.

** Q/Q_i is the flow rate divided by the initial flow rate.

in the pore configuration. This is indicated by the increase in the hydrodynamic flow rate at zero electric potential after the electrical treatment.

According to tests two and three (Table I) the total flow rate was found to be proportional to the applied electrical gradient. In test three (Table I), however, the total flow rate reached a maximum at $E/L = 1.33$ v/cm and then fell upon the increase of the electrical potential gradient. This can be followed more easily in Fig. 3 where the data from test three are plotted as electrical potential gradient versus normalized flow rate. Plugging by precipitates should not be ruled out as a cause of decreasing the flow rate.

Table II shows the effects of varying the electrolyte concentration in the flowing and saturating liquids, grain mesh size, and the clay content. It also shows the effect of chemical additives exemplified here by one per cent (by weight) Sodium Acid Pyrophosphate. The results presented in Table II indicate the possi-

bility of using the electrical energy to supplement the hydrodynamic potential for increasing the flow rate of kerosene and water.

On the addition of Sodium Acid Pyrophos-

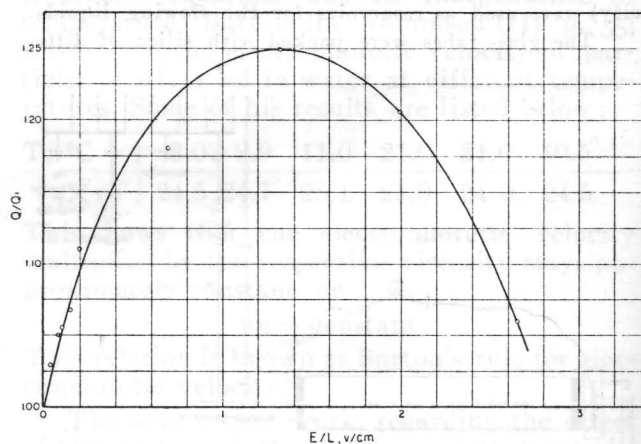


Fig. 3. Normalized flow rate (Q/Q_i) versus electrical potential gradient (E/L) showing a drop in the total flow rate due to plugging by deposited copper compounds, after Amba, 1963, p. 65 (17).

Table II.—Effect of varying the electrolytic concentrations, clay content and the flooding environment on the electro-osmotic flow rate, after Amba, 1963, p. 66 (17).

Test No	Grain Mesh Size (Tyler)	Clay Content Per cent	Saturating Liquid	Flowing Liquid	Potential Gradient v/cm	Flow Rate $\times 10^3$ cc/sec	Normalized Flow Rate, Q/Q_i	% increase in Flow Rate $100(Q-Q_i)/Q_i$
1	48+	5	Benzene	1% NaCl	0.00	8.17	1.00	0
					2.66	8.67	1.06	6
2	48+	10	Kerosene	1% NaCl	0.000	6.66	1.00	0
					0.033	7.50	1.12	12
					0.133	8.34	1.25	25
					0.250	9.67	1.45	45
3	100-	5	Kerosene	1% NaCl	0.000	14.7	1.00	0
					0.033	20.7	1.41	41
4	20+	5	1% NaCl	1% NaCl	0.000	14.3	1.00	1.4
					0.033	14.5	1.014	
					0.000	29.2	2.04	4
					0.033	25.2	1.76	76
					0.000	24.1	1.69	69
					0.000	13.4	0.94	—
					0.000	23.5	1.64	64

* Sodium Acid Pyrophosphate (1% by weight).

phate, a sudden marked increase in the flow rate was noticed (Test four, Table II). The subsequent sudden decrease in the flow rate was probably due either to the presence of excess cations in the free stream neutralizing the charge of the double layer or to the big increase in the conductivity of the flowing solution.

In some of the tests, the data of which are not presented in this study, the electrical potential was applied in a direction opposite to the flow of water, and a marked decrease in the flow rate was obtained. This was due to the fact that the electro-osmotic flow opposes the hydrodynamic flow. It is similar to the electroviscous drag reported by some investigators (1, 2). In other tests (not shown here) a marked increase in the flow rate was noticed at first, upon the application of voltage, which continuously decreased by increasing the electrical potential gradient. It was found later, however, that a bluish copper compound was precipitating in the pore spaces. In some of the cases this resulted in the formation of a hard consolidated crust or cement holding the sand grains together. This was supported by the corrosion of the electrodes, particularly the anode. The evolution of gasses, due to the electrolytic ionization and reaction, appreciably hindered the flow by filling the pore spaces and decreasing the effective permeability to water. The same core was used several times for different purposes. This, of course, decreased the accuracy of the test and limited the possibility of data cor-

relation. Further tests were conducted using the second apparatus (Fig. 2). The experimental procedure was basically the same with

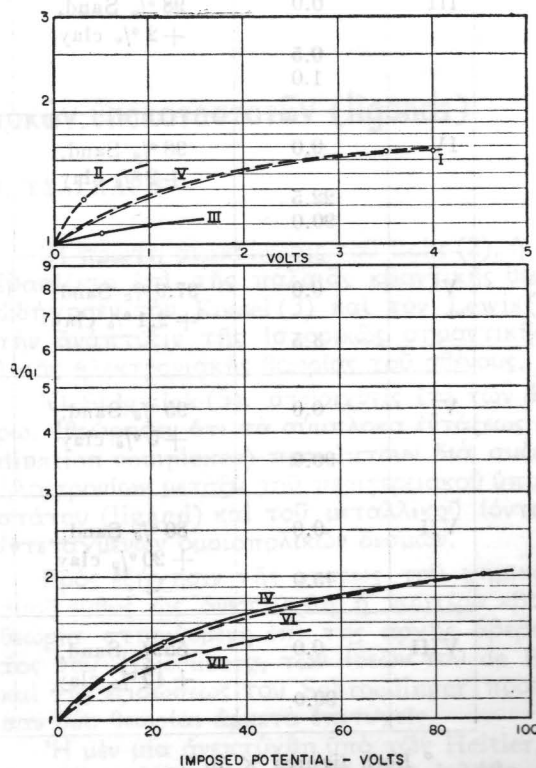


Fig. 4. Imposed electrical potential versus q/q_i (actual rate of flow/initial rate of flow) ratio.

the exception that in this case lucite was used for the construction of the equipment and also two filter disks and platinum electrodes were used. The results of this test are shown in Table III and Fig. 4.

Conclusion

The experimental results obtained by the writers indicate the possibility of increasing the flow of oil and water during petroleum recovery. A comprehensive research work on this subject by Amba (1963), at the Petroleum Engineering Laboratories of the University of Sou-

thern California, also led him to the following conclusions:

1. The flow rate of oil and water may be increased by the application of current during primary or secondary recovery;
2. Chemical additives may be used in conjunction with electrical treatment to augment the flow rate of oil and water;
3. Electrochemical treatment may be used for well stimulation; and
4. Electro-osmosis may be used as a selective ion-drive process.

Table III.— Effect of imposing electrical potential on flow rate through cores having variable montmorillonite clay concentration.

Core Nos. II, III and IV contain 20 mesh (Tyler) sand, whereas Core Nos. I, V, VI, VII and VIII contain 32 mesh (Tyler) sand. 1% by weight NaCl solution was used as the formation fluid, flowing by gravity.

Test No	Potential, volts	Composition	Time, sec	Flow, cc	Flow rate (cc/sec) 10	q/q _i
I	0.0	97.5% Sand, + 2.5% clay	47.1	100	21.5	1.00
	4.0		30.0	100	33.4	1.58
II	0.0	95.0% Sand, + 5.0% clay	60.0	1.0	1.67*	1.00
	0.3		60.0	1.3	2.09*	1.25
III	0.0	98% Sand, + 2% clay	60.0	44.0	7.35	1.00
	0.5		60.0	46.0	7.67	1.05
	1.0		60.0	47.0	7.85	1.09
IV	0.0	98% Sand, + 2% clay	60.0	41.0	6.85	1.00
	22.5		60.0	60.0	10.00	1.40
	90.0		60.0	83.0	13.80	2.01
V	0.0	97.9% Sand, + 2.1% clay	78.0	100.0	12.80	1.00
	3.5		50.0	100.0	20.00	1.56
VI	0.0	95% Sand, + 5% clay	61.0	100.0	16.40	1.00
	90.0		31.0	100.0	32.90	2.01
VII	0.0	80% Sand, + 20% clay	1200	160.0	1.33	1.00
	45.0		1200	240.0	2.00	1.50
VIII	0.0	55% Sand, + 45% clay	3600	none	0.00	0.00
	90.0		3600	10.0	0.03	—

* Both figures $\times 10^{-2}$.

Note: The addition of Sodium Acid Pyrophosphate to the above cores aided in increasing the flow rate by 8–9% in most cases.

Acknowledgments

The writers are greatly indebted to Gregory Tu, Barry Boudreau, and Delmar H. Larsen whose help was invaluable in doing this research.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Μελέτη επί ηλεκτροκινητικῶν φαινομένων καὶ ἡ δυνατὴ αὐτῶν ἐφαρμογὴ εἰς τὴν παραγωγὴν πετρελαίου.

Ἰπὸ LUCAS G. ADAMSON, GEORGE V. CHILINGAR καὶ CARROL M. BEESON

Ἐρευνᾶται ἡ δυνατότης χρησιμοποίησεως ἠλεκτρικοῦ ρεύματος πρὸς ἐπιτάχυνσιν τῆς ροῆς πετρελαίου καὶ ὕδατος κατὰ τὴν ἀρχικὴν καὶ δευτερεύουσαν παραγωγὴν πετρελαίου. Τὰ ἀποτελέσματα διαπιστοῦν ὅτι ἡ χρῆσις ἠλεκτρικοῦ ρεύματος δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ διὰ τὴν αὐξησιν τῆς ροῆς πετρελαίου καὶ ὕδατος.

B I B L I O G R A P H Y

1. Elton G.A.H.: *Royal Soc. Proc.*, **A194**, 275 (1948).
2. Henniker J.C.: *Jour. Colloid Sci.*, **7**, 443 (1952).
3. Reekie J. and Aired J.: *Nature*, **156**, 367 (1945).
3. Coehn A.: *Ann. Physik*, **66**, 217 (1898); **30**, 777 (1909).
5. von Smoluchowski M.: «*Graetz Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*», II, Leipzig, 1921, pp. 366-428. (Trans. by Bocque P.E., University of Michigan, *Engr. Res. Bull.*, **33**, pp. 47-158).

6. Fairbrother F. and Balkin M.J.: *J. Chem. Soc.* **53**, 389, 1564 (1931).
7. Verwey E.J.W.: *Rec. trav. chim.*, **60**, 625 (1941).
8. Kruyt H.R.: «*Colloid Science*», vol. I, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1952, pp. 226-229.
9. Rutgers A.J.: *Trans. Farad. Soc.*, **36**, 69 (1940).
10. Rutgers A.J. and Smet de M.: *Trans. Farad. Soc.*, **41**, 758 (1945).
11. Abramson H.A.: «*Electrokinetic phenomena and their application to biology and medicine*». Chemical Catalog Co. Inc., New York, 1934, p. 55.
12. Perrin J.: *J. chim. phys.*, **2**, 607 (1904); **3**, 50 (1905).
13. Oettinger E.: *Phys. Z.*, **13**, 270 (1912); Furth R.: *Ann. Physik*, **70**, 63 (1923).
14. Winterkorn H.F.: *Proc. Highway Research Board*, **27**, 443 (1947).
15. Winterkorn H.F.: «*ASTM Symposium on Permeability of Soils*», Spec. Tech. Publ. No 163, 27-35 (1955).
16. Adamson L.G., et al.: *Chimika Chronika*, **28A**, 1 (1963).
17. Amba S.A.: «*Use of direct electrical current for increasing the flow rate of reservoir fluids during petroleum recovery*». Ph. D. Dissertation, University of Southern California (1963).
18. Adamson L.G.: «*Use of Electro-osmosis in Engineering*», Research report submitted to Petroleum Engineering Dept., University of Southern California (Oct. 3, 1962).

(Manuscript received September 4, 1963).

Ἡ θεωρία τοῦ πεδίου τῶν περιφερειακῶν ὑποκαταστατῶν (ligands)

Ἰπὸ ΙΩΑΝΝΟΥ Μ. ΤΣΑΓΚΑΡΗ

Ἱστορικὸν καὶ εἰσαγωγή

Ἡ πρώτη θεωρία πρὸς ἐξήγησιν τῆς συντάξεως τῶν συμπλόκων ἐνώσεων τῶν μετάλλων ἀνεπτύχθη ὑπὸ τοῦ Werner (1) τὸ 1893. Ἡ θεωρία τοῦ Werner ἀπλῶς ἐτόνιζεν ὅτι τὰ σύμπλοκα ἄλατα τῶν μετάλλων ἔχουν τοιαύτην δομὴν ὥστε τὸ μεταλλικὸν ἰὸν νὰ περιβάλλεται περιφερειακῶς ὑπὸ ὑποκαταστατῶν ὁ ἀριθμὸς τῶν ὁποίων ποικίλλει ἀναλόγως τῆς φύσεως τοῦ μετάλλου. Ἡ θεωρία αὕτη δὲν προσεπάθησε νὰ ἐξηγήσῃ τὴν φύσιν τοῦ δεσμοῦ μεταξὺ τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος καὶ τῶν ἐντεταγμένων (coordinated) ὁμάδων, διότι κατὰ τὴν ἐποχὴν τῆς ἀναπτύξεως αὐτῆς δὲν ὑπῆρχον αἱ ἀναγκαῖαι πρὸς τοῦτο πληροφορίαι ἐκ πειραματικῶν πηγῶν. Ὁ Werner ἠρκέσθη μόνον νὰ καλέσῃ τὴν δύναμιν συνδέσεως τῶν ὑποκαταστατῶν δύναμιν ἐντάξεως (coordination) καὶ ἐθεώρησεν αὐτὴν ἀπηλλαγμένην τῶν περιορισμῶν τῆς τότε ἐννοίας τοῦ σθένους.

Ἡ πρώτη ἀνακοίνωσις τοῦ Bohr (2), ἡ ὁποία ἐβασίζετο ἐπὶ τῆς παλαιᾶς κβαντικῆς θεωρίας, ὠδήγησεν τὸν Kossel (3) καὶ τὸν Lewis (4) εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς ἱστορικῶς σημαντικῆς παλαιᾶς ηλεκτρονιακῆς θεωρίας τοῦ σθένους.

Ὁ Sidgwick (5), στηριχθεὶς ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω, ἐθεώρησεν ὅτι τὰ σύμπλοκα ἐντάξεως (coordination complexes) προκύπτουν διὰ συζεύξεως ἠλεκτρονίων μεταξὺ τοῦ περιφερειακοῦ ὑποκαταστατου (ligand) καὶ τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος διὰ ἐντεταγμένων ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν.

Πρὸς ἐξήγησιν τῆς φύσεως τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ εὐθὺς ὡς ἀνεπτύχθη ἡ νεωτέρα κβαντικὴ θεωρία στηριζομένη ἐπὶ τῆς ἀρχῆς ἀβεβαιότητος τοῦ Heisenberg, τῶν ἰδεῶν τοῦ de Broglie καὶ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Schroedinger προετάθησαν δύο θεωρίαι ἀρκετὰ ἐπιτυχεῖς.

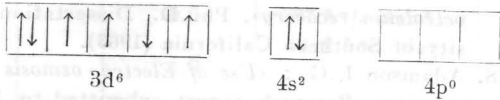
Ἡ μὲν μία ἀνεπτύχθη ὑπὸ τῶν Heitler, London (6) καὶ Pauling (7,22) καὶ ἐκλήθη σθενοδεσμικὴ θεωρία (valence bond theory), ἡ δὲ ἑτέρα

άνεπτυχθη υπό των Mulliken (8) και Hund και έκληθη θεωρία των μοριακών στιβάδων (molecular orbital theory). Ο άναγνώστης δύναται νά εύρη εξαιρετικήν ανάπτυξιν άμφοτέρων των θεωριών εις τό βιβλίον του Coulson (9). Διά τήν κατανόησιν του παρόντος άρθρου άπαιτείται ποιοτική γνώσις και των δύο θεωριών.

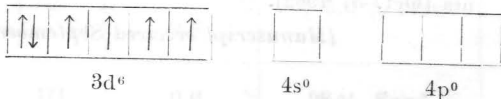
Άμφότεραι αϊ θεωρίαί είναι ποσοτικώς θεωρίαί προσεγγίσεως.

Η σθενοδεσμική θεωρία εισάγει τας έννοιαις τής ύβριδοποίησης (hybridization) των στιβάδων (orbitals) και τής μεσομερείας (resonance), ένω ή θεωρία των μοριακών στιβάδων εισάγει τας έννοιαις των δεσμικών (bonding) και αντιδεσμικών (antibonding) στιβάδων.

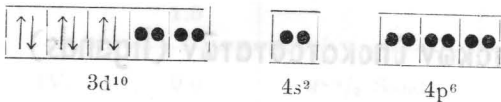
Πρός κατανόησιν του τρόπου κατά τον όποιον ή σθενοδεσμική θεωρία έξηγει τον δεσμόν μεταξύ ύποκαταστάτου και μετάλλου των στοιχείων μεταπτώσεως θεωρούμεν τό σιδηροκυανιούχον ίόν [Fe(CN)₆]⁴⁻. Η έξωτάτη στιβάς του Fe⁰ θά έξη ήλεκτρονιακήν διάταξιν :



του Fe²⁺ :



του δε [Fe(CN)₆]⁴⁻ :



Τά ήλεκτρόνια συνεπώς των στιβάδων σθένους του μεταλλικού ίόντος και των ύποκαταστατών εις τό άνωτέρω σύμπλοκον θά έχουν ύποστη ή d²sp³ ύβριδοποίησιν. Διά θεωρήσεως των κυματοσυναρτήσεων των d,s,p στιβάδων υπό d²sp³ ύβριδοποίησιν άποδεικνύομεν μαθηματικώς ότι προκύπτει όκταεδρική συμμετρία έξ ύβριδοποιημένων στιβάδων κυματοσυναρτήσεως :

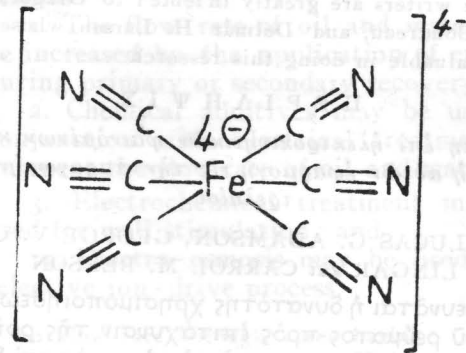
$$\psi_{+x} = (s + \sqrt{3} p_x + dx^2 - y^2 + dx^2 - z^2)$$

Κατά τον τρόπον όμων αυτόν έπέρχεται μία άπίθανος συσσώρευσις και άκίνητοποίησις άρνητικού φορτίου επί του κεντρικού μετάλλου (I).

Διά τής παραδοχής τής ως άνω συντάξεως πρέπει a priori νά θεωρηθ ή ότι οι δεσμοί μεταξύ σιδήρου και άνθρακος είναι σ-τύπου και καθαρώς όμοιοπολικοί.

Άπεναντίας αν δεχθώμεν ότι τά μή δεσμικά ήλεκτρονιακά ζεύγη τής d στιβάδος του άτόμου του σιδήρου σχηματίζουν ένα δεύτερον δεσμόν π-τύπου προκύπτει διπλοϋς δεσμός μεταξύ σιδή-

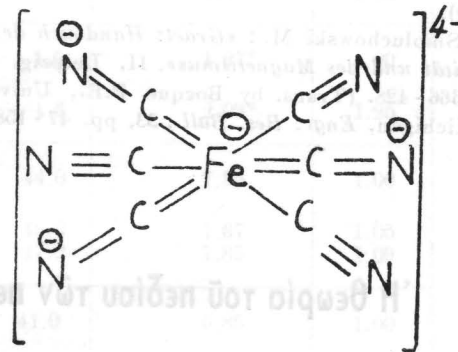
ρου και άνθρακος. Η δεύτερα παραδοχή ίσοδου-



(I)

ναμεί με μεταφοράν άρνητικού φορτίου από τον σίδηρον εις τό άτομον του άζώτου.

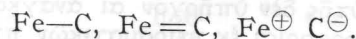
Συνεπώς τά 3/4 του κεντρικού άρνητικού φορτίου διαμοιράζονται περιφερειακώς πέριξ του συμπλόκου ίόντος και τό 1/4 άπομένει επί του άτόμου του σιδήρου. Δηλαδή σχηματικώς ό τύπος δύναται νά παρασταθ ή (II) :



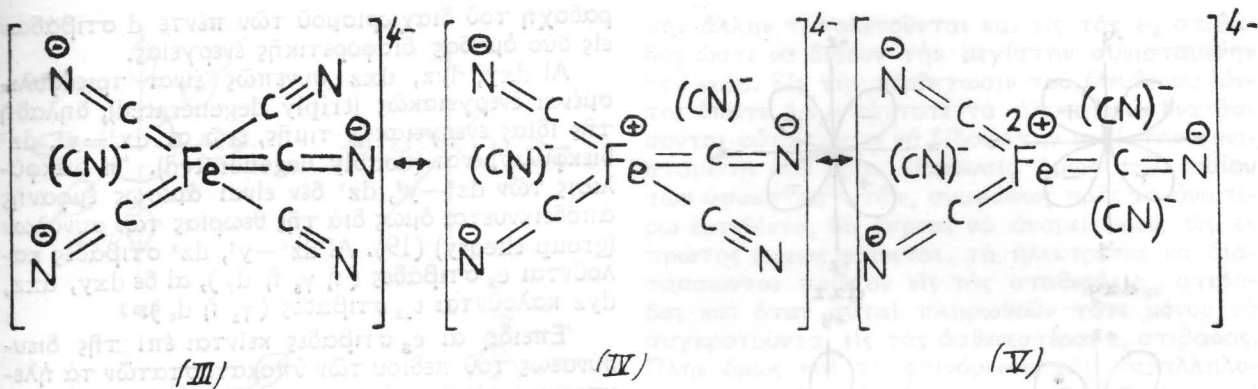
(II)

Επίσης τό φορτίον του κεντρικού άτόμου έλαττοϋται σημαντικώς διά μερικού ίονισμού των άπλών σ-δεσμών (III, IV, V).

Όλοι αϊ άνωτέρω μορφαί (I), (II), (III), (IV), (V) εύρίσκονται έν μεσομερεία μεταξύ των. Η πειραματική έπιβεβαίωσις των άνωτέρω καταδεικνύει ότι ή παρατηρουμένη άπόστασις μεταξύ των άτόμων του άνθρακος και του σιδήρου εις τον κρύσταλλον του ως άνω συμπλόκου έντάξεως, είναι διαφορετική τής άποστάσεως μεταξύ των αυτών άτόμων αλλά συνδεδεμένων δι' ένός των άκολουθων τρόπων :



Αϋτη μετρηθείσα εύρέθη έχουσα τιμήν ένδιάμεσον των άνωτέρω τοιούτων. Ο Pauling έπίσης έδειξεν τον τρόπον κατά τον όποιον τά μαγνητικά κριτήρια έφαρμοζόμενα επί των συμπλόκων δύναται νά χρησιμοποιηθοϋν διά τήν άπο-



κόμησιν συμπερασμάτων του τρόπου κατά τον όποιον τὰ ηλεκτρόνια εύρίσκονται συνδεδεμένα και διαμοιρασμένα επ' αυτών και πιθανώς αν τὰ σύμπλοκα αυτά είναι ιονικά ή όμοιοπολικά.

Ούτω, ή σθενοδεσμική θεωρία εξηγεί ικανοποιητικώς τήν στερεοχημείαν και τόν καταμερισμόν του φορτίου των συμπλόκων των στοιχείων μεταπτώσεως, αδυνατεί όμως εις τήν ποσοτικήν εξακρίβωσιν ιδιοτήτων των συμπλόκων, όπως είναι τὰ ηλεκτρονιακά φάσματα απορροφήσεως και αι θερμότητες σχηματισμού αυτών.

Ανάπτυξις της θεωρίας

Μέχρι του 1951 ουδεμία εξέλιξις έσημειώθη έχουσα σχέσιν με τήν εξήγησιν του χημικού δεσμού των συμπλόκων των στοιχείων μεταπτώσεως, ότε οι Βρεταννοι έρευνηται Orgel και Griffith ακολουθοῦντες διαφορετικὰς όδους έθεσαν τὰς βάσεις μιὰς πληρεστέρας θεωρίας (10, 11, 12, 13, 14). Οι ανωτέρω έβασίσθησαν επί τής κατά είκοσιν έτη παλαιότερας θεωρίας των Bethe (15) και van Vleck (16), γνωστής ως θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου (crystal field theory) αλλά και ως ηλεκτροστατικής θεωρίας και προσεπάθησαν να ένωματώσουν εις αυτήν αρχὰς τής θεωρίας των μοριακών στιβάδων.

Αναφέρομεν ότι ο van Vleck (17) έπεχείρησεν τήν είσοδην έννοιων τής θεωρίας των μοριακών στιβάδων εις τήν θεωρίαν του κρυσταλλικού πεδίου δια τής παραδοχής ότι ή d στιβάς του κατιόντος μετά τής σ στιβάδος του έντεταγμένου υποκαταστάτου δίδει μιάν sd δεσμικήν και μιάν sd* άντιδεσμικήν. Ένδιαφέρουσαν ανάπτυξιν τής θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου δύναται να εύρη ο άναγνώστης εις τό έρθρον των Schlapp και Penney (18).

Οι Orgel και Griffith εκάλεσαν τήν τροποποιημένην θεωρίαν του κρυσταλλικού πεδίου ligand-field theory, τήν όποιαν δύναμεθα να αποδώσωμεν έλληνιστί ως θεωρίαν του πεδίου των περιφερειακών υποκαταστατών.

Οι Orgel και Griffith έθεώρησαν τό ιόν του στοιχείου μεταπτώσεως ως περιβαλλόμενον υπό άρνητικών ιόντων ή υπό των άρνητικών περάτων διπολικού μορίου. Η θεωρία διατείνεται ότι

μία σταθερά ένταξις λαμβάνει χώραν μόνον όταν τό κεντρικόν ιόν εύρίσκεται εις πλήρη έπαφήν μετὰ των γειτονικών προς αυτό μορίων, ό δε αριθμός των μορίων αυτών είναι δυνατόν να είναι όσω τό δυνατόν μεγάλος, φθάνει μόνον οι υποκαταστάται, έντασσόμενοι εις τόν χώρον, να ίδιδουν μεταξύ των τήν έλαχίστην ηλεκτροστατικήν άπωσιν. Η θεωρία επιτρέπει μόνον τήν θεώρησιν τής συμβολής εις τόν δεσμόν των πλησιεστέρων προς τό μεταλλικόν ιόν έντεταγμένων μορίων.

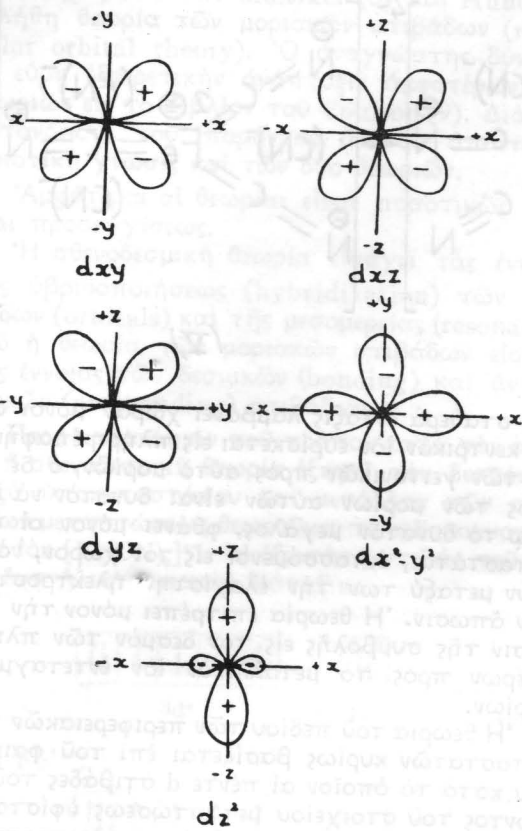
Η θεωρία του πεδίου των περιφερειακών υποκαταστατών κυρίως βασίζεται επί του φαινομένου κατά τό όποιον αι πέντε d στιβάδες του κατιόντος του στοιχείου μεταπτώσεως ύφίστανται διαφορετικήν έπενέργειαν από τό ηλεκτροστατικόν πεδίου τό δημιουργούμενον υπό των υποκαταστατών.

Ούτω εάν εξ άρνητικοί υποκαταστάται ένταχθοῦν περίξ ενός θετικού ιόντος θα διευθυνθοῦν προς τὰς γωνίας ενός κανονικού όκταέδρου με κέντρον τό θετικόν φορτίον. Έστω π. χ. ότι έχομεν τό σύμπλοκον [MX₆]⁴⁻, όπου M²⁺ άνήκει εις τήν πρώτην σειράν των στοιχείων μεταπτώσεως.

Αι d στιβάδες του μετάλλου έχουν τόν προσανατολισμόν τόν δεικνυόμενον εις τό σχήμα 1. Διατηροῦντες τούς ίδίους άξονας και παριστάντες τόν υποκαταστάτην X ως άρνητικόν σημειακόν φορτίον, δύναμενα, άπλοποιοῦντες γεωμετρικώς τήν πραγματικότητα, να παραστήσωμεν τό σύμπλοκον ως εις τό σχήμα 2.

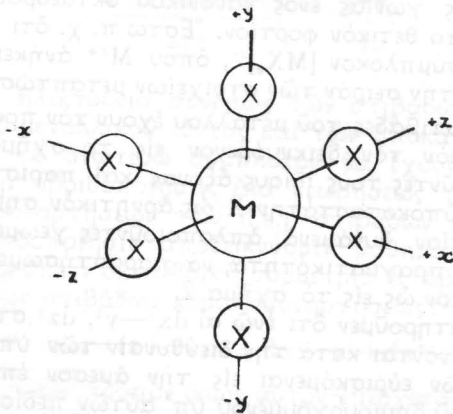
Παρατηροῦμεν ότι ενώ αι dx²-y², dz² στιβάδες εκτείνονται κατά τήν διεύθυνσιν των υποκαταστατών εύρισκόμεναι εις τήν άμεσον έπενέργειαν του δημιουργουμένου υπ' αυτών πεδίου, αι dxy, dxz, dyz εύρίσκονται εις τὰ διάκενα του πεδίου των υποκαταστατών και ούτω αποφεύγουν τήν άμεσον επίδρασιν του πεδίου αυτών. Τοιουτοτρόπως αι στιβάδες dx²-y², dz² άπωθοῦνται ισχυρότερον των dxy, dxz, dyz, υπό των υποκαταστατών.

Έξ άλλου παρατηροῦντες τήν γραφικήν παράστασιν των πέντε d στιβάδων (σχήμα 1) από άπόψεως συμμετρίας βλέπομεν ότι αι dxy, dxz, dyz έχουν τό αυτό σχήμα και προσανατολι-



Σχ. 1. Αί πέντε d στιβάδες.

μόν. Επίσης αν και η dx^2-y^2 έχει το ίδιο σχήμα μετά των dxy κλπ. η dz^2 έχει διάφορον. Όως και



Σχ. 2. Οκταεδρικών σύμπλοκον εντάξεως.

προηγούμενως ανέφερθη αί dx^2-y^2 , dz^2 έχουν διαφορετικόν προσανατολισμόν των dxy κλπ. Το διαφορετικόν σχήμα της dz^2 από της dx^2-y^2 είναι μόνον φαινομενικόν καθότι η dz^2 προκύπτει δι' άρθρωσεως των dz^2-x^2 , dy^2-x^2 .

Έκ της θεωρήσεως της έπενεργείας του πεδίου των υποκαταστατών και των δεδομένων συμμετρίας των d στιβάδων είναι έμφανής η πα-

ραδοχή του διαχωρισμού των πέντε d στιβάδων εις δύο ομάδας διαφορετικής ένεργείας.

Αί dxy , dyz , dxz συνεπώς είναι τριεφυλισμένοι ένεργειακώς (triply degenerated), δηλαδή της ίδιας ένεργειακής τιμής, ενώ αί dx^2-y^2 , dz^2 διεκφυλισμένοι (doubly degenerated). Η διεκφυλισις των dz^2-y^2 , dz^2 δέν είναι άμέσως έμφανής άποδεικνύεται όμως δια της θεωρίας των συνόλων (group theory) (19). Αί dz^2-y^2 , dz^2 στιβάδες καλούνται e_g στιβάδες (ή γ_g ή d_γ), αί δέ dxy , dxz , dyz καλούνται t_{2g} στιβάδες (γ_g ή d_e).

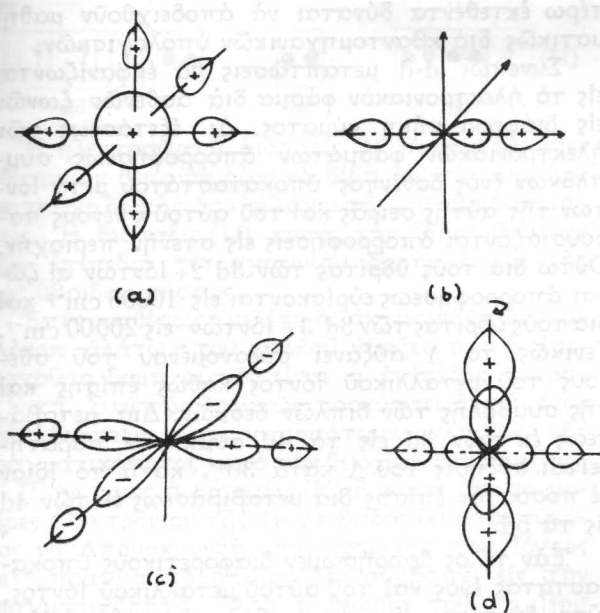
Έπειδή αί e_g στιβάδες κείνται επί της διεύθυνσεως του πεδίου των υποκαταστατών τα ήλεκτρονια αυτών εύρίσκονται εις άνωτερον ένεργειακόν επίπεδον, ενώ αί t_{2g} εις χαμηλόν ένεργειακόν επίπεδον. Η διαφορά έπενεργείας των δύο επιπέδων σημειούνη δια του Δ ή $10Dq$.

Έάν τα d ήλεκτρονια διασπείρωνται έφ' όλων των d στιβάδων, τότε κάθε ήλεκτρόνιον αναλίσκει τα $2/5$ του χρόνου του εις μίαν t_{2g} στιβάδα και $3/5$ του χρόνου εις μίαν e_g στιβάδα άκριβώς λόγω του ένεργειακού έκφυλισμού (degeneracy). Κατ' αυτόν τόν τρόπον η μέση ένεργεια των στιβάδων θα είναι $4Dq$ εάν αί t_{2g} στιβάδες ληφθούν ως άπαρχή μετρήσεως της ένεργείας. Έάν όμως λάβωμεν την μέσην ένεργειαν ως μηδέν, τότε προσδίδομεν τιμήν ένεργείας $-4Dq$ εις μίαν t_{2g} στιβάδα και $+6Dq$ εις e_g , όπότε το Δ θα είναι ίσον πρός $10Dq$ και ίσον πρός την όλικην ένεργειαν διαχωρισμού των d στιβάδων.

Η όμας t_{2g} λόγω του ότι η πυκνότης των ήλεκτρονίων αυτης εύρίσκεται μεταξύ των υποκαταστατών είναι σχετικώς σταθερωτέρα της e_g όπου η πυκνότης των ήλεκτρονίων είναι συγκεντρωμένη πλησίον των υποκαταστατών. Χρησιμοποιούντες την μέθοδον των μοριακά στιβάδων εύρισκομεν ότι αί t_{2g} στιβάδες μένουں άνεπαφοι εκ των σ στιβάδων του υποκαταστάτου, ενώ αί e_g συνδυάζονται μετά των στιβάδων του υποκαταστάτου δίδουσαι μίαν διεκφυλισμένην δεσμικήν και μίαν διεκφυλισμένην άντιδεσμικήν στιβάδα.

Όύτω αί έξ σ-στιβάδες των υποκαταστατών ένός όκταεδρικού συμπλόκου συνδυάζονται μετά των στιβάδων του μεταλλικού ίόντος εις τρόπον ώστε να προκύπτουν έξ μοριακά στιβάδες: μία σφαιρικώς συμμετρική, ήτις προκύπτει δια συνδυασμού μετά της 4s στιβάδος του μεταλλικού ίόντος, τρεις περιέχουσαι άπλουν κόμβον, αίτινες προκύπτουν δια συνδυασμού μετά των 4p στιβάδων του μεταλλικού ίόντος, και δύο, αίτινες προκύπτουν μετά των $3dx^2-y^2$ και $3dz^2$ στιβάδων του μεταλλικού ίόντος ως παραστατικώς δεικνύεται εις το σχήμα 3.

Έάν η στιβάς του υποκαταστάτου είναι περισσότερο σταθερά της στιβάδος του μετάλλου ή δεσμική στιβάς είναι κυρίως στιβάς του υποκαταστάτου και η άντιδεσμική στιβάς κυρίως στιβάς μετάλλου.



Σχ. 3. Αί σ-δεσμικά σιτιβάδες οκταεδρικού συμπλόκου προκύπτουν από (α) s, (β) p_x (p_y ή p_z), (γ) $3d_{x^2-y^2}$ και (δ) $3d_{z^2}$ σιτιβάδων.

Περαιτέρω θα εξετασθῆ ὁ τρόπος κατὰ τὸν ὁποῖον τὰ ἠλεκτρόνια ἐποικοδομοῦνται ἐπὶ τῶν d σιτιβάδων. Ὑποθεθῆσθω ὅτι ἔχομεν σύμπλοκα ἰόντα μετὰ περισσοτέρων τοῦ ἑνὸς ἠλεκτρονίων· ὁ πίναξ 1 δεικνύει τὸν τρόπον ἐποικοδομῆσεως.

τὴν ἄλλην τοποθετοῦνται καὶ εἰς τὰς e_g σιτιβάδας ὥστε νὰ δίδουν τὴν μεγίστην συνισταμένην τοῦ spin. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἐλευθέρου ἰόντος ὁπότε $\Delta=0$ πάντοτε τὰ ἠλεκτρόνια διατάσσονται οὕτως ὥστε νὰ δίδουν τὴν μεγίστην συνισταμένην τοῦ spin. Παρουσία ὁμως τοῦ πεδίου τῶν ὑποκαταστατῶν, συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω ἐκτεθέντα, θὰ ἔπρεπε νὰ ἀναμείνωμεν, ὡς ἐκ πρώτης ὄψεως φαίνεται, τὰ ἠλεκτρόνια νὰ διατάσσονται πρῶτον εἰς τὰς σταθεράς t_{2g} σιτιβάδας καὶ ὅταν αὐταὶ πληρωθοῦν τότε μόνον νὰ συγκροτοῦνται εἰς τὰς ἀσθενεστέρας e_g σιτιβάδας. Πλὴν ὅμως καὶ τὸ φαινόμενον τῆς παραλληλοποιήσεως τῶν spin δὲν παύει νὰ ὑφίσταται καὶ παρουσία τοῦ πεδίου τῶν ὑποκαταστατῶν. Προφανῶς λοιπὸν καὶ τὰ δύο φαινόμενα δροῦν ἀνταγωνιστικῶς ἐπὶ τῆς διατάξεως τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὰς t_{2g} καὶ e_g σιτιβάδας. Ἡ παραλληλοποιήσις τῶν spin ὀφείλεται εἰς τὴν καλουμένην ἐνεργεῖαν ἀνταλλαγῆς, ἣτις ἔχει κβαντομηχανικὴν βάσιν, ἐνῶ ἡ «συμπίεσις» τῶν ἠλεκτρονίων πρὸς τὰς t_{2g} σιτιβάδας ὀφείλεται εἰς αὐτὴν ταύτην τὴν ἐνεργειακὴν διάσχισιν ὑπὸ τοῦ πεδίου τῶν ὑποκαταστατῶν (ligand-field splitting).

Ἐὰν λάβωμεν ὡς παράδειγμα σύμπλοκον d^4 αἱ δύο δυνατὰ διατάξεις φαίνονται σαφῶς εἰς τὸν πίνακα 1. Ἡ διάταξις, ἣτις δίδει τὴν μεγίστην συνισταμένην τοῦ spin, καλεῖται διάταξις ὑψηλοῦ spin ἢ τύπου ἀσθενοῦς πεδίου, τοῦναντίον ἡ διάταξις τῆς μικροτέρας συνισταμένης τοῦ spin καλεῖται διάταξις χαμηλοῦ spin ἢ τύ-

Π Ι Ν Α Κ Ε 1

Τύπος συμπλόκου				(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)			
ἄριθμὸς ἠλεκτρονίων	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
διάταξις e_g σιτιβάδων				↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
διάταξις t_{2g} σιτιβάδων	↑	↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑
συνισταμένη τοῦ spin	1	2	3	4	2	5	1	4	0	3	1	2	1	0
Μαγνητικὴ ροπή	1.73	2.83	3.87	4.90	2.83	5.92	1.73	4.90	0	3.87	1.73	2.83	1.73	0

(I) Διάταξις ὑψηλοῦ spin.
(II) Διάταξις χαμηλοῦ spin.

Δι' ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων ἓνα ἕως τρία ὑπάρχει μόνον μία δυνατὴ διάταξις συμφώνως πρὸς τὸν κανόνα τοῦ Hund. Ὑπάρχουν ὁμως δύο δυνατὰ ἠλεκτρονικὰ διατάξεις διὰ τὰ σύμπλοκα τὰ περιέχοντα 4 ἕως 7 ἠλεκτρόνια.

Κατὰ τὴν μίαν διάταξιν τὰ ἠλεκτρόνια πληροῦν προοδευτικῶς τὰς t_{2g} σιτιβάδας καὶ κατὰ

που ἰσχυροῦ πεδίου. Ἐκ τῶν ὡς ἀνω διατάξεων ποία θὰ εἶναι ἡ σταθερωτέρα ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ μεγέθους τῆς ἐνεργείας ἀνταλλαγῆς καὶ ἐκ τοῦ μεγέθους τοῦ Δ.

Ἡ ἰσχυροτέρα τῶν δύο ἐπενεργειῶν θὰ προσδώσῃ τὸν χαρακτήρα καὶ τὴν δομὴν τοῦ συμπλόκου ἰόντος, ἣτις πειραματικῶς ἐπιβεβαιοῦται

διά μετρήσεως τῆς μαγνητικῆς αὐτοῦ ἐπιδεικτικότητας. Σύμπλοκα ἀσθενοῦς πεδίου καὶ ὑψηλοῦ spin ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὰ ἰοντικά σύμπλοκα τοῦ Pauling, ἐνῶ ἀντιθέτως τὰ σύμπλοκα ἰσχυροῦ πεδίου καὶ χαμηλοῦ spin ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὰ ὁμοιοπολικά σύμπλοκα τοῦ Pauling.

Τὸ μέγεθος τοῦ Δ , δηλαδή τῆς διασχίσεως τῶν d στιβάδων, δύναται νὰ ὑπολογισθῇ λαμβανομένου τοῦ ὑποκαταστάτου ὡς σημειακοῦ ἀρνητικοῦ φορτίου καὶ γνωστῶν οὐσῶν τῶν κυματοσυναρτήσεων τῶν d στιβάδων (14). Αἱ ὑπολογιζόμεναι τιμαὶ τοῦ Δ εἶναι μικρότεροι τῶν πειραματικῶς εὐρισκομένων.

Τὴν θεωρίαν τοῦ πεδίου τῶν ὑποκαταστατῶν δὲν τὴν ἐνδιαφέρει ἡ προέλευσις τῆς ἐνεργειακῆς διασχίσεως Δ παρὰ μόνον τὸ μέγεθος αὐτῆς. Τὸ Δ εἶναι μία ἐμπειρικὴ σταθερά, τὸ μέγεθος τῆς ὁποίας ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συνεισφοράν διαφόρων ἀνεξαρτήτων μηχανισμῶν ὅπως ἠλεκτροστατικού, σ-δεσμικοῦ π-δεσμικοῦ. Ὁ διαχωρισμὸς τοῦ Δ εἰς συμβολὰς ἐκ τῶν διαφόρων μηχανισμῶν ἀποτελεῖ θέμα διὰ τὴν μελλοντικὴν ἀνάπτυξιν τῆς θεωρίας κατὰ τὴν γνώμην ἑνὸς τῶν θεμελιωτῶν αὐτῆς (20).

Εἰς τὸ σύμπλοκον ὅπως $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ἢ ἀλληλεπίδρασις τῶν t_{2g} στιβάδων τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος καὶ τῶν π στιβάδων τοῦ ὑποκαταστάτου «συμπιέζει» τὰς t_{2g} στιβάδας καὶ αὐξάνει τὸν διαχωρισμὸν $10Dq$. Ἀτυχῶς μέχρι σήμερον δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ διαχωρίσωμεν τὴν συμβολὴν τοῦ π δεσμοῦ τοῦ ὑποκαταστάτου εἰς τὸ μέγεθος τοῦ Δ .

Τὸ μέγεθος τῆς διασχίσεως τῶν d στιβάδων δι' ἕκαστον μεταλλικὸν ἰὸν καὶ σειρὰν ὑποκαταστατῶν δύναται νὰ εὐρεθῇ πειραματικῶς ἐκ τῶν ἠλεκτρονιακῶν φασμάτων εἰς τὸ ὄρατον ἢ ἐγγυὺς ὑπεριώδες ἢ ἐγγυὺς ὑπέρυθρον τῶν συμπλοκῶν. Φέρομεν ὡς παράδειγμα τὸ ἰὸν Ti^{3+} , τὸ ὁποῖον ἔχει ἓν ἠλεκτρόνιον εἰς τὴν d στιβάδα. Τὸ ἠλεκτρόνιον αὐτὸ θὰ καταλαμβάνῃ μία τῶν σταθερῶν στιβάδων t_{2g} . Εἰς τὰ ὕδατικά διαλύματα σχηματίζεται τὸ σύμπλοκον $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ἐπειδὴ αἱ t_{2g} στιβάδες ὡς ἐλέχθη δὲν ὑφίστανται ἐπενέργειαν τῶν σ-δεσμῶν, εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν σ-δεσμῶν τοῦ ὕδατος, ἀναγκαστικῶς τὸ H_2O ἐπιφέρει μετάπτωσιν τοῦ ἠλεκτρονίου καὶ μεταφοράν αὐτοῦ εἰς μίαν τῶν e_g στιβάδων. Ἡ διαφορὰ ἐνεργείας τῆς μεταπτώσεως ἀντιστοιχεῖ εἰς 20.400 cm^{-1} ἢ 60 Kcal , πρᾶγμα τὸ ὁποῖον γίνεται ἐμφανὲς διὰ τῆς ἀσθενοῦς ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν ὡς ἄνω περιοχὴν τῶν 5.000 \AA (21).

Αἱ d-d μεταπτώσεις εἰς ἕνα μεταλλικὸν ἰὸν εἶναι ἀπηγορευμένα κατὰ τὴν ἀρχὴν τοῦ Laporte, τοῦναντίον εἰς τὰ σύμπλοκα τῶν μεταλλικῶν ἰόντων ἐπιτρέπονται ἀσθενεῖς μεταπτώσεις ἐὰν τὸ σύμπλοκον δὲν παρουσιάζῃ κέντρον συμμετρίας ὅταν ἐπέρχεται ὑβριδοποίησης τῶν d καὶ p στιβάδων. Ἀσθενεῖς d-d μεταπτώσεις ἐπίσης ἐπιτρέπονται ὅταν τὸ κεντρικὸν μεταλλικὸν ἰὸν δοῖται εἰς συμμετρικὸν σύμπλοκον. Ὅλα τὰ ἀνω-

τέρω ἐκτεθέντα δύναται νὰ ἀποδειχθοῦν μαθηματικῶς διὰ κβαντομηχανικῶν ὑπολογισμῶν.

Συνεπῶς d-d μεταπτώσεις θὰ ἐμφανίζονται εἰς τὸ ἠλεκτρονιακὸν φάσμα διὰ ἀσθενῶν ζωνῶν εἰς διάφορα μήκη κύματος. Δι' ἐξετάσεως τῶν ἠλεκτρονιακῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως συμπλοκῶν ἑνὸς δοθέντος ὑποκαταστάτου μετὰ ἰόντων τῆς αὐτῆς σειρᾶς καὶ τοῦ αὐτοῦ σθένους παρουσιάζονται ἀπορροφήσεις εἰς στενὴν περιοχὴν. Οὕτω διὰ τοὺς ὑδρίτας τῶν $3d^{2+}$ ἰόντων αἱ ζῶναι ἀπορροφῆσεως εὐρίσκονται εἰς 10000 cm^{-1} καὶ διὰ τοὺς ὑδρίτας τῶν $3d^{3+}$ ἰόντων εἰς 20000 cm^{-1} . Γενικῶς τὸ Δ αὐξάνει αὐξανόμενου τοῦ σθένους τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος καθὼς ἐπίσης καὶ τῆς συμβολῆς τῶν διπλῶν δεσμῶν. Διὰ μεταβάσεως ἐκ τῶν $3d$ εἰς τὰ $4d$ σύμπλοκα παρατηρεῖται αὐξήσις τοῦ Δ κατὰ 30% κατὰ τὸ ἴδιον δὲ ποσοστὸν ἐπίσης διὰ μεταβιβάσεως ἐκ τῶν $4d$ εἰς τὰ $5d$.

Ἐὰν τέλος θεωρήσωμεν διαφορετικούς ὑποκαταστάτας ἑνὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος, οὕτω δύναται νὰ καταταχθοῦν εἰς τάξιν αὐξανόμενου τοῦ Δ ἀνεξαρτήτως τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος. Π. χ. εὐρέθη ὅτι ὑφίσταται ἡ ἀκόλουθος κατάταξις I^- , Br^- , Cl^- , F^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , NH_3 , αἰθυλενοδιαμίνη (en), NO_2^- , CN^- .

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι τὸ σχετικὸν μέγεθος τοῦ Δ εἰς ἕκαστον σύμπλοκον εἶναι χαρακτηριστικὸν τοῦ ὑποκαταστάτου ἢ τοῦ ἀρχόμενου ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ εἰς τὴν ἀνωτέρω σειρὰν καὶ χρησιμοποιοῦντες δοθέν μεταλλικὸν ἰὸν φθάνομεν εἰς σημεῖον ὅπου τὸ σύμπλοκον μεταπίπτει ἀπὸ τύπον ἀσθενοῦς πεδίου εἰς τύπον ἰσχυροῦ πεδίου.

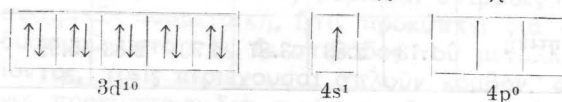
Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δύναται νὰ ἐξηγηθῇ διατὶ τὸ σύμπλοκον $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ εἶναι διατάξεως ὑψηλοῦ spin ἐνῶ τὸ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ χαμηλοῦ spin.

Κατὰ τὰς ἀπόψεις τοῦ Pauling τὸ πρῶτον σύμπλοκον εἶναι ἰοντικόν, τὸ δὲ δεύτερον ὁμοιοπολικόν.

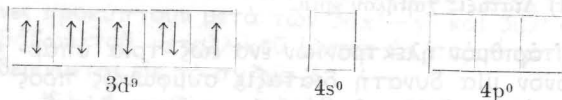
Αἱ ἐπιτεῦξεις τῆς θεωρίας

Ἡ στερεοχημεία τῶν συμπλοκῶν τοῦ δισθενοῦς χαλκοῦ.

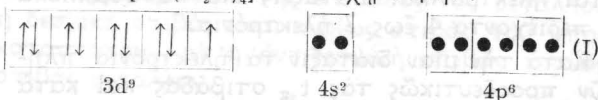
Τὸ οὐδέτερον ἄτομον τοῦ χαλκοῦ ἔχει δομὴν:



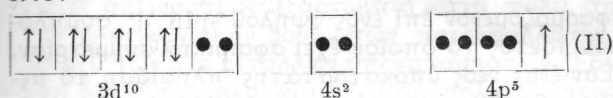
Τὸ ἰὸν Cu^{2+} :



Τὸ δὲ ἰὸν $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ θὰ ἔχῃ δομὴν:



είτε :



Ἡ ἠλεκτρονιακὴ διάταξις (I) κατὰ τὴν σθενοδεσμικὴν θεωρίαν δέον νὰ δίδῃ εἰς τὸ σύμπλοκον τετραεδρικήν δομὴν λόγῳ τῆς sp^3 ὑβριδοποιήσεως. Ἡ διάταξις (II) κατὰ τὴν ἰδίαν θεωρίαν δίδει ἐπίπεδον τετραγωνικήν δομὴν λόγῳ τῆς dsp^2 ὑβριδοποιήσεως.

Ἐπιπροσθέτως ἡ μελέτη δι' ἀκτίνων X τῶν συμπλόκων ἀλάτων τοῦ χαλκοῦ ἔδειξεν ὅτι ἡ ἐπικρατοῦσα δομὴ αὐτῶν εἶναι ἡ ἐπίπεδος τετραγωνική. Συνεπῶς λογικῶς προκύπτει ὅτι ἡ δευτέρα διάταξις εἶναι περισσότερον πλησίον τῆς πραγματικότητος κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ Pauling.

Πλὴν ὅμως ἡ διάταξις (II) δεικνύει ὅτι τὸ μονῆρες ἠλεκτρόνιον τῆς 4p στιβάδος δύναται εὐκόλως νὰ ἀπομακρυνθῆ, παραγομένου τοῦ ἰόντος Cu^{3+} , πρᾶγμα τὸ ὁποῖον δὲν συμβαίνει εἰς τὴν πραγματικότητα. Ἄρα ἡ θεωρία τοῦ Pauling ἀδυνατεῖ νὰ ἐξηγήσῃ τὴν στερεοχημίαν τῶν συμπλόκων τοῦ δισθενοῦς χαλκοῦ.

Κατὰ τὸν Pauling (22) ὡς συμπέρασμα ἐξ ἀναλύσεων δι' ἀκτίνων X ἐπὶ τοῦ συμπλόκου $K_2(CuCl_4) \cdot 2H_2O$ τοῦτο ἔχει δομὴν ἀποτελουμένην ἀπὸ ἓν ἐπίπεδον μόριον, ἔχον εἰς τὸ κέντρον τὸ ἄτομον τοῦ χαλκοῦ καὶ πέντε αὐτοῦ εἰς τὰς κορυφὰς τετραγώνου δύο ἄτομα χλωρίου καὶ δύο μόρια ὕδατος ὁμοιοπολικῶς συνδεδεμένα καθὼς ἄνω καὶ κάτω τοῦ ἐπιπέδου τοῦ μορίου δύο ἕτερα ἄτομα χλωρίου, εὐρισκόμενα εἰς ὠρισμένας θέσεις ἐντὸς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Ἐπειδὴ τὰ δύο τελευταῖα ἄτομα τοῦ χλωρίου ἔχουν ἀπόστασιν 2.95 Å ἐκ τοῦ ἀτόμου τοῦ χαλκοῦ ὁ Pauling τὰ θεωρεῖ ὡς ἰοντικῶς συνεζευγμένα ἐφ' ὅσον ἡ ἀπόστασις αὐτῆ εἶναι ἀρκετὰ μεγάλη δι' ὁμοιοπολικὸν δεσμόν.

Οὕτω τὸ σύμπλοκον ἔχει μίαν ὀκταεδρικήν δομὴν. Τὴν δομὴν αὐτὴν ἐξηγεῖ πλήρως ἡ θεωρία τοῦ πεδίου τῶν περιφερειακῶν ὑποκαταστάτων κατὰ τὸν Orgel (23). Ἡ ἐξήγησις τοῦ φαινομένου δίδεται εὐχερῶς μὲ τὴν βοήθειαν τοῦ θεωρήματος Jahn-Teller, ἡ φυσικὴ σημασία τοῦ ὁποῖου εἶναι ἡ ἐξῆς (24):

Ἐὰν ὑφίσταται εἰς ἐνεργειακὸς ἐκφυλισμὸς (degeneracy) ἐπειδὴ μία d στιβάς πληροῦται δι' ἐνὸς ζεύγους ἠλεκτρονίων ἐνῶ μία ἄλλη δι' ἐνὸς μονήρους ἠλεκτρονίου καὶ ἀμφότερα ἔχουν τὴν αὐτὴν ἐνέργειαν, δι' ἀλλαγῆς τῆς γεωμετρίας προκύπτει μία περισσότερον σταθερὰ κατάστασις, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον διατηρεῖ τὸν ἐνεργειακὸν ἐκφυλισμόν.

Ἐστὼ λοιπὸν τὸ ἰὸν Cu^{2+} ἔχον ἠλεκτρόνια $3d^9$ εἰς ὀκταεδρικήν δομὴν. Ἡ ἠλεκτρονικὴ διάταξις τῶν d στιβάδων θὰ εἶναι $(t_{2g})^6, (e_g)^3$.

Τῶν t_{2g} ὄντων πλήρων διὰ τὰς e_g ὑποστιβάδας ὑπάρχουν δύο ἐκλογαὶ διατάξεις εἴτε $(dz^2)^2, (dx^2-y^2)^1$ ἢ $(dz^2)^1, (dx^2-y^2)^2$.

Ἡ d^{10} στιβάς εἶναι σφαιρικῶς συμμετρική, ὡς δύναται εὐκόλως νὰ δεῖχθῇ διὰ κβαντομηχανικοῦ ὑπολογισμοῦ, συνεπῶς ἀμφότερα αἱ ὡς ἄνω διατάξεις ἀντιστοιχοῦν εἰς μίαν σφαιρικὴν στιβάδα ἀπὸ τὴν ὁποῖαν ἔχει ἀφαιρεθῆ ἓν ἠλεκτρόνιον. Ἐὰν τὸ ἐλλεῖπον ἠλεκτρόνιον προέρχεται ἐκ τῆς dx^2-y^2 στιβάδος, αἱ ἠλεκτρονικαὶ ἀπωθήσεις θὰ εἶναι ἀσθενέστεραι κατὰ μῆκος τῶν ἀξόνων x καὶ y παρὰ κατὰ μῆκος τοῦ ἄξονος z· οὕτω ἀναμένομεν τέσσαρας βραχεῖς δεσμούς εἰς τὸ ἐπίπεδον xy καὶ δύο μακροτέρους κατὰ μῆκος τοῦ ἄξονος z.

Ἐὰν τὸ ἐλλεῖπον ἠλεκτρόνιον προέρχεται ἐκ τῆς στιβάδος dz^2 , αἱ ἀπωθήσεις θὰ εἶναι ἀσθενέστεραι κατὰ μῆκος τοῦ ἄξονος z παρὰ κατὰ μῆκος τῶν ἀξόνων x καὶ y καὶ οὕτω θὰ ἀναμένωμεν δύο βραχεῖς δεσμούς κατὰ μῆκος τοῦ z ἄξονος καὶ τέσσαρας μακροτέρους κατὰ μῆκος τῶν x καὶ y ἀξόνων.

Ὅλα τὰ μέχρι σήμερον ἐξετασθέντα σύμπλοκα ἄλλα τοῦ δισθενοῦς χαλκοῦ κατόπιν ἀναλύσεων δι' ἀκτίνων X εὐρέθη ὅτι περιέχουν τέσσαρας βραχεῖς δεσμούς καὶ δύο μακροτέρους. Συνεπῶς τὸ ἐλλεῖπον ἠλεκτρόνιον προέρχεται ἐκ τῆς στιβάδος dx^2-y^2 . Οὕτω τὰ σύμπλοκα τοῦ Cu^{2+} ἔχουν διάταξιν $(dxy)^2 (dxz)^2 (dyz)^2 (dz)^2 (dx^2-y^2)^1$ καὶ δομὴν ἀνώμαλον ὀκταεδρικήν.

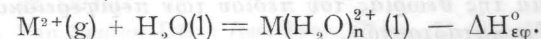
Τὸ σχετικὸν μέγεθος τῆς ἰοντικῆς ἀκτίνος εἰς σύμπλοκα.

Ἡ ἰοντικὴ ἀκτὶς τῶν μετάλλων τῶν στοιχείων μεταπτώσεως εἰς τὰ ὀκταεδρικά σύμπλοκα ἀναμένεται νὰ ἐλαττοῦται σταθερῶς διὰ μέσου τῶν μετάλλων ἐκάστης σειρᾶς καὶ ἀπουσίᾳ τοῦ πεδίου τῶν ὑποκαταστατῶν. Τὰ t_{2g} ἠλεκτρόνια ἀπωθῶν τοὺς ὑποκαταστάτας ἀσθενέστερον παρὰ τὰ e_g ἠλεκτρόνια. Οὕτω, εἰς μίαν δοθεῖσαν σειρὰν ἡ ἰοντικὴ ἀκτὶς ἀναμένεται νὰ ἐλαττοῦται ταχέως, ἐφ' ὅσον τὰ τρία πρῶτα ἠλεκτρόνια προστιθενται εἰς τὰς t_{2g} στιβάδας, κατόπιν ἡ προσθήκη τετάρτου καὶ πέμπτου ἠλεκτρονίου εἰς τὰς e_g στιβάδας ἐπιφέρει εἴτε ἐλαφρὰν ἐλάττωσιν ἢ ἀκόμη καὶ αὐξησιν τῆς ἰοντικῆς ἀκτίνος.

Τὰ ἐπόμενα πέντε ἠλεκτρόνια προστιθέμενα ἔνα ἐκάστην φοράν εἰς τὰς t_{2g} καὶ e_g στιβάδας ἐπιφέρουν ἐπανάληψιν τοῦ ἰδίου φαινομένου (25). Τὰ ἀνωτέρω ἐπεβεβαιώθησαν πειραματικῶς.

Θερμότητες ἐφυδατώσεως τῶν δισθενῶν καὶ τριθενῶν ἰόντων τῶν μετάλλων τῶν στοιχείων μεταπτώσεως.

Ἄς θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν :



Ὅπου M^{2+} δισθενὲς ἰὸν τῶν στοιχείων μεταπτώσεως καὶ ΔH_{ef}° ἡ θερμότης ἐφυδατώσεως τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος. Ἀναμένεται δέ, ἐφ' ὅσον τὰ ἰόντα ἠλεκτρονίων d^x εἶναι σφαιρικῶς συμμετρικά εἰς τὰ σύμπλοκα αὐτῶν, ἡ ΔH_{ef}° νὰ αὐξάνη

δμαλώς από το Ca^{2+} έχουν d^0 έως το Zn^{2+} έχουν d^{10} , επειδή επέρχεται συστολή των d στιβάδων λόγω αυξανόμενου πυρηνικού φορτίου.

Πλήν όμως αυτό δεν συμβαίνει. Διά παραθέσεως των τιμών της θερμότητας έφυδατώσεως εις άξονα τεταγμένων μετά του άριθμού των ηλεκτρονίων των στιβάδων εις άξονα τετημένων δεν παρατηρείται γραμμική μεταβολή αλλά λαμβάνεται ένα ελάχιστον της τιμής $\Delta H_{\text{εφ}}^{\circ}$ διά d^5 .

Επειδή όμως τα d^5 σύμπλοκα παρουσιάζουν ελάχιστον εις την ενέργειαν διασχίσεως του πεδίου των υποκαταστατών τα δύο φαινόμενα δύνανται να συσχετισθούν.

Ο Orgel (10) διά θεωρήσεως των φασμάτων εις το όρατόν και υπέρυθρον των συμπλόκων $M(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ και $M(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ υπελόγησε τη βοθηία της θεωρίας των συνόλων τας τιμάς Δ της ενεργειακής διασχίσεως του πεδίου των υποκαταστατών δι' υποκαταστάτην ύδωρ εις Kcal/mol δι' έκαστον M .

Δι' αφαιρέσεως των ως άνω τιμών εκ των πειραματικών τιμών της $\Delta H_{\text{εφ}}^{\circ}$ (26) λαμβάνονται τιμαί $\Delta H_{\text{δ,εφ}}^{\circ}$, αί όποιαί οδηγούν εις περίπου ευθείαν γραμμήν. Δηλαδή ή τιμή $\Delta H_{\text{δ,εφ}}^{\circ}$ αντιστοιχεί προς την θερμότητα έφυδατώσεως του μεταλλικού ιόντος άπουσία της ενεργειακής διασχίσεως των d στιβάδων προκαλουμένης υπό του πεδίου των υποκαταστατών δηλαδή του ύδατος. Παραστατικώτερον φαίνονται τα άνωτέρω εκτεθέντα δι' έξετάσεως του πίνακος 2.

Αναλόγως εξηγήθησαν και αί θερμότητες έφυδατώσεως των τρισθενών ιόντων της πρώτης

As θεωρήσωμεν ένα μηχανισμόν τύπου SN_2 εφαρμοζόμενον επί ενός ύψηλου $\text{spin } d^5$ συμπλόκου ιόντος το όποιον έχει σφαιρικήν συμμετρίαν. Εάν ένας νέος υποκαταστάτης πλησιάση το πεδίο των ήδη ύπαρχόντων υποκαταστατών περίπου εις την ίδιαν απόστασιν όπου αυτοί εύρίσκονται περίξ του μεταλλικού ιόντος, προκύπτει μία άνακατανομή και διαβάθμισις της ισχύος των δεσμών και ή αντίδρασις της άντικαταστάσεως λαμβάνει χώραν. Θεωρούμεν τώρα ένα χαμηλού $\text{spin } d^6$ σύμπλοκον ιόν, το όποιον έχει μεγαλύτερας άποκλίσεις εκ της σφαιρικής συμμετρίας. Υποθεθείσθω δέ ότι ένας νέος υποκαταστάτης πλησιάζει και υπεισέρχεται εις το πεδίο των ύπαρχόντων υποκαταστατών. Ούτος διά να άποκτήση ίσοδυναμίαν μετά των ήδη ύπαρχόντων άρχικώς υποκαταστατών πρέπει να προκαλέση την μεταφοράν ενός ηλεκτρονίου εκ μιās των t_{2g} στιβάδων εις μίαν των e_g στιβάδων.

Η μεταφορά αυτή άπαιτεί μεγάλην ενέργειαν και συνεπώς ή άνταλλαγή υποκαταστάτου έμποδίζεται ισχυρώς. Τα ίδια έπιχειρήματα δύνανται να εφαρμοσθούν δι' όλας τας άλλας ηλεκτρονιακάς διατάξεις. Η συνεισφορά της ενεργείας του πεδίου των υποκαταστατών εις την ενέργειαν ενεργοποιήσεως άντιδράσεων των άνωτέρω τύπων δύναται να υπολογισθῆ (27) και να συγκριθῆ μετά των πειραματικών τιμών, πράγμα το όποιον ενισχύει την θεωρίαν διά την εφαρμογήν αυτής εις προβλήματα μηχανισμού άντιδράσεων μεταξύ των συμπλόκων.

Υπολογισμοί επίσης έδειξαν ότι ή ενέργεια ενεργοποιήσεως δι' ένα SN_1 μηχανισμόν είναι μεγίστη διά τα d^6 σύμπλοκα, καθώς επίσης άρκε-

Π Ι Ν Α Κ Σ 2

Μεταλλικόν Ιόν	Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Αριθμός ηλεκτρονίων	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta H_{\text{εφ}}^{\circ}$ (26)	426	453	460	445	468	497	507	507	491
Δ	—	35	40	0	10	20	35	20	0
$\Delta H_{\text{δ,εφ}}^{\circ}$	—	418	440	445	457	477	482	487	491

σειράς των στοιχείων μεταπτώσεως.

Μηχανισμοί και ταχύτητες άντιδράσεων υπό το πνεύμα της θεωρίας του πεδίου των περιφερειακών υποκαταστατών.

Εύρεθη ότι όκταεδρικά σύμπλοκα ύψηλου spin περιέχοντα ένα ή δύο ή περισσότερα των $3d$ ηλεκτρόνια είναι περισσότερο δραστικά των συμπλόκων ύψηλου spin μετά τριών ηλεκτρονίων καθώς και των συμπλόκων χαμηλού spin .

τά μεγάλη διά τα d^3 και d^4 σύμπλοκα.

Εμπόδια διά την ταχείαν μεταφοράν ηλεκτρονίων μεταξύ ζεύγους μεταλλικών ιόντων των συμπλόκων εν διαλύματι είναι αί ύψηλαί ενέργειαι ενεργοποιήσεως προς λήψιν της ενεργοποιημένης καταστάσεως άμφοτέρων.

Η έξάρτησις της ταχύτητος άντιδράσεως από την βραχύτητα προσεγγίσεως των δύο συμπλόκων εις διάλυμα δεν έχει καλώς κατανοηθῆ μέχρι σήμερα, πλήν όμως φαίνεται ότι αί ταχύ-

τητες αντιδράσεως εξαρτώνται κατά πολύ από την ηλεκτρονιακή δομή των παρεμβαλλομένων μεταξύ των δύο μετάλλων υποκαταστατών. Έδειχθη ότι συζυγικοί και ισχυρώς πολικοί υποκαταστάται άγουν εύκολότερον τὰ ηλεκτρόνια παρά οί μη συζυγικοί και άσθενώς πολικοί τοιοῦτοι.

Η άρχή των Frank - Gordon δεικνύει ότι ή πιθανότης μιᾶς ηλεκτρονιακῆς έναλλαγῆς, ή όποία λαμβάνει χώραν συγχρόνως μέ μιάν στιγμιαίαν αλλαγήν θέσεως των πυρήνων, είναι μικρά. Συνεπώς οί πυρήνες πρέπει νά εὑρίσκωνται εἰς τὰς καταλλήλους θέσεις πριν λάβη χώραν ή ηλεκτρονιακή μεταπήδησις από τὸ ἐν σύμπλοκον εἰς τὸ ἄλλο.

Τὰ περισσότερα από τὰ ζεύγη ἰόντων 2+ καί 3+ δέν εὑρίσκονται ὑπὸ τὴν αὐτὴν διάταξιν (configuration). Όπότε ὁ μόνος εὔλογος μηχανισμός τῆς μεταφορᾶς εἶναι ὁ ἐξῆς: ἀμφοτέρα τὰ μεταλλικά ἰόντα μεταβάλλονται πρὸς τὴν ἰδίαν διάταξιν, πράγμα τὸ όποῖον ἐπιτρέπει ή ηλεκτρονιακή μεταφορά νά γίνη μετὰ τῆς ἐλαχίστης ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως.

Πειραματικῶς εἶναι γνωστὸν ότι αἱ ηλεκτρονικαὶ μεταφοραὶ εἶναι ταχεῖαι μετὰξὺ αντιδρώντων σωμάτων, τὰ όποία δέν ἀλλάζουν πολὺ εἰς διάταξιν.

Από τὰ ἀποτελέσματα των e_g ηλεκτρονίων ἐπὶ τῆς ἰοντικῆς ἀκτίνοσ καὶ ἀπὸ τὸ θεώρημα Jahn - Teller, ἀντιδράσεις αἱ όποιαὶ λαμβάνουν χώραν διὰ των e_g ηλεκτρονίων ἀναμένεται νά εἶναι αἱ βραδύτεραι. Τοῦτο πράγματι συμβαίνει εἰς $Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{2+}$ καὶ $Co^{3+} \rightleftharpoons Co^{2+}$, τὸναντίον ή μεταβολή $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+}$ εἶναι πολὺ ταχεῖαι.

Αὐτὰ εἶναι τὰ ἐπιτεύγματα τῆς ὡς ἄνω σκιαγραφηθείσης θεωρίας μέχρι σήμερα. Από τὴν θεωρίαν αὐτὴν ἀναμένονται καὶ ἄλλαι ἐπιτεύξεις διὰ τὸ μέλλον, ὅπως ή ποσοτικὴ εὔρεσις τῆς συνεισφορᾶς των π - δεσμών των ὑποκαταστατών εἰς τὸ μέγεθος τοῦ Δ. Ἀναμένεται ἐπίσης ἀπὸ τὴν θεωρίαν ή εὔρεσις καὶ συσχετίσις τοῦ Δ πρὸς τὸν χημικὸν δεσμὸν των μετάλλων μεταπτώσεως μετὰ των ἀμινοξέων καὶ πεπτιδίων. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον θά ἐρευνηθῆ ὁ δεσμὸς των μετάλλων μετὰ των πρωτεϊνῶν, πράγμα μεγάλης σημασίας διὰ τὴν χημείαν των ἐνζύμων.

Εὐχαριστοῦμεν τὸν Dr. L. E. Orgel διὰ τὴν εὐγένειαν του ὅπως μᾶς ἐπιτρέψη τὴν ἀναδημοσίευσιν τοῦ σχ. 3 ἐκ τοῦ Endeavour 85,43 (1963) καθὼς καὶ τὸν ἐκδότην τοῦ ὡς ἄνω περιοδικοῦ.

(Ἐκ τοῦ Ἑργαστηρίου Ὀργανικῆς Χημείας Ε.Μ.Π.)

S U M M A R Y

Ligand - field theory

By JOHN M. TSANGARIS

A non mathematical approach to the ligand-field theory is given.

The historical development of the theory is

exposed as well as an itematization of its success is attempted; namely:

(a) Stereochemistry of complexes of the divalent copper.

(b) The relative size of ionic radii in Complexes of the transition metals.

(c) Heats of hydration of divalent or trivalent ions of the transition elements.

(d) Reaction mechanisms and rates of reaction from the point of view of ligand field theory.

(Laboratory of Organic Chemistry, Technical University of Athens, Greece).

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Werner A.Z.: *Anorg. Chem.*, **3**, 267 (1893).
2. Bohr N.: *Phil. Mag.*, **26**, 476 (1913).
3. Kossel W.: *Ann. Phys.*, **49**, 229 (1916).
4. Lewis G.N.: *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762 (1916).
5. Sidgwick N.V.: *J. Chem. Soc.*, **123**, 725 (1925). *The electronic theory of valency*. Oxford University Press, Oxford, 1927.
6. Heitler H. and London F.: *Zeit. Phys.*, **44**, 455 (1927).
7. Pauling L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1367 (1931).
8. Mulliken R.S.: *Phys. Rev.*, **41**, 49 (1932).
9. Coulson C.A.: *Valence*. Oxford Univ. Press, Oxford, 1960.
10. Orgel L.E.: *J. Chem. Soc.*, 4756 1952.
11. Orgel L.E.: *J. Chem. Phys.*, **23**, 1004, 1819, 1824 (1955).
12. Orgel L.E. and Griffith J.S.: *Quart. Rev.* **11**, 381 (1957).
13. Orgel L.E.: *An introduction to transition-metal chemistry: Ligand-field theory*. Methuen. London, 1960.
14. Griffith J.S.: *The theory of transition metal ions*. Cambridge University Press, 1961.
15. Bethe H.: *Ann. Phys.*, **3**, 133 (1929).
16. Van Vleck J.H.: *Phys. Rev.*, **41**, 208 (1936).
17. Van Vleck J.H.: *J. Chem. Phys.*, **3**, 807 (1935).
18. Schlapp R. and Penney W.G.: *Phys. Rev.*, **42**, 666 (1932).
19. Eyring H., Walter J. and Kimball G.E. *Quantum chemistry*. John Wiley, New York, 1960.
20. Orgel L.E.: *Endeavour*, **85**, 43 (1963).
21. Ilse F.E. and Hartmann H.: *Z. physik. Chem.*, **197**, 239 (1951).
22. Pauling L.: *The nature of the chemical bond* (3rd edition). Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960.
23. Orgel L.E. and Dunitz J.D.: *Nature*, **179**, 462 (1957).
24. Jahn H.A. and Teller E.: *Proc. Roy. Soc.*, **161A**, 220 (1937).
25. Van Santen J.H.: *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 420 (1952).
26. Quill L.L.: *The chemistry and metallurgy of miscellaneous materials: Thermodynamics*. Mac Graw-Hill, New York, 1959.
27. Basolo F. and Pearson R.G. *Mechanisms of inorganic reactions*. John Wiley, New York, 1953.

(Εἰσήχθη τῇ 7ῇ Σεπτεμβρίου 1963)

Εΐκοσι ἔτη ἐπιστημονικῆς ἐρεύνης εἰς τὸ πεδῖον τῶν συνθετικῶν ἔντομοκτόνων *

ὑπὸ PAUL MÜLLER

Βραβεῖον NOBEL Χημείας τοῦ ἔτους 1948

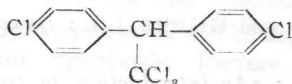
Τὸ φθινόπωρον τοῦ ἔτους 1959 συνεπληρώθησαν ἀκριβῶς εἴκοσι ἔτη ἀφ' ὅτου εἶχον κάμει τὰς πρώτας ἐπιτυχεῖς δοκιμὰς μετὰ τὸ 4,4'-διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιον, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ ἔγινεν γνωστὸν ὡς ἔντομοκτόνον DDT.

Αὐταὶ αἱ πρώται δοκιμαὶ ἔδειξαν ἤδη ὅτι τὸ ἔντομοκτόνον αὐτὸ ἐπαφῆς ἐκέκτητο μίαν διάρκειαν δράσεως ἐξαιρετικῶς μεγάλην, χάρις εἰς τὴν ὁποίαν κατέκτησεν κυριολεκτικῶς τὸν κόσμον.

Αἱ ἰδιότητες τοῦ νέου ἔντομοκτόνου ἐφηρμόσθησαν τὸ πρῶτον κυρίως εἰς τὰς Ἠνωμένας Πολιτείας. Λόγω τοῦ πολέμου οἱ Ἀμερικανοὶ τὸ ἐχρησιμοποίησαν εἰς τὸν ἀγῶνα κατὰ τῶν ἐπικινδύνων φορέων ἀσθενειῶν, καὶ ἐπέτυχον νὰ σταματήσουν τὰς ἐπιδημίας.

Μετὰ τὰ τέλη τῶν ἐχθροπραξιῶν τὰ ἔντομοκτόνα DDT ἐχρησιμοποιήθησαν μετ' ἐνθουσιασμοῦ εἰς τὸν δημόσιον τομέα διὰ τὴν καταπολέμησιν τῶν παρασίτων καὶ τὸ πεδῖον ἐφαρμογῆς των ἐξηπλώθη ταχέως εἰς τὴν προστασίαν τῶν φυτῶν καὶ τῶν τροφίμων.

Τὸ 4,4'-διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιον, ἔχει τὸν συντακτικὸν τύπον:



Ἡ ἔνωσις εἶχεν ἤδη περιγραφῆ περὶ τὸ 1870 ὑπὸ τοῦ Αὐστριακοῦ φοιτητοῦ Othmar Zeidler, ὁ ὁποῖος ἀναφέρει τὴν οὐσίαν ταύτην εἰς μίαν διδακτορικὴν διατριβὴν ἀφορῶσαν εἰς τὴν ἀποσύνθεσιν τῶν ἀλδευδῶν μετὰ ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακας, ἥτις ἐγένετο ὑπὸ τὴν διεύθυνσιν τοῦ καθηγητοῦ A. Y. Bayer. Ὁ Zeidler ἐμελέτησεν τὰς χαρακτηριστικὰς ἰδιότητας τῆς οὐσίας ταύτης, ἀλλὰ δὲν ἀνεγνώρισεν τὴν σημαντικὴν ἀξίαν τῆς ἐνώσεως, τὴν ὁποίαν παρεσκεύασεν συνθετικῶς.

Ἡ σύνθεσις πραγματοποιεῖται διὰ χλωροβενζολίου καὶ χλωράλης παρουσίᾳ θειικοῦ ὀξέος ἢ καλύτερον ἀτμίζοντος θειικοῦ ὀξέος. Ἐπροτάθησαν ἐξ ἄλλου ὡς μέσα συμπυκνώσεως ἕτερα μέσα, ὅπως τὸ χλωροσουλφονικὸν ὀξύ, τὸ φθοριοσουλφονικὸν ὀξύ κλπ., εἰς τὴν πρᾶξιν ὅμως, σήμερον χρησιμοποιεῖται εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις τὸ

ἀτμίζον θειικὸν ὀξύ. Ἡ χλωράλη λαμβάνεται εὐκόλως διὰ χλωρίωσης τῆς ἀλκοόλης, ὥστε τὰ προϊόντα ἀπὸ τὰ ὁποῖα ἐκκινῶμεν περιορίζονται εἰς τὸ βενζόλιον, τὴν αἰθυλικὴν ἀλκοόλην, τὸ χλώριον καὶ τὸ θειικὸν ὀξύ, τὰ ὁποῖα εἶναι εὐκόλως νὰ εὑρεθοῦν εἰς μίαν χώραν ἔχουσαν χημικὴν βιομηχανίαν.

Ἡ τιμὴ τῆς ἐνεργοῦ οὐσίας εἶναι κατ' ἀκολουθίαν χαμηλὴ καὶ οὐδὲν ἕτερον ἔντομοκτόνον ἀνακαλυφθὲν μετέπειτα, ἐκτὸς ἴσως τοῦ ἐξαχλωροκυκλοεξανίου (HCH), προσφέρεται εἰς τιμὴν τόσον χαμηλήν.

Ἡ δραστικὴ οὐσία τοῦ ἐμπορίου δὲν εἶναι τὸ χημικῶς καθαρὸν ἰσομερὲς 4,4'-διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιον, τοῦ ὁποῖου τὸ σημεῖον πήξεως εἶναι 109° C καὶ τὸ ὁποῖον εἶναι τὸ μόνον ὑπεύθυνον διὰ τὴν ἔντομοκτόνον δράσιν, ἀλλ' εἶναι μίγμα 63-77% τῆς ἐνεργοῦ ταύτης οὐσίας μετὰ ἄλλα ἰσομερῆ καὶ ἄλλα δευτερεύοντα προϊόντα, τὰ ὁποῖα προέρχονται ἐν μέρει ἐκ τῶν ἀκαθαρσιῶν τῶν ἐνεχομένων εἰς τὰς πρώτας ὕλας παρασκευῆς.

Τὸ διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιον τοῦ ἐμπορίου εἶναι κόνις λευκὴ ἢ κιτρινόλευκος, ὡς ἔκ τῶν περιεχομένων ἀκαθαρσιῶν, δὲν ἔχει σημεῖον πήξεως ἀκριβῶς καθωρισμένον, ἀλλὰ δύναται νὰ τήκεται εἰς θερμοκρασίας κυμαινομένης μεταξύ εὐρυτάτων ὁρίων.

Ἐκ τοῦ λόγου τούτου πρὸς καθορισμὸν τῆς ποιότητος τοῦ προϊόντος ἀντὶ τοῦ σημείου τήξεως, δίδεται τὸ σημεῖον στερεοποιήσεως. Πρέπει δὲ τοῦτο νὰ εἶναι κατ' ἐλάχιστον 89° C, τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς περιεκτικότητα ἐνεργοῦ οὐσίας 74-75%.

Τὸ καθαρὸν 4,4'-διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιον λαμβάνεται διὰ κρυσταλλώσεως τῆς οὐσίας τοῦ ἐμπορίου ἐντὸς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Τὸ καθαρὸν τοῦτο προϊόν τήκεται εἰς τοὺς 109° C. Κρυσταλλοῦται εἰς μακροὺς λεπτοὺς βελονοειδεῖς κρυστάλλους.

Κατὰ τὴν βραδείαν κρυστάλλωσιν ἐκ κεκορεσμένου ἀλκοολικοῦ διαλύματος τῆς οὐσίας ἐπιτυγχάνονται ὠραῖοι βελονοειδεῖς κρύσταλλοι.

Αἱ δυνατότητες ἐφαρμογῆς τοῦ ἔντομοκτόνου DDT εἰς τὴν ὑγιεινὴν ἀνεγνωρίσθησαν διὰ πρώτην φοράν ὑπὸ τῶν R. Domenjoz, H. Mooser καὶ G. Rose. Ὁ R. Wiesmann ὑπέδειξεν πρῶτος τὴν χρῆσιν τοῦ ἔντομοκτόνου τούτου εἰς τὸ πεδῖον προστασίας τῶν φυτῶν καὶ εἰς τὴν καταπολέμησιν τῶν μυιῶν τῶν σταύλων.

Ἄν καὶ ἡ χρῆσις τοῦ ἔντομοκτόνου DDT διὰ τὴν προστασίαν τῶν φυτῶν ἠλαττώθη κατὰ τι σήμερον συνετεῖα τῆς ἐμφάνισεως ἀνθεκτικῶν

* Διάλεξις δοθεῖσα γαλλιστί, ὑπὸ τοῦ Δρος P. Müller, τὴν 4ην Ἀπριλίου ἐ. ἔ., εἰς τὸ Πανεπιστήμιον Ἀθηνῶν. Ἡ παροῦσα μετάφρασις τῆς διαλέξεως δημοσιεύεται κατόπιν ἐγκρίσεως τοῦ Δρος P. Müller. Σύντομον βιογραφικὸν σημείωμα τοῦ Δρος P. Müller δημοσιεύεται εἰς τὸ δεύτερον μέρος τοῦ παρόντος τεύχους, σελ. 83.

φυλών εντόμων και συνεπεία του ανταγωνισμού πλέον αποτελεσματικών εντομοκτόνων, η χρήση του εν τῇ υγιεινῇ ηὔξηθη σημαντικῶς, κυρίως λόγω τῶν μεγάλων ἀνθελονοσιακῶν ἐστρατειῶν τῶν ὀργανομένων ὑπὸ τοῦ Παγκοσμίου Ὄργανισμοῦ Ὑγείας εἰς τὰς ὑποαναπτύκτους χώρας τοῦ νοτίου ἡμισφαιρίου. Ἡ ἐπιτυχία τοῦ εντομοκτόνου DDT προέτρεψε πολλὰ ἐργαστήρια ἀνά τὸν κόσμον εἰς ἐκτέλεσιν ἐρευνῶν ἐπὶ τοῦ πεδίου τούτου καὶ συνετέθησαν πολλὰ παράγωγα καὶ ἀνάλογοι ἐνώσεις.

Ἐν τούτοις ὁ μέγας οὔτος ὄγκος ἐργασίας δὲν ἀπέδωκεν παρὰ μόνον μικρὸν ἀποτέλεσμα ὡς πρὸς τὰ πρακτικῶς ἐφαρμοσίμα ἐντομοκτόνα.

Τοιαῦτα εἶναι τὸ 4,4'-διφθοροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιον κυκλοφορήσαν κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πολέμου ὑπὸ τῆς I. G. Farben Industrie μετὰ τὸ ὄνομα «Gyx», τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποιήθη ἐπ' ὀλίγον ἐναντίον τῶν μυιῶν, ἀλλ' ἄνευ μεγάλης ἐπιτυχίας, λόγω τοῦ ὑψηλοῦ κόστους αὐτοῦ, ὡς καὶ τὸ DDD ἢ διχλωροδιφαινυλοδιχλωροαιθάνιον, τεθὲν εἰς κυκλοφορίαν ὑπὸ τῆς Rohm and Haas Chem. Corp. Τὸ διμεθοξυδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιον (methoxychlor) χρησιμοποιεῖται ἀκόμη πολὺ ἐν Ἀμερικῇ, λόγω τῆς μικρᾶς τοξικότητος αὐτοῦ, εἰς τὸν ἀγῶνα ἐναντίον τῶν βλαβερῶν εντόμων τῶν κατοικίδιων. Ἐν τούτοις ἡ δρᾶσις του εἶναι ἀνεπαρκῆς ἐπὶ τοῦ εἴδους τῶν εὐρωπαϊκῶν μυιῶν, διὰ τὸν λόγον δὲ τούτου δὲν ἐχρησιμοποιήθη ἐν Εὐρώπῃ.

Κατ' ἀρχὰς ἀπεδόθησαν καταπληκτικαὶ ιδιότητες εἰς τὸ ἐντομοκτόνον DDT καὶ ὠρισμένοι ἔφθανον μέχρι τοῦ σημείου νὰ διατείνωνται ὅτι δι' αὐτοῦ τοῦ μέσου θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἐξαφανισθοῦν πλήρως ὠρισμένα εἶδη εντόμων. Ἐν τούτοις εὐθύς ἐξ ἀρχῆς ἠδύνατό τις νὰ ἀναμένῃ τὸ ἀδύνατον πραγματοποιήσεως τῶν ἀπόψεων αὐτῶν αἰτινες, πράγματι, ἀκολούθως ἔσχον πλήρη ἀποτυχίαν. Ἄλλωστε ἤμην πάντοτε ἐναντίον τῆς ὑπερβολικῆς αἰσιοδοσίας καὶ ἔκανα τὴν παρατήρησιν ὅτι ἕκαστον ἐντομοκτόνον διαθέτει εἰδικὸν πεδίου δράσεως καὶ, ὡς ἐκ τούτου, δὲν δύναται νὰ ἔχη θαυματουργοὺς ιδιότητες. Ὑπέμνησα ὁμοίως, εἰς τὴν ὁμιλίαν τὴν ὁποίαν ἔκαμα κατὰ τὴν ἐπίδοσιν τοῦ βραβείου Nobel, ὅτι ἡ ἐνεργὸς οὐσία τοῦ DDT ὄφειλε νὰ θεωρῆται ὡς θεμέλιος λίθος νέου οἰκοδομήματος εἰς τὴν ἐφηρμοσμένην χημίαν. Θὰ ἴδωμεν τώρα αὐτὸ τὸ οἰκοδόμημα, εἰς τὸ ὁποῖον εἶχα τὴν τύχην νὰ θέσω μίαν τῶν βάσεων αὐτοῦ.

Ὀλίγον μετὰ τὴν εἰσαγωγὴν τοῦ εντομοκτόνου DDT ἐνεφανίσθησαν ἄλλαι συνθετικαὶ ἐντομοκτόνοι οὐσίαι, ἐκ τῶν ὁποίων αἱ περισσότεραι ἀποτελοῦνται ἐκ χλωριωμένων ὑδρογονανθράκων.

Ἐν ἐκ τῶν κυριωτέρων ἀπὸ αὐτά, πρὸ πάντων λόγω τοῦ χαμηλοῦ κόστους αὐτοῦ, εἶναι τὸ ἐξαχλωροκυκλοεξανίον ἢ HCH (BHC εἰς τὰς ἀγγλοφώνους χώρας).

Τὸ HCH συνετέθη διὰ πρώτην φοράν τὸ 1825 ὑπὸ τοῦ Faraday ἀνευ ἀναγνωρίσεως τῶν εντομοκτόνων ιδιοτήτων αὐτοῦ. Αἱ ιδιότητές του αὐτὰ ἀνεκαλύφθησαν κατὰ τὸ 1940—1942 συγχρόνως ὑπὸ τοῦ Dupire καὶ Rancourt ἐν Γαλλίᾳ καὶ ὑπὸ τοῦ Slade καὶ τῶν συνεργατῶν του ἐν Ἀγγλίᾳ εἰς τὰ ἐργαστήρια τῆς I. C. I.. Αἱ δύο αὐτὰὶ ὁμάδες, λόγω τοῦ πολέμου, εἰργάζοντο ἀνευ οὐδεμιᾶς ἐπαφῆς καὶ δὲν εἶχον ἀμοιβαίαν γνῶσιν τῶν ἐργασιῶν των. Αἱ πρῶται δημοσιεύσεις ἐπὶ τοῦ HCH εἶναι τῶν Dupire καὶ Rancourt (1).

Ὁ Slade δὲν ἠδυνήθη νὰ δημοσιεύσῃ τὰ ἀποτελέσματά του παρὰ μόνον τὸ 1945, δεδομένου ὅτι ταῦτα ἐθεωροῦντο ἀπόρητα (2).

Ὁ Van der Linden ἠδυνήθη διὰ πρώτην φοράν τὸ 1912, νὰ ἀποδείξῃ τὴν ὑπαρξιν τεσσάρων ἰσομερῶν ἐντὸς τοῦ ἐξαχλωροκυκλοεξανίου. Οὕτως εἰς τὰ ἐργαστήρια τῆς I. C. I. εὐρέθη ὅτι ἡ ἐντομοκτόνος δρᾶσις ὠφείλετο κατὰ κύριον λόγον εἰς τὸ γ-ἰσομερές.

Ἡ σύνθεσις τοῦ μίγματος τῶν ἰσομερῶν, ὅπερ περιέχει περίπου 12% ἐκ τοῦ γ-ἰσομεροῦς, ἐπιτυγχάνεται διὰ χλωριώσεως τοῦ βενζολίου ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἠλιακοῦ φωτὸς ἢ ὑπεριωδῶν ἀκτίνων. Ἡ ἀκάθαρτος οὐσία εἶναι καστανόχρους ἕως ὑπόλευκος, μετὰ κρυσταλλικὴν ὑφήν. Τὸ χρῶμα αὐτῆς ἀντιστοιχεῖ σχεδὸν εἰς τὸν βαθμὸν καθαρότητός της. Ἡ ὁσμὴ τῆς οὐσίας εἶναι δυσάρεστος ὑπενθυμίζουσα τὴν ὁσμὴν μούχλας. Τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ μίγματος εὐρίσκεται περὶ τοὺς 65° C.

Καθὼς ἀνεφέρα ἤδη, τὸ ἀκάθαρτον HCH περιέχει περίπου πέντε ἰσομερῆ κατανεμημένα ὡς ἀκολούθως: 55—70% α ἰσομερές (F = 157° C), 5—14% β ἰσομερές (F = 308° C), 10—18% γ ἰσομερές (F = 112° C), τὸ ὁποῖον εἶναι τὸ κατ' ἐξοχὴν ὑπεύθυνον διὰ τὴν ἐντομοκτόνον δρᾶσιν, 6—8% δ ἰσομερές (F = 138° C) καὶ 3—4% ε ἰσομερές (F = 219° C).

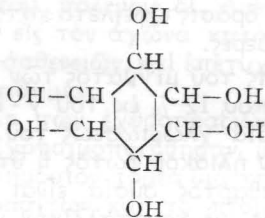
Ἐκτὸς τούτων ὑπάρχουν περίπου 4% ἐπταχλωροκυκλοεξανίου καὶ ἴχνη ὀκταχλωροκυκλοεξανίου, ἅτινα πρέπει νὰ θεωροῦνται ὡς ἀκαθαρσία.

Ἐν ἐκ τῶν κυριωτέρων μειονεκτημάτων τοῦ HCH εἶναι ἡ δυσάρεστος καὶ ἔμμονος ὁσμὴ μούχλας, ἣτις μεταδίδεται καὶ εἰς τὰς καλλιέργειας, π.χ. εἰς γεώμηλα, καὶ τὰ καθιστᾷ ἀκατάλληλα διὰ τὴν κατανάλωσιν. Ἀπὸ πολὺ ἐνωρὶς κατεβλήθη προσπάθεια ἀπομονώσεως τοῦ γ-ἰσομεροῦς, τὸ ὁποῖον εἶναι, καθὼς γνωρίζομεν, ὑπεύθυνον διὰ τὴν ἐντομοκτόνον δρᾶσιν, μετὰ τὴν ἐλπίδα ἀπομακρύνσεως τῆς ὁσμῆς ταύτης. Μετὰ μακρὰν ἐρευναν ἐπετεύχθη ἡ ἀπομόνωσις τοῦ γ-ἰσομεροῦς εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα καὶ ἡ ἀπαλλαγὴ τοῦ προϊόντος ἐκ τοῦ μεγαλυτέρου μέρους τῆς δυσάρεστου ὁσμῆς του. Τὸ παρασκευασθὲν ἐντομοκτόνον ἐκ τῆς ἐνεργοῦ ταύτης οὐσίας δὲν εἶχε πλέον προφανῆ ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν γεωργικῶν προϊόντων. Εἶναι ἀληθές ὅτι ἡ πρόοδος αὕτη

επραγματοποιήθη δι' αρκετής ύψωσης του κόστους παρασκευής. Το καθαρόν γ-HCH, το όποιο περιέχει τουλάχιστον 99% γ ίσομερούς, έπωνομάσθη «Λινδάνιον» πρὸς τιμὴν τοῦ Van der Linden, ὅστις ὑπῆρξεν ὁ πρῶτος πού τὸ ἀπεμόνωσεν τὸ 1912.

Μεγάλη προσπάθεια κατεβλήθη διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς συντάξεως τῶν διαφόρων στερεοϊσομερῶν τοῦ ἑξαχλωροκυκλοεξανίου· πράγματι τὸ πρόβλημα τοῦτο κατέστη πολὺ δύσκολον ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ βασικὴ ἀρχιτεκτονικὴ τοῦ μορίου, ὁ πυρὴν τοῦ κυκλοεξανίου, εἶναι ἀκόμη ἀσαφής. Αἱ ἔρευναι αὗται ἔχουν σημασίαν ὡς πρὸς τὸν μηχανισμόν δράσεως τοῦ HCH.

Ἐὰν δὲν ἀπατώμα, ὁ Slade ὑπῆρξεν ὁ πρῶτος, ὅστις ἀπεφάνθη ὅτι τὸ HCH ἦτο ἀναλόγου μορφῆς μετὰ τὸν μεσο-ἰνοσίτην ἢ 1, 2, 3, 4, 5, 6-ἑξαὑδροκυκλοεξανίου:



Κατὰ τὴν θεωρίαν τῶν μεταβιβάσεων, τὸ HCH εἶναι δυνατόν νὰ ἐνεργῇ ἐπὶ τοῦ μεταβολισμοῦ τοῦ ἰνοσίτου καὶ νὰ παρεμποδίζῃ λειτουργίας τοῦ μεσοἰνοσίτου, ὅστις ἐνεργεῖ ὡς αὐξητικὸς παράγων καὶ ὡς βιταμίνη τοῦ συμπλέγματος Β.

Ἐκ τῶν μεταγενεστέρως γενομένων ἐρευνῶν, ἄλλαι μὲν φαίνονται ἐπιβεβαιούσαι ἄλλαι δὲ οὐχὶ τὴν ὑπόθεσιν ταύτην. Ἐν πάσει περιπτώσει ὁ Metcalf οὐδεμίαν διεπίστωσεν ἀνταγωνιστικὴν δρᾶσιν τοῦ μεσοἰνοσίτου ὡς πρὸς τὸ HCH ἐπὶ τῶν thrips* τῶν θερμοκηπίων (*Heliothrips haemorrhoidalis*). Οἱ Dresden καὶ Krijgman, εἰς τὰς δοκιμάς των ἐπὶ τοῦ *Periplaneta americana*, ἐχορήγησαν εἰς τὰ ἔντομα αὐτὰ τὴν δόσιν $DL_{50} \text{HCH} = (17 \text{mg})$, ἐν γαλακτώματι, διὰ συγχρόνου χορηγήσεως τῆς αὐτῆς καὶ διπλασίας δόσεως μεσοἰνοζίτου. Δὲν παρετήρησαν οὐδεμίαν μεταβολὴν τῆς ὀριακῆς τιμῆς τῆς τοξικῆς δόσεως.

Ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι τὸ διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιον καὶ τὸ ἑξαχλωροκυκλοεξανίου διαφέρουν εἰς τὸ πεδίου δράσεως αὐτῶν, ἐχρησιμοποίησαν μίγμα τῶν δύο αὐτῶν ἔντομοκτόνων, γεγονός τὸ ὅποιο δικαιολογεῖται ἀκόμη περισσότερο ἐκ τοῦ ὅτι αἱ ἰδιότητες αὐτῶν ἀλληλοσυμπληροῦνται.

Οὕτως τὸ HCH ἔχει ὡσαύτως δρᾶσιν ὡς τοξικὴ οὐσία τῆς ἀναπνοῆς, ἐπομένως εἶναι ταχείας ἐπενεργείας, ἐνῶ τὸ DDT ἔχει μίαν βραδείαν, ἀλλὰ πλέον ἔμμονον δρᾶσιν.

Τὸ HCH καὶ τὸ ἔντομοκτόνον DDT εἶναι

* Εἶδος μικρῶν ἔντομων καταστρεπτικῶν εἰς τὰ φυτά.

ἀπὸ μακροῦ τὰ πλέον σημαντικὰ ἔντομοκτόνα μετὰ τὴν ἐξέλιξιν τοῦ ἑξαχλωροκυκλοεξανίου, ἀλλὰ, εἰδικῶς διὰ τὴν προστασίαν τῶν φυτῶν, ἐφηρμόσθησαν ὁμοίως καὶ ἄλλα προϊόντα. Τὸ τοξαφέν, λαμβανόμενον διὰ χλωρίωσης τοῦ καμφενίου, περιέχει 67-69% χλώριον. Ἐχρησιμοποίηθη κυρίως ἐπὶ τῶν φυτῶν τοῦ βάμβακος, εἰς τὴν κτηνιατρικὴν ἔντομολογίαν καὶ εἰς ὠρισμένας ἀκόμη περιπτώσεις εἰς τὸν ἀγῶνα ἐναντίον τῶν ἀκρίδων καὶ ἄλλων παρομοίων ἔντομων. Τελευταίως ἐτέθη εἰς ἐφαρμογὴν ἐναντίον τῶν εἰς τὸ DDT ἀνθεκτικῶν φυλῶν. Τὸ ἀκάθαρτον προϊόν εἶναι ὑποκιτρίνη οὐσία, κηρώδους ὄψεως, ἣτις εἶναι μίγμα διαφόρων ἰσομερῶν. Τὸ σημεῖον τήξεως εὐρίσκεται μετὰξὺ 65-96°C. Τὸ τοξαφέν διασπᾶται εὐκόλως παρουσίᾳ ἀλκαλίων, φωτὸς καὶ εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 150°C. Τὰ ἄλατα τοῦ σιδήρου παρουσίᾳ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καταλύουν τὴν ἀποσύνθεσιν. Ἡ τοξικολογικὴ δρᾶσις τοῦ τοξαφέν ἐμελετήθη ἐπισταμένως, διότι τὸ προϊόν τοῦτο ἐχρησιμοποίηθη εἰς τὴν κτηνιατρικὴν. Τὸ ἔντομοκτόνον τοῦτο εἶναι ἰσχυρῶς τοξικὸν διὰ τὰ νεαρά ζῶα καὶ πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῆται μετὰ μεγίστης προσοχῆς.

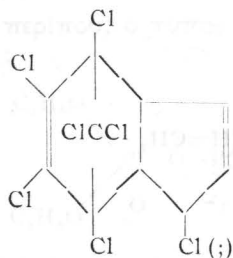
Εἶναι ἀκίνδυνον εἰς τὰς συγκεντρώσεις τὰς χορηγουμένας διὰ τὰ ἐνήλικα ζῶα. Ἡ ὀριακὴ τοξικὴ δόσις DL_{50} χορηγουμένη ἀπὸ τοῦ στόματος ποικίλλει μετὰξὺ 15-375 mg/kg καὶ ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ εἴδους τοῦ ζώου καὶ ἐκ τῆς ἐφαρμοζομένης χορηγήσεως.

Ἐν συνεχείᾳ, κατεσκευάσθη ὀλόκληρος σειρά χλωριωμένων ὑδρογονανθράκων, οἵτινες, ὡς τὸ τοξαφέν, δύναται νὰ θεωρηθοῦν ὡς παράγωγα τοῦ τερπενίου. Εἰς τὴν ὁμάδα ταύτην ἀνήκουν τὸ χλωρδάνιον, τὸ ἐπταχλῶρ, ἡ ἀλδρίνη, ἡ διεδρίνη, ἡ ἐνδρίνη καὶ ἡ ἰσοδρίνη, ἔντομοκτόνα τὰ ὅποια συντίθενται ἐπὶ τῆς βάσεως τῶν ἐργασιῶν τῶν Diels καὶ Alder, καὶ τὰ ὅποια κατὰ πλειονότητα προστατεύονται ἀπὸ διπλώματα εὐρεσιτεχνίας ὑπὸ τὸ ὄνομα Julius Hyman.

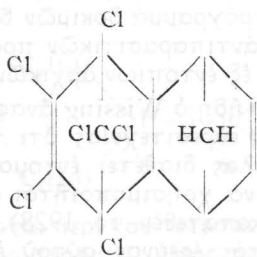
Τὸ χλωρδάνιον ἐξηφανίσθη ἐκ τοῦ ἐμπορίου, κυρίως λόγῳ τῆς τοξικότητός του. Ἐπὶ τοῦ παρόντος, αἱ πλέον ἐν χρήσει οὐσίαι εἶναι ἡ διεδρίνη, ἡ ἀλδρίνη καὶ τὸ ἐπταχλῶρ. Δὲν εἶναι ἀκίνδυνα ἀπὸ τοξικολογικῆς πλευρᾶς, διότι διαπεροῦν εὐκόλως τὸ δέρμα. Σχετικὰ τοξικολογικὰ δεδομένα ἐμφαίνονται κατωτέρω:

Ἐπταχλῶρ	$DL_{50} =$	68mg/kg (ποντικοί)
		135mg/kg (ἄρουραῖοι)
Ἄλδρίνη	$DL_{50} =$	67mg/kg (ἄρουραῖοι)
		κατὰ Lehmann
		40mg/kg (ἄρουραῖοι)
		κατὰ Barnes
Διεδρίνη	$DL_{50} =$	87mg/kg (ἄρουραῖοι)
		κατὰ Lehmann
		50mg/kg (ἄρουραῖοι)
		κατὰ Barnes

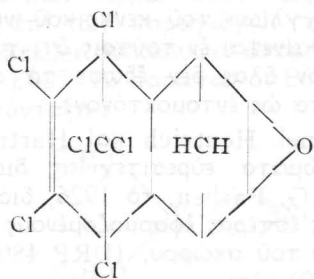
Οἱ τύποι τῶν τριῶν αὐτῶν ἔντομοκτόνων εἶναι οἱ ἀκόλουθοι:



Έπταχλώρ
F=95—96° C



Άλδρίνη
F=104—104,5° C



Διελδρίνη
F=175—176° C

Το έπταχλώρ είναι πλέον σταθερόν παρουσία υδατικών διαλύσεων αλκαλίων, από το DDT ή το HCH και είναι πλέον διαλυτόν του DDT εις τους οργανικούς διαλύτες. Το έπταχλώρ έχει χρησιμοποιήθη κυρίως εις τας καλλιεργείας των φυτών βάμβακος διά τον άγωνα έναντιον του *Autopomus grandis*. Η άλδρίνη είναι σταθερά παρουσία αλκαλίων τόσον εις υδατικά όσον και εις αλκοολικά διαλύματα. Είναι επίσης πρακτικώς σταθερά έναντι των όξέων και των αλογόνων. Η διελδρίνη είναι γενικώς σταθερωτέρα και πρακτικώς δέν αντιδρά παρά μόνον με τα ισχυρά άνόργανα όξέα. Η άλδρίνη έχει χρησιμοποιήθη κυρίως έναντιον των ακρίδων και των έντόμων των προσβαλλόντων τας ρίζας. Δύναται να αναμιγνύεται με λιπάσματα. Η διελδρίνη είναι σημαντικωτέρα της άλδρίνης, μολονότι σήμερα ένας μέγανος αριθμός έντόμων έχουν καταστή άνθεκτικά εις την ένωσιν ταύτην. Χρησιμοποιείται εις τας βαμβακοκαλλιεργείας, την μέγανη καλλιέργειαν,

εις τας κηπουρικές τοιαύτας και εις την ύγιεινήν. Εις την μέγανη καλλιέργειαν έχει χρησιμοποιήθη έναντιον των σιδηροσκωλήκων υπό τύπον έντομοκτόνου άπολυμάνσεως των σπόρων. Έν τη ύγιεινή έχασεν πολύ εις κύρος εις τον άγωνα έναντιον των άνωφελών έκ του γεγονότος ότι προεκάλει ανάπτυξιν άνθεκτικότητας αυτών έναντι της ούσιας ταύτης. Η άνθεκτικότης αύτη, πολυδυνάμου φύσεως, δύναται να έχη σοβαράς συνεπειάς εις τον άνθελονοσιακόν άγωνα, όταν έκδηλοῦται εις μέγανη κλίμακα.

Γνωρίζομεν άκόμη μερικά άλλα έντομοκτόνα με βάση τους χλωριωμένους ύδρογονάνθρακας. Είναι η ένδρίνη και η ίσοδρίνη, αίτινες άνήκουσι επίσης εις την ομάδα των προϊόντων συμπυκνώσεως κατά Diels - Alder. Το «στρομπάν» της εταιρίας Goodrich Chemical Company φαίνεται να είναι χλωριωμένον τερπένιον, του όποιου η άκριβής σύνταξις δέν έγινε γνωστή. Έν πάσει περιπτώσει η ένδρίνη, η ίσοδρίνη και το στρομπάν δέν έχουν την αύτην σημασίαν με τα προηγούμενως μνημονευθέντα έντομοκτόνα.

Τα άνά τον κόσμον γενόμενα πειράματα διά τον άγωνα έναντιον των μυιών και άλλων έντόμων, δεικνύουν ότι έκδηλοῦται άνθεκτικότης, όλιγώτερον η περισσότερον συντόμως, όταν χρησιμοποιούνται χλωριωμένοι ύδρογονάνθρακες.

Κατ' άρχάς ένομίσθη ότι έπρόκειτο περι ιδιότητος των χλωριωμένων ύδρογονανθράκων πιθανώς διότι μέχρι τότε δέν είχε παρατηρηθή αξιόλογος άνθεκτικότης εις την πυρεθρίνην.

Άλλ' έχρειάσθη να άναθεωρηθή η γνώμη αύτη και να αναγνωρισθή ότι ταχέως η βραδέως παρουσιάζεται η άνθεκτικότης, άκόμη και όταν χρησιμοποιούνται έντομοκτόνα πολύ διάφορα χημικώς.

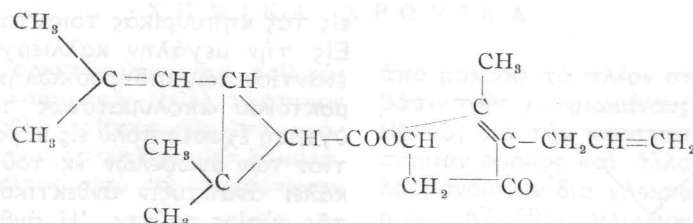
Το πρόβλημα της άνθεκτικότητος, ως θα είδωμεν, είναι έν των σοβαρωτέρων, τα όποια τίθενται εις τον άντιπαρασιτικόν άγωνα.

Πολλοί έρευνηται άνά τον κόσμον έγκύπτουν επί του θέματος τούτου.

Έπί πλέον το θέμα τουτο παίζει σημαντικόν, εάν όχι βασικόν ρόλον, εις την ίατρικήν και εις τον άγωνα έναντιον των επιδημιών.

Έκτός της συνθέσεως νέων έντομοκτόνων μη έχόντων αναλογίαν προς φυσικά σώματα, όμιλοι έρευνητών, κυρίως εις τας Ηνωμένας Πολιτείας, έθεσαν σκοπόν την διευκρίνισιν του χημικου τύπου των έντομοκτόνων με βάση την πυρεθρίνην, διά να δυνηθοῦν να επιτύχουν την σύνθεσιν αυτών. Αι έργασίαι αύται έστέφθησαν υπό έπιτυχίας το 1949 όποτε τρεις έρευνηται του U.S. Department of Agriculture, οι La Forge, Schechter και Green συνέθεσαν την σινερίνην (cinerine) της όποιας η δράσις επί των μυιών είναι της αυτης τάξεως με την των πυρεθρινών και ητις εισήχθη εις την πράξιν υπό το όνομα άλλεθρίνη.

Η άλλεθρίνη έχει τον ακόλουθον τύπον :



Ἡ σύνθεσις τῆς ἀλλεθρίνης ἀπαιτεῖ 13 ἀντιδράσεις ἐκ τῶν ὁποίων 6 διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς ἀλλεθρολόνης, 6 διὰ τὴν σύνθεσιν τοῦ χρυσαυθεμομονοκαρβονικοῦ ὀξέος καὶ μίαν τελικὴν ἀντίδρασιν διὰ τὴν συμπύκνωσιν τῶν δύο αὐτῶν προϊόντων. Αἱ λεπτομέρειαι τῆς συνθέσεως ταύτης ἐδημοσιεύθησαν εἰς ἀπολογισμὸν τοῦ Roark (3).

Ἀπὸ τοξικολογικῆς πλευρᾶς, ἡ ἀλλεθρίνη ὁμοιάζει πολὺ πρὸς τὰς πυρεθρίνας. Κατὰ τὸν Lehmann, ἡ ἀπὸ τοῦ στόματος χορηγουμένη δόσις DL_{50} εἶναι 680 mg/kg (4).

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν χρονίαν δηλητηρίασιν, ἡ ἀλλεθρίνη εἶναι ὡσαύτως ἀβλαβῆς ὡς ἡ πυρεθρίνη. Πειράματα ἐφαρμογῆς πολλῶν ἐτῶν ἀπέδειξαν ὅτι ἡ ἀλλεθρίνη δὲν δύναται νὰ ἀντικαταστήσῃ πλήρως τὸ φυσικὸν προϊόν. Ἄν καὶ ἐνεργεῖ ἐπὶ τῶν μυϊῶν ἐξ ἴσου καλῶς ὡς καὶ αἱ πυρεθρίναι, ἡ δράσις τῆς ἐπὶ τῶν κατσαρίδων εἶναι ἀσθενεστέρη, ὡς ἐπίσης καὶ ἐπὶ ἄλλων ἐντόμων. Δὲν κατωρθώθη νὰ ἐπιτευχθῇ ἐν ἐξ ἴσου καλὸν ἀποτελεσμα μὲ τὸ συνθετικὸν προϊόν ὅπως μὲ τὴν πυρεθρίνην, ἀκόμη καὶ μὲ προσθήκην τῶν συνεργιστῶν τῶν χρησιμοποιουμένων μὲ τὰ φυσικὰ προϊόντα.

Μόλις ἐγνώσθη ἡ σύνθεσις αὕτη, παρεσκευάσθησαν ἀνάλογοι ἐνώσεις μεταξὺ τῶν ὁποίων θὰ ἀναφέρωμεν τὴν φουρεθρίνην, συντεθεῖσαν ὑπὸ τοῦ Matsui, ἐνωσις εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἀλλυλικὴ ὁμάς τῶν ἀλλεθρινῶν ἀντικαθίσταται διὰ τῆς 2-φουρφυρυλοομάδος. Ἡ φουρεθρίνη εἶναι ἡ μόνη ἐνωσις ἐκ τῶν ἀναλόγων τῆς, ἣτις παρουσιάζει ἐνδιαφέρον (5).

Οἱ ἐστέρες τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος ἀποτελοῦν ἐτέραν σημαντικὴν ὁμάδα ἐντομοκτόνων. Ἡ ἔρευνα εἰς αὐτὸ τὸ περιορισμένον πεδίου, περιλαμβάνον τὴν ἀνόργανον καὶ τὴν ὀργανικὴν χημείαν, ἔδωσεν πλουσίους καρπούς, ὄχι μόνον διὰ τὴν προστασίαν τῶν φυτῶν ἀλλὰ ἐπίσης διὰ τὴν φαρμακολογίαν καὶ διὰ τὴν ἱατρικὴν. Ἡ μεγίστη τοξικότης ὠρισμένων ἀντιπροσωπευτικῶν ἐνώσεων τῆς ὁμάδος ταύτης καὶ τὸ γεγονός ὅτι ἀκοῦν ἰσχυρὰν ἀναχαιτιστικὴν δράσιν ἐπὶ τῆς χολινεστεράσης, ἐξηγοῦν διατὶ ἡ ἐφαρμογὴ τῶν οὐσιῶν αὐτῶν διὰ τὴν προστασίαν τῶν φυτῶν ἀνεγνωρίσθη ἐκ τῶν ὑστέρων, ἐνῶ ἀρχικῶς αὐταὶ εἶχον προταθῆ κατὰ τὸν τελευταῖον παγκόσμιον πόλεμον ὡς πολεμικὰ ἀέρια. Σαρίνη, ταμποῦν κλπ. εἶναι ὀνόματα τοιοῦτου εἴδους πολεμικῶν ἀερίων περὶ τῶν ὁποίων ἐγένετο λόγος.

Ἡ σύνθεσις τῶν φωσφορικῶν ἐστέρων τῶν ἐφαρμοζομένων εἰς τὸν ἀντιπαρασιτικὸν ἀγῶνα

εἶναι στενῶς συνδεδεμένη μὲ τὸ ὄνομα τοῦ Gerhard Schrader (Bayer, Leverkusen). Ἐν τούτοις ἀξίζει νὰ σημειωθῇ ὅτι ὠρισμένοι προκαταρκτικαὶ ἔρευναι ἐγένοντο τὸ 1934, ἐν ἔτει ὅτε ὁ Schrader ὠργάνωσε πρόγραμμα δοκιμῶν διὰ τὴν ἔρευναν συνθετικῶν ἀντιπαρασιτικῶν προϊόντων παρασκευαζομένων ἐξ ἐντοπίων ἀρχικῶν προϊόντων.

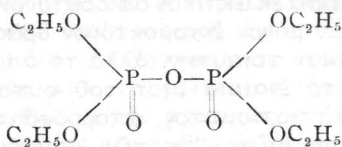
Οὕτω τὸ 1925 ἤδη ὁ Wissing ἀναφέρει εἰς γερμανικὸν δίπλωμα εὑρεσιτεχνίας ὅτι τὸ τρικρεσυλοφωσφορικὸν ἄλας διαθέτει ἐντομοκτόνον δρᾶσιν καὶ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆται ὡς τοιοῦτον (DRP 462688, κατατεθὲν τὸ 1928). Τὸ 1934 ὁ Hartzell κατὰ τὰς ἐρεῦνας αὐτοῦ ἐπὶ τῆς δράσεως τῶν ἐντομοκτόνων ἀπὸ ἰστοπαθολογικῆς πλευρᾶς, εὑρεν εἰς τὸν σκώληκα ἀλεύρου (Tenebrio molitor), ὅστις εἶχεν θανατωθῆ ἀπὸ τὸ τρικρεσυλοφωσφορικὸν ἄλας, παθολογικὰς μεταβολὰς τῶν γαγγλίων τοῦ κεντρικοῦ νευρικοῦ συστήματος. Φαίνεται ἐν τούτοις ὅτι τὸ τρικρεσυλοφωσφορικὸν ἄλας δὲν ἔδωσε τὰ ἀναμενόμενα ἀποτελέσματα ὡς ἐντομοκτόνον.

Οἱ Lommel, Hentrich καὶ Hartmann κατέθεσαν διπλώματα εὑρεσιτεχνίας διὰ λογαριασμὸν τῆς I. G. Farben, τὸ 1926, διὰ διαφόρους φωσφορικοὺς ἐστέρας ἐφαρμοζομένους εἰς τὴν καταπάλησιν τοῦ σκώρου, (DRP 480180, κατατεθὲν τὸ 1929) κλπ.

Ἐν τούτοις δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι ὁ G. Schrader εἶναι πράγματι ὁ ἰδρυτὴς τῆς ἐποχῆς τῶν φωσφορικῶν ἐστέρων τῶν χρησιμοποιουμένων ὡς ἐντομοκτόνων καὶ ὅτι εἰργάσθη περισσότερον ὄλον ἐπὶ τοῦ πεδίου τούτου. Ὁ πρῶτος φωσφορικὸς ἐστήρ, ὅστις ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν προστασίαν τῶν φυτῶν, εἶναι ὁ τετρααιθυλοπυροφωσφορικὸς, ὅστις εἰσῆχθη εἰς τὸ ἐμπόριον εἰς ἀκάθαρτον μορφήν ὑπὸ τὴν ὀνομασίαν «βλαδάβιον» τὸ 1944, καὶ ὅστις ἀντικατέστησεν τὴν νικοτίνην. Ἡ οὐσία αὕτη εἶναι ἐξόχως δραστικὴ ἐναντι τῶν ἀφίδων, τῶν τετρανύχων καὶ τῶν διαφόρων καμπῶν, ἀλλὰ εἶναι λίαν τοξικὴ. Ἡ τοξικότης τῆς (DL_{50}) διὰ τὸν ἀρουραῖον εἶναι κατὰ Lehmann τῆς τάξεως 7mg/kg. Ὁ τετρααιθυλοπυροφωσφορικὸς ἐστήρ εἰς ὑδατικὸν διάλυμα ὑδρολύεται ταχέως καὶ χάνει τὴν δραστικότητά του. Ἄρκουν 2 ὧρες διὰ νὰ ὑδρολυθῇ κατὰ τὸ ἡμισυ. Ἀπὸ τοξικολογικῆς ἀπόψεως ἡ ὑδρόλυσις αὕτη εἶναι πλεονέκτημα ἀλλὰ ἀπὸ πλευρᾶς ἐντομοκτόνου δράσεως ἡ ιδιότης αὕτη τοῦ ἀφαιρεῖ κάθε δυνατότητα δράσεως διαρκείας.

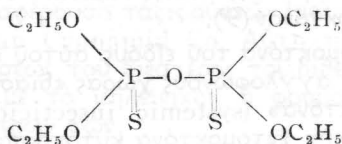
Σήμερον κατασκευάζεται τετρααιθυλοπυροφωσφορικὸς ἐστήρ καθαρὸς, πλέον τοξικὸς, μὲ DL_{50}

1,2 mg/kg περίπου, ο τύπος του οποίου είναι ο ακόλουθος:

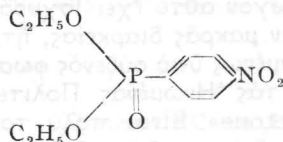


Το θειο-παράγωγον αυτού, τελείως σταθερόν εν ύδατι, είναι αρκετά σταθερόν έναντι των αλκαλίων.

Το παράγωγον αυτό έχει τον ακόλουθον τύπον:



Πρόκειται περί του τετρααιθυλικού έστερος του πυροθειοφωσφορικού όξέος προταθέντος υπό του Schrader υπό το όνομα έστήρ 19. Η ούσία αυτή χρησιμοποιείται σήμερα υπό το όνομα «abladafume» ως μέσον υποκαπνισμού έναντιόν του τετρανύχου των θερμοκηπίων. Έξακολουθών τας έργασίας επί των παραγώγων τής τάξεως ταύτης ο Schrader ανέκαλυπεν ακόμη τὰ παράγωγα E600 και E605. Το παράγωγον E600 έχει τήν ακόλουθον σύνταξιν:

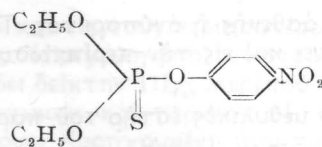


Οί Άμερικανοί τήν μετωνόμασαν «para-οχοπ». Η ούσία αυτή είναι λίαν τοξική, έχουσα διά τόν ποντικόν δείκτην DL₅₀ όστις περιλαμβάνεται μεταξύ 0,6-0,8 mg/kg. Διεισδύει εύκόλως διά του δέρματος, πράγμα το όποιον τήν καθιστά πολύ επικίνδυνον. Άναστέλλει ίσχυρώς τήν δράσιν τής χολινεστεράσης, ιδιότης ήτις άλλωστε είναι χαρακτηριστική όλων των φωσφορικών έστερων.

Έχει ένδιαφερούσας ιδιότητες από φαρμακολογικής πλευράς και διά τόν λόγον αυτόν αί έρευνηαι συνεχίσθησαν προς τήν κατεύθυνσιν ταύτην. Η δράσις της είναι ανάλογος τής φυζοστιγμίνης (έςερίνης), ήτις, ακόμη και εις άραιάν διάλυσιν, είναι συσταλτικόν τής κόρης του όφθαλμου.

Τό 1948, τό E600 εισήχθη υπό το όνομα «mintacol» (σταγόνες διά τούς όφθαλμούς) ως φάρμακον εις τήν όφθαλμολογίαν.

Ένας άλλος έστερας του θειοφωσφορικού όξέος έπιτευχθείς υπό του Schrader τό 1948 δι' άποσυνθέσεως του χλωριούχου άλατος του διαιθυλοθειοφωσφορικού όξέος υπό του p-νιτροφαινολικού νατρίου, ώνομάσθη E605. Ο τύπος του είναι ο ακόλουθος:



Η ένωσις αυτή είναι κιτρινωπόν ύγρόν, τό όποιον στερεοποιείται υπό κρυσταλλικήν μορφήν εις τούς 46°C. Η τάσις άτμών αυτής είναι 0,0006 mm Hg εις 24°C και τό σημείον ζέσεως αυτής εις 0,6 mm Hg 157 - 162°C. Όταν ο έστήρ δέν είναι άπολύτως καθαρός δύναται, και εις τήν θερμοκρασίαν τούτην ακόμη, να άποσυντεθί έκρηκτικώς.

Εύκόλως δύναται να πραγματοποιηθί μοριακή άπόσταξις ταύτης άνευ ουδενός κινδύνου εις θερμοκρασίαν κατωτέρα των 100°C.

Η άκάθαρτος ούσία κατά συνέπειαν δέν είναι προίον άποστάξεως. Είναι έλάχιστα διαλυτή εν ύδατι αλλά εύδιάλυτος εις τούς περισσοτέρους όργανικούς διαλύτας.

Η ένωσις E605 ή «parathion» καθώς ώνομάσθη αυτή υπό των Άμερικανών μετά τόν πόλεμον, είναι έκτάκτως χρήσιμον έντομοκτόνον, χρησιμοποιούμενον κυρίως διά τήν προστασίαν των φυτών λόγω του μεγάλου πεδίου δράσεως αυτού. Διαθέτει συγχρόνως τας ιδιότητες μιās τοξικής ούσίας έπαφής, καταπόσεως και άπορροφήσεως, γεγονός τό όποιον εξηγεί τήν μεγάλην του δραστηκότητα. Αυτή ή δραστηκότης του άποτελεί έπίσης μειονέκτημα έκ του γεγονότος ότι φονεύει έπίσης και τὰ χρήσιμα έντομα. Το παραθείον ήτο έκτάκτως δραστηκόν έναντι των αφίδων, φυτοφθειρών, τετρανύχου και τής Όπλοκάμπης (είναι γνωστόν ότι τό έντομοκτόνον DDT δέν δρᾷ επί των τετρανύχων). Σήμερα οι περισσότεροι των τετρανύχων είναι άνθεκτικοί εις τό παραθείον και πρέπει να άντικατασταθί τούτο δι' άκαριοκτόνων πλέον δραστηκόνων.

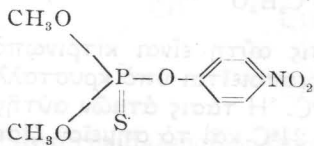
Τό παραθείον, όπως και τό E600 προκαλούν παρεμπόδισιν τής δράσεως τής χολινεστεράσης, ιδιότης επί τής οποίας βασίζεται ένα μέρος τής δράσεως ταύτης, όπως απέδειξαν πολλά πειράματα. Οί διάφοροι φωσφορικοί έστερες προκαλούν ειδικήν παρεμπόδισιν τής δράσεως τής χολινεστεράσης διαφέρουσας κατά πολύ αναλόγως του είδους των ζών, πράγμα τό όποιον έπιτρέπει να συμπεράνωμεν τήν εξειδίκευσιν των χολινεστερασών των έρυθροκυττάρων των διαφόρων ειδών (6).

Τὰ περισσότερα των συμπτωμάτων δηλητηρίασεως υπό του παραθείου εις τὰ όμοιόθερμα είναι συνέπεια τής ανασταλτικής δράσεως επί των χολινεστερασών ή τής αύξήσεως τής συγκεντρώσεως τής άκετυλοχολίνης, γεγονός τό όποιον προκαλεί ένοχλήσεις του παρασυμπαθητικού νευρικού συστήματος. Τὰ συμπτώματα δηλητηρίασεως έκ τούτου δύνανται να εξουδετερωθού δι' άτροπίνης ή ακόμη καλύτερον διά του parpanit (7).

Μετατρέποντες συστηματικώς τό μόριον του παραθείου, έπιτυγχάνομεν ως επί τό πλείστον παράγωγα, των όποιων ή έντομοκτόνος δράσις

είναι πλέον άσθενής ή άνύπαρκτος. Το αυτό έπίσης συμβαίνει και εις την περίπτωση του μορίου του DDT.

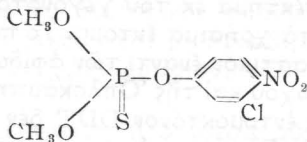
Μόνον ό μεθυλικός έσθήρ του παραθείου άπε-



δείχθη σχεδόν όμοίως δραστικός με το παραθείον έναντι διαφόρων έχθρών των φυτών (έντόμων, άκάρων) και όλιγότερον τοξικός έναντι των όμοιοθέρων. Κατά τον Schrader, ό δείκτης DL_{50} δια τον ποντικόν δι' ύποδόρειον χορήγησιν είναι 50-100 mg/kg.

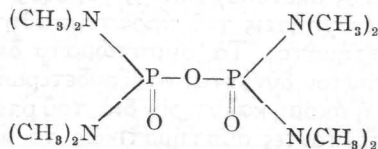
Η χαμηλή αύτη τοξικότης ενεθάρρυνεν τον οίκον Bayer εις τό να θέσει έν κυκλοφορία μικτά παράγωγα με βάση τον διμεθυλεστέρα και τον διαιθυλεστέρα. Εις τό έμπόριον κυκλοφορεί ένα έντομοκτόνον πωλούμενον με τό όνομα «Metacide» (Pittsburgh Agricultural Chemical Co), τό όποιον περιέχει 20% παραθείον και 80% διμεθυλοπαραθείον.

Μία άλλη ένωσις άνάλογος προς τό παραθείον, ήτις άργότερον παρεσκευάσθη υπό του Schrader, είναι τό O, O-διμεθυλο-O-(3-χλωρο-4-νιτροφαινυλο)-θειοφωσφορικό όξύ, του όποιου ό τύπος είναι ό άκόλουθος :



Είναι γνωστόν εις τας 'Ηνωμένες Πολιτείας υπό τό όνομα «Chlorthion». Η ούσία αύτη, άν και είναι φωσφορικός έσθήρ, έν τούτοις παρουσιάζει χαμηλήν τοξικότητα δια τα όμοιοθέρα· ό δείκτης DL_{50} αυτού θα ήτο 1500 mg/kg δια τους άρουραίους κατά τον Du Bois και τους συνεργάτας του (8). Είναι ιδιαιτέρως ένδιαφέρουσα δια τους χημικούς και τους βιολόγους ή διαπίστωσις ότι αι έρευνητικαι εργασίαι επί των φωσφορικών έστέρων έφερον εις φώς ούσιαις έχούσαις όμοίως ιδιότητας διασυστηματικας ή κυτοτρόπους.

Αι ιδιότητες αύται άνεκαλύφθησαν κατ' αρχάς κατά τα έτη 1941-42 υπό του Schrader και Kuenthal εις τους αίθυλοαζωτούχους έστερας του φωσφορικού όξέος. Έκ των ούσιων αυτών έχρησιμοποιήθη έν τή πράξει τό άμίδιον του όκταμεθυλοτετρα-πυροφωσφορικού όξέος, όνομαζόμενον OMPA. Ό τύπος του είναι ό άκόλουθος :



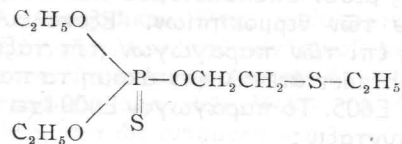
Όλίγον μετά τον πόλεμον ή Pest Control Ltd Cambridge έθεσεν έν κυκλοφορία την ούσιαν ταύ-

την με τα όνόματα «Pestox 3» ή «Schradan». Κατά τους Ripper, Greenslade και Hartley τό OMPA είναι ένα έκλεκτικό άφιδοκτόνον, τό όποιον έχει ή μικράν μόνον έντομοκτόνον δράσιν έξ επαφής ή ούδεμίαν τοιαύτην, αλλά τό όποιον, ψεκασόμενον εις τα έναέρια μέρη του φυτού ή χορηγούμενον δια ποτίσματος, άπορροφάται από τα φύλλα και τας ρίζας. Έκ των όργάνων τούτων διαχέεται εις όλόκληρον τό φυτόν καθιστάμενον τοξικόν τοιουτοτρόπως δια τας άφίδας και τους τετρανύχους επί 3-4 εβδομάδας.

Τό OMPA, ελάχιστα τοξικόν δια τα έντομα, μετατρέπεται έντός του φυτικού όργανισμού εις άντιχολινεστεράσας, καθιστάμενον τοιουτοτρόπως έντομοκτόνον (9).

Τα έντομοκτόνα του είδους αυτού ώνομάσθησαν εις τας άγγλοφώνους χώρας «διασυστηματικά έντομοκτόνα» (systemic insecticides), εις δε την γαλλικήν έντομοκτόνα κυτότροπα ή διασυστηματικά ή τηλετοξικά.

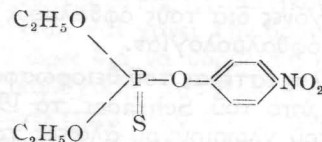
Έτερον διασυστηματικό έντομοκτόνον, άνακαλυφθέν βραδύτερον, είναι τό E1059 ή 8169, γνωστόν εις τό έμπόριον υπό τό όνομα «Systox». Ό τύπος του είναι άπλοϋς :



Τό παράγωγον αυτό έχει ισχυράν διασυστηματικήν δράσιν μακράς διαρκείας, ήτις δέν κατείχετο προηγουμένως υπό ούδενός φωσφορικού παραγώγου. Εις τας 'Ηνωμένες Πολιτείας τό όνομάζουν «Demeton». Είναι πολύ τοξικόν δια τα όμοιοθέρα, με δείκτην DL_{50} 7,5 mg/kg δια τον άρουραϊόν.

Εις τα διάφορα άνά τον κόσμο έργαστήρια προσεπάθησαν να συνθέσουν άλλους φωσφορικούς έστερας όλιγότερον τοξικούς, αλλά έπίσης δραστικούς.

Έάν αι μεγάλαι προσπάθειαι αι γενόμεναι προς την κατεύθυνσιν ταύτην δέν επέτυχον άκόμη τον υπέρτατον σκοπόν των, δηλαδή την παρασκευήν ένός έντομοκτόνου με τό μέγιστον τής έντομοκτόνου δραστικότητος, άλλ' ούχι τοξικού δια τα θερμόαιμα ζώα, προσέφερον έν τούτοις μερικά νέα έντομοκτόνα δυνάμενα να χρησιμοποιηθούν, εκ των όποιων ιδού τα κυριώτερα : Η Dupont de Nemours, έθεσε έν έφαρμογή τό EPN, του όποιου ό τύπος είναι ό άκόλουθος :

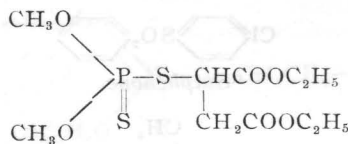


Κατά τους Metcalf και March (6) έργαστηριακά δοκιμαί έδειξαν ότι τό EPN είναι σχεδόν έξ ίσου δραστικόν προς τό parathion έναντι των με-

λίσσων και τών μυιών: η ένωση αὕτη ἀναστέλλει τὴν ἐνέργειαν τῆς χολινεστεράσης εἰς τὰς μελίσσας, ἐξ ἴσου ἰσχυρῶς ὡς τὸ parathion. Τὸ EPN ἀπεδείχθη πολὺ ἀσθενέστερος ἀναστάτης (παρεμποδιστής) διὰ τὴν ἐγκεφαλικὴν χολινεστεράσην τοῦ μυὸς ἀπὸ τὸ parathion, γεγονός τὸ ὁποῖον συμβαδίζει μὲ τὴν σχετικῶς χαμηλὴν τοξικότητα τῆς οὐσίας ταύτης διὰ τὰ ὁμοίθερα. Ὁ Barnes εὗρεν ὅτι ἡ μέση καὶ μοναδικὴ ἀπὸ τοῦ στόματος δόσις δι' ἄρρενας ἀρουραίους ἦτο 40mg/kg. Ἐν τούτοις τὸ EPN ἔχει πολὺ πλέον περιωρισμένον πεδῖον δράσεως ἀπὸ τὸ parathion. Χρησιμοποιεῖται κυρίως ἐναντίον τῶν νυμφῶν τῶν κωνώπων καὶ ὡς ἀκαριοκτόνον.

Μία ἐνδιαφέρουσα τάξις οὐσιῶν ἐμελετήθη ὑπὸ τῆς American Cyanamid Co. Αὕτη προέρχεται ἐξ ἀποσυνθέσεως τοῦ διεστέρος τοῦ διθειοφωσφορικοῦ ὀξέος μὲ τὰ μηλεϊνικὸν ἢ φουμαρικὸν ὄξύ καὶ τῶν ἐστέρων των.

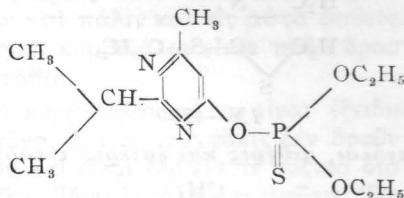
Μεταξὺ τῶν ἐστέρων τῆς ὁμάδος ταύτης ἀναφέρομεν κυρίως τὸ παράγωγον 4049, γνωστὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα «malathion». Εἶναι ἐντομοκτόνον καὶ ἀκαριοκτόνον, χρησιμοποιούμενον ἐν εὐρείᾳ κλίμακι. Τὸ malathion καὶ αἱ ἄλλαι ἐνώσεις τῆς ὁμάδος ταύτης εἶναι ὀλιγώτερον δραστικά ἀπὸ τὸ parathion καὶ τὸ πεδῖον δράσεως αὐτοῦ εἶναι σαφῶς πλέον περιωρισμένον, ἀλλ' ἀντιθέτως ἡ τοξικότης των εἶναι πολὺ χαμηλὴ. Κατὰ τοὺς Johnson, Fletcher Nolan καὶ Cassday ὁ δείκτης DL_{50} διὰ τὴν ἀπὸ τοῦ στόματος λήψιν εἶναι διὰ τὸ malathion εἰς τοὺς μῦς 930 mg/kg. Ὁ τύπος του εἶναι:



Αἱ ἐργασίαι τῶν Gysin καὶ Margot εἰς τὰ ἐργαστήρια τῆς J.R. Geigy S.A. κατέληξαν εἰς ὁμάδα τινὰ ἐντομοκτόνων, ἐχόντων ἀκόμη μεγαλύτερον ἐνδιαφέρον, καθ' ὅσον συνεπέκνωσαν ἑτεροκυκλικά συστήματα περιέχοντα ἐνολοποιήσιμους ὁμάδας, μὲ τὸ φωσφορικὸν ὄξύ ἢ μὲ τοὺς ἐστέρας τοῦ θειοφωσφορικοῦ ὀξέος.

Τὸ καλλίτερον παράγωγον αὐτῆς τῆς ὁμάδος εἶναι ἓνα ἐντομοκτόνον γνωστὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα «diazinon».

Ἔχει τὴν ἀκόλουθον σύνταξιν:

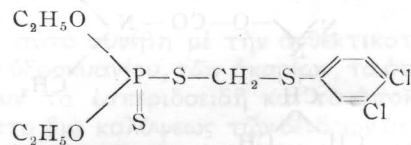


Ἡ τάσις ἀτμῶν τῆς καθαρᾶς οὐσίας εἶναι περίπου 5 φορές μεγαλύτερα ἀπὸ τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ parathion. Διαλύεται εἰς ὕδωρ 20°C εἰς ἀναλογία 0,004%. Εἶναι διαλυτὴ εἰς τὸν αἰθέρα, εἰς

τὴν ἀλκοόλην καὶ εἰς τοὺς περισσοτέρους ὀργανικούς διαλύτες. Ἡ μεγάλη ἀπὸ τοῦ στόματος τοξικότης του δίδει δείκτην DL_{50} περίπου 100 mg/kg διὰ τοὺς ποντικούς καὶ περίπου 240 mg/kg διὰ τοὺς ἀρουραίους. Χορηγούμενη ὑπὸ τύπον γαλακτώματος 20% τὸ diazinon δίδει δείκτην DL_{50} ἀπὸ 80 mg/kg διὰ τοὺς μῦς καὶ 220 mg/kg διὰ τοὺς ἀρουραίους. Δὲν ὑπάρχει τάσις συσσωρεύσεως.

Ἐν σχέσει πρὸς τὸ parathion, ἡ χαμηλότερα τοξικότης τοῦ diazinon διὰ τὰ ὁμοίθερα ἔχει θεωρητικὸν ἐνδιαφέρον, διότι δεικνύει ὅτι ὑπάρχουν μεταξὺ τῶν φωσφορικῶν ἐστέρων ἐνώσεις χαμηλῆς τοξικότητος.

Ἡ ἀκόλουθος ἐνωση, ἐστὴρ τοῦ διθειοφωσφορικοῦ ὀξέος, εἶναι ἐπίσης ἐλάχιστα τοξικὴ· πρόκειται διὰ τὸ phenkapton, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται κυρίως ὡς ἀκαριοκτόνον:

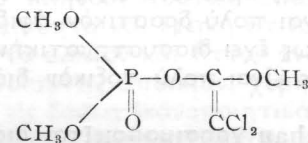


Τὸ phenkapton ἔχει δείκτην DL_{50} περίπου 200—260 mg/kg διὰ τοὺς ἀρουραίους.

Ἐτερος φωσφορικὸς ἐστὴρ ἐχρησιμοποιήθη ἐπὶ χρονικὸν τι διάστημα ἐν Ἰταλίᾳ καὶ ἔδειξεν πολὺ ἐνδιαφερούσας βιολογικὰς ιδιότητας. Πρόκειται περὶ φωσφορικοῦ ἐστέρος λίαν ἐμπλουτισμένου εἰς χλώριον, τὸ chlorophan, τοῦ ὁποῖου ὁ δείκτης DL_{50} εἶναι περίπου 40-50 mg/kg διὰ τοὺς μῦς καὶ τοὺς ἀρουραίους, ὅστις ὅμως διαθέτει ἰσχυροτάτην ἐντομοκτόνον δράσιν. Ἡ ἐνωση αὕτη ἀποσυντίθεται εὐκολώτατα παρουσία τοῦ ὄρου. Ὁταν χορηγῆται μὴ θανατηφόρος δόσις chlorophan εἰς ζῶον, παρατηρεῖται ἰσχυρὰ πτώσις τῆς τιμῆς τῆς χολινεστεράσης, ἣτις ἐπανέρχεται εἰς τὸ φυσιολογικὸν ἐντὸς 12-24 ὥρων.

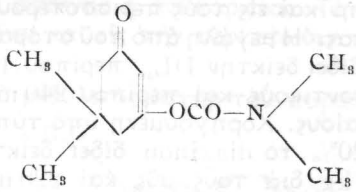
Τὸ chlorophan ἐχρησιμοποιήθη ὑπὸ τύπον aerosol κυρίως ἐναντίον τῶν μυιῶν, μέχρις ὅτου αὐταὶ κατέστησαν ἀνθεκτικαὶ ἐναντι τῆς οὐσίας ταύτης, ὅπερ ἐγένετο ἀρκετὰ ταχέως.

Ὁ τύπος του εἶναι:

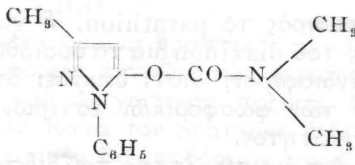


Οἱ Gyryn, Margot καὶ Simon ἔθεσαν ἐν ἐφαρμογῇ μίαν νέαν κατηγορίαν ὀργανικῶν ἐντομοκτόνων ἀνήκουσαν εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἐστέρων τοῦ καρβαμιδικοῦ ὀξέος, προερχομένην ἐξ ἐνολοποιήσιμων συστημάτων, κυκλικῶν, ἀλειφατικῶν καὶ ἑτεροκυκλικῶν. Ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τῶν βιολόγων τῆς J. R. Geigy S. A. οἱ πλέον δραστικοὶ τῶν ἐστέρων τούτων ἐπροστατεύθησαν ὑπὸ διπλωμάτων εὐρεσιτεχνίας. Αἱ σημαντικότεραι τῶν οὐσιῶν τούτων εἶναι αἱ ἀκόλουθοι:

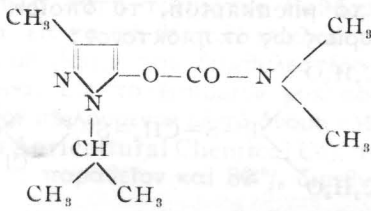
Τὸ dimethan καὶ τὸ pyrolan χρησιμοποιοῦν



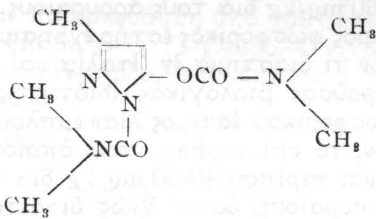
Dimethan



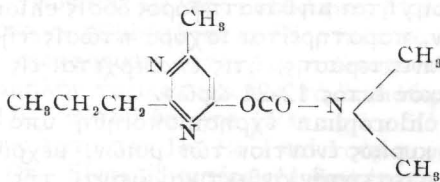
Pyrolan



Isolan



Dimetilan



Pyramate

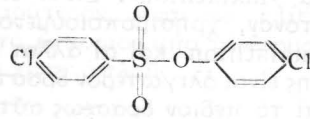
ται σήμερα ως πρόσθετα εις άλλα έντομοκτόνα. Το isolan είναι πολύ δραστικόν άφιδοκτόνον, τó όποιον όμοίως έχει διασυστηματικήν δράσιν· δυστυχώς όμως είναι πολύ τοξικόν διά τά όμοιόθερμα.

Τό diméthan χρησιμοποιείται διά τήν παρασκευήν δίσκων διά τās μίας. Οί δίσκοι ούτοι κατασκευάζονται έκ χαρτονίου χρώματος καστανερύθρου και έμποτισμένον διά diméthan, γλυκόζης ή μαλτόζης. Όταν διυγρανθοῦν οί δίσκοι ούτοι προσελκύουν τās μίας, αίτινες κατ'αυτὸν τὸν τρόπον δηλητηριάζονται και φονεύονται άμέσως μόλις άπορροφήσουν τήν ούσίαν. Η ίδια ούσία χρησιμοποιείται όμοίως διά τήν σύνθεσιν τῶν ταινιῶν διά μίας, τῶν όποίων τὸ υπόστρωμα συνίσταται έκ συνθετικῶν ίνῶν. Αί ταινίαι αὐται άναρτῶνται έντός τῶν σταύλων.

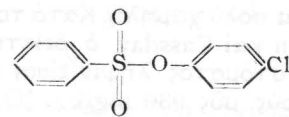
Τά άκαριοκτόνα είναι σημαντικόν συμπλήρωμα τῶν έντομοκτόνων. Διά τῆς λέξεως άκαριοκτόνον έννοοῦμεν ούσίαν, αίτινες κατέχουν έκλεκτικήν δράσιν λίαν χαρακτηριστικήν έναντι τῶν άκαρίων, ιδιαίτέρως δέ εκείνων, άτινα είναι έπιβλαβῆ εις τά καρποφόρα δένδρα και τās κηπουρικές καλλιιεργείας, αλλά τά όποια δροῦν επίσης έναντιόν σημαντικῶν έχθρῶν τοῦ βάμβακος και τῶν φυτῶν τῶν θερμοκηπίων. Μετά τήν χρῆσιν συνθετικῶν έντομοκτόνων, πολλά τῶν όποίων δέν διαθέτουν άκαριοκτόνον δράσιν, συνέβη συχνά άφού κατεστράφησαν τά έντομα, τά όποια είναι έχθροι τῶν τετρανύχων, οί τελευταίοι αὐτοί νά πολλαπλασιασθοῦν κατὰ φοβερόν τρόπον. Διά νά προλάβωμεν τās έπιδρομάς ταύτας έπρεπε νά έχωμεν δραστικά άκαριοκτόνα.

Κατωτέρω δεικνύονται τά κυριώτερα άκαριοκτόνα τά χρησιμοποιούμενα έναντιόν τῶν τετρανύχων.

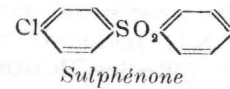
I. Έστέρες σουλφονικοί, σουλφινικοί, σουλφόνες και σουλφίδια.



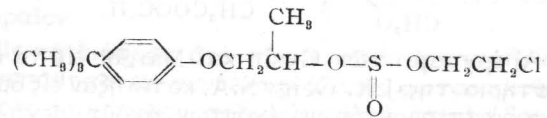
Ovatran



Genite

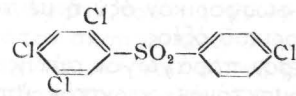


Sulphénone

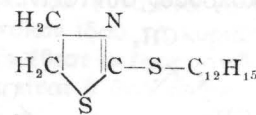


Aramite

(*Η ούσία αὐτή είναι ὑποπτος διά καρκινογένεσιν)

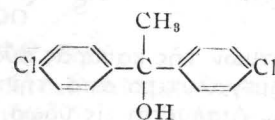


Tedion

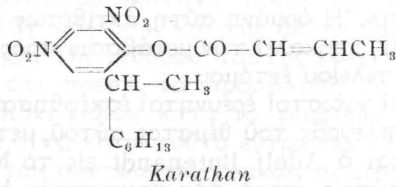
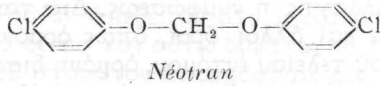
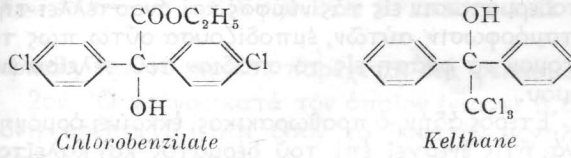


IN-4200

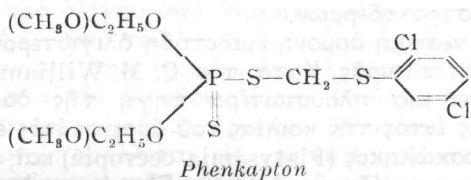
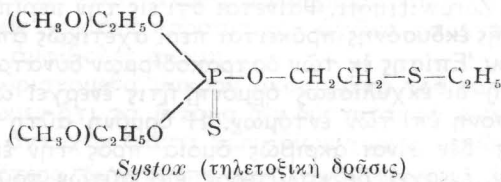
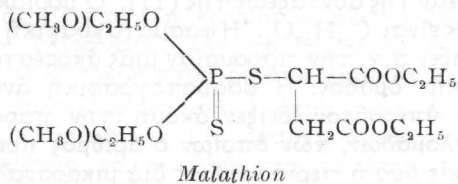
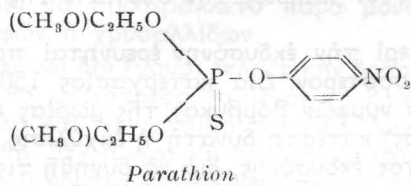
II. Καρβινόλαι, αιθέρες και έστέρες τεταρτοταγείς



Dimite



III. Φωσφορικοί εστέρες άκαριοκτόνοι :



Ένω αί σουλφόναι και οι εστέρες του σουλφονικού οξέος γενικώς δεν είναι δραστηριοί παρά μόνον εις ώρισμένα στάδια ανάπτυξεως των τετρανύχων και πάλιν και εις αυτά άσθενείς, αί τεταρτοταγείς καρβινόλαι είναι πολύ δραστηριοί εις όλα τα στάδια.

Αί καρβινόλαι αύται είναι ξειδικευμένα άκαριοκτόνα, άτινα, συχνάκις δεν δρουν επί των έντόμων και είναι ελάχιστα τοξικά δια τα θερμόαιμα ζώα. Ίδου διατί είναι ταύτα ιδανικά άκαριοκτόνα.

Οί άκαριοκτόνοι φωσφορικοί εστέρες ενεργοϋν συχνάκις οϋχι μόνον επί των άκαριοειδών, αλλά επίσης και επί των έντόμων. Είναι γενικώς πολύ

ισχυροί, εις την δράσιν των, αλλά είναι επίσης τοξικοί δια τα όμοιόθερμα.

Άνεσκοπήσαμεν τα κυριώτερα των έντομοκτόνων και των άκαριοκτόνων και οϋτω με το όπλοστάσιον, το όποιον σήμερα εύρίσκεται εις την διάθεσιν τής φυτοφαρμακευτικής, το μεγαλύτερον μέρος των οϋσιωδών προβλημάτων του άγώνος έναντίον των έντόμων και των άκαριών θα ήτο λελυμένον, εάν το ζήτημα τής άνθεκτικότητας δεν ήρχετο να δυσχεράνη την κατάστασιν. Πράγματι ή εμφάνισις άνθεκτικών φυλών έναντι ώρισμένων έντομοκτόνων ήτο ήδη γνωστή πρό τής έποχής των συνθετικών έντομοκτόνων έπαφής, αλλά δεν άπεδόθη εις το γεγονός αυτό ή δέουσα σημασία. Ήσαν γνωσταί, παραδείγματος χάριν, άνθεκτικά φυλαί τής καρποκάψης εις ώρισμένας περιοχάς τής Άμερικής, αλλά ένομίζετο ότι έπρόκειτο περιφαινόμενου όφειλομένου εις κλιματολογικά συνθήκας.

Το αυτό συνέβη με την άνθεκτικότητα, έναντι του ύδροκυανίου, των άκαριών, τα όποια προσβάλλον τα έσπεριδοειδή και τα όποια κατεπολεμούντο δια καλύψεως των δένδρων υπό ύφασμάτων, κάτωθι των όποιων εκλύετο το ύδροκυανιον παραγόμενον έξ υγρού κυανιούχου άσβεστίου. Άν και διεπιστώθησαν τοιαύτα φαινόμενα άνθεκτικότητας δεν άπεδόθη εις αυτά σημασία. Μόνον κατόπιν εμφάνισεως οικιακών μυιδών άνθεκτικών εις το έντομοκτόνον DDT ήρχισεν το φαινόμενον αυτό να προκαλή άνησυχίας, διότι μέχρι τότε το έντομον αυτό ήτο λίαν εύαίσθητον εις το νέον αυτό έντομοκτόνον, πράγμα το όποιον μάς επέτρεπε μίαν εύκολον και δραστηρικην καταπολέμησιν.

Κατ' άρχήν έθεωρήθη ότι το φαινόμενον τουτο άφορούσε μόνον το έντομοκτόνον DDT, αλλά άργότερον άνεφάνη ότι το έν κατόπιν του άλλου όλα τα νέα έντομοκτόνα έδημιούργουν άνθεκτικούς τύπους.

Πώς εμφανίζεται ή τοιαύτη άνθεκτικότης; Λίαν έπιμελείς έρευναι, όλίγον μετά την διαπίστωσιν του φαινομένου, άπέδειξαν ότι έπρόκειτο περι μιās έπιλογής.

Άς θεωρήσωμεν μίαν μεγάλην άποικίαν μυιδών: έντός του πλήθους τουτων ύπάρχουν πάντοτε άτομα εύαίσθητα και έτερα, άτινα εκ φύσεως είναι κατά το μάλλον και ήττον άνθεκτικά. Όταν, εις μίαν τοιαύτην άποικίαν, χορηγήσωμεν έντομοκτόνον εις δόσεις ίκανοποιητικές, τα άνθεκτικά άτομα έπιζοϋν, άναπαράγονται με άλλα άτομα όμοίως άνθεκτικά και τοιουτοτρόπως συντελείται μία πραγματική έπιλογή τύπων αύξανούσης άνθεκτικότητας, άπομακρυνόμενων δια του έντομοκτόνου των εύαισθητών ατόμων.

Ίδου λοιπόν ποιοι είναι οι παράγοντες, οίτινες ύπαισέρχονται εις την εμφάνισιν των άνθεκτικών φυλών :

1ον. Όσον μεγαλυτέρα οικονομία έντομοκτόνου γίνεται, τόσο μεγαλύτερος είναι ο κίνδυνος εμφάνισεως τής άνθεκτικότητας.

2ον. Όσον περισσότερον άπομεμονωμένη είναι

μία περιοχή εις τήν ὁποίαν χρησιμοποιεῖται ἐν ἔντομοκτόνον, τόσον ταχύτερον ἐπέρχεται ἡ ἀνθεκτικότης, διότι ἡ πιθανότης ἀναμίξεως μέ μὴ ἀνθεκτικούς τύπους γειτονικῆς περιοχῆς, εις τήν ὁποίαν δὲν χρησιμοποιεῖται τὸ ἔντομοκτόνον, εἶναι πολὺ μικρά.

Ὅταν διὰ πρώτην φοράν ἀνεγνωρίσθησαν τὰ φαινόμενα αὐτὰ τῆς ἀνθεκτικότητος, μετὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῶν ἔντομοκτόνων DDT, οἱ ἐρευνηταὶ ἐμελέτησαν τὸ πρόβλημα τοῦτο. Εἰς τὸν οἶκον μας (Geigy) ὁ R. Wiesmann εἰργάσθη ἰδιαιτέρως ἐπὶ τῶν μυιῶν.

Πολὺ ἔνωρις ἐφάνη ὅτι τὸ ὅλον πρόβλημα ἦτο πολὺ περισσότερο πολύπλοκον καὶ δύσκολον ἀπὸ ὅτι ἐνομίσθη κατ' ἀρχάς. Φαίνεται ὅτι τὰ ἔντομα δὲν διαθέτουν μίαν καὶ μόνον δυνατότητα, ἀλλὰ πολλὰς ὁδοὺς, διὰ τῶν ὁποίων φθάνουν εἰς τὴν ἀνθεκτικότητα.

Ἡ ἐπιδερμὶς τοῦ ἔντομου καθίσταται ὀλιγώτερον διαπερατὴ, δύναται νὰ ἐμπλουτίζεται εἰς λιποειδῆ, γεγονός τὸ ὁποῖον συγκρατεῖ τὸ ἔντομοκτόνον DDT, τὸ ὁποῖον εἶναι λιποδιαλυτὸν καὶ τὸ ἐμποδίζει νὰ προσβάλλῃ τὰ νευρικά κέντρα ἐπὶ τῶν ὁποίων ἐνεργεῖ. Διεπιστώθη, ὁμοίως, ὅτι αὐτὰ τὰ λιπίδια εἶναι ἀκόρεστα καὶ ὡς ἐκ τούτου διαθέτουν μεγαλύτεραν διαλυτότητα διὰ τὸ ἔντομοκτόνον DDT. Ἐξ ἄλλου τὸ νευρικὸν σύστημα καθίσταται ὀλιγώτερον εὐαίσθητον, γεγονός τὸ ὁποῖον ἐξηγεῖ διατί, ἀκόμη καὶ μετὰ ἔνεσιν, ἦτις ἀπομακρύνει τὸν φραγμὸν τοῦ δέρματος, τὰ ἀνθεκτικὰ ἄτομα εἶναι ὀλιγώτερον εὐαίσθητα τῶν κανονικῶν μυιῶν. Τέλος, αἱ ἀνθεκτικαὶ μυῖαι εἶναι ἱκαναί, κατὰ βαθμὸν πολὺ μεγαλειότερον ἀπὸ τὰς μὴ ἀνθεκτικὰς μυῖας, νὰ διασπᾶσιν τὸ διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιον εἰς ὑδροχλωρικὸν ὄξυ καὶ νὰ σχηματίσιν διχλωροδιφαινυλοδιχλωροαιθυλένιον, τὸ ὁποῖον δὲν εἶναι τοξικόν. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου κατορθώνουν νὰ ἀποφεύγουν τὴν δηλητηρίασιν ἐκ τοῦ ἔντομοκτόνου DDT.

Ὅλα αὐτὰ δεικνύουν πόσον δύσκολος εἶναι ἡ ἀποφυγὴ δημιουργίας ἀνθεκτικότητος εἰς τὰ ἔντομα.

Φυσικὰ ἐγένοντο διάφοροι προτάσεις διὰ τὴν ἀποφυγὴν τῆς ἐμφανίσεως ἀνθεκτικότητος εἰς τὰ ἔντομα.

Σήμερον οὐδεμίαν γνωρίζομεν περίπτωσιν, διὰ τὴν ὁποίαν νὰ δυνάμεθα νὰ ἀποδείξωμεν ὅτι καμία ἀντίστασις δὲν δύναται νὰ ἐμφανισθῇ. Ἐξ ἄλλου μία τοιαύτη ἀπόδειξις εἶναι πολὺ δύσκολος διότι ὁ συντελεστής χρόνος παίζει πρωτεύοντα ρόλον εἰς τὴν δημιουργίαν ἀνθεκτικότητος.

Θὰ συζητήσωμεν μερικὰς προτάσεις, αἵτινες θὰ δείξουν ὅλας τὰς γενομένας προσπάθειας διὰ τὴν ἐπίλυσιν αὐτοῦ τοῦ προβλήματος.

Ἐδοκιμάσθη ἡ χρησιμοποίησις ὁρμονῶν ἔντομων διὰ τὴν καταπολέμησιν αὐτῶν.

Εἰς ἔνδοκρινῆς ἀδὴν, τὸ πτερωτὸν σῶμα, ἐκκρίνει καὶ ἐναποθηκεύει εἰς τὰ ἔντομα ὠρισμένας ὁρμόνας, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ νεανικὴ ὁρμὴ ἢ κατὰ τὸν Wigglesworth ἢ «νεοτονίνη», προκαλεῖ τὴν

ἀποδερμάτωσιν εἰς τὰς νύμφας καὶ ἀναστέλλει τὴν μεταμόρφωσιν αὐτῶν, ἐμποδίζουσα οὕτω πῶς τὸ ἔντομον νὰ φθάσῃ εἰς τὸ στάδιον τοῦ τελείου ἔντομου.

Ἐτέρος ἀδὴν, ὁ προθωρακικός, ἐκκρίνει ὁρμὴν τινά, ἣτις ἐνεργεῖ ἐπὶ τοῦ δέρματος καὶ καλεῖται ὁρμὴ ἀλλαγῆς ἢ νυμφώσεως. Διὰ ταύτην ὑπεδείχθησαν καὶ ἄλλοι ὅροι, ὅπως ὁρμὴ τῆς αὐξήσεως τοῦ τελείου ἔντομου, ὁρμὴ διαφοροποιήσεως ἢ κατὰ τοὺς Butenandt καὶ Karlson (10) «ἐκδυσόνη». Ἡ ὁρμὴ αὕτη, ἀντιθέτως πρὸς τὴν νεοτονίνη, προκαλεῖ τὴν μετάβασιν πρὸς τὸ στάδιον τοῦ τελείου ἔντομου.

Πολλοὶ γνωστοὶ ἐρευνηταὶ ἐσκέφθησαν ἐπὶ τῆς χημικῆς πλευρᾶς τοῦ θέματος αὐτοῦ, μετὰ τῶν ὁποίων καὶ ὁ Adolf Butenandt εἰς τὸ Μόναχον.

Ἐν τούτοις, παρὰ τὴν σημαντικὴν ἐργασίαν, δὲν κατώρθωσαν ἀκόμη οἱ διάφοροι ἐρευνηταὶ νὰ διευκρινίσουν πλήρως τὴν σύνταξιν τῆς ὁρμόνης ταύτης.

Οἱ περὶ τὴν ἐκδυσόνην ἐρευνηταὶ προχώρησαν περισσότερο. Διὰ κατεργασίας 1500 χιλιογράμμων νυμφῶν βόμβυκος τῆς μωρέας (μεταξοσκώληκος) κατέστη δυνατὴ ἡ ἐκχύλισις ἀρκετῆς ποσότητος ἐκδυσόνης, διὰ νὰ δυνηθῇ τις νὰ ἔχῃ μίαν ἰδέαν τῆς συντάξεώς της (11). Ὁ μοριακὸς τύπος της εἶναι $C_{18}H_{80}O_4$. Ἡ φασματογραφικὴ ἐξέτασις ἔδειξεν π.χ. τὴν παρουσίαν μιᾶς ἀκορέστου α, β κετονικῆς ὁμάδος. Ἡ φασματογραφικὴ ἀνάλυσις εἰς τὸ ὑπέρυθρον ἔδειξεν ἀκόμη τὴν παρουσίαν ὑδροξυλομάδων, τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμὸς προσδιώρισθη εἰς δύο ἢ περισσοτέρας διὰ μικροαναλύσεως κατὰ Zerewitinoff. Φαίνεται ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐκδυσόνης πρόκειται περὶ σχετικῶς ἀπλοῦ μορίου. Ἐπίσης ἐκ τῶν ὄστρακοδέρμων δύναται νὰ ληφθῇ δι' ἐκχύλισεως ὁρμὴ, ἣτις ἐνεργεῖ ὡς ἡ ἐκδυσόνη ἐπὶ τῶν ἔντομων. Ἡ ὁρμὴ αὕτη χημικῶς δὲν εἶναι ἀκριβῶς ὁμοία πρὸς τὴν ἐκδυσόνην, ἐνεργεῖ δὲ καλῆτερον ἐπὶ αὐτῶν τούτων τῶν ὄστρακοδέρμων.

Ἡ νεανικὴ ὁρμὴ ἐμελετήθη ὀλιγώτερον ἀπὸ χημικῆς πλευρᾶς. Κατὰ τὸν C. M. Williams (12) ὑπάρχει μίαν πλουσιωτέρα πηγὴ τῆς ὁρμόνης ταύτης ἐντὸς τῆς κοιλίας τοῦ ἄρρενος ἑνὸς εἶδους μεταξοσκώληκος (*Platysamia cecropia*) καὶ αἱ ἐργασίαι συνεχίζονται ἐντόνως. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην πρόκειται περὶ ἑνὸς ἐλαίου, τὸ ὁποῖον κατὰ τὸν Williams (13) θὰ ἦτο ἤδη ἐνεργὸν εἰς δόσιν 10-15 μικρογραμμάτων κατ' ἔντομον. Πῶς δύναται τις νὰ χρησιμοποιήσῃ αὐτὰς τὰς ὁρμόνας τῶν ἔντομων διὰ τὸν ἀγῶνα ἐναντίον των;

Θὰ ἡδύνατό τις π.χ. νὰ παρέμβῃ εἰς τὴν ὁρμονικὴν ἰσορροπίαν καὶ νὰ προκαλέσῃ τὴν ἀνάπτυξιν τερατωμάτων ἀνικάνων νὰ ἐπιζήσουν. Διὰ νὰ φθάσῃ τις εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο, ὑπάρχουν ὠρισμένοι τεχνικοὶ ὅροι τάξεως, οἵτινες εἶναι ἀπαραιτήτοι.

1ον. Ἡ ἐν λόγῳ ὁρμὴ πρέπει νὰ δύναται νὰ διαπεράσῃ τὸ δῆμα διὰ νὰ ἐνεργήσῃ εἰς τὸ ἔσω-

τερικόν, εάν τὸ προϊόν παρέχεται διὰ ψεκάσμου.

2ον. Ὁ χρόνος κατὰ τὸν ὁποῖον ἐνεργεῖ ἡ ὁρμόνη πρέπει νὰ εἶναι ὅσον τὸ δυνατόν μεγαλύτερος.

Αἱ ἐργασίαι ἀπέδειξαν ὅτι ἡ νεανική ὁρμόνη διαπερᾶ τὸ δέρμα καὶ οὕτω δύναται νὰ ἐνεργήσῃ. Ἡ ἀπὸ τοῦ στόματος ἀπορρόφησης δὲν ἔχει καμμίαν ἀποτελεσματικότητα τόσο εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς μιᾶς ὅσον καὶ τῆς ἄλλης ὁρμόνης. Τὸ μειονέκτημα τῆς μεθόδου ταύτης ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός ὅτι πρέπει νὰ προσβληθῇ ἐν ἑκάστων ἔντομον διότι μόνον κατὰ τὸ νυμφικὸν στάδιον, τῆς ἀκινήσιας, εἶναι τοῦτο εὐτρωτον. Ἡ νύμφωσις ὡσαύτως συντελεῖται γενικῶς εἰς μέρη κεκρυμμένα καὶ δυσκόλως προσβαλλόμενα. Ἐπειτα, ἐπειδὴ ἡ διάρκεια δράσεως αὐτῆς τῆς ὁρμόνης εἶναι σύντομος, δὲν θὰ προσεβάλλετο παρὰ μόνον μέρος τῶν νυμφῶν ἢ χρυσαλλίδων.

Αἱ ὁρμόνοι δὲν ἔχουσι ἐκλεκτικὴν δράσιν, οὕτω πως δὲν θὰ κατεστρέφοντο μόνον τὰ βλαβερά ἔντομα ἀλλὰ καὶ τὰ χρήσιμα τοιαῦτα. Δύναται τις νὰ σκεφθῇ ὅτι ἡ νεανική ὁρμόνη, ἐφαρμοζομένη, ὡς ἐπὶ τοῦ ὕδατος ἐπιπλέουσα σκόνη, θὰ προσέβαλε τὰς νύμφας τῶν κωνώπων, αἵτινες ἔρχονται εἰς τὴν ἐπιφάνειαν, ἐὰν τοῦλάχιστον ἡ οὐσία αὕτη ἦτο ἐπαρκῶς σταθερὰ ἀπὸ χημικῆς πλευρᾶς.

Ἐν πάσει περιπτώσει, ἀκόμη καὶ ἐὰν ἦτο πραγματοποιήσιμος μία εὐθνή σύνθεσις αὐτῆς τῆς ὁρμόνης, τὰ προβλήματα τὰ ὁποῖα πρέπει νὰ λυθῶν εἶναι ἀκόμη πολυάριθμα καὶ ἡ χρῆσις της εἰς τὸν ἀντιπαρασιτικὸν ἀγῶνα φαίνεται νὰ εἶναι ἀμφίβολος ἀκόμη.

Εὐρισκόμεθα μακρὰν ἀκόμη ἀπὸ τοῦ νὰ ἀποδείξωμεν ὅτι τὰ ἔντομα δὲν δύναται νὰ ἀναπτύξουν ἀνοτοχὴν ἐναντι τῶν ἰδίων των ὁρμονῶν.

Ἐτέρα δυνατότης, πολὺ ἐνδιαφέρουσα, ἐπροτάθη πρὸ ὀλίγου ὑπὸ Ἀμερικανῶν συγγραφέων, ἰδιαιτέρως ὑπὸ τοῦ E. F. Knipling (14) διὰ τὴν ἐξαφάνισιν εἰδους ἔντομου καταλλήλως ἐκλεγμένου. Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ὅσον τὸ δυνατόν μεγαλύτερος ἀριθμὸς ἀρρένων δεδομένου εἰδους ἔντομων ὑποβάλλεται εἰς τὴν ἐπίδρασιν ἀκτίνων Χ ἢ ἀκτίνων γ μιᾶς ραδιενεργοῦ οὐσίας, γεγονός τὸ ὁποῖον τὰ καθιστᾶ ἄγονα ἀνευ μεταβολῆς τοῦ φυλετικοῦ των ἐνστίκτου. Ἡ δόσις τῆς ἀκτινοβολίας πρέπει νὰ ἐκλεγῇ κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ καταστραφῶν μόνον τὰ γεννητικὰ κύτταρα, ἀνευ προσβολῆς τοῦ ὑπολοίπου ἀτόμου.

Ἐγένετο δοκιμὴ ἐπὶ τοῦ *Calitroga hominivora* ἑνὸς εἰδους διπτέρου ἀγνώστου παρ' ἡμῖν, τοῦ ὁποίου τὸ θῆλυ γονιμοποιεῖται κατὰ κανόνα ἅπαξ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ζωῆς αὐτοῦ. Ἀντιθέτως τὸ αὐτὸ ἄρρεν γονιμοποιεῖ πολλὰ θήλεα, ἔτσι ὥστε ἐὰν ὑπάρχῃ ἀρκετὸς ἀριθμὸς ἀγόνων ἀρρένων, τὸ πλῆθος τῶν ἔντομων ἐλαττοῦται προοδευτικῶς.

Ἡ ἐξέλιξις αὕτη τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων καταδεικνύεται διὰ μιᾶς μαθηματικῆς προτάσεως. Ὁ E. F. Knipling, τὴν ὑπολογίζει ὡς ἀκολούθως:

Φυσικὸς πληθυσμὸς τῶν παρθένων θηλέων	Ἀριθμὸς στειρῶν ἀρρένων κατὰ γενεάν	Σχέσις μεταξὺ στειρῶν καὶ γονίμων ἀρρένων δι' ἑκάστον ζεῦγος	% θηλέων συννευγμένων μετ' ἀρρένα	Θεωρητικὸς πληθυσμὸς ὀρίμων ζευγῶν δι' ἑκάστην γενεάν
1.000.000	2.000.000	2:1	66,7	333.333
333.333	2.000.000	6:1	85,7	47.619
47.619	2.000.000	42:1	97,7	1.107
1.107	2.000.000	1807:1	99,95	< 1

Ὁ ἄνωτέρω πίναξ δεικνύει ὅτι ὅσον περισσότερο αὐξάνει ὁ ἀριθμὸς τῶν στειρῶν ἀρρένων, ἐν σχέσει πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ὀρίμων θηλέων, τόσο περισσότερο ραγδαίως ἐλαττοῦται ὁ πληθυσμὸς. Ἀπὸ τὰς τιμὰς αὐτὰς καθίσταται ἐπίσης φανερόν ὅτι ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι τόσο περισσότερο ἀποτελεσματικὴ ὅσον ὁ ὀλικὸς πληθυσμὸς εἶναι πλέον μικρότερος. Ἐπὶ πλέον πρέπει ἡ θεωρουμένη περιοχὴ νὰ εἶναι ἀπομεμονωμένη διὰ νὰ ἀποφευχθῇ κάθε ἐπικοινωνία μετ' ἐξωτερικόν. Ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει σοβαρὰ μειονεκτήματα, τὰ ὁποῖα περιορίζουν ἄκρως τὰς δυνατότητας αὐτῆς.

Ἐν τούτοις εἶναι πρακτικῶς ἐφαρμόσιμος ὅπως ἀπέδειξεν δοκιμὴ τις γενομένη εἰς τὴν νῆσον Curaçao, τῆς ὁποίας ἡ ἐπιφάνεια εἶναι περίπου 170 τετραγωνικὰ μίλια (δηλαδὴ 440 τετρ. χιλιόμετρα). Ἡ στειρώσις τῶν ἀρρένων τοῦ εἰδους *Calitroga hominivora* ἐγένετο εἰς τὸ ἐργαστήριον τοῦ Orlando εἰς τὴν Φλωρίδα καὶ ἐκάστην ἑβδομάδα ἐρρίπτοντο δι' ἀεροπλάνου 100 - 700 στεῖρα ἄρρενα ἀνὰ ἑκάστον τετραγωνικὸν μίλιον. Αἶγες τεχνικῶς πληγωθεῖσαι ἐνεκλείσθησαν εἰς ἀνοικτοὺς περιβόλους καὶ διεμοιράσθησαν εἰς πολλοὺς σταθμοὺς καθ' ὅλην τὴν ἐπιφάνειαν τῆς νήσου, γεγονός ὅπερ ἐπέτρεπεν τὸν ἔλεγχον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐπὶ τῶν πληγῶν ἐναποτεθεισῶν ὠαρίων καὶ τὴν διαπίστωσιν τῆς γονιμότητος ἢ τῆς στειρότητος τῶν ὠαρίων. Τὸ πείραμα διήρκεσε ἀπὸ τὸν Μάιον τοῦ 1954 μέχρι τοῦ Ἰανουαρίου τοῦ 1955 καὶ ἐρρίφθησαν διαφορετικῆς ποσότητες στειρῶν ἀρρένων. Τὸν Σεπτέμβριον τοῦ 1954 δὲν ἀνευρέθησαν πλέον γόνιμα ὠάρια. Πρέπει λοιπὸν νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἡ φυλὴ τῶν *Calitroga hominivora* εἶχεν ἐξολοθρευθῆ ἐπὶ τῆς νήσου. Αἱ λεπτομέρειαι τοῦ πειράματος τούτου περιγράφονται εἰς τὴν ἐργασίαν τοῦ Baumhoffer καὶ συνεργατῶν (15). Αὐτὸ τὸ εἰς μεγάλην ἔκτασιν πείραμα δεικνύει ἀναμφιβόλως ὅτι ἡ ἀρχὴ αὕτη τῆς καταπολεμήσεως εἶναι δυνατὴ ἀλλὰ δὲν πρέπει νὰ ξεχνῶμεν ὅτι τὸ ἐν λόγω ἔντομον ἀπετέλει μίαν πολὺ περιωρισμένην φυλὴν ἐντὸς ἀπομεμονωμένου ἐδάφους νήσου.

Οἱ ὄργανωταὶ αὐτοῦ τοῦ πειράματος ἔλαβον ὑπ' ὄψιν των τὸ γεγονός καὶ σκέπτονται νὰ ἐπιτύχουν καλλίτερα ἀποτελέσματα μέσῳ χημικῶν οὐσιῶν, παραδείγματος χάριν, μιτωτικῶν δηλη-

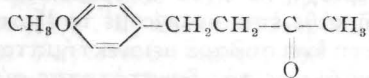
τηρίων ενεργούντων επί τῆς μιτώσεως, ἥτις θὰ προεκάλει τὴν στείρωσιν τῶν ἀρρένων καὶ ταυτοχρόνως τὴν τῶν θηλέων.

Τεράστιον πεδίον μελέτης ἀνοίγεται εἰς τὴν ἔρευναν ἀλλὰ δὲν πρέπει νὰ ἀναμένεται ὅτι θὰ φθάσωμεν ταχέως εἰς τὸν ἐπιδιωκόμενον σκοπὸν διότι αἱ βιολογικαὶ μέθοδοι ἐλέγχου εἶναι αἱ πλέον δύσκολοι.

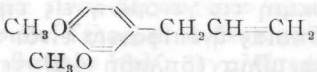
Θὰ ἠμπορούσαμεν ἐπίσης νὰ μεταχειρισθῶμεν τὴν κατανομὴν πηγῶν ἀκτίνων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, π. χ. ραδιενεργὸν κοβάλτιον ἐνσωματωμένον εἰς ἔλκυστικὰς οὐσίας, αἷτινες θὰ προσεῖλκον τὰ ἔντομα, τὰ ὁποῖα ἐν ἐπαφῇ μετὰ τῶν οὐσιῶν τούτων θὰ καθίσταντο στεῖρα.

Τοιαύτη μέθοδος δὲν θὰ ἦτο ἐφαρμόσιμος παρὰ μόνον εἰς περιωρισμένον ἀριθμὸν εἰδῶν, διότι δὲν γνωρίζομεν παρὰ μόνον ὀλίγας ἀποτελεσματικὰς προσελκυστικὰς οὐσίας. Οὕτω, ἡ Μυῖα τοῦ πέπονος προσελκύεται ἀπὸ τὴν ἀνισυλλακτόνην καὶ ἡ Μυῖα τῶν καρπῶν, ἀνατολικῆς προελεύσεως, ἀπὸ τὴν μεθυλοευγενόλην.

Αἱ δύο αὐταὶ προσελκυστικαὶ οὐσίαι ἔχουν τὴν ἀκόλουθον σύνταξιν :



Ἀνισυλλακτόνη



Μεθυλοευγενόλη

Διὰ πολλὰ ἄλλα ἔντομα, ὅπως ἡ οἰκιακὴ Μυῖα, θὰ εἶναι πολὺ δύσκολον νὰ ἐξευρεθῇ κατάλληλος προσελκυστικὴ οὐσία διότι τὰ ἔντομα αὐτὰ προσελκύονται ἀπὸ κάθε εἶδους οὐσίαν ἀπὸ τὴν ὁποῖαν διατρέφονται. Ἐτέρα δυνατότης θὰ ἦτο νὰ ἐξευρευθοῦν τοξικαὶ οὐσίαι τοῦ κυττάρου διακόπτουσαι τὴν μίτωσιν ἢ προκαλοῦσαι ἀνωμαλίαν εἰς τὸν μεταβολισμὸν τοῦ ἐντόμου καὶ ἐνεργοῦσαι, π. χ. ἐπὶ τῶν ἐντερικῶν κυττάρων, καὶ παρεμποδίζουσαι τὴν ἐνεργὸν γητα αὐτῶν, προκαλοῦσαι τοιουτοτρόπως τὸν θάνατον τοῦ ἐντόμου δι' ἐξασθενήσεως ἐξ ἀσιτίας. Ὑπάρχουν ὠρισμένοι ἐνδείξεις ὅτι ὑφίστανται τοιαῦται οὐσίαι καὶ ἐγένοντο πειράματα πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην εἰς τὴν Βασιλείαν.

Ἐπέρασαν εἴκοσιν ἔτη ἀπὸ τὴν ἐποχὴν ποὺ ἔκανα τὰ πρῶτα πειράματα μὲ τὸ διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιον διὰ τὸν ἀγῶνα ἐναντίον τῶν ἐντόμων, εἴκοσι ἔτη κατὰ τὰ ὁποῖα ἐπετελέσθη τεράστιον ἔργον ἀπὸ πολλοὺς ἐρευνητάς.

Ὅταν ἔγιναν γνωσταὶ αἱ θαυμασταὶ ιδιότητες τοῦ νέου ἐντομοκτόνου, ιδιότητες ἀπροσδόκητοι, ἤρχισε ἡ ἐργασία μὲ μίαν αἰσιοδοξίαν, ἥτις ἔδιδε ἐλπίδας διὰ τὴν λύσιν τῶν πλέον δυσχερῶν προβλημάτων.

Τὰ φαινόμενα τῆς ἀναπτύξεως ἀνθεκτικότη-

τος ἔθεσαν τροχοπέδην εἰς τὴν αἰσιοδοξίαν ταύτην καὶ ἡ προπαγάνδα τοῦ ἀνταγωνισμοῦ ἐχρησιμοποίησε τὸ γεγονός δι' ἰδίους σκοποὺς, μέχρις ἐχθρικοῦ σημείου. Διεδίδετο π. χ. ὅτι τὸ νέον ἐντομοκτόνον ἦτο ὑπεύθυνον δι' ἀναριθμήτους μυστηριώδεις ἀσθενείας.

Αἱ ὑπερβολικαὶ αὐταὶ κριτικαὶ περιορίσθησαν τώρα εἰς τὸ ὀρθὸν μέτρον, διότι ἐν τῷ μεταξὺ ἐνεφανίσθησαν ἄλλα νέα ἐντομοκτόνα καὶ τὸ ἐντομοκτόνον DDT κατέχει σήμερον ἐκλεκτικὴν θέσιν εἰς τὴν ὑγιεινὴν, κυρίως εἰς τὸν ἀνθελονοσιακὸν ἀγῶνα.

Ἡ ἀνθεκτικότης δὲν περιορίζεται εἰς τὸ ἐντομοκτόνον DDT, ἀλλὰ ἀφορᾷ εἰς ὅλα τὰ ἐντομοκτόνα μὲ βάσιν τοὺς χλωριωμένους ὑδρογονάνθρακας, τοὺς φωσφορικοὺς ἐστέρας, τοὺς ἐστέρας τοῦ καρβαμιδικοῦ ὀξέος, τὰ ἀκαριοκτόνα κλπ.

Ἐὰν μὲ ἐρωτήσῃ τις : Ποῦ εὐρισκόμεθα ; Ἐχομεν ἐξαντλήσει τὰ ὄπλα, ἅτινα δυνάμεθα νὰ κατασκευάσωμεν ; Ὅφειλομεν νὰ παραδοθῶμεν ἐνώπιον τῆς καταπληκτικῆς ἐπιμονῆς τῶν ἐντόμων ; Θὰ ἀπαντοῦσα ὅτι ἡ ἐπιστήμη οὐδέποτε κατέθεσε τὰ ὄπλα καὶ ἀσφαλῶς θὰ εὕρῃ νέαν μέθοδον, νέα μέσα διὰ νὰ λύσῃ αὐτὴν τὴν δυσκολίαν. Σήμερον ἀναζητῶμεν νέας ὁδοὺς, αἷτινες, ἐὰν δὲν εἶναι ἐπὶ τοῦ παρόντος ἀκόμη ἀπαραίτητοι, θὰ εἶναι χρήσιμοι εἰς τὸ μέλλον.

Δὲν εὐρισκόμεθα ἀκόμη εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ καὶ δυνάμεθα διὰ τῆς συνθέσεως νέων ἐντομοκτόνων νὰ ὑπερπληρώσωμεν τὰ ρήγματα, τὰ ὁποῖα γίνονται εἰς τὴν ἄμυνά μας.

Σὺν τῷ χρόνῳ ἡ ἐπιστήμη, κατανοοῦσα καλλίτερον τὸν μηχανισμὸν τῆς ἀνθεκτικότητος, θὰ κάμῃ ἐν ἐπὶ πλέον βῆμα πρὸς τὰ ἔμπροσ, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον δὲν ἐνδιαφέρει μόνον τὸν ἀντιπαρασιτικὸν ἀγῶνα, ἀλλὰ καὶ τὴν ἰατρικὴν. Ἡ σημασία τῶν θεμάτων αὐτῶν εἶναι τοιαύτη, ὥστε δυνάμεθα νὰ βεβαιώσωμεν ὅτι πρόκειται περὶ θέματος ζωῆς ἢ θανάτου.

Περαινόντες, ὀφείλομεν νὰ ἀναγνωρίσωμεν μὲ μετριοφροσύνην, τὸ μεγαλεῖον καὶ τὸ ἀχανές τῆς δημιουργίας, τῆς ὁποίας ἡμεῖς, ἐπίσης, ἀποτελοῦμεν ταπεινὴν μερίδα.

Σὰς εὐχαριστῶ ἐξ ὅλης τῆς καρδίας, διότι εἶχον τὴν τιμὴν νὰ ὀμιλήσω ἐδῶ εἰς τὰς Ἀθήνας, εἰς μίαν χώραν, ἥτις εἰς τὴν ἀρχαιότητα παρέσχεν τοὺς θεμελίους λίθους τοῦ ὅλου εὐρωπαϊκοῦ μας πολιτισμοῦ.

Δὲν ἀντιλαμβάνομαι τὴν τιμὴν ταύτην ὡς δόξαν τοῦ προσώπου μου, ἀλλὰ ὡς τὴν ἀναγνωρίσιν τῆς προόδου, ἥτις μᾶς ἐπέτρεψεν νὰ ἀπαλλάξωμεν ἑκατομμύρια ἀνθρώπων ἀπὸ τὸ βάρος καταστρεπτικῶν ἀσθενειῶν. Εἰδικῶς ἡ ἔλκυσσις ἦτο συνήθης νόσος διὰ τὴν Ἑλλάδα, τῆς ὁποίας ὁ πληθυσμὸς ὑπέφερε πολὺ.

Μετὰ τὴν διευκρίνισιν ὑπὸ τοῦ Ronald Ross τοῦ μηχανισμοῦ τῆς μεταδόσεως τῆς ἔλκυσσεως εἶχεν ἐκφρασθῆ ἡ ἐλπίς, ὅτι θὰ ἦτο δυνατὸν μίαν ἡμέραν, νὰ ἐξαφανισθῆ ἡ νόσος διὰ καταστροφῆς τοῦ φορέως αὐτῆς, τῶν ἀνωφελῶν.

Ἄλλὰ μόνον ἡ μακρὰ διάρκεια δράσεως τοῦ έντομοκτόνου DDT ἔδιδεν τὴν δυνατότητα πραγματοποίησεως αὐτῆς τῆς ἰδέας.

Ἡ Ἑλλάς ὑπῆρξεν μία ἐκ τῶν πρώτων χωρῶν ἣτις ἠδυνήθη νὰ ἀπελευθερωθῆ ἐκ τῆς ἐλονοσίας χάρις εἰς τὴν σημαντικὴν βοήθειαν τοῦ παγκοσμίου Ὄργανισμοῦ Ὑγείας καὶ δύναται σημερον χάρις εἰς τὸ γεγονός τοῦτο νὰ προσελκύη πλῆθος ξένων ἐπισκεπτῶν.

Τὸ ὅτι ἡ Θεία Πρόνοια εἶχεν ἀποφασίσει νὰ συμβάλλω θετικῶς εἰς τὴν λύσιν τοῦ προβλήματος τούτου μοῦ δίδει ἀληθῆ ἰκανοποίησιν.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Dupire and Rancourt : *C.R. Acad. Agr. France*, **29**, 470 (1943).
2. Slade R. : *Chem. Ind.*, **64**, 314 (1945).
3. Roark R.C. : *U.S. Dep. Agric. Bur. Ent. Plant Quarantine E.*, **1952**, 864.

4. Lehmann A.J. : *Ass. Food Drug Officials U.S.*, **15**, 122 (1951).
5. Matsui M. et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2181 (1951).
6. Metcalf R.L. and March R.B. : *J. Econ. Entom.*, **42**, 721 (1949); **43**, 670 (1950).
7. Wilhelmi and Domenjoz : *Arch. Int. pharmacodyn.*, **86**, 321 (1951).
8. Du Bois et al. : *Arch. Ind. Hyg. Occupat. Med.*, **7**, 350 (1953).
9. *Bull. Ent. Res.*, **40**, 481 (1950).
10. Butenandt and Karlson : *Z.f. Naturforschung*, **96**, 389 (1954).
11. Karlson P. : *Symp. Insect Biochem. IV Int. Congr. Biochem. Wien*.
12. Williams C.M. : *Nature*, **178**, 212 (1956).
13. Williams C.M. : *Sci. Amer.*, **1958**, 67.
14. Knipling E.F. : *J. Econ. Entom.*, **48**, 459 (1955).
15. Baumhover et al. : *J. Econ. Entom.*, **48**, 462 (1955).

(Ἀπόδοσις εἰς τὴν Ἑλληνικὴν ὑπὸ Ε. Κοκκότη - Κωτάκη).

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία καὶ Πυρηνικὴ Χημεία

Ποσοτικός προσδιορισμός τῶν τύπων ὑδρογόνου δι' ὀλοκληρώσεως τῶν έντάσεων τοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ τοῦ πυρῆνος. L.J. Jungnickel καὶ W.J. Forbes. *Anal. Chem.*, **35**, 938 (1963). — Καταδεικνύεται ἡ ἀκρίβεια τῶν ὀλοκληρωμένων έντάσεων τοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ τοῦ πυρῆνος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν τύπων τοῦ ὑδρογόνου, διὰ ποικιλίαν χημικῶς διαφόρων τύπων ὑδρογόνου εἰς ὀργανικὰς ένώσεις. Χρησιμοποιεῖται ὁ ἠλεκτρονικὸς ὀλοκληρωτὴς τοῦ ἀναλυτικοῦ σπεκτροφωτομέτρου μαγνητικοῦ συντονισμοῦ τοῦ πυρῆνος Varian A-60. Ὄλοκληρώθησαν αἱ ταινίαι ἀπορροφῆσεως τῶν μὴ ἰσοδυνάμων ὀμάδων πρωτονίων εἰς 26 μετὰ προσοχῆς ἐκλεγειῶν καθαρῶν ένώσεων διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς φαινομενικῆς ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν περιεκτικότητος τοῦ περιεχομένου ὀλικοῦ ὑδρογόνου. Ἡ σχετικὴ ἀπόκλισις διὰ τὸν μέσον ὄρον τριῶν προσδιορισμῶν ἐπὶ ἐκάστης ένώσεως ἦτο 0,3%. Ὅθεν εἶναι δυνατός ὁ ἀκριβὴς ποσοτικὸς προσδιορισμός.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Ἡ φυσικὴ βάση τῆς ἀναλυτικῆς φασματοφωτομετρίας ἀτομικῶν ἀπορροφῆσεων. K. Fuwa καὶ L.B. Vallec. *Anal. Chem.*, **35**, 942 (1963). — Εἰς τὴν παρούσαν μελέτην ἐχρησιμοποιήθη ἡ ἀπορρόφηση τῶν έν διαλύσει μορίων ὅπως ἐκφράζεται ὑπὸ τοῦ νόμου Beer-Lambert ὡς πρότυπον διὰ τὴν διερεύνησιν τῶν ἀτομικῶν ἀπορροφῆσεων. Ἡ εὐαισθησία τῆς μετρήσεως εἶναι συνάρτησις τοῦ μήκους τῆς διαδρομῆς διὰ μέσου τῆς οὐσίας καὶ τῆς ἀνταντακλαστικότητος τῶν περὶ τὸ κύτταρον

ἐπιφανειῶν. Διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν περιγραφῶν μὲνων ἀπορροφητικῶν κυττάρων, κατῆλθεν τὸ ὄριον ἀνιχνεύσεως πολλῶν στοιχείων. Τὸ ὄριον ἀνιχνεύσεως διὰ τὸν ψευδάργυρον, κάδμιον, μαγνήσιον, χαλκόν, νικέλιον καὶ κοβάλτιον, εὐρέθη ὅτι ποικίλλει ἀπὸ 0,4 ἕως 16 μέρη ἀνὰ δισεκατομμύριον. Ἡ χρησιμοποίησις κυττάρων ἀπορροφῆσεως διὰ τὴν σπεκτροφωτομετρίαν ἀτομικῶν ἀπορροφῆσεων θὰ αὐξήσῃ τὴν χρησιμότητα τῆς ἀναλυτικῆς ταύτης μεθόδου. Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Ἐπίδρασις τῆς θερμότητος ἐπὶ τοῦ pH τοῦ ὕδατος καὶ ὕδατικῶν διαλυμάτων χρωμάτων. Ὑπὸ E. Gurr. *Nature*, **195**, 1199 (1962). — Προσφάτως ἀποσταχθὲν ὕδωρ παρουσιάζει pH = 5-6, τὸ ὅποιον ἀνέρχεται κατὰ τὴν θέρμανσιν καὶ φθάνει 7-8 ὅταν ἡ θερμοκρασία γίνῃ 100°C. Τὸ φαινόμενον εἶναι, ὡς γνωστόν, ἀντιστρεπτόν.

Διαλύματα ὀξίνων χρωμάτων εἰς ἀπεσταγμένον ὕδωρ, ἀντιθέτως, ἐμφανίζουν πτώσιν τοῦ pH κατὰ τὴν θέρμανσιν μέχρις 60°C. Αὐξησης τῆς θερμοκρασίας, πέραν τοῦ σημείου αὐτοῦ προκαλεῖ αὐξησην τοῦ pH, τὸ ὅποιον φθάνει τὴν ἀρχικὴν τιμὴν (εἰς θερμ. 20°C) ὅταν ἡ θερμοκρασία ἀνέλθῃ εἰς 100°C. Τὸ φαινόμενον εἶναι ἐπίσης ἀντιστρεπτόν.

Ὁ συγγραφεὺς πιστεύει ὅτι τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ἐξηγοῦν τὸν μηχανισμόν ὀρισμένων χρωστικῶν ἀντιδράσεων καθὼς καὶ τὴν ἀνώμαλον συμπεριφορὰν ὀρισμένων ἀντιδραστηρίων χρησιμοποιουμένων διὰ τὴν χρωστικὴν ἰσθῶν. Αἰν. Βασιλειάδης

Ἄνόργανος Χημεία καὶ Ἄνόργανος Βιοχημικὴ Χημεία

Προσδιορισμός τῶν ἐξαφθοροφωσφορικῶν ἰόντων δι' ἀμπερομετρικῆς τιτλοδοτήσεως με' χλωριούχον τετραφαινε-

λοφαινικόν. H. Affsprung καὶ V. Archer. *Anal. Chem.*, **35**, 976 (1963). — Περιγράφεται μέθοδος διὰ τὴν ἀμπε-

ρομετρικήν τιτλοδότησιν τῶν ἑξαφθοροφωσφορικών ἰόντων με χλωριούχον τετραφαινυλοαρσενικόν. Τό ἔνδεικτικόν ἰόν εἶναι τὸ ἰόν τοῦ τετραφαινυλοαρσενικοῦ καὶ περιλαμβάνονται τὰ ἀπαραίτητα πολαρογραφικὰ δεδομένα ἐπὶ τοῦ ἰόντος τοῦ ἀρσενίου. Ἡ μέθοδος ἐδοκιμάσθη διὰ τιτλοδοτήσεως ἑξαφθοροφωσφορικοῦ καλίου καὶ τὰ ἀποτελέσματα συνεκρίθησαν μετὰ τὰ ἐπιτευχθέντα διὰ τῆς μεθόδου τῆς καταβυθίσεως μετὰ Νιτρὸν (4,5-διυδρο-1,4-διφαινυλο-3,5-φαινυλοϊμίνο-1,2,4-τριαζόλιον). Ἡ συμφωνία τῶν δύο μεθόδων ἦτο καλὴ καὶ δὲν εὐρέθη παρεμπόδισις ἐκ τοῦ ἰόντος τοῦ φθορίου.

E. Κοκκότη - Κωτάκη

Ὁ πολαρογραφικὸς καὶ κουλομετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ τεχνητίου. S.B.G. Salaria, L.C. Rulfs καὶ J. P. Elving. *Anal. Chem.*, **35**, 979 (1963). — Ἐφ' ὅσον τὸ τεχνητίον εἰς οἰανδήποτε βαθμίδα ὀξειδώσεως δύναται εὐκόλως νὰ μετατραπῆ εἰς Tc (VII), ὁ ἐκλεκτικὸς προσδιορισμὸς τοῦ τελευταίου μᾶς ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τοῦ τεχνητίου εἰς πλείστους τύπους δειγμάτων ἐντὸς τῶν ὁποίων προβλέπεται ὅτι ἀπαντᾷ. Διερευνήθη ὁ πολαρογραφικὸς καὶ κουλομετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ Tc (VII). Μέτρησις τοῦ κύματος I τοῦ Tc (VII) εἰς pH 2 δίδει τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα εἰς ἐκλεκτικότητα καὶ εὐαισθησίαν, ἐκτελουμένων τῶν μετρήσεων τοῦ κύματος I ἢ II εἰς pH 13 ἔαν πολαρογραφικὰ κύματα παρεμβάλλωνται εἰς pH 2, ἢ ἐπίσης διὰ λόγους ἐπαληθεύσεως. Μέτρησις τοῦ καταλυτικοῦ κύματος III εἰς pH 13 παρέχει τὸ μέγιστον τῆς εὐαισθησίας διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ τεχνητίου εἰς πολὺ μικρὰς συγκεντρώσεις. Τὸ τεχνητίον δύναται ἐπίσης νὰ προσδιορισθῆ ἀκριβῶς δι' ἑλεγχομένης ἠλεκτρολύσεως καὶ μετρήσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ ποσοῦ. Ἡ δυνατότης τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ τεχνητίου πολαρογραφικῶς εἰς μίγματα συμπλόκων κατεδείχθη ἐκ τοῦ γεγονότος τῆς χρησιμοποίησεως διαφόρων κυμάτων εἰς τελείως διαφορετικὰς τιμὰς τοῦ pH. Τὸ χρησιμοποιηθέν κύμα θὰ δύναται νὰ προσδιορισθῆ ἐκ τῆς εὐρέσεως τῶν πολαρογραφικῶν κυμάτων διδομένων ὑπὸ ἐτέρων συστατικῶν τοῦ δείγματος. Τὸ τεχνητίον δύναται εὐκόλως νὰ προσδιορισθῆ παρουσία ρηνίου εἰς pH 2. Τὸ τεχνητίον καὶ τὸ ρήνιον ἐν μίγματι δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν συγχρό-

νως διὰ πολαρογραφίας ἐντὸς ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 2 M.
E. Κοκκότη - Κωτάκη

Ὁ n - διβουτυλεστῆρ τοῦ ὑδροθειοφωσφορικοῦ ὀξέος ὡς μέσον ἐκχυλίσεως τῶν μεταλλικῶν ἰόντων. H.T. Handley. *Anal. Chem.*, **35**, 991 (1963). — Ἡ ἀνωτέρω ἔνωσις εἰς διάλυμα 5% ἐντὸς τετραχλωράνθρακος ἀπεδείχθη χρήσιμος διὰ τὴν ἐκχύλισιν μεταλλικῶν ἰόντων, ἐξ ὕδατικῶν διαλυμάτων ὑδροχλωρικοῦ ἢ θεικοῦ ὀξέος.

Τὰ ἀποτελέσματα δίδονται εἰς δύο χάρτας τύπου περιοδικοῦ συστήματος. Ἐκ τῶν 32 μεταλλικῶν ἰόντων ἅτινα ἐμελετήθησαν, 18 ἐκχυλίσθησαν εἰς σημαντικὰς ποσότητας. Προσδιωρίσθη ἡ σχετικὴ σειρὰ ἐκχυλίσεως 11 μεταλλικῶν συμπλόκων μετὰ τοῦ διβουτυλεστῆρος τοῦ ὑδροθειοφωσφορικοῦ ὀξέος. Διερευνήθη τὸ ἀποτέλεσμα τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διβουτυλεστῆρος τοῦ ὑδροθειοφωσφορικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῆς τιμῆς D (log τῆς κατανομῆς) διὰ τὰ ἰόντα Ag^+ , Hg^{+2} , Zn^{+2} καὶ Zn^{+3} . Ἐπίσης ἐμελετήθη ἡ ἐπίδρασις διαφόρων ὀργανικῶν διαλυτῶν ἐπὶ τῆς τιμῆς D διὰ τὰ ἰόντα Hg^{+2} καὶ Zn^{+2} . Τὰ ὅρια ἐκχυλίσεως διὰ τὰ ἰόντα Hg^+ , Hg^{+2} καὶ Pb^{+2} ἦσαν τῆς τάξεως τοῦ μέρους ἀνὰ δισεκατομμύριον. Διερευνῆται ἡ φύσις τοῦ συμπλόκου τοῦ σχηματιζομένου ὑπὸ τοῦ n - διβουτυλεστῆρος τοῦ ὑδροθειοφωσφορικοῦ ὀξέος καὶ τοῦ Zn.

E. Κοκκότη - Κωτάκη

Διαχωρισμὸς λευκοχρύσου, παλλαδίου, ροδίου καὶ ἱριδίου δι' ἐκχυλίσεως. H.G. Fayl καὶ R.W. Inman. *Anal. Chem.*, **35**, 985 (1963). — Περιγράφεται νέον σχῆμα τῶν μεθόδων ἐκχυλίσεως διὰ τὴν κλασμάτωσιν διαλυμάτων περιεχόντων λευκόχρυσον, παλλαδίον, ρόδιον, καὶ ἱριδίον εἰς ποσότητας μικρογραμμίου ἢ χιλιοστογραμμου. Τὰ ἰωδιοῦχα σύμπλοκα τοῦ λευκοχρύσου καὶ τοῦ παλλαδίου ἐκχυλίζονται μετὰ τριβουτυρικοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος καὶ διαχωρίζονται οὕτω ἐκ τοῦ ροδίου καὶ τοῦ ἱριδίου. Ἐχρησιμοποιήθησαν τροποποιήσεις καὶ ἐπεκτάσεις τῶν ὑπαρχουσῶν μεθόδων διὰ τὸν διαχωρισμὸν τοῦ παλλαδίου ἐκ τοῦ λευκοχρύσου καὶ διὰ τὸν διαχωρισμὸν τοῦ ἱριδίου ἐκ τοῦ ροδίου. Ἡ προσθήκη φωσφορικοῦ ὀξέος αὐξάνει τὴν ἀκρίβειαν τῆς μεθόδου τοῦ διχλωριούχου κασσιτέρου—ὑδροβρωμικοῦ ὀξέος διὰ τὸν φασματοφωτομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἱριδίου.

E. Κοκκότη - Κωτάκη

Ὄργανικὴ Χημεία καὶ ጌργανικὴ Βιομηχανικὴ Χημεία

Χρωματογραφία ἐπὶ χάρτου θειοχρωμάτων καὶ χρωμάτων κάδου. J. Sramek. *Chromatog. J.*, **11**, 524 (1963). — Ἡ τεχνικὴ τῆς χρωματογραφικῆς ἀναπτύξεως στηρίζεται εἰς τὴν χρησιμοποίησιν ἀντὶ τῶν αὐτουσίων χρωμάτων, τῶν λευκοενώσεων τούτων, παρασκευασθεισῶν κατὰ τὰς συνήθεις μεθόδους. Ὁ διαλύτης ἀναπτύξεως κέκτηται ἰσχυρὰς ἀναγωγικὰς ἰδιότητας. Ἐτερον χαρακτηριστικὸν εἶναι ἡ ὑψηλὴ θερμοκρασία (80°C). Ἐξετάζεται ἡ σχέση χημικῆς συντάξεως καὶ χρωματογραφικῆς συμπεριφορᾶς.

G. Κωτάκη

Παράγοντες ἐπηρεάζοντες τὴν ἀνάπτυξιν ὁσμῶν εἰς κατεργασμένα διὰ ρητίνης βαμβακερὰ ὑφάσματα. AATCC, *Amer. Dyest. Rep.*, **58**, P123 (1963). — Ἐμελετήθη ἡ ἀνάπτυξις ὁσμῶν καὶ τὰ αἷτια αὐτῆς ἐπὶ βαμβακεροῦ λευκασθέντος ὑφάσματος κατεργασθέντος κατὰ διαφόρους

τρόπους δι' ἑξὶ τύπων ρητίνων. Μετ' ἀποθήκευσιν τῶν δειγμάτων ὁ ἔλεγχος ἐγένετο ὑπὸ ὁμάδος 102 ἀτόμων διὰ τῆς ὁσμῆς. Ἡ πλέον ἀποκρουστικὴ ὁσμὴ παρουσιάζεται εἰς δειγμάτων κατεργασθέντα διὰ ρητίνης τριαζόνης. Τὰ ἀνεκτὰ ποσὰ εἶναι μεγαλύτερα διὰ φορμαλδεϋδην παρά δι' ἀμμωνίαν ἢ τριμεθυλαμίνην. Τὰ πειράματα ἔδειξαν ὅτι ἀποθήκευσις παρουσιάζει διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ ὑψηλῆς ὑγρασίας τοῦ χώρου ἢ μεγάλη ὀξύτης τοῦ κατεργασθέντος ὑφάσματος ὑποβοηθοῦν τὸν σχηματισμὸν ὁσμῶν.

A. Βασιλειάδης

Χρώματα ἀντιδράσεως περιέχοντα καρβαζιδικά καὶ σουλφαζιδικά ὁμάδας. O. Manake καὶ ἄλλων. *J. Soc. Dyers Col.*, **79**, 331 (1963). — Περιγράφονται αἱ ἰδιότητες χρωμάτων περιεχόντων τὰς ἀνωτέρω ὁμάδας. Τὰ περιέχοντα τὴν καρβαζιδικὴν ὁμάδα παρασκευάζονται

διά διαζωτώσεως ενός μορίου ο, m, ή p-αμινοβενζοϋδραζιδίου διά δύο μορίων νιτρώδους νατρίου εις υδροχλωρικό οξύ και συζεύξεως μετά της καταλλήλου ενώσεως. Κατά την βαφήν της κυτταρίνης διά των χρωμάτων αυτών σχηματίζονται έστεροειδείς δεσμοί. Έάν όμως τὸ βαφὴν ὑφασμα θερμανθῆ εἰς οὐδέτερα ἢ ἐλαφρῶς ἀλκαλικά διαλύματα σχηματίζονται δεσμοὶ οὐρεθανικοῦ τύπου.

Τὰ περιέχοντα τὴν σουλφαζιδικήν ομάδα χρώματα λαμβάνονται κατ' ἀντίστοιχον τρόπον ἐκ p-αμινοβενζοσουλφουδραζιδίων. Ἀδιάλυτα χρώματα διασπορᾶς, περιέχοντα τὴν ὁμόδα αὐτήν, παρασκευάζονται διά χλωροσουλφονώσεως τοῦ καταλλήλου χρώματος καὶ περαιτέρω ἀντιδράσεως μετὰ νατραζιδίου.

Αἰν. Βασιλειάδης

Βαφή ἐρίου καὶ συνθετικῶν ἰνῶν τῇ βοηθείᾳ ὀργανικῶν διαλυτικῶν. V.A. Βίρον καὶ συνεργ. *Tekstil. Prom.*, 1963 (10), 57. Ἐκ τοῦ *J. Soc. Dyers Col.*, 79, 276 (1963). — Περιγράφεται νέα μέθοδος βαφῆς διά χρησιμοποίησεως ἀδιαλύτων εἰς ὕδωρ ὀργανικῶν διαλυτικῶν, ὡς βενζίνης, τετραχλωράνθρακος, ὑπερχλωραιθυλενίου, τριχλωραιθυλενίου, 2-αιθυλοεξανόλης κ.τ.λ., ἀντὶ τῶν ὀλίγων διαλυτῶν εἰς ὕδωρ διαλυτικῶν ὡς π.χ. βενζυλικῆς ἀλκοόλης. Ἡ διαλυτικὴ δρασὶς τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ἐπὶ τῶν ὀξίνων χρωμάτων καὶ τῶν 1:2-λακκῶν,

τῶν χρησιμοποιουμένων συνήθως διά τὴν βαφήν ἐρίου καὶ πολυαμιδικῶν ἰνῶν, εἶναι μηδαμινή.

Τὸ πλεονέκτημα τῆς νέας μεθόδου, ἡ ὁποία δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὄχι μόνον εἰς τὴν βαφικὴν ἀλλὰ καὶ τὴν τυποβαφικὴν, εἶναι ἡ ἐπιτυγχανομένη οἰκονομία εἰς ὀργανικά διαλυτικά. Διά τῆς νέας μεθόδου ἡ ἀπώλεια διαλύτου ἀνέρχεται μόνον εἰς 2-3% ἐπὶ τοῦ βάρους τῆς βαφομένης ὑφανσίμου ὕλης.

Α. Βασιλειάδης

Παρασκευὴ ὀξειδίων, γλυκολῶν καὶ πολυγλυκολῶν ἐκ κατωτέρων ὀλεφινῶν. H. Tokuno, H. Yamamoto. *J. Jap. Oil. Chem. Soc.*, 12, 23 (1963). — Μελέτη συνθετικῶν ἀντιδράσεων καὶ ἀποδόσεων εἰς τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν τῶν ὀξειδίων καὶ γλυκολῶν ἐκ κατωτέρων ὀλεφινῶν. Διά τὴν παρασκευὴν χλωριωμένων ὀλεφινῶν εἰς τὸν πύργον ἀντιδράσεως, εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῆ κατ' εὐθείαν τὸ χλώριον τὸ προερχόμενον ἐκ τῆς ἠλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου νατρίου με ἀπόδοσιν ἀνωτέραν τῶν 94%, διά τὸ αιθυλένιον, προπυλένιον ἢ βουτυλένιον. Εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν ὀξειδωμένων ὀλεφινῶν δι' ἀντιδράσεως με δεϋδροχλωρικό οξύ, βεβαιοῦται ὅτι αἱ γλυκόλαι καὶ αἱ ἀλδεϋδαίως παραπρόϊοντα αὐξάνουν, αὐξανόμενου τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων ἀνθρακῶς τῆς ὑπὸ ὀξειδωσιν ὀλεφίνης.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Χημεία Τροφίμων καὶ Φαρμακευτικὴ Χημεία

Σουηδικὴ μέθοδος διά τὸν ἐξευγενισμόν τῶν βρωσίμων ἐλαίων. *Chem. Engng News*, 70, 83 (1963). — Ἐκτὸς διαφόρων τεχνικῶν πλεονεκτημάτων, τὸ σημαντικώτερον εἰς τὴν σουηδικὴν μέθοδον ὀνομαζομένην «Zenith» εἶναι τὸ χαμηλὸν κόστος. Συγκρινομένη μετὰ τὰς συμβατικὰς μεθόδους, δίδει μεγαλύτερας ἀποδόσεις εἰς ἔλαιον καὶ ἀπομακρύνει τὴν ἀνάγκην λευκάνσεως πρὸ τῆς ἀποσμήσεως. Ἡ ἐργασία λαμβάνει χώραν εἰς τρεῖς φάσεις με σχετικῶς ἀπλὸν ἐξοπλισμόν. Τὸ ἀκατέργαστον ἔλαιον κατεργάζεται κατ' ἀρχὰς με φωσφορικό οξύ ὑπὸ πίεσιν 6 mm Hg. Αἱ χρωστικαί, τὰ κόμμεα καὶ ἕτερα ἀκαθαρσίαι πῆγνυνται ὑπὸ συνθήκας ἀνύδρου καὶ ἀπουσίᾳ ἀέρος. Ἡ τεχνικὴ αὕτη, φαίνεται ὅτι διευκολύνει τὸν διαχωρισμόν διά διηθήσεως. Τὸ ὄξιον ἔλαιον σαπυνοποιεῖται κατόπιν (με μίαν διάλυσιν ὁδῶς 1 ἢ 2%) διά τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων. Τὰ ἴχνη τοῦ παρασυρομένου σάπωνος ἀπομακρύνονται ὑπὸ κενὸν διά κατεργασίας με κιτρικὸν οξύ καὶ σύγχρονον ξήρανσιν τοῦ ἐλαίου. Τὸ κόστος τῆς διαδικασίας θὰ ἦτο 30% κατώτερον ἐκ τοῦ τῆς συμβατικῆς μεθόδου.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Ἡ ἐπίδρασις τῶν συγχρόνων μεθόδων ἀναλύσεως ἐπὶ τῶν οἰκονομικῶν προβλημάτων τῆς βιομηχανίας τῶν λιπαρῶν ὕλων. J.P. Wolff. *Oleagineux*, No 8-9, 563 (1963). — Πρόκειται περὶ διαλέξεως δοθείσης τὴν 29 Νοεμβρίου 1962. Ὁ ὀμιλητὴς ἐξετάζει τὴν ἐπίδρασιν τῶν συγχρόνων μεθόδων ἀναλύσεως (ἀέριος χρωματογραφία, φασματοφωτομετρία εἰς τὸ ὑπεριώδες, τὸ ὑπερύθρον καὶ τὸ ὄρατὸν φάσμα) ἐπὶ τῶν οἰκονομικῶν προβλημάτων εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν λιπαρῶν ὕλων. Ἡ εἰσαγωγή τῶν μεθόδων αὐτῶν ἐπιτρέπουσα τὴν ἀνί-

χνευσιν ἐντὸς τῶν λιπαρῶν ὕλων συστατικῶν, τὰ ὁποῖα ἦτο ἀδύνατον νὰ ἀνιχνευθοῦν διά τῶν κλασσικῶν χημικῶν μεθόδων, ἤνοιξεν τελείως νέους ὀρίζοντας ἐπὶ τοῦ ἐλέγχου τῆς ποιότητος ἢ τῆς καθαρότητος τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων. Αἱ βιομηχανικαὶ συνθήκαι τῆς παραγωγῆς τῶν ἠτοῦ ἐξευγενισμοῦ αὐτῶν ὑπόκεινται ἀναγκαστικῶς κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον εἰς τροποποιήσεις. Διά τῶν παραδειγμάτων, ἅτινα ἀναφέρει ὁ ὀμιλητὴς, προσπαθεῖ νὰ δείξῃ μέχρι ποίου σημείου ἢ εἰσαγωγῆ αὐτῶν τῶν μεθόδων ἐπέφερον ταχεῖαν ἐξέλιξιν, εἰς ἕνα πολὺπλοκον πεδίου ὅπως αὐτὸ τῆς χημείας τῶν λιπαρῶν ὕλων.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις σουλφοναμιδίων διά χρωματογραφίας ἐπὶ λεπτοῦ στρώματος. T. Bican - Fister καὶ V. Kazganovic. *Chromatog. J.*, 11, 492 (1963). — Διά τὴν παρασκευὴν τῶν λεπτῶν στρωμάτων χρησιμοποιεῖται ἄμορφον διοξειδίου τοῦ πυριτίου με συνδετικὸν παράγοντα γύψον (Kieselgel G) κατὰ τὴν τεχνικὴν τοῦ Stahl. Ὡς διαλύται ἀναπτύξεως χρησιμοποιοῦνται ἀφ' ἐνός μὲν μίγμα χλωροφορμίου-μεθανόλης (100:10), ἀφ' ἐτέρου δὲ αἰθυλικὸς αἰθέρ. Ἡ διάρκεια ἀναπτύξεως τοῦ χρωματογραφήματος εἶναι 30-45'. Διά τὴν ἐμφάνισιν τοῦ χρωματογραφήματος χρησιμοποιεῖται ἀφ' ἐνός μὲν β-ναφθόλη μετὰ προηγουμένην διαζώωσιν διά διαλύματος νιτρώδους νατρίου καὶ υδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἀφ' ἐτέρου δὲ π-διμεθυλαμινοβενζυλαδεϋδη. Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως εἶναι 20 φορές μεγαλύτερα ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν χρωματογραφίαν ἐπὶ χάρτου. Ἡ τεχνικὴ ἐφημέροσθη διά τὸν ἔλεγχον παρασκευασμάτων τοῦ ἐμπορίου ὡς π.χ. Sulfocombin (Sulfadiazine, Sulfadimidine καὶ Sulfathiazole) καὶ Trisulfon (Sulfadia-

zine, Sulfathiazole και Sulfamerazine). Δίδονται αί τιμαί Rf 12 σουλφαμιδίων. Γ. Κωτάκης

Άντιμικροβιακοί παράγοντες εις τούς σάπωνας και τὰ εἶδη καλλωπισμοῦ. H.C. Stecker. *Soap. Chem. Spec*, **39**, No 5, 75 (1963). — Οἱ ἀντιμικροβιακοὶ παράγοντες ἐχρησιμοποιοῦνται ἐντὸς διαφόρων προϊόντων διὰ νὰ τὰ προστατεύσουν ἔναντι τῆς φθορᾶς ὑπὸ τῶν βακτηρίων, μυκήτων ἢ ζυμομυκήτων. Ὡρισμένοι ἐκ τῶν πα-

ραγόντων τούτων δύνανται νὰ μεταδώσουν εἰς τὸ προϊόν φαρμακολογικὴν δρᾶσιν, δι' ἀναστολῆς ἢ καταστροφῆς τῶν μικροοργανισμῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ δέρματος. Ὁ συγγραφεὺς μελετᾷ τὴν χρῆσιν τῶν ἀλογωμένων σαλισουλανιιδίων ὡς ἀντιμικροβιακῶν παραγόντων ἐντὸς τῶν σαπῶνων, τῶν καλλυντικῶν καὶ τῶν φαρμακευτικῶν προϊόντων.

E. Κοκκότη - Κωτάκη

Βιολογικὴ Χημεία

Σχηματισμὸς βοείου νιτροζυλομοσοφαιρίνης, I. pH 4,5-6,5. B.J. Fox καὶ S.J. Thomson. *Biochem.*, **2**, 465 (1963). — Ἐμελετήθησαν αἱ ἀναλογίαι σχηματισμοῦ τῆς νιτροζυλομοσοφαιρίνης εἰς συστήματα μὲ διαφόρους ποσότητας, νιτρώδων, ἀσκορβικῶν καθὼς καὶ ἰόντων ὕδρονου. Ἡ ἀναλογία μετατροπῆς τῆς μεταμοσοφαιρίνης εἰς νιτροζυλομοσοφαιρίνην εὐρέθῃ τῆς τάξεως τοῦ μηδενός ὡς πρὸς τὴν χρωστικὴν καὶ ποικίλλει γραμμικῶς συναρτήσῃ τῆς συγκεντρώσεως τῶν νιτρώδων ἰόντων εἰς σχέσεις νιτρώδων πρὸς μεταμοσοφαιρίνην 5:1 καὶ ἄνω τῆς σχέσεως ταύτης ὡς πρὸς τὸ τρίτον τῆς συγκεντρώσεως τῶν νιτρώδων ἰόντων. Ἡ σχέση τῆς μηδενικῆς τάξεως μεταβάλλεται κατὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ ἡμίσεος τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἀσκορβικῶν ἰόντων καὶ τοῦ ἡμίσεος τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ὕδρονου. Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ἐξηγοῦνται δι' ἐνὸς μηχανισμοῦ ἀντιδράσεων κατὰ τὸν ὅποιον τὸ νιτρώδες καὶ ἀσκορβικὸν ὄξύ σχηματίζουσι ἕν ἐνδιάμεσον σύμπλοκον τὸ ὅποιον διασπᾶται βραδέως πρὸς σχηματισμὸν ὀξειδίου τοῦ ἀζώτου. Τὸ ὀξειδίον τοῦ ἀζώτου προσλαμβάνεται ἀμέσως ἀπὸ τὴν μεταμοσοφαιρίνην (ἢ μεθαιμοσοφαιρίνην) πρὸς σχηματισμὸν νιτροζυλομεταμοσοφαιρίνης, ἣτις ἀκολουθῶς ἀνάγεται εἰς νιτροζυλομοσοφαιρίνην. Ἐφ' ὅσον ἡ ἀντίδρασις περιλαμβάνει τὰς ἀδιαχωρίστους μορφὰς τοῦ νιτρώδου καὶ ἀσκορ-

βικοῦ ὀξέος ἢ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως αὐξάνεται ἀποτόμως μὲ τὴν ἐλάττωσιν τοῦ pH.

E. Κοκκότη - Κωτάκη

Δομικαὶ καὶ καταλυτικαὶ μεταβολαὶ τῶν δευδρογενασῶν κατόπιν φωτοοξειδώσεως. D. Robinson, D. Stollar, S. White καὶ O.N. Kaplan. *Biochem.*, **2**, 486 (1963). — Ἐμελετήθησαν αἱ ιδιότητες τριῶν δευδρογενασῶν κατόπιν φωτοοξειδώσεως μὲ κυανοῦν τοῦ μεθυλενίου. Αἱ ἐξ αὐτῆς μεταβολαὶ τῆς καταλυτικῆς δράσεως περιλαμβάνουσι μεταβολὰς εἰς τὴν ἐξειδίκευσιν τοῦ συνενζύμου καὶ χαρακτηριστικὴν χαλίνωσιν τοῦ ὑποστρώματος, συνοδευόμεναι ὑπὸ μεταβολῶν εἰς τὴν σύνδεσιν τοῦ συνενζύμου καὶ εἰς μερικὰς φυσικὰς ιδιότητες.

Ἄν καὶ σημαντικαὶ μεταβολαὶ τῆς καταλυτικῆς δράσεως παρατηρήθησαν μετὰ καταστροφὴν μικροτέρας ποσότητος τῶν 2 ἢ 3 γραμμομορίων ἰστιδίνης ἀνὰ γραμμομόριον ἐνζύμου, ὑπῆρξαν ἐπίσης καταφανεῖς μεταβολαὶ εἰς τὴν δομὴν τοῦ ἐνζύμου. Αἱ δομικαὶ μεταβολαὶ αἱ προκληθεῖσαι κατόπιν φωτοοξειδώσεως αὐτοῦ ἢ, ἴσως, καὶ ἐτέρου ἐνζύμου, περιορίζει τὴν χρησιμότητα τῆς τεχνικῆς ταύτης διὰ τὴν μελέτην τοῦ ρόλου τῆς ἰστιδίνης εἰς τὰς ἐνεργοὺς θέσεις τοῦ ἐνζύμου. Ἐν τούτοις, μερικαὶ ἀλλαγαὶ τῶν καταλυτικῶν ιδιοτήτων δύνανται νὰ συσχετισθοῦν μὲ μεταβολὰς εἰς τὴν δομὴν τοῦ ἐνζύμου. E. Κοκκότη - Κωτάκη

Ἀναλυτικὴ Χημεία

Ἀνάλυσις στεροειδοσαπωνγενινῶν διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ λεπτοῦ στρώματος. K. Takeda, S. Hara, A. Wada καὶ N. Matsumoto. *J. Chromatog.*, **11**, 562 (1963). — Μελετῶνται 20 διάφοροι σαπωνγενίνοι διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ λεπτοῦ στρώματος ἐξ ἀμόρφου διοξειδίου τοῦ πυριτίου κατασκευασθέντος κατὰ τὴν τεχνικὴν τοῦ Stahl. Ἡ ἐνεργοποίησις τοῦ στρώματος ἐγένετο διὰ θερμάνσεως ἐπὶ 60 λεπτὰ εἰς 130°C. Ὡς διαλύτῃ ἀναπτύξεως ἐχρησιμοποιοῦνται: 1) χλωροφόρμιον: αἰθανόλη (95:5), 2) χλωροφόρμιον: ἀκετόνη (9:1), 3) βενζόλιον: ἀκετόνη (85:15), 4) βενζόλιον: μεθυλικὴ ἀλκοόλη (92:8), 5) n-ἐξάνιον: ὀξικός αἰθυλεσθῆρ (1:1), 6) n-ἐξάνιον: ἀκετόνη (8:2). Ὡς ἀντιδρασθῆρια ἐμφανίσεως ἐχρησιμοποιοῦνται: 1) τριχλωριοῦχον ἀντιμόνιον, 2) θεικὸν ὀξύ πυκνόν, 3) ὀξικός ἀνυδρίτης - πυκνόν θεικὸν ὀξύ, 4) χλωροσουλφονικὸν ὀξύ - ὀξικὸν ὀξύ. Δίδονται αἱ τιμαὶ τοῦ Rf εἰς ἄπαντας τοὺς διαλύτας διὰ τὰς 20 ἐξετασθείσας σαπωνγενίνας. Γ. Κωτάκης

Ποτενσιομετρικὴ τιτλοδότησις ὀξέων ἐντὸς N,N-διμεθυλαμιδίων. A.C. Reynolds, J. Little καὶ M. Porttengill. *Anal. Chem.*, **35**, 973 (1963). — Ἐξετελέσθησαν ποτενσιομετρικαὶ τιτλοδοτήσεις πολλῶν ὀξέων τῶν ὁποίων ἡ ἰσχύς ἐκυμαίνετο μετὰ αὐτῆς, τῶν ἀνοργάνων ὀξέων καὶ τῆς τῶν φαινολῶν, διὰ χρησιμοποίησεως ὡς διαλύτου μίγματος N,N-διμεθυλαμιδίων. Ἐχρησιμοποιοῦνται ἕν συμβατικὸν ἠλεκτρόδιον ὕαλου καὶ ἕν τοιοῦτον ἀναφοράς ἐκ καλομέλανος, τροποποιηθὲν δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ κεκορεσμένου διαλύματος τοῦ χλωριούχου καλίου διὰ κεκορεσμένου ὕδατικοῦ διαλύματος χλωριούχου λιθίου. Τὸ διαλυτικὸν μέσον ἔδωσαν ἀναπαραγωγίμους καμπύλας τιτλοδοτήσεως, αἵτινες εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις εἶχον ἐπιπέδους περιοχὰς.

Τὸ γεγονός τοῦτο, συνδυαζόμενον μὲ τὴν μεγάλην κλίμακα δυναμικοῦ, καθιστᾷ τὸ διαλυτικὸν τοῦτο μέσον εἰδικῶς κατάλληλον διὰ διαφορικὰς τιτλοδοτήσεις. E. Κοκκότη - Κωτάκη

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Βιογραφικὸν σημείωμα P. Müller

Ὁ Paul Müller ἐγεννήθη τὴν 12ην Ἰανουαρίου 1889 εἰς τὸ Olten τῆς Ἑλβετίας. Εἰς τὴν Βασιλείαν διήλθεν τὰς στοιχειώδεις καὶ γυμνασιακὰς τοῦ σπουδᾶς. Τὸ θέρος τοῦ 1916 προσελήφθη ὡς βοηθὸς χημικοῦ ἐργοστασίου εἰς τὸ ἐργοστάσιον Dreyfuss, τὰς ἀρχὰς δὲ τοῦ ἔτους 1917 ἤλλαξε θέσιν καὶ διωρίσθη βοηθὸς χημικὸς εἰς τὰ πειραματικὰ ἐργαστήρια τοῦ γνωστοῦ χημικοῦ Ἑλβετικοῦ ἐργοστασίου Lonza, ἔνθα παρέμεινεν ἐπίσης ἐπὶ ἓν ἔτος. Κατὰ τὰ δύο ταῦτα ἔτη, ὁ Paul Müller ἀπέκτησε μεγάλην πρακτικὴν πείραν, ἡ ὁποία ἀργότερον, κατὰ τὴν ἐπαγγελματικὴν τοῦ σταδιοδρομίαν ὡς χημικοῦ, τοῦ ἀπέβη πολῦτιμος.

Κατὰ τὸ θέρος τοῦ 1918 ἐπανάλαβε τὰς διακοπείσας σπουδᾶς του εἰς τὸ πρακτικὸν λύκειον καὶ τὸ φθινόπωρον τοῦ 1919 ἔλαβε τὸ ἀπολυτήριον τῆς μέσης ἐκπαίδευσως.

Τὰς πανεπιστημιακὰς τοῦ σπουδᾶς ἐπεράτωσεν εἰς τὸ πανεπιστήμιον τῆς Βασιλείας ὑπὸ τὸν Καθηγητὴν Fichter τῆς Ἀνοργάνου καὶ τὸν Καθηγητὴν Rupp τῆς Ὀργανικῆς Χημείας. Τὸ 1925 ἀνέλαβεν καθήκοντα χημικοῦ εἰς τὰ ἐν Βασιλείᾳ ἐργοστάσια τοῦ Οἴκου J. R. Geigy A. G. Οὗτος εἰργάσθη ἐπιστημονικῶς ἐπὶ τινὰ ἔτη ἐπὶ τοῦ πεδίου τῶν συνθετικῶν δεψικῶν ὕλων, τὸ ἀποτέλεσμα δὲ ἦτο ἡ ἀνακάλυψις τῶν πασιγνώστων δεψικῶν Irgatan Fl καὶ Flt. Ἀπὸ τοῦ 1935 ὁ Paul Müller ἐστράφη ὀριστικῶς πρὸς τὰ μέσα καταπολεμησεως βλαβερῶν ὀργανισμῶν καὶ ἀνεκάλυψεν ἓν ἀπολυμαντικὸν τοῦ σίτου, ἐλεύθερον ὕδραργύρου, τὸ Graminon. Ἀργότερον (1935) παρετήρησεν τὴν δι' ἐπαφῆς ἔντομοκτόνον ιδιότητα τοῦ διχλωροδιφαινυλοτριχλωραιθανίου (DDT). Διὰ τὰ ἀνωτέρω ἐπιστημονικὰ του ἐπιτεύγματα ὁ Paul Müller ἐτιμήθη διὰ τοῦ βραβείου Νόμπελ τῆς Ιατρικῆς τὸ ἔτος 1948.

Νέος Καθηγητὴς τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου

Δημοσιευθέντος τοῦ σχετικοῦ Β. Δ. ἀνέλαβε τὰ νέα του καθήκοντα, ὡς Καθηγητοῦ τῆς Ἐδρας καὶ Διευθυντοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Γενικῆς Πειραματικῆς Χημείας τοῦ Ἐθνικοῦ Μετσόβιου Πολυτεχνείου, ὃ μέχρι πρότινος Ὑφηγητῆς τῆς Ἀνοργάνου Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν κ. Παῦλος Σακελλαρίδης. Ὁ κ. Σακελλαρίδης εἶναι γνωστὸς εἰς τὸν χημικὸν κόσμον ἀπὸ τὴν πολυσχιδῆ του δράσιν. Σειραὶ ὀλόκληροι χημικῶν τὸν ἐγνώρισαν ὡς πανεπιστημιακὸν διδάσκαλον, ἅπαντες δὲ ὄχι μόνον γνωρίζουν τὴν εὐρύτητα καὶ πληρότητα τοῦ ἐπιστημονικοῦ του ἔργου, ἀλλὰ καὶ τὸ ἐνδιαφέρον του διὰ τὴν προαγωγὴν τοῦ κλάδου, ὥστε νὰ μὴ παρίσταται ἀνάγκη νὰ μακροηγήσωμεν. Ἀρκούμεθα λοιπὸν νὰ εὐχρηθῶμεν εἰς τὸν ἐκλεκτὸν Συνάδελφον, ὃ ὁποῖος

ἐπὶ σειρὰν ἐτῶν καὶ παρὰ τὰς πολλαπλὰς ὑποχρεώσεις του δὲν παρέλειψε νὰ προσφέρῃ τὰς πολυτίμους ὑπηρεσίας του εἰς τὰ «Χημικὰ Χρονικὰ», κάθε ἐπιτυχίαν εἰς τὰ νέα βαρῆα καθήκοντα, τὰ ὁποῖα ἀναλαμβάνει.

Αἱ ὑπὸ ἴδρυσιν Βιομηχανίαί τῆς «Esso Pappas» εἰς τὴν περιοχὴν Θεσσαλονίκης

Εἰς ἀπόστασιν 10 χιλιομέτρων ἐκ τοῦ κέντρου τῆς Θεσσαλονίκης, εἰς τὴν περιοχὴν Διαβατὰ - Λαχανόκηπος, θὰ ἀνεγερθῇ τὸ βιομηχανικὸν συγκρότημα τῆς «Esso Pappas». Ἡ σχετικὴ σύμβασις, ἡ ὁποία ὑπεγράφη τὸν Νοέμβριον τοῦ 1962, προβλέπει ἐπενδύσεις 4,5 δισεκατομμυρίων δραχμῶν.

Συμφώνως πρὸς τὸ σχέδιον αὐτὸ θὰ λειτουργήσουν :

1) Ἐν διυλιστήριον πετρελαίου ἱκανὸν νὰ μετατρέπῃ 2.500.000 μετρικοὺς τόννους ἀργοῦ πετρελαίου ἑτησίως εἰς βενζίνη, πετρέλαιον ντῆζελ, πετρέλαιον θερμάνσεως, καύσεως καὶ ἄλλα παράγωγα πετρελαίου. Αὐτὸ θὰ εἶναι τὸ δεύτερον διυλιστήριον τῆς Ἑλλάδος, τὸ ὁποῖον θὰ αὐξήσῃ τὴν ἱκανότητα τῆς χώρας διὰ παραγωγὴν διυλισμένων προϊόντων πετρελαίου κατὰ 125%. Ἡ προϋπολογισθεῖσα δαπάνη ἀνέρχεται εἰς 750.000.000 δρχ. καὶ ὁ προβλεπόμενος χρόνος ἀποπερατώσεως τὸ τέλος τοῦ 1965.

2) Ἐργοστάσιον ἀμμωνίας, τὸ ὁποῖον θὰ ἔχῃ ἱκανότητα παραγωγῆς 105.000 μετρικῶν τόννων ἀμμωνίας ἑτησίως. Ἡ προϋπολογισθεῖσα δαπάνη εἶναι τῆς τάξεως 300.000.000 δρχ., ὃ δὲ προβλεπόμενος χρόνος ἀποπερατώσεως καὶ πάλιν τὸ τέλος 1965.

3) Ἐργοστάσιον χαλυβουργίας μὲ ἱκανότητα παραγωγῆς 255.000 μετρικῶν τόννων σπογγοσιδήρου ἑτησίως. Τὸ ἐργοστάσιον αὐτὸ θὰ χρησιμοποιήσῃ κατὰ τὸ πρῶτον στάδιον τῆς παραγωγῆς χάλυβος μίαν νέαν ἐπαναστατικὴν μέθοδον ἀπ' εὐθείας ἀναγωγῆς τοῦ σιδήρου. Θὰ περιλαμβάνῃ ἐπίσης ἐγκαταστάσεις παραγωγῆς χαλυβδοφύλλων, ἐπιψευδαργυρομένων χαλυβδοφύλλων καὶ φύλλων λευκοσιδήρου. Τὸ ἔργον αὐτὸ εἶναι τὸ μεγαλύτερον ὄλων καὶ θὰ ἀπαιτήσῃ 2.400.000.000 δρχ. Προβλεπόμενος χρόνος ἀποπερατώσεως τὸ 1966-1967.

4) Ἐργοστάσια πετροχημικῶν προϊόντων. Τὰ ἐργοστάσια αὐτὰ θὰ εἶναι τὰ πρῶτα τοῦ εἴδους των εἰς τὴν Ἑλλάδα καὶ θὰ ἐπιτρέψουν τὴν ἴδρυσιν πολλῶν, ἐντελῶς νέων, βιομηχανικῶν μονάδων. Ἡ πρώτη ἐξ αὐτῶν τῶν πετροχημικῶν μονάδων θὰ εἶναι ἔτοιμη κατὰ τὸ τέλος τοῦ 1965.

Ὑπελογίσθη ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν κατασκευῶν, αἱ ὁποῖαι θὰ ἀρχίσουν τὴν ἄνοιξιν τοῦ 1964, θὰ ἀπασχοληθοῦν 5.000-7.000 ἐργάται. Ὅταν αἱ ἐγκαταστάσεις συμπληρωθοῦν, θὰ ὑπάρξῃ μόνιμος ἀπασχόλησις διὰ 2.000 περίπου πρόσωπα. Ἐξ αὐτῶν τοῦ-

λάχιστον τὰ 85 % θὰ εἶναι Ἑλληνες κατὰ τὴν ἔναρξιν. Μετὰ τέσσαρα ἔτη ἢ ἀναλογία τῶν Ἑλλήνων θὰ ἀνέλθῃ εἰς 97 % τουλάχιστον.

Ἡ μελέτη κατασκευῆς τῶν ἐργοστασίων θὰ γίνῃ ὑπὸ τεχνικῶν τῆς «Esso» ἐν συνεργασίᾳ μὲ Ἑλληνας τεχνικούς.

B. Τσατσαρώνης

Η ΚΙΝΗΣΙΣ ΤΩΝ ΚΛΑΔΙΚΩΝ ΣΥΛΛΟΓΩΝ

Ἀνακοίνωσις

τοῦ Πανελληνίου Συλλόγου Χημικῶν Βιομηχανίας ἐπὶ ὑποβληθέντος Σχεδίου Νόμου

Εἰς τὴν ὑπὸ τὸν τίτλον «Τεχνικὴ Ἑλλάς» ἐκδιδομένην δεκαπενθήμερον ἐφημερίδα τῆς 15/9/63 καὶ ὑπὸ τὸ σχόλιον «Πρόοδος εἰς τὸ θέμα τῶν χημικῶν μονάδων»... δημοσιεύεται σχέδιον νόμου ὑποβληθέν, ὡς ἀναγράφεται, εἰς τὰς ἀρμοδίας ἀρχάς, διὰ τοῦ ὁποίου τροποποιεῖται τὸ ἄρθρον 4 τοῦ Ν. 6422/34 «Περὶ ἀσκήσεως τοῦ ἐπαγγέλματος τοῦ μηχανολόγου κ.λ.π.».

Διὰ τοῦ σχεδίου τούτου ἐπιδιώκεται ἡ διὰ νόμου ἀναγκαστικὴ παράλληλος ἀπασχόλησις, προκειμένου περὶ μελετῶν ἐγκαταστάσεων, ἐπεκτάσεως, συμπληρώσεως ἢ διαρρυθμίσεως χημικῶν ἐγκαταστάσεων, μηχανολόγων καὶ χημικῶν διπλωματούχων ΕΜΠ. Ἡ ἐπιβλεψὶς δὲ λειτουργίας καὶ συντηρήσεως τῶν ἀνωτέρω ἐγκαταστάσεων, διὰ τοῦ αὐτοῦ σχεδίου νόμου, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ μέχρι σήμερον ἰσχύοντα, ἐπιδιώκεται νὰ ἀποτελῇ τὸ λοιπὸν προνόμιον τῶν δύο συνεργαζομένων κλάδων.

Ἐπιχειρεῖται δι' ἄλλην μίαν φορὰν ἡ ἐκτόπισις τῶν χημικῶν διπλωματούχων τῶν Πανεπιστημίων ἀπὸ τὴν Βιομηχανίαν εἰς τὴν ὁποίαν ἀπασχολοῦνται ἤδη ἐπιτυχῶς καὶ εἰς ποσοστὸν πολὺ ἀνώτερον τῶν εἰς αὐτὴν ἀπασχολουμένων χημικῶν διπλωματούχων τοῦ ΕΜΠ.

Τὸ περίεργον εἶναι ὅτι ἡ προσπάθεια αὕτη χαρακτηρίζεται ὡς «πρόοδος εἰς τὸ θέμα τῶν χημικῶν μονάδων»...

Τόσον εἶναι γνωστὰ εἰς τοὺς ἐμπνευστὰς τοῦ σχεδίου νόμου αἱ ἀνάγκαι τῶν χημικῶν μονάδων. Αὐτὰ εἶναι τὰ προσιτὰ εἰς αὐτοὺς σημεῖα εἰς τὰ ὁποῖα ἐπιβάλλεται, ὄντως, πρόοδος εἰς τὰς χημικὰς μονάδας.

Ἡ κοινὴ γνώμη ἔχει κατ' ἐπανάληψιν ἐνημερωθῆ ἐπὶ τῆς ἰσοτιμίας τῶν ἐν Ἑλλάδι Χημικῶν Σχολῶν (Πανεπιστημίων καὶ ΕΜΠ), τὸ ἐπίσημον δὲ κράτος διὰ νόμου καθορίζει ὅτι διὰ τὴν ἐξάσκησιν τοῦ ἐπαγγέλματος τοῦ χημικοῦ ἀπαιτεῖται:

- 1ον. Πτυχίον Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν
- 2ον. » » Θεσσαλονίκης
- 3ον. » Χημικῆς Σχολῆς ΕΜΠ

Εἰς τὴν βιομηχανίαν καὶ τὰ ἰδρυθέντα νέα ἐργοστάσια, ὡς Διυλιστήρια πετρελαίου, Ἐργοστάσια σακχάρους, Ἀζωτοῦχων λιπασμάτων κλπ. χρησιμοποιοῦνται ἀδιακρίτως διπλωματοῦχοι ὄλων τῶν Σχολῶν εἰς διαφόρους τομεῖς.

Δὲν θὰ ἐπιχειρήσωμεν νὰ ἀντικρούσωμεν ἐν ἐκτάσει τὸ ὑποβληθέν σχέδιον νόμου καὶ θέτομεν ὑπὸ τὴν κρίσιν τῆς κοινῆς γνώμης τὴν ἐνέργειαν αὐτὴν ἐπιστημόνων, οἱ ὁποῖοι προσπαθοῦν νὰ ἀποστερήσουν τὴν Ἑλληνικὴν βιομηχανίαν ἀπὸ τὰς ὑπηρεσίας ἄλλων ἐπιστημόνων διὰ τὸν λόγον καὶ μόνον ὅτι ὁ τίτλος

τῶν περιορίζεται εἰς τὴν ἐπιστήμην τὴν ὁποίαν ἐσπούδασαν καὶ ὑπηρετοῦν καὶ δὲν ἐπεκτείνεται προπετῶς εἰς ξένους τομεῖς.

Οἱ διπλωματοῦχοι χημικοὶ τῶν Παν(μίων οὐδέποτε διεχώρισαν τοὺς συναδέλφους τῶν χημικῶν τοῦ ΕΜΠ, εἰς τὰς προσπάθειάς τῶν διὰ τὴν βελτίωσιν τῆς θέσεως τῶν εἰς τὴν βιομηχανίαν ἀσχολουμένων ὡς ἐπίσης καὶ εἰς τὰς γενικωτέρας ἐκδηλώσεις αὐτῶν διὰ τὴν προβλήν τῶν κλάδων.

Δὲν εἶναι δυνατόν νὰ γίνῃ διαχωρισμὸς α) διότι διπλωματοῦχοι χημικοὶ τοῦ ΕΜΠ εἶναι μέλη τῆς ΕΕΧ καὶ τοῦ ΠΣΧΒ καὶ προσφέρουν εἰς τὰς ὁργανώσεις αὐτὰς πολυτίμους ὑπηρεσίας καὶ β) εἰς τὴν βιομηχανίαν, τὰς Κρατικὰς ὑπηρεσίας καὶ τοὺς διαφόρους ὁργανισμοὺς ὑπηρετοῦν ἐν ἀρμονίᾳ καὶ τῶν δύο Σχολῶν χημικοὶ, εἰς οὐδεμίαν δὲ τῶν περιπτώσεων κατεβλήθη προσπάθεια προβολῆς λόγῳ προελεύσεως διπλώματος διὰ τὸν ἀπλούστατον λόγον ὅτι μία τοιαύτη προσπάθεια δὲν εἶναι σοβαρὰ ὡς μὴ ἀνταποκρινόμενη πρὸς τὴν πραγματικότητά.

Καλοῦμεν ἄλλην μίαν φορὰν τοὺς ὑποκινητὰς τοιούτων διασπαστικῶν κινήσεων, ὅπως συνέλθουν καὶ σκεπτόμενοι ὡς ἄνθρωποι ἀνήκοντες εἰς τὴν πνευματικῶς ἡγέτιδα τάξιν, ἐνισχύσουν τὰς προσπάθειάς τῆς ΕΕΧ καὶ τοῦ ΠΣΧΒ, εἰς τὰ μέλη τῶν ὁποίων περιλαμβάνονται τὰ στελέχη τῆς Ἑλληνικῆς Βιομηχανίας, διὰ τὴν ὅσον τὸ δυνατόν πληρεστέραν ἀξιοποίησιν τοῦ κλάδου τῶν χημικῶν.

Ἄς ἀσχοληθοῦν τέλος περισσότερον εἰς τοὺς ἐκ τῶν σπουδῶν τῶν διαγραφόμενους τομεῖς, διὰ νὰ δύνανται νὰ δέχωνται εὐχαρίστως τὴν ἐπὶ ἴσοις ὅροις ἐπιλογὴν τῶν ἱκανωτέρων, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον προσπαθοῦν νὰ ἀποφύγουν διὰ σχεδίων νόμων ὑποβαλλομένων εἰς ἀνωμάλους καταστάσεις.

Μὲ τὴν ἔκκλησιν διὰ μίαν γενικὴν προσπάθειαν βελτιώσεως τῆς θέσεως τοῦ κλάδου καὶ ἐνεργοῦ συμμετοχῆς αὐτοῦ εἰς τὴν ἐπίλυσιν τῶν σημερινῶν τεραστίων προβλημάτων τῆς βιομηχανικῆς παραγωγῆς, καλοῦμεν τοὺς συναδέλφους χημικοὺς διπλωματούχους τοῦ ΕΜΠ νὰ ἀποκηρύξουν τὰς ἐνεργείας ἄνευ ἐνδιαφέροντος καὶ ἀντικειμένου ὑπάρξεως συλλόγων, ἐνεργούντων δῆθεν ἐξ ὀνόματός των, καὶ νὰ ἀπαιτήσουν νὰ ἀποσυρθῇ τὸ ὑποβληθέν σχέδιον νόμου, τὸ ὁποῖον τοὺς ἐκθέτει ἀνεπανορθώτως.

Ἐλπίζομεν ὅτι δὲν θὰ εὐρεθώμεν εἰς τὴν δυσάρεστον θέσιν νὰ ἐπανέλθωμεν ἐπὶ τοῦ θέματος αὐτοῦ, τὸ ὁποῖον παλαιότερον ἀνακινήθην ἐχαρακτηρίσθη ἀπὸ σοβαρὰν στήλην ἐφημερίδος ὡς *ἐπιστημονικὴ ἀπρέπεια*.

Ἄν ὅμως παρ' ἐλπίδα προκληθώμεν, τότε θὰ πληροφορηθῆ ἡ κοινὴ γνώμη τὴν πλήρη ἀλήθειαν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἀποφεύγομεν σήμερον, διότι ἐνδιαφερόμεθα διὰ τὴν ἐνότητα τοῦ κλάδου καὶ τὴν ἀξιοποίησιν τοῦ τεραστίου δυναμικοῦ αὐτοῦ.

ΠΡΑΚΤΙΚΑ Β' ΤΑΚΤΙΚΗΣ ΓΕΝ. ΣΥΝΕΛΕΥΣΕΩΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΤΗΣ 25^{ΗΣ} ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 1963

Πρόεδρος. "Αρχεται ή Συνεδρίασις. Η Γενική Συνέλευσις εύρισκεται έν άπαρτία.

Άγαπητοί Συνάδελφοι, τó όνειρον τών Έλλήνων Χημικών νά άποκτήσουν ιδική των στέγην έπραγματοποιήθη. Σήμερον συνεδριάζομεν εις τó ιδιόκτητόν μας άκίνητον, εις τó σπίτι του Χημικού. Χαιρετίζομεν με ίδιαιτέραν χαράν τó επίτευγμα αυτό της Τάξεώς μας.

Υπήρξε μία καθυστέρησις εις την σύγκλησιν της Γενικής Συνελεύσεως ή όποία όφείλεται εις τās διατυπώσεις άγορδς του κτιρίου μας και μεταφοράς μας έκ τών παλαιών γραφείων μας, διότι ήθελήσαμεν νά πραγματοποιήσωμεν την Συνέλευσίν μας ταύτην εις τά ιδιόκτητα γραφεία μας.

Συμφώνως τώ καταστατικώ θά πρέπει ή Συνέλευσις νά όρίση τόν Πρόεδρον αυτής και δύο γραμματείς. Έν συνεχεία θά λάβη τόν λόγον ό Γενικός Γραμματεύς της Ένώσεως, όστις και θά έκθέση τά πεπραγμένα της Διοικήσεως. Παρακαλείται ή Γενική Συνέλευσις νά ύποδειξη τόν Πρόεδρον.

Η Γενική Συνέλευσις εκλέγει ως Πρόεδρον τόν κ. Νέβρον, όστις προσέρχεται και καταλαμβάνει την προεδρικήν έδραν έν μέσω χειροκροτημάτων.

Ακολούθως ή Γενική Συνέλευσις εκλέγει ως Γραμματείς την κ. Δέσποινα Συμεώνογλου και τόν κ. Μάρκον Σαμπάν.

Ο κ. **Τερμεντζής** έκφράζει την χαράν του, διότι τά καθήκοντα του Προέδρου της Γενικής Συνελεύσεως ανέλαβεν ό κ. Νέβρος, ό όποίος έχρημάτισε Πρόεδρος της Ε.Ε.Χ. και προσέφερε πολυτίμους υπηρεσίας εις τόν κλάδον μας.

Ο κ. **Νέβρος** εύχαριστεί την Γενικήν Συνέλευσιν δια την τιμήν, ή όποία του έγένητο νά του άνατεθή ή προεδρία της παρούσης Γενικής Συνελεύσεως.

κ. **Γ. Τερμεντζής.** Πριν εισέλθωμεν εις τά θέματα, θά πρέπει νά επικυρώσωμεν τά πρακτικά της προηγουμένης Γενικής Συνελεύσεως, τών όποίων όλοι έλάβατε γνώσιν. Παρακαλείσθε νά διατυπώσετε τās τυχόν έπ' αυτών παρατηρήσεις σας.

Ερωτάται ή Γενική Συνέλευσις, ύπάρχει καμία παρατήρησις επί τών Πρακτικών;

Τά μέλη της Γενικής Συνελεύσεως δηλοϋν, ότι δέν έχουσι ούδεμίαν αντίρρησην ή παρατήρησιν επί τών πρακτικών.

κ. **Γ. Τερμεντζής.** Μη ύπαρχούσης ούδεμίας αντίρρησης, επικυροϋνται τά πρακτικά της προηγουμένης Γενικής Συνελεύσεως.

κ. **Πρόεδρος:** Ο κ. Γενικός Γραμματεύς έχει τόν λόγον ίνα άναγνώση τά πεπραγμένα της Διοικήσεως κατά τó διαρρεϋσαν τετράμηνον.

κ. **Μαυρομάτης** (Γεν. Γραμματεύς): Κύριε Πρόεδρε, κύριοι Συνάδελφοι,

Τέσσαρας και ήμισυ μήνας από την άνάληψιν τών καθηκόντων του, τó Δ.Σ. έκθέτει σήμερον πρós Υμάς, την κατά τó μικρόν τουτο χρονικόν διάστημα δράσιν του. Ο όλίγος χρόνος που έμεσολάβησε από την έγκατάστασιν τών νέων άρχών εις την Ένωσίν μας ως και ή έπιθυμία του Δ.Σ. όπως ή Γεν. Συνέλευσις συνέλθη εις τά ιδιόκτητα Γραφεία της, ήσαν οι λόγοι

που επέβαλον την επί δύο μήνας περίπου άναβολήν της συγκλήσεως της σημερινής Γενικής Συνελεύσεως. Έλπίζομεν δε ότι και σεις θά συμφωνήσετε δια την άναβολήν αυτήν. Θεωροϋμεν τιμήν μας διότι κατά την θητείαν μας, ως Διοικήσεως της Ε.Ε.Χ., έλαχε νά όλοκληρώσωμεν την έπιθυμίαν του σώματος νά άποκτήση ιδιόκτητον Στέγην, άπαραίτητον δια την έτι πλέον προβολήν του. Εύχόμεθα δε όπως ή άπόκτησις του όρόφου τούτου άποτελέση άπαρχήν μελλοντικών προσπαθειών τών χημικών δια την έγκατάστασιν του Χημικού Έπιμελητηρίου εις ιδιόκτητον Μέγαρον. Και εύχόμεθα όπως τó Χημικόν Έπιμελητήριο συμπεριλάβη όλους τούς χημικούς της Ελλάδος, άποφοίτους όλων τών άνωτάτων Σχολών. Θεωροϋμεν ύποχρέωσιν μας νά έκφράσωμεν την εύγνωμοσύνην τών χημικών πρός τά Δ.Σ. της Ε.Ε.Χ. από του 1957 και έντεθεν, τά όποία έπρογραμμάτισαν την άπόκτησιν της Στέγης του Χημικού και δια τών προσπαθειών των την έπραγματοποίησαν. Ίδιαιτέρως σημειώνομεν την καταβληθείσαν προσπάθειαν του καθηγητου κ. Τρ. Καραντάση δια την άπόκτησιν της Στέγης. Εύχαριστία ιδιαίτεροι πρέπει νά άπευθυνθοϋν και πρós την Ίργανωτικήν Έπιτροπήν του 30ου Διεθνούς Συνεδρίου Βιομηχανικής Χημείας, της όποιας ή δραστηριότης και καλή διαχείρισις, άφισε τó περίσσευμα τών 560.000 δραχμών, τó όποιον και άπετέλεσεν τόν πυρήνα της συγκεντρώσεως του ποσοϋ του 1.500.000 δρχ. δια την άπόκτησιν της «Στέγης του Χημικού». Εύχαριστία άπευθύνονται και πρός όλους τούς συναδέλφους, οι όποιοι κατά καιρούς έβοήθησαν τó Δ.Σ. της Ε.Ε.Χ., ως μέλη έπιτροπών έράνων και έξευρέσεως και έπιλογής του όρόφου τούτου. Εύχαριστία άπευθύνονται και πρός τούς συναδέλφους, οι όποιοι μετέσχον του έράνου δι' ίδίων καταβολών. Βεβαίως ό αριθμός τούτων είναι μικρός έν σχέσει με τόν όλον αριθμόν τών χημικών. Είμεθα όμως βέβαιοι ότι εις μίαν νέαν έξόρμησιν, την όποιαν προγραμματίζει και όργανώνει τó Δ.Σ. μεταξύ τών συναδέλφων, θά καταστή πραγματοποιήσιμος ή συλλογή ενός έκατομμυρίου δραχμών, άπαραίτητου άφ' ενός μόν δια την έξόφλησιν του συναφθέντος δανείου έκ της Ε.Τ.Ε. τών 650.000 δραχμών, και άφ' έτέρου δια την στοιχειώδη έπίπλωσιν της Στέγης του Χημικού. Δια τά επί πλέον άπαιτησόμενα ποσά δια τόν πλουτισμόν της βιβλιοθήκης, της όποιας τó περιεχόμενον πρέπει νά άνταποκρίνεται πρός την σημερινήν πραγματικότητα και τās άνάγκας τών χημικών, δια την άνάδειξιν τών Χημικών Χρονικών εις περιοδικόν διεθνούς προβολής εις ό θά δημοσιεύονται όλοι αι έρευνητικά, έπιστημονικά και τεχνικοοικονομικά μελέται τών Έλλήνων Χημικών, όπου γής και άν εργάζωνται, τās σχέσεις της Ε.Ε.Χ. με τās Διεθνείς Χημικάς Έπιστημονικάς Έταιρείας και Ίργανώσεις, τά έπιστημονικά ταξίδια τών Έλλήνων Χημικών, την συμμετοχήν τών Έλλήνων Χημικών εις διεθνή Έπιστημονικά Συνέδρια, Συμπόσια, Έκθέσεις Χημείας, Ίργάνων Χημείας, Βιομηχανικών έγκαταστά-

σεων και προϊόντων βιομηχανικών χημικών την κλπ., την οργάνωσιν εν Ελλάδι Διεθνών Συνεδρίων όλων των κλάδων της Χημείας, δια τα όποια επίμονοι αιτήσεις απευθύνονται προς την Ε.Ε.Χ. εκ ποικίλων έπιστημονικών οργανώσεων της άλλοδαπής, (ή έπιτυχία του ΧΧΧ Διεθνούς Συνεδρίου Βιομηχανικής Χημείας και του τοιούτου της άφαιλάτωσης του θαλασσίου ύδατος άπετέλεσε τόν μαγνήτην των αιτήσεων τούτων) θά πρέπει να έξευρεθούν έξ άλλων πόρων. Το Δ.Σ. έλπίζει ότι εάν οργανωθί μία προσπάθεια δια τους σκοπούς αυτούς προς πάσας τας κατευθύνσεις θά έξευρεθούν, προσωρινά βέβαια, τά απαιτηθησόμενα ποσά. Η επίμονος όμως προσπάθεια της Ε.Ε.Χ. και των μελών της πρέπει να στραφί δια την έξασφάλισιν ενός μονίμου πόρου δια τους άνωτέρω προγραμματισμούς. Καί δι' αυτόν τόν σκοπόν το Δ.Σ. έπικαλείται την βοήθειαν όλων των συναδέλφων και ιδίως των Καθηγητών μας, των Κρατικών Λειτουργών, των βιομηχανικών χημικών, όλων των δυναμένων να παράσχουν βοήθειαν συναδέλφων. Διότι όλοι μας πρέπει να τό άντιληφθώμεν, ότι εάν δέν άνυψώσωμεν τό Έπιστημονικόν μας επίπεδον εις διεθνές τοιοῦτον, θά έξακολουθούμεν να παραμένωμεν ύποανάπτυκτοι. Άλλά και ή εκάστοτε Κυβέρνησις της πατρίδος μας, τά πολιτικά κόμματα, ό τύπος, τά τραπεζιτικά ίδρύματα, όλοι οί οικονομικοί παράγοντες της χώρας μας, τά βιομηχανικά έπιμελητήρια, πρέπει να έπιδείξουν κατανόησιν εις τας εύγενείς και ώφελίμους δια την πατρίδα μας αυτάς έπιδιώξεις του κλάδου των χημικών και να τους βοηθήσουν. Και τέλος οί Έλληνες βιομήχανοι θά πρέπει να βοηθήσουν τους Έλληνες Χημικούς, όχι μόνον να λύσουν τό οικονομικόν των πρόβλημα δεχόμενοι να έπαναφέρουν επί του παρόντος τας προπολεμικάς των άμοιβάς της Συλλογικής Συμβάσεως του 1939, αλλά να τους βοηθήσουν ουσιαστικά εις την άπόκτησιν προσθέτων γνώσεων, με μέσα, ως άνωτέρω περιεγράψαμεν, ένισχύοντες και βοηθοῦντες την οργάνωσιν των και συνεργαζόμενοι με αυτήν.

Ημείς δέ όλοι πρέπει να έννοήσωμεν ότι δέν θά εύδοκιμήσωμεν ούτε έπιστημονικά, ούτε οικονομικά, εάν δέν θελήσωμεν να καταβάλλωμεν προσπάθειαν, εάν δέν άποδυσθώμεν εις άγώνα δια την βελτίωσιν της έπιστημονικής μας στάθμης. Το κλίμα της έποχής είναι εύνοϊκόν δια μίαν τοιαύτην προσπάθειαν και θά φέρη γρήγορα άποτελέσματα. Άρκει να τό θελήσωμεν.

Τό Δ.Σ. κατήρτισε ένα πρόγραμμα δράσεως του, τη βοήθειά όλου του κλάδου, και τό ένγνωστοποίησεν εις τά μέλη της Ένώσεώς μας δια της έγκυκλίου 308 της 22 Ιουλίου έ. έ. Προγραμματίζει την συγκρότησιν 10 έπιτροπών δια την μελέτην λίαν ένδιαφερόντων θεμάτων, που βοηθούν από πλευράς χημικών την επί τώ πρόσω πορείαν του Έθνους μας, που θά συντελέσουν εις την προβολήν του κλάδου μας, και θά ύποβοηθήσουν τους χημικούς εις την τελειοτέραν μόρφωσιν των, και την έπιμόρφωσιν των. Διεπιστώσαμεν από έρευναν ως και από άυθόρμητα συγχαρητήρια ότι ό προγραμματισμός μας ούτος έτυχεν εύμενους ύποδοχής εκ μέρους των χημικών. Και έλπίζομεν ότι ή εύμενης αυτή ύποδοχή θά μετατραπή εις ένεργόν συμπάραστασιν. Και ότι αί όλίγια μέχρι σήμερα δηλώσεις των συνα-

δέλφων (μόλις άνέρχονται εις 22) δέν όφείλονται εις άπροθυμίαν, αλλά εις τας θερινάς διακοπάς, και ότι εις τό άμέσως προσεχές μέλλον αί δηλώσεις συμμετοχής θά αύξηθούν. Καί εκ νέου σήμεραν έπαναλαμβάνομεν την πρόσκλησιν.

Έπίσης αί συμμετοχαι εις τας Παρασκευάς, εις τας όποιας ή συμμετοχή των συναδέλφων λόγω του θέρους εκυμαίνετο γύρω εις τόν αριθμόν των 50, θά αύξηθούν εις τό έξής, δεδομένου ότι και ό χώρος σήμεραν των συγκεντρώσεων είναι εύρύτερος και ή οργάνωσις του κυλικείου και ή προσεχής λειτουργία του θά ύποβοηθήσουν. Το Δ.Σ. μελετᾷ ήδη τας ύποδείξεις της συσταθείσης έπιτροπής δια την καλύτεραν οργάνωσιν των «Παρασκευών». Και εύχαριστεί την Έπιτροπήν δια την προθυμίαν της εις την ύπόδειξιν των ληφθησομένων μέτρων. Το Δ.Σ. έξήγησεν εις την έγκυκλιόν του διατί δίδει σημασίαν εις τας συγκεντρώσεις των Παρασκευών και ιδίως της πρώτης «Παρασκευής» εκάστου μηνός. Καί σήμεραν έπαναλαμβάνει την πρόσκλησιν του και καλεί τους συναδέλφους να προσέρχονται.

Τό Δ.Σ. παρακαλεί τους συναδέλφους και ιδιαιτέρως άπευθύνεται προς τους Καθηγητάς, εις τά στελέχη των άνωτάτων Χημικών Σχολών, προς τους εις την Άλλοδαπήν μετεκπαιδευθέντας συναδέλφους, προς τους χημικούς Κρατικούς παράγοντας, προς τά στελέχη της Βιομηχανίας, να θελήσουν πλην των άλλων προγραμματισθεισών Έπιτροπών, να βοηθήσουν εις έπιτροπήν έπαφών με οργάνωσεις της άλλοδαπής και διεθνούς προβολής της Ε.Ε.Χ., δια την οργάνωσιν των Συνεδρίων και λοιπών έπιστημονικών εκδηλώσεων. Η σύστασις της έπιτροπής ταύτης είναι έπείγουσα διότι εκκρεμοῦν αιτήσεις και προτάσεις συγκλήσεως διεθνών συνεδρίων εις την πατρίδα μας. Η Ε.Ε.Χ. είναι μέλος ήδη δύο Διεθνών Οργανώσεων και τό Δ.Σ. έπιθυμεί ή Ένωσίς μας να γίνη μέλος και εις άλλας. Είναι όθεν έπιτακτική άνάγκη να προσφερθούν ειδήμονες Έλληνες χημικοί δια να παρακολουθούν έπισταμένως τά ένδιαφέροντα θέματα των οργάνωσεων τούτων, να άλληλογραφούν, και έν κατακλείδι να συμμετέχουν εκπροσωποῦντες την Ε.Ε.Χ. εις τά αντίστοιχα Συνέδρια των.

Ός καλήν άρχήν τό Δ.Σ. άπεφάσισε και έξεπροσωπήθη ή Ε.Ε.Χ. εις την έν Χαϊδελεβέργη συνελθοῦσαν Γεν. Συνέλευσιν της Έτ. των Γερμανών Χημικών και σκέπτεται να εκπροσωπηθί και εις την εκδήλωσιν ΜΑC 63 εις Ρώμην των Ιταλών Χημικών από 31/10 έως 10/11/63. Η μεγάλη αυτή εκδήλωσις περιλαμβάνει μίαν συγκέντρωσιν χημικών και μίαν έπίδειξιν χημικών οργάνων. Έπίσης ή Ένωσίς μας εκπροσωπείται εις δύο έπιτροπές μελέτης των θεμάτων «Απόστασις» και «Μόλυνσις της άτμοσφαιρας εκ των καυσαερίων», της Εύρωπαικής οργάνωσης της Χημικής Μηχανικής της και ή Ένωσις Ε.Χ. είναι μέλος, υπό του μέλους της Ένώσεώς μας Χημικού - Μηχανικού κ. Β. Φιλοπούλου.

Έπίσης τό Δ.Σ. έδέχθη την τιμητικήν δια την Ε.Ε.Χ. αίτησιν της Dechema και άποδέχεται εύχαρίστως συμμετοχήν εις τό Συνέδριον Εύρωπαικών χημικών Τεχνών 1964 με άνακήρυξιν του Προέδρου της ως

μέλους εις την τιμητικήν Ἐπιτροπήν τοῦ Συνεδρίου. Ἐπίσης τὸ Δ.Σ. εὐχαρίστως ἀπεδέχθη τὴν ὑπόδειξιν τῆς Εὐρωπαϊκῆς Ἐνώσεως τῆς Χημικῆς Μηχανικῆς εἰς τὴν ὁμάδα ἐργασίας «Υἰδωρ πόσιμον ἐκ θαλάσσης» καὶ ὥρισεν ἐκπρόσωπον τῆς Ε.Ε.Χ. τὸ Καθηγητὴν τοῦ Ε.Μ.Π. κ. Ἀντώνιον Δεληγιάννην, ὅστις ὑπῆρξε καὶ ὁ ἀντιπρόσωπος τῆς Ε.Ε.Χ. εἰς τὴν ὁργάνωσιν ἐν Ἑλλάδι τοῦ Α' Διεθνoῦς Συνεδρίου Ἀφαλατώσεως τοῦ θαλασσοῦ ὕδατος. Ἐπὶ τῇ εὐκαιρίᾳ αὐτῇ τὸ Δ.Σ. ἐκφράζει τὴν λύπην του διότι ἡ Ε.Ε.Χ. δὲν ἔλαβε γνῶσιν τοῦ συνεληθόντος ἐν Ἀθήναις Συμποσίου με θέμα «τὰ πεπτιδία». Ὡς ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀναφερομένων ἀποδεικνύεται ὑπάρχει εὐρὺ πεδῖον δράσεως καὶ ἐπιδείξεως δραστηριότητος εἰς τὰς διεθνεῖς ἐπιστημονικὰς καὶ τεχνικὰς ἐπαφάς, ὡς καὶ εὐρύτερον πεδῖον δύναται νὰ ἀναπτυχθῇ. Ἄς ἀντιμετωπισωμεν λοιπὸν θαρραλέα καὶ μετὰ τὴν ἀρμόζουσαν σοβαρότητα καὶ ἐπιστημοσύνην τὰ ζητήματα αὐτά.

Αἱ δημόσιαι σχέσεις τῆς Ε.Ε.Χ. μετὰ τοὺς ἐν τῇ πατρίδι μας οἰκονομικοὺς καὶ βιομηχανικοὺς παράγοντας πρέπει νὰ ἐπεκταθοῦν. Ἦδη ἐλάβετε γνῶσιν ἐπὶ τῶν προκαταρκτικῶν ἐπαφῶν τοῦ Δ.Σ. μετ' αὐτῶν ἐκ τῶν δημοσιουθεισῶν ἀνακοινώσεων του εἰς τὸ τεύχος Μαΐου - Ἰουνίου ἐ. ἔ. τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν». Καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν θεωροῦμεν ἐπανάγκης νὰ τὰς ἐπαναλάβωμεν. Βεβαίως τὸ Δ.Σ. ἔχει προγραμματίσει ὠρισμένα θέματα, τὰ ὁποῖα θέτει ὑπ' ὄψιν τῶν παραγόντων τούτων καὶ τὰ ὁποῖα ἀναφέρονται εἰς τὰς ἀναφερθείσας ἀνακοινώσεις του. Ἀπαιτεῖται ὅμως ἡ λεπτομερεστέρα ἔρευνα τῶν θεμάτων αὐτῶν, ὥστε αἱ ὑποδειχθόμεναι λύσεις αὐτῶν νὰ προέλθουν ἀπὸ τὴν συνεργασίαν ὄλου τοῦ χημικοῦ κόσμου καὶ δι' αὐτὸν τὸν λόγον ἐπέγει ἡ συγκρότησις τῶν ἐπιτροπῶν, αἱ ὁποῖαι ἀναφέρονται εἰς τὴν ἐγκύκλιον 308, πρὸς διεξουχιστικὴν μελέτην. Οἷκοθεν νοεῖται ὅτι τὸ Δ.Σ. θὰ συνεχίσῃ τὰς ἐπαφάς του, ἐπιφυλασσόμενον νὰ ὑποβάλλῃ σὲ ὑπομνήματα ἐγγράφως τὰς ἀπόψεις τοῦ χημικοῦ κόσμου.

Αἱ σκέψεις τοῦ Δ.Σ. διὰ τὸ περιοδικὸν μας ἔχουν ἐκτεθῆ εἰς τὴν ἐγκύκλιον 308. Καὶ ἔχει τὴν γνώμην ὅτι αὗται εἶναι ἀντικειμενικαὶ καὶ ὀρθαί. Ὡς ἐκ τούτου λυπεῖται διότι τρεῖς συνάδελφοι ἐκ τῶν 15 ἀπεχώρησαν ἀπὸ τὴν Δ.Ε. τῶν Χημικῶν Χρονικῶν. Διότι ἔχει τὴν γνώμην ὅτι ὅλαι αἱ διαφοραὶ γνώμων μετὰ μίαν καλόπιστον καὶ εἰλικρινῆ συνεργασίαν ἐξομαλύνονται καὶ ἐξευρίσκονται αἱ καλύτεραι λύσεις. Καὶ ἀκόμη ὅτι εἰς τὴν πρᾶξιν καὶ εἰς τὴν ἐφαρμογὴν τῶν ἀποψέων του ἀναδεικνύεται ὁ ἄξιος. Οὐδεὶς δὲ ἠμποδίσθη νὰ ἀξιοποιήσῃ καὶ νὰ ἀναδείξῃ καὶ τὸ δεύτερον μέρος τοῦ περιοδικοῦ, τοῦ οἰκονομικοτεχνικοῦ καὶ ἐπαγγελματικοῦ.

Οἱ ἀποχωρήσαντες τρεῖς συνάδελφοι ἐκ τῆς Δ.Ε. τῶν Χ.Χ. εἶναι κατακριτέοι διὰ τὴν ἀποχώρησιν των, ἐνῶ ὄφειλον νὰ παραμείνουν εἰς αὐτὴν καὶ νὰ ἐπιδείξουν τὸν αὐτὸν ζῆλον καὶ αὐταπάρνησιν εἰς τὴν ἀνάδειξιν καὶ βελτίωσιν τοῦ περιοδικοῦ, ὅσον ζῆλον καὶ αὐταπάρνησιν ἀπέδειξαν τὰ μέλη τῆς Δ.Ε. καὶ κατὰ τὸ παρελθὸν καὶ κατὰ τὸ παρὸν διὰ τὴν ἀνύψωσιν καὶ βελτίωσιν τοῦ περιοδικοῦ μας. Εἶναι ἀκόμη κατακριτέοι ὅσοι ἐξ αὐτῶν ὤξυναν τὰς ἐπιθέσεις

των κατὰ μελῶν τῆς Δ.Ε. χρησιμοποιήσαντες ἀθέτως εἰς ἐπιστήμονας ἐκφράσεις.

Τὸ Δ.Σ. ἔχει χαραγμένην γραμμὴν. Εὐχεται καὶ θὰ καταβάλλῃ πάντοτε κάθε προσπάθειαν πρὸς τοῦτο, αἱ οἰαδήποτε ἀντιθέσεις καὶ διαφοραὶ γνωμῶν, νὰ μὴ φθάσουν μέχρι διασπάσεως τῶν δυνάμεων καὶ δυνατότητων τοῦ κλάδου. Καλεῖ ὅλους τοὺς συναδέλφους νὰ κατανοήσουν τὴν θέσιν αὐτὴν καὶ νὰ καταβάλουν καὶ αὐτοὶ κάθε προσπάθειαν διὰ νὰ τὴν ἐφαρμόζουν εἰς κάθε ἐκδήλωσιν των.

Ἐπὶ τῶν ἐπαγγελματικῶν διεκδικήσεων τοῦ κλάδου τὸ ἐπὶ τάπητος θέμα εἶναι τὸ τῆς Συλλογικῆς Συμβάσεως. Ἐν συννενοήσει καὶ συνεργασίᾳ μετὰ τὸν Πανελλήνιον Σύλλογον Χημικῶν Βιομηχανίας, μετὰ τὸ ναυάγιον τῶν συννενοήσεων μετὰ τοὺς Βιομηχάνους, παρεπέμφθη ἡ διαφορά εἰς τὸ Πρωτοβάθμιον Διοικητικὸν Διαιτητικὸν Δικαστήριον τὴν 7.6.63. Τὴν 14.8.63 συνεζητήθη καὶ ὑπεβλήθη ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τὸν Π.Σ.Χ.Β. κοινὸν ὑπόμνημα. Ἐπίσκεψις ἐγένετο ἐκ μέρους τῶν δύο Δ. Συμβουλίων εἰς τὸν κ. Ἰ. Υπουργὸν Ἐργασίας καὶ τὸν Διτὴν τῶν Συλλ. Συμβάσεων τοῦ Ἰ. Υπουργείου Ἐργασίας. Ἀναμένομεν τὴν ἀπόφασιν τοῦ Δικαστηρίου. Ἐὰν δὲν εἶναι ἱκανοποιητικὴ θὰ γίνῃ προσφυγὴ εἰς τὸ Δευτεροβάθμιον Δικαστήριον.

Εἰς τὴν ἴδρυσιν τοῦ Γραφείου εὐρέσεως ἐργασίας παρὰ τῇ Ε.Ε.Χ. τὸ Δ.Σ. ἀποδίδει ἐξαιρετικὴν σημασίαν. Τὴν ἴδρυσιν τὴν κατέστησε γνωστὴν καὶ εἰς τὸν Σύνδεσμον Ἑλλήνων Βιομηχάνων καὶ εἰς τὰ Ἐμπορικὰ καὶ Βιομηχανικὰ Ἐπιμελητήρια διὰ τὴν ἐνημέρωσιν τῶν μελῶν των. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον θὰ ἐξυπηρετοῦνται ἀμφότερα τὰ μέρη, ἐὰν τὸ ἐπιθυμοῦν. Οἱ ἔχοντες ἀνάγκην συνάδελφοι ἄς ἀπευθύνονται εἰς τὸ Γραφεῖον.

Κατὰ τὴν ὁργανωθεῖσαν ὑπὸ τοῦ Δ. Σ. ἐκδρομὴν διὰ τὴν ἐπίσκεψιν τῆς 28ης Διεθνoῦς Ἐκθέσεως τῆς Θεσσαλονίκης καὶ εἰς ἣν μετέσχε μικρὸς ἀριθμὸς συναδέλφων μετὰ τοῦ Προέδρου καὶ τοῦ Κοσμητοροῦ τοῦ Δ.Σ., ἐγένετο σύσκεψις εἰς τὰ Γραφεῖα τοῦ Συνδέσμου Χημικῶν Βορείου Ἑλλάδος μετὰ τῶν μελῶν τοῦ Δ.Σ. τοῦ Συνδέσμου καὶ ἄλλων μελῶν τοῦ Συνδέσμου, καθ' ἣν ἀντηλλάγησαν χρήσιμοι ἀπόψεις ἐπὶ πολλῶν θεμάτων ἀπασχολούντων τοὺς χημικοὺς. Ἡ συζήτησις ὑπῆρξεν ἐνδιαφέρουσα καὶ παραγωγικὴ. Ἡ δεξίωσις τοῦ Συνδέσμου πρὸς τοὺς ἐκδρομεῖς ὑπῆρξε θερμὴ καὶ φιλικωτάτη. Ἐκφράζομεν τὰς εὐχαριστίας μας πρὸς τοὺς συναδέλφους μας τῆς Βορείου Ἑλλάδος.

Τὸ Δ.Σ. γνωρίζει εἰς τὴν Γεν. Συνέλευσιν τὴν ἐνδιαφέρουσαν εἴδησιν ὅτι οἱ συνάδελφοί μας τοῦ Καπνολογικοῦ Ἰνστιτούτου Δράμας μετέσχον μετὰ τῶν Γεωπόνων εἰς 24ωρον προειδοποιητικὴν στάσιν ἐργασίας τὴν 28-8-63 διὰ τὴν μὴ χορήγησιν καὶ εἰς αὐτοὺς τοῦ ὑπερωριακοῦ ἐπιδόματος ἐρεῦνης, τοῦ χορηγηθέντος εἰς τὸ προσωπικὸν τῶν Ἰδρυμάτων Ἐρεῦνης ἀρμοδιότητος Ἰ. Υπουργείου Γεωργίας. Τὸ Δ. Σ. διὰ τηλεγραφήματός του πρὸς τοὺς ἀρμοδίους Ἰ. Υπουργοὺς καὶ τὸν Γεν. Διευθυντὴν τοῦ Καπνικοῦ Ὄργανισμοῦ διεμαρτυρήθη καὶ ἐζήτησε τὴν ἱκανοποίησιν τοῦ αἰτήματός των.

Θὰ εἴμεθα εὐτυχεῖς νὰ ἀκούσωμεν σήμερον τὰς

κρίσεις τών συναδέλφων μας επί τών πεπραγμένων μας και τών σκέψεών μας (*χειρογραφήματα*).

κ. **Τερμεντζής.** Τήν Συνέλευσίν μας τιμᾷ ὁ Πρόεδρος τοῦ Συλλόγου Χημικῶν Βορείου Ἑλλάδος, ὁ ἀγαπητὸς συνάδελφος κ. Γούναρης. Λαμβάνω δὲ τὴν εὐκαιρίαν νὰ εὐχαριστήσω καὶ ἐγὼ ἐκ μέρους τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν διὰ τὴν παρασχεθεῖσαν φιλοξενίαν καὶ διὰ τὰ πολύτιμα συμπεράσματα εἰς τὰ ὁποῖα κατέληξεν ἡ διεξαχθεῖσα συζήτησις, ἡ ὁποία ἐπραγματοποιήθη τόσον μὲ τὸ Συμβούλιον Χημικῶν Βορείου Ἑλλάδος, ὅσον καὶ μὲ τοὺς ἄλλους συναδέλφους, κατὰ τὴν πραγματοποιηθεῖσαν ἐπίσκεψίν μας εἰς Θ/νίκην κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς 28ης Διεθνοῦς Ἐκθέσεως, εἰς ἣν ἔλαβον μέρος κλιμάκιον τοῦ Δ.Σ. καὶ ἀρκετοὶ συνάδελφοι.

Ἐπίσης εἶμαι ὑποχρεωμένος νὰ εὐχαριστήσω τὸν καθηγητὴν κ. Π. Σακελλαρίδην καὶ τὸν καθηγητὴν κ. Κ. Νιαβῆν, διὰ τὴν παρουσίαν των εἰς τὴν σημερινὴν Γενικὴν Συνέλευσιν. Ἡ παρουσία τους μᾶς τιμᾷ ὅλως ἰδιαιτέρως. Ἐχει γίνεῖ εἰς ὄλους συνειδησις, ὅτι εἶναι ἀναγκαῖα ἡ συνεργασία, ἀπὸ τοῦ χημικοῦ τῆς βιομηχανίας, μέχρι τοῦ καθηγητοῦ τῶν Ἀνωτάτων Ἰδρυμάτων, διὰ νὰ ἀντιμετωπισώμεν τὰ ζητήματα τοῦ Κλάδου μας (*χειρογραφήματα*).

κ. **Πρόεδρος.** Εἰσερχόμεθα εἰς τὸ δεῦτερον θέμα τῆς ἡμερησίας διατάξεως. Ἐκθεσις πεπραγμένων τοῦ Δ.Σ. «Χημικῶν Χρονικῶν».

κ. **Π. Σακελλαρίδης.** Ἀξιότιμε κ. Πρόεδρε, ἀξιότιμοι κύριοι Συνάδελφοι,

Ἐμφανιζόμενοι σήμερον ἐνώπιον τῆς Γενικῆς Συνελεύσεως, μετὰ τὸ σχετικῶς βραχὺ χρονικὸν διάστημα τὸ μεσολαβήσαν ἀπὸ τῆς ἐκλογῆς τῆς νέας Δ.Ε. καὶ παρὰ τὰς σοβαρὰς δυσκολίας τὰς ὁποίας ἀντιμετώπισεν αὕτη, δυσκολία εἰς τὰς ὁποίας ἀνεφέρθη ἤδη ἐν τῇ λογοδοσίᾳ του τοῦ Δ.Σ. τῆς Ἐνώσεως Χημικῶν, ἀναφέρομεν ὅτι κατέστη δυνατὴ τόσον ἡ ἐκτύπωσις τῶν καθυστερημένων τευχῶν τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, ὅσον καὶ ἡ ἐν συνεχείᾳ ταχεῖα κατὰ τὸ δυνατόν ἔκδοσις ὥστε, μὲ τὴν κυκλοφορίαν ἤδη τοῦ τεύχους Ἰουλίου, τὴν κυκλοφορίαν ἐντὸς τῆς προσεχοῦς ἑβδομάδος τοῦ ἐτοιμοῦ ἤδη τεύχους Αὐγούστου καὶ τὴν ἐντὸς δεκαπενθημέρου κυκλοφορίαν τοῦ τεύχους Σεπτεμβρίου, ἐκτυπούμενου ἤδη, νὰ εἶναι δυνατὴ ἡ ἐμπρόθεσμος τακτικὴ ἔκδοσις τοῦ Περιοδικοῦ ἀπὸ τοῦ μηνὸς Νοεμβρίου.

Ἡ Συντακτικὴ Ἐπιτροπὴ, κύριοι Συνάδελφοι, θὰ καταβάλῃ πᾶσαν προσπάθειαν καὶ θὰ ἐξαντλήσῃ πᾶσαν δυνατότητα διὰ τὴν συνέχισιν τῆς ἐξυψώσεως καὶ βελτιώσεως τοῦ Περιοδικοῦ μας πιστεύουσα, εἰς τὴν ἐνεργὸν συμπαραστάσιν τοῦ Δ. Συμβουλίου καὶ ὅλων ἀνεξαιρέτως τῶν Συναδέλφων. Πρὸς τοῦτο, κύριοι Συνάδελφοι, ποιούμεθα ἐκκλησίαν πρὸς ὑμᾶς ὅπως καθιστῶντες κοινὴν συνείδησιν τὰς σοβαρὰς ὑποχρεώσεις ὄλου τοῦ χημικοῦ κόσμου πρὸς τὸ Περιοδικόν, συμβάλετε διὰ τῆς ἐνεργοῦ συνεργασίας σας εἰς τοὺς ἐπὶ μέρους τομεῖς τοῦ Περιοδικοῦ, ὥστε τοῦτο νὰ ἀνταποκρίνεται πληρέστερον εἰς τὸν προορισμὸν αὐτοῦ (*χειρογραφήματα*).

κ. **Πρόεδρος.** Προκειμένου νὰ γίνῃ συζήτησις ἐπὶ τῶν πεπραγμένων...

κ. **Καρνῆς.** Μήπως ἡ Συνέλευσις θέλει νὰ λάβῃ

γνώσιν τῶν μέχρι τοῦδε δαπανηθέντων ποσῶν, διὰ τὴν ἀγορὰν τοῦ ἰδιοκτητοῦ ὀρόφου τῆς Ἐνώσεως Χημικῶν; Ὁ κ. Χατζῆς θὰ μᾶς ἐνημερώσῃ σχετικῶς.

κ. **Χατζῆς.** Κύριοι Συνάδελφοι, ὁ οικονομικὸς χειρισμὸς τῆς ἀγορᾶς τοῦ κτιρίου τῆς «Στέγης τοῦ Χημικοῦ» ἔχει ὡς ἑξῆς:

1) Κατὰ Μάιον τρ. ἔτους, ὅτε ἀνέλαβε τὸ Συμβούλιόν μας τὴν διοίκησιν τῆς Ἐνώσεως, εἰς τὸ Ταμεῖον ὑπῆρχον διαθέσιμα περίπου 1.800.000 δραχμαί. Ἐκ τούτων αἱ 950.000 δρχ. ἦσαν ἡ ἀξία ὁμολογιῶν παραγωγικῶν δανείων 1960 καὶ 1962, αἱ δὲ 850.000 εἰς καταθέσεις ὄψεως παρὰ τῆ Ε.Τ.Ε.

Ἐκ τούτων αἱ 1.500.000 δραχμαί περίπου προέρχονται ἀπὸ εἰσφοράς διὰ τὴν «Στέγην», ἐξ ὧν 410.000 ἐκ μέρους τῶν μελῶν τῆς Ε.Ε.Χ., αἱ 230.000 δρχ. ἀπετέλουν τὸ κεφάλαιον κινήσεως τῆς Ἐνώσεως καὶ 70.000 δρχ. τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν».

2) Μὲ τὴν ἔναρξιν τῶν διαπραγματεύσεων διὰ τὴν ἀγορὰν τοῦ παρόντος κτιρίου, ἡ δαπάνη προϋπελογίσθη εἰς 2.300.000 δρχ. (400 μ² περίπου ὠφελίμου χώρου μὲ τιμὴν 16 λιρῶν κατὰ μ², πλέον φόροι κ.λ.π.). Μᾶς ἔλλειπαν ἐπομένως περὶ τὰς 700.000 δρχ. τοῦλάχιστον. Ἐγένοντο αἱ κατάλληλοι ἐνέργειαι παρὰ τῆ Ε.Τ.Ε. καὶ ἐπετεύχθη ἡ παροχὴ δανείου ἐξ 650.000 δρχ. ἐξοφλήτεου εἰς 8 ἐξαμηνιαίας δόσεις μὲ τόκον 8% καὶ προμήθειαν 2%.

3) Οὕτω κατέστη δυνατὴ ἡ πραγματοποίησις τῆς ἀγορᾶς τοῦ κτιρίου, ἧτις μέχρι σήμερον ἐστοίχισεν τὰ ἑξῆς:

α)	Τίμημα καθαρὸν καταβληθὲν εἰς πωλητὰς Ἀφους Μπίτσου δρχ.	1.940.000
β)	Φόρος μεταβιβάσεως	» 102.396
γ)	Χαρτόσημα Ο.Γ.Α. κ.λ.π.	» 36.300
δ)	Συμβολαιογραφικὰ κ.λ.π.	» 23.894
ε)	Ἀμοιβὴ δικηγόρου	» 20.000
στ)	Ἀμοιβὴ ἀρχιτέκτονος μηχανικοῦ	» 15.000
ζ)	Ἀμοιβὴ κτηματομεσίτου	» 12.000
η)	Ἐξοδα συμπληρωματικῶν ἐγκαταστάσεων	» 16.842
θ)	Ἐξοδα μικροφωνικῆς κλπ. ἐγκαταστάσεων	» 12.000
ι)	Ἐξοδα ἐγγραφῆς προσημειώσεως δανείου Ε.Τ.Ε.	» 6.000
	Σύνολον	2.184.432

Διὰ πᾶσαν διευκρίνισιν ἐπὶ οικονομικοῦ θέματος κ. Συνάδελφοι εἶμαι εἰς τὴν διάθεσίν σας.

κ. **Γ. Τερμεντζής.** Ἐπετύχαμε τοὺς καλλιτέρους δυνατούς ὄρους ἀγορᾶς τοῦ κτιρίου καὶ εὐχαριστοῦμεν τὴν Ἐπιτροπὴν Κτιρίου, ἡ ὁποία ἐπέλεξε τὸ κτίριον. Ὅταν ἀνέλαβε τὸ ἔργον τῆς Ἐπιτροπῆς, ὑπελογίζαμεν ὅτι ἡ δαπάνη τῆς ἀγορᾶς θὰ ἀνέλθῃ εἰς 2.300.000 δρχ. Κατόπιν ἐντόνων ἐνεργειῶν μας εἰς τὸ ὕπουργεῖον Οἰκονομικῶν, δεδομένου ὅτι εἴμεθα Ὀργανισμὸς Δημοσίου Δικαίου, ἐπετύχαμε μίαν μείωσιν τῶν ἐπιβαρύνσεων διὰ τὴν ἀγορὰν, ἡ ὁποία μείωσις ἔφθασε εἰς τὸ ποσὸν τῶν 130.000 δρχ. Συμφώνως τῷ κανονισμῷ τῶν πολυκατοικιῶν, εἴμεθα ὑποχρεωμένοι νὰ παίρνουμε διάφορα ποτὰ κ.λ.π. ἀπὸ τὸ κυλικεῖον, τὸ ὁποῖον εἶναι ἐγκατεστημένον εἰς τὴν πολυκατοικίαν.

Κατόπιν ενεργειών μας ἐπετύχαμε ὥστε νὰ ἀπαλλαγῶμεν αὐτῆς τῆς ὑποχρέωσης, καὶ θὰ δημιουργήσωμεν ἰδικόν μας κυλικεῖον, κατόπιν σχεδίου τοῦ ἀρχιτέκτονος κ. Μωρέττη. Μὲ τὴν ἰδικὴν μας οἰκονομικὴν συνεισφορὰν ἐλπίζω νὰ ἐπιτύχωμεν, ὥστε νὰ δημιουργήσωμεν τὸ κυλικεῖον μας, τὸ ὁποῖον θὰ εἶναι τὸ ἐντευκτῆριον τῶν χημικῶν. Εἶναι ἀπαραίτητον, ἐκτὸς τῶν γραφείων καὶ τῆς βιβλιοθήκης νὰ ὑπάρχη καὶ ἓνα ἐντευκτῆριον, ὅπου θὰ συγκεντρῶνται οἱ χημικοὶ διὰ νὰ συζητήσουν ἐπὶ θεμάτων ἀφορῶντων τὴν Τάξιν μας. Ἐπίσης ἐπετύχαμε σημαντικὰς ἐκπτώσεις εἰς τὴν προμήθειαν τῶν ἀναγκασιούτων ἐπίπλων καὶ καταρθώσαμε ἐκτὸς τῆς ἐγκαταστάσεως τῶν μικροφῶνων νὰ διαθέτῶμεν καὶ μαγνητόφωνον.

Ἐπίσης ἐπὶ τοῦ θέματος τοῦ δανείου, τὸ ὁποῖον ἐλάβαμεν ἀπὸ τὴν Τράπεζαν, ἔχω νὰ προσθέσω, ὅτι ἐπετύχαμε τοὺς καλλιτέρους δυνατοὺς ὄρους. Τὸ δάνειον θὰ ἐξοφληθῇ εἰς ὀκτῶ β)μηνιαίας δόσεις μὲ τὸν 8%. Αὐτὸς ἦτο ὁ μικρότερος δυνατὸς τόκος, τὸν ὁποῖον ἦτο δυνατόν νὰ ἐπιτύχωμεν παρὰ τῆς Ἐθνικῆς Τραπεζῆς. Ἐπίσης ἐγένετο καὶ ἕτερα προσπάθεια διὰ μιᾶς αἰτήσεως, τὴν ὁποῖαν ὑπέβαλα ἵνα μειωθῇ ἔτι περισσότερο ἢ ἐπιβάρυνσίς μας ἐκ τῶν τόκων, ὥστε νὰ

ἔχωμεν τοὺς καλλιτέρους ὄρους διὰ τὴν δανειοδότησιν. Βεβαίως ὡς ἔχετε ὑπ' ὄψει σας, εἰς τὸ κτίριον χρειάζεται νὰ γίνουν πολλὰ ἀκόμη.

Συνεχίζων ὁ κ. Τερμεντζῆς ἐνημερῶνει τὰ μέλη τῆς Γενικῆς Συνελεύσεως σχετικῶς μὲ τὴν τοποθέτησιν τῶν βιβλιοθηκῶν, τοῦ φωτισμοῦ καὶ ἐν γένει τῆς διαρρυθμίσεως τοῦ κτιρίου. Τονίζει δὲ ὅτι ἐγένετο σχετικὴ δημοσίευσις διὰ τὴν προμήθειαν τῶν βιβλιοθηκῶν ὡς ἐπίσης ἀναμένεται καὶ προσφορὰ τῆς Ἑταιρίας Φίλιπς διὰ τὸν φωτισμόν. Ἡ ὅλη ἐργασία γίνεται κατόπιν σχεδίου τοῦ ἀρχιτέκτονος κ. Μωρέττη.

Ἀκολουθῶν ὁ κ. Τερμεντζῆς ἀναφέρει ὅτι ἐγένετο ἓνας πλήρης προγραμματισμὸς διὰ τὴν ἐπίπλωσιν τῶν αἰθουσῶν, διὰ τὴν ἀγορὰν καθισμάτων τῆς αἰθούσης Γενικῆς Συνελεύσεως κ.λ.π. καὶ ὅτι ἐλπίζει ὅτι μὲ τὰ χρήματα, τὰ ὁποῖα θὰ δυνηθῇ νὰ εἰσπράξῃ ἀπὸ τὴν ἐξόρμησιν ἢ ὁποῖα θὰ γίνῃ, θὰ καταστή δυνατὸν νὰ καλυφθοῦν αἱ δαπάναι τῆς ἐν γένει ἐπιπλώσεως καὶ ἐξοπλισμοῦ τοῦ κτιρίου.

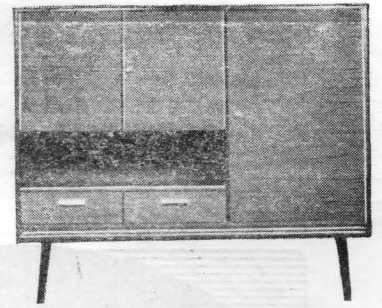
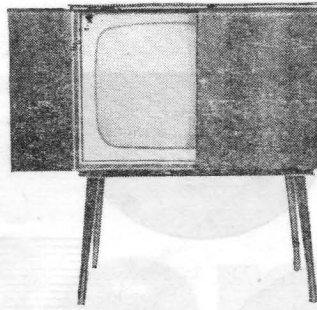
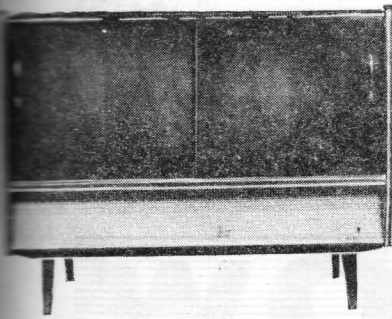
(*Ἡ συνέχεια τῶν Πρακτικῶν τῆς Γενικῆς Συνελεύσεως θὰ δημοσιευθῇ εἰς προσεχῆς τεῦχος τῶν Χημικῶν Χρονικῶν).



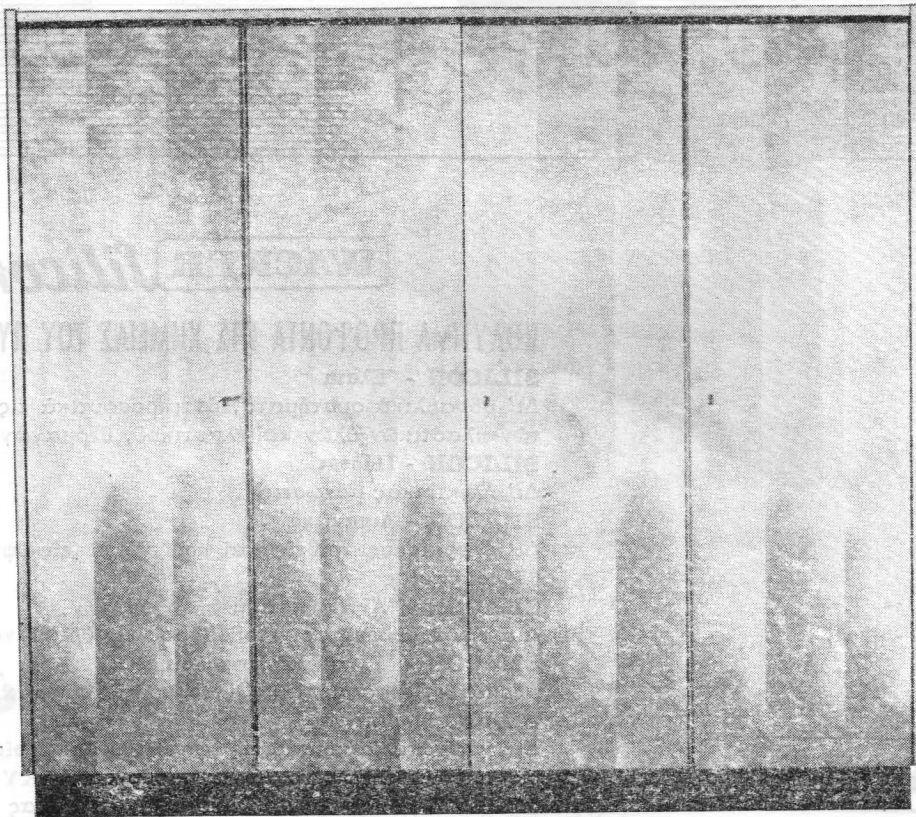
ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΗΡΑΚΛΗΣ

ΑΝΩΝΥΜΟΣ ΓΕΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ
ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΗΡΑΚΛΗΣ ΟΛΥΜΠΟΣ
ΟΔΟΣ ΔΡΑΓΑΤΣΑΝΙΟΥ 8 ΑΘΗΝΑΙ ΤΗΛΕΦ. 233-381

Μέ
ή π
Τό
ΒΑ
τό
τό
τού
χρό
Τά
έστ
ούτ



Βερνίκια έπιπλοποιίας με πρώτες ύλες BAYER



2734

Μέ βερνίκια από ρητίνες άκορέστων πολυεστέρων αϋξάνεται ή ποιότης και ή εμφάνισις τών έπίπλων.

Τό προϊόν ROSKYDAL W 15 τών έργοστασίων BAYER είναι μία ρητίνη άκορέστου πολυεστέρος. Τά μέ τό προϊόν τοϋτο παρασκευαζόμενα βερνίκια είναι και μετά τό στέγνωμα λευκά ή έλαφρώς υπέρυθρα (ρόζ) και ώς έκ τούτου κατάλληλα και διά έπιπλα από ξύλον άνοιχτοϋ χρώματος.

Τά βερνίκια από ROSKYDAL W 15 δέν άλλοιοϋνται έστω και εάν περιέχουν τόν έπιταχυνητήν (Κοβάλτιον), οϋτως ώστε δέν είναι ανάγκη νά προστίθεται οϋτος έκ τών έρων.

OSKYDAL W 15 είναι πρώτη ύλη διά τήν παρα-

σκευήν βερνικίων έξαιρετικής ποιότητος· μετά τό στέγνωμα έπιδέχονται λειάνσεως και στιλβώσεως.

Χρησιμοποιείτε διά τήν παρασκευήν βερνικίων τά άριστα προϊόντα τών έργοστασίων BAYER.

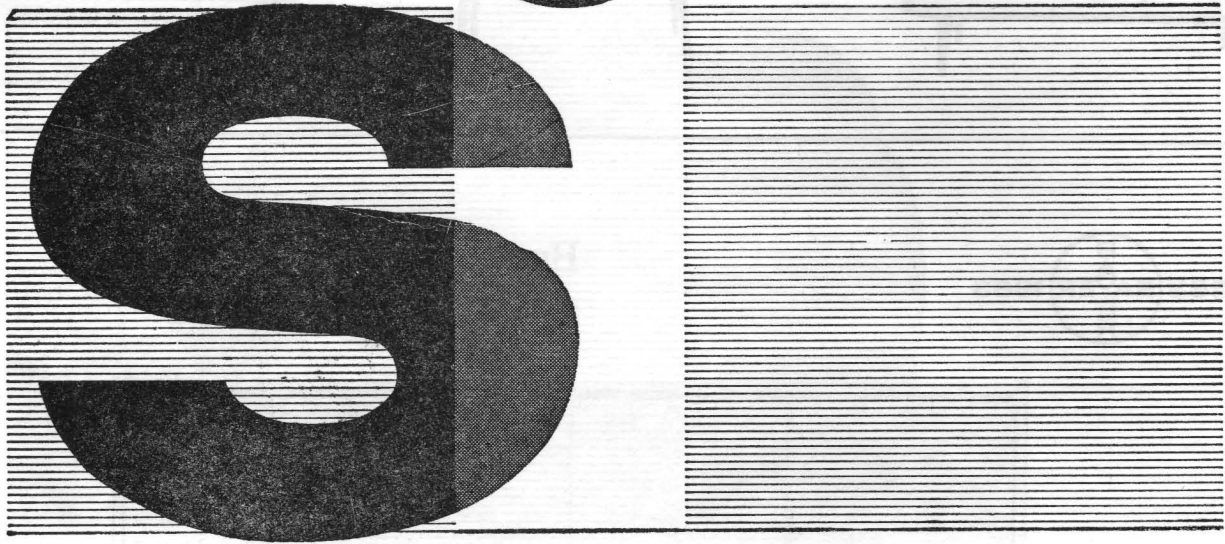
BAYER—LEVERKUSEN—GERMANIA

Γεν. Άντιπρόσωποι έν Έλλάδι:

»Δρ Δημ. Α. Δελής» Α. Ε.

Άθήναι — Άγ. Φιλοθέης 17





WACKER *Silicone*

ΠΟΛΥΤΙΜΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

SILICON - Έλαια

Δι' υδραυλικά συστήματα, αντιπροσφυτικά εις την κατεργασίαν των πλαστικών υλών και έλαστικού, θερμοαγωγά μέσα κ.λ.π.

SILICON - Πάσται

Δι' ηλεκτρικὰς μονώσεις

SILICON - Λιπαντικά

Δι' ένοσφαίρους τριβείς και κουζινέττα εις ύψηλὰς και χαμηλὰς θερμοκρασίας

SILICON - Άντιαφριστικά

Διὰ την έξουδετέρωσιν του άφρου εις ύδαρη και μη ύδαρη μέσο

SILICON - Υλικά άδιαβροχοποιήσεως

Δέρματος, Υφασμάτων, Οικοδομών, Χάρτου κ.λ.π.

SILICON - Ρητίνα

Διὰ χρώματα άνθεκτικά εις ύψηλὰς θερμοκρασίας, διὰ την βελτίωσιν των ιδιοτήτων χρωμάτων φούρνου ALKYD, EPOXY κ.λ.π. διὰ βερνίκια ηλεκτρομονωτικά τής κατηγορίας E & H.

SILICON - Καουτσούκ

Θερμού βουλκανισμού. Διὰ ηλεκτρικά καλώδια, σωλήνας, μονώσεις και πάσης φύσεως μορφοποιημένα είδη έξ έλαστικού

SILICON - Καουτσούκ

Ψυχρού βουλκανισμού. Διὰ την κατασκευήν εκτύπων, διὰ μονώσεις ηλεκτρικών, ηλεκτρονικών συσκευών και όργάνων

WACKER-CHEMIE GMBH-MÜNCHEN 22 **POSTFACH 1**

Διὰ περισσότεράς πληροφορίας παρακαλούμεν όπως άποταθήτε εις την άντιπροσωπείαν μας

ΦΑΡΜΑΧΡΩΜ Ε.Π.Ε.

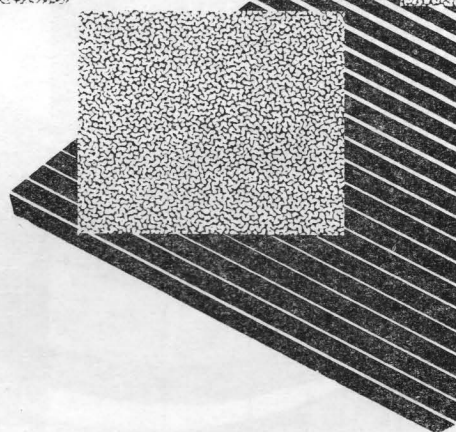
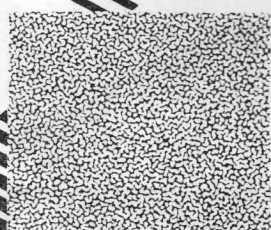
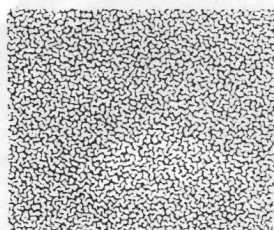
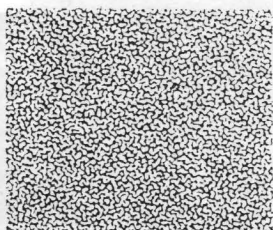
ΑΜΑΛΙΑΣ 26 Α, ΤΗΛ. 238-671-75

ΕΝΤΑΥΘΑ

WACKER



wolfen



διὰ τὴν βαφὴν μαλλίνων,
νημάτων, ὑφασμάτων, ταπήτων

Χ ρ ῶ μ α τ α W o f a l a n

... ἀπλᾶ εἰς τὴν ἐφαρμογὴν,
... κατάλληλα διὰ πλείστας χρήσεις,
... ἀφαντάστου στερεότητος.

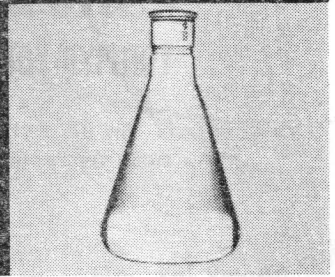
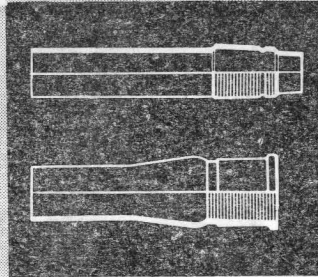
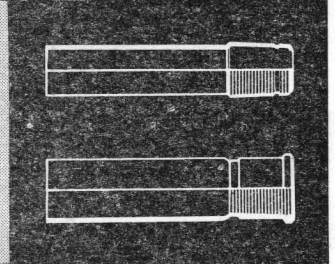
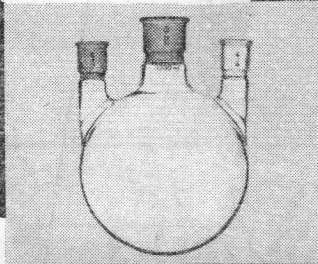
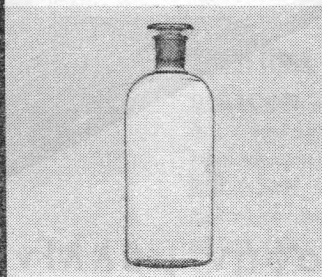
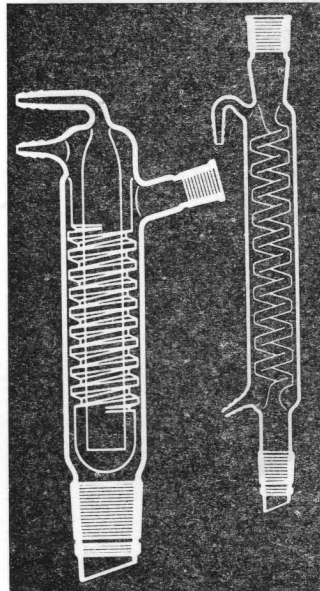
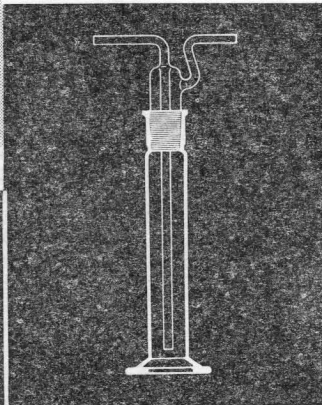
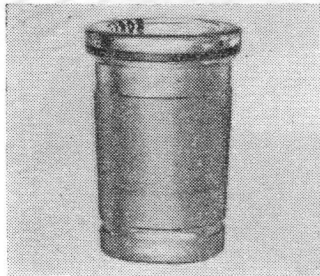
VEB FARBENFABRIK WOLFEN
BERLIN C 2 - ΓΕΡΜΑΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ ΔΙΑ ΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ:
ΜΕΣΣΗΝΕΖΗΣ & ΣΙΑ
ΑΘΗΝΑΙ 124
ΚΑΡΥΤΣΗ 1



DDR

Αὐτὸ λέγεται
ροντάζ ποιότητος!



Damour

Συστηματικῶς ἐπηλεγγμένα ἀπολύτως ἐναλλάξιμα

122
B

Τὰ ροντάζ ΠΥΡΕΞ-Γαλλία ἐλέγχονται συστηματικῶς εἰς ἅπαντα τὰ στάδια τῆς κατασκευῆς των : Εἶναι ἀπολύτως ἐναλλάξιμα καὶ σύμζωνα πρὸς τὰ διεθνή πρότυπα.

Παραθέτομεν μερικὰ ροντάζ ΠΥΡΕΞ-Γαλλία, μεταξύ πολλῶν τύπων οἵτινες ἐπιτρέπουν διὰ τῆς ποικιλίας των τὴν πραγματοποιήσιν παντοειδῶν ἐφαρμογῶν.

Χάρη εἰς τὴν ἀκρίβειαν τῆς κατασκευῆς των ἡ ἀντοχὴ των εἰς τὴν πίεσιν καὶ τὸ κενὸν εἶναι ἀξιοσημεῖωτος. Ἡ ποιότης καὶ στερεότης των εἶναι ἡ αὐτὴ πρὸς ὅλας τὰς κατασκευὰς ΠΥΡΕΞ-Γαλλία.

"Ἀπαντα τὰ εἶδη χημείων ἐπ' ὑέλον ΠΥΡΕΞ-Γαλλία φέρουν τὸ κάτωθι διακριτικὸν σῆμα. Μόνον τὸ σῆμα αὐτὸ σὰς ἐγγυᾶται τὰ εἶδη ἐπ' ὑέλον ΠΥΡΕΞ-Γαλλία κατασκευαζόμενα ὑπο SOVIREL



Ροντάζ τυποποιημένα
ΠΥΡΕΞ-ΓΑΛΛΙΑ

PYREX FRANCE

ζητήσατε τὸ δελτίον μας

Κατασκευάζεται ὑπο

SOVIREL

27, rue de la Michodière — Paris-2^e ΓΑΛΛΙΑ Αντιπρόσωπος

HUVENEERS



TIOXIDE

ΤΑ ΤΙΟΧΙΔΕ ΕΠΕΒΛΗΘΗΣΑΝ ΠΑΓΚΟΣΜΙΩΣ
ΔΙΑ ΤΗΝ ΛΑΜΠΡΗΝ ΛΕΥΚΟΤΗΤΑ, ΤΟΥΣ ΖΩΗΡΟΥΣ
ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥΣ, ΤΗΝ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ
ΑΝΤΟΧΗΝ ΤΩΝ

British Titan Products Co Ltd

98GR-4A

10 STRATTON STREET LONDON ENGLAND

ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ ΔΙΑ ΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Α.Ε. "Ν. ΚΡΑΛΛΗΣ & ΥΙΟΙ,"
ΑΘΗΝΑΙ - ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

Για την αύξηση της παραγωγικότητας

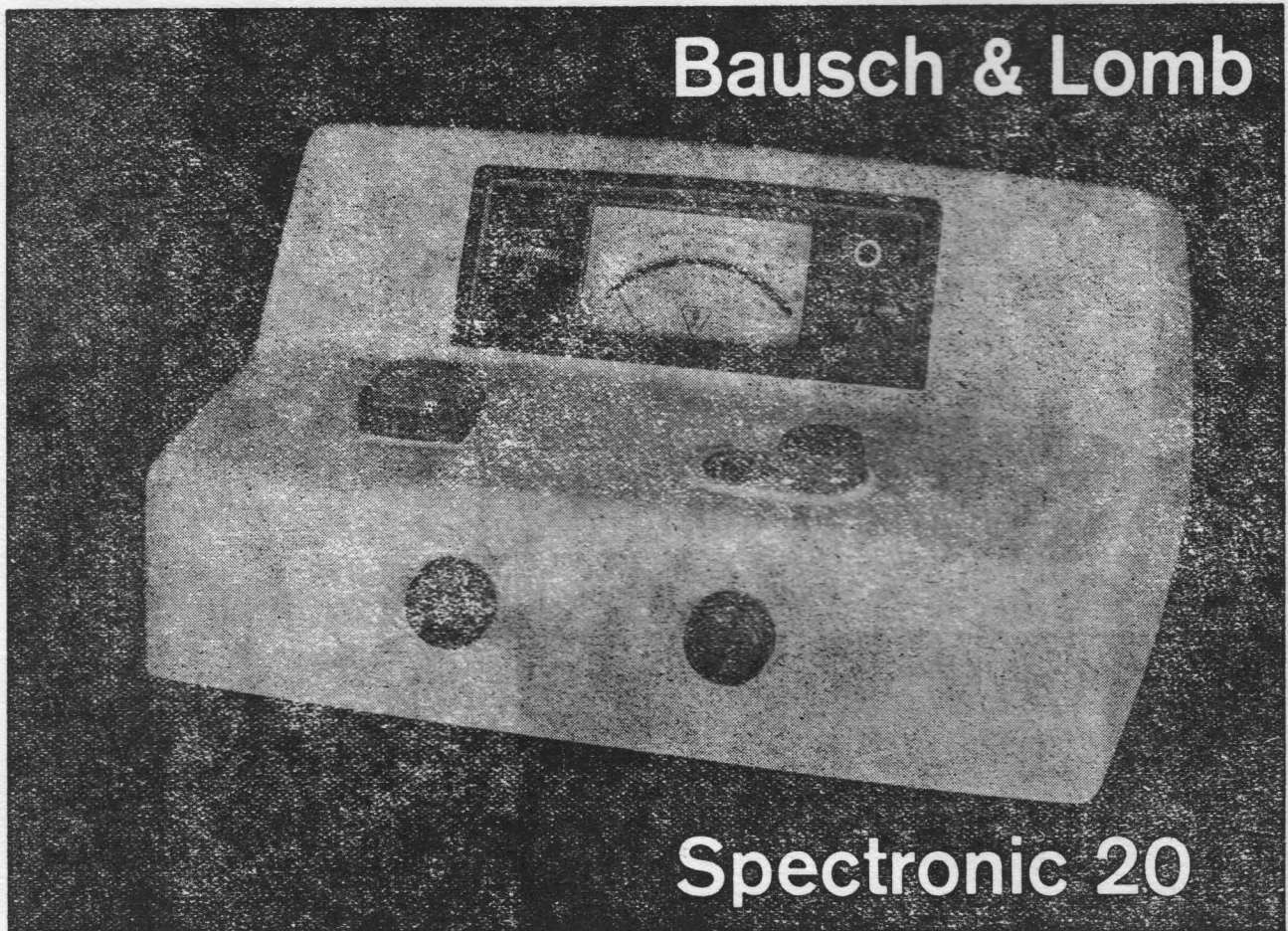
Χρώματα Όξυμαχα
καί για
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ



Χρωτέχ

Τὸ πρῶτο μέ τρανζίστορ

Bausch & Lomb



Spectronic 20

Πρῶτον εἰς πωλήσεις Παγκοσμίως

Τὸ φασματοφωτόμετρον Spectronic 20 κατέχει ὅλα τὰ ρεκόρ πωλήσεων, ἐφ' ὅσον σήμερον εὑρίσκονται ἐν λειτουργίᾳ ἄνω τῶν 20.000 συσκευῶν ἀνά τὸν κόσμον. Τοῦτο, ὀφείλεται, εἰς τὴν ὑψηλότεραν τῶν ἀκρίβειαν, τὴν εὐρυτέραν περιοχὴν μήκους κύματος καὶ τὴν δυνατότητα ταχυτέρας ἀπὸ οἰοδήποτε ἄλλο φασματοφωτόμετρον ἀναγνώσεως. Ὁ νέος αὐτὸς ἐπαναστατικὸς τύπος, σταθεροποιούμενος μετὰ τρανζίστορς παρέχει ὑψηλότεραν ἀκρίβειαν λόγω ἠδξημένης σταθερότητος τῆς τάσεως, τῆς συχνότητος καὶ τῆς θερμοκρασίας. Ἔχει εὐρυτέραν περιοχὴν λειτουργίας, εἰς μῆκος κύματος 340-950 mμ. Ἐπιτρέπει ταχυτέρας ἀναγνώσεις ἐπειδὴ ἡ προ-θέρμανσις τελεῖται δεκάκις ταχύτερον.

- Μονοχρωμάτων διὰ φράγματος περιθλάσεως 15.000 γραμμῶν ἀνά Ἴντσιν.
- Ἐπιλογή μήκους κύματος ἀνά 5 mμ.
- Ἐνισχυτὴς μετὰ Printed Circuit
- Δυνατότης συνδέσεως μετὰ τὸν αὐτόματον καταγραφέα ἢ μετὰ τὸ σύστημα διενεργείας μετρήσεων ἐν σειρᾷ τοῦ ἰδίου ἐργοστασίου.
- Διαθέτει ποικιλίαν σωλήνων μετρήσεως.
- Βιβλία 49 βιοχημικῶν ἀναλύσεων μετὰ πινάκων.
- Βιβλία μεθόδων ἀναλύσεως μετάλλων καὶ κραμάτων.

**Ζητιώατέ μας πληροφοριακὸν
ἐντυπον καὶ ἐπίδειξιν...**

BAUSCH & LOMB

Rochester N. Y. U.S.A.



Π. ΜΠΑΚΑΚΟΣ Α.Ε./Ἐπιστημονικὰ
ΑΓ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ 3 ΟΜΟΝΟΙΑ ΤΗΛ. 532.631 - 5