

# Χημικά Χρονικά

## Chimika Chronika

Τόμος

28

Volume

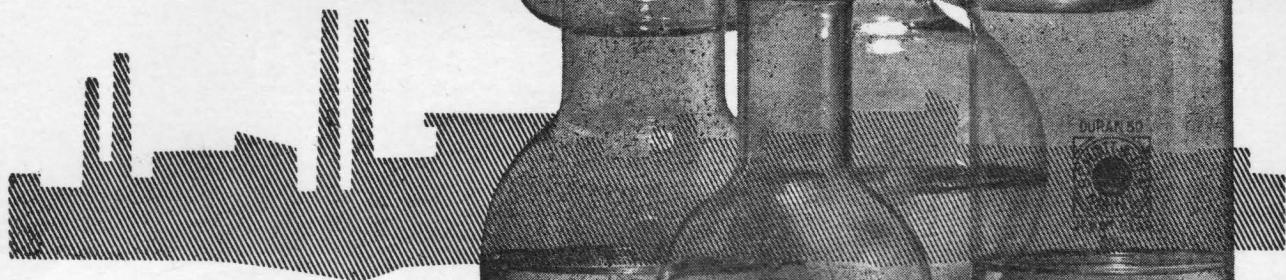
ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ - ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ  
NOVEMBER - DECEMBER  
1963

\*Αριθμός

11 - 12

Number

Δι' ὅλα τὰ πεδία τῆς  
Ἐπιστήμης καὶ Τεχνικῆς



- Μεγίστης μηχανικῆς ἀντοχῆς
- Χαμηλοῦ συντελεστοῦ διαστολῆς
- Οὐδετέρα ἔναντι εὐαίσθήτων οὐσιῶν
- Λείας, ἄνευ πόρων ἐπιφανείας

# JENA<sup>ER</sup> GLAS®

DURAN 50 · GERÄTEGLAS 20

G 23 A

Διαρκής παρακαταθήκη διὰ Ν. ΕΛΛΑΔΑ  
Φαρμακείον Π. Α. ΜΑΡΙΝΟΠΟΥΛΟΥ — Αθῆναι  
·Ελ. Βενιζέλου & Πατησίων Τηλ. 624.901 - 624.906

Διαρκής παρακαταθήκη διὰ Β. ΕΛΛΑΔΑ  
ΑΘ. ΠΑΠΑΠΟΣΤΟΛΟΥ — Θεσσαλονίκη  
·Οδός Εγνατίας 72 — Τηλ. 75.704 — 23.910



“Ως βοριοπυριτικαὶ ὕαλοι ὑψίστης χημικῆς σταθερότητος πληροῦν τὰς πλέον εἰδίκας ἀπαιτήσεις ποὺ τίθενται διὰ χημικὰς συσκευάς. Ο μικρὸς συντελεστὴς διαστολῆς, ἥ ὡς ἐκ τούτου μεγάλη ἀντοχὴ εἰς θερμικὰς μεταβολὰς καὶ ἥ χημικὴ ἀνθεκτικότης κατέστησαν τὸ DURAN 50 τὴν κατ’ ἔξοχὴν ὕαλον διὰ τὴν κατασκευὴν μεγάλων συσκευῶν καὶ ἐγκαταστάσεων εἰς τὴν χημικὴν βιομηχανίαν. Ως κυρίως κατάλληλος διὰ ἐργαστηριακὸν σκοπὸν θεωρεῖται διεθνῶς ἥ ὕαλος GERÄTEGLAS 20 μὲ τὴν ἔξαιρετικὴν σταθερότητά της ἔναντι ἀλκαλικῶν διαλυμάτων.

Γενικοὶ Ἀντιπρόσωποι : Οἶκος Ἀντιπροσωπειῶν «ΒΑΜΒΑΚΑ»

·Αθῆναι : Πλατεῖα Κιενᾶ 8 — Ταχ. Θυρὶς 38 — Τηλ. 221.394

Θεσσαλονίκη : Συγγροῦ 2 — Ταχ. Θυρὶς 184 — Τηλ. 73.582 — 75.888

## JENA<sup>ER</sup> GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ

ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως :  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΙΑΒΗΣ

Γραμματέας :  
ΠΑΥΛΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗΣ

Μέλη :

ΑΙΝΕΙΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗΣ  
ΕΜΜΑΝΟΥΗΑ ΒΟΥΛΓΑΡΗΣ  
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΓΑΛΑΝΟΣ  
ΕΤΑΓΓΕΛΙΑ ΚΟΚΚΟΤΗ - ΚΩΤΑΚΗ  
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗΣ  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΣΑΝΔΡΗΣ  
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΓΑ  
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΣ  
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ

Έκ τοῦ Δ. Σ. 'Εγώσεως 'Ελλήνων Χημικῶν :  
ΛΑΜΠΡΟΣ ΜΑΥΡΟΜΜΑΤΗΣ, Γ., Γραμματέας  
ΙΩΑΝΝΗΣ ΧΑΤΖΗΣ, Ταμίας

\* Έπειτα από την παραπομπή της παραπομπής

Τὰ «Χημικὰ Χρονικὰ» ἐκδίδονται μηνιαίως  
ώς ἐπίσημον ἐπιστημονικόν, ἐπαγγελματικὸν  
καὶ εἰδησεογραφικὸν ὅργανον τῆς 'Εγώσεως  
'Ελλήνων Χημικῶν. Γραφεῖα : Κάνιγγος 27,  
Αθῆναι (147). Τηλ. 621.524.

Χειρόγραφα πρός δημοσίευσιν, βιβλία πρός  
κρίσιν καὶ πάσης φύσεως ἀλληλογραφία σχε-  
τικὴ μὲ τὰ «Χημικὰ Χρονικὰ» ἀποστέλλεται  
πρός τὸν Διευθυντὴν Συντάξεως «Χημικὰ  
Χρονικὰ» Κάνιγγος 27, Αθῆναι (147).

Κείμενα καὶ κλισὲ διαφημίσεων ἀποστέλ-  
λονται εἰς : «Χημικὰ Χρονικά», Κάνιγγος 27,  
Αθῆναι (147).

Εἰς περίπτωσιν ἀλλαγῆς τῆς διευθύνσεως των  
οἱ ο.ν. συνδρομηταὶ παρακαλοῦνται νὰ καθι-  
στοῦν ἐγκαίρως γνωστὴν τὴν νέαν των διεύ-  
θυνσιν εἰς τὰ γραφεῖα τῆς 'Εγώσεως 'Ελλή-  
νων Χημικῶν.

Τιμὴ τεύχους δρχ. 20. — Συνδρομαὶ ἐτήσιαι :  
Βιομηχανίαι, 'Οργανισμοί, 'Επιχειρήσεις δρχ.  
300, 'Ιδιωται δρχ. 200, Φοιτηται δρχ. 60.  
Διὰ πᾶσαν τυχὸν ἀναδημοσίευσιν τῶν εἰς τὰ  
«Χημικὰ Χρονικὰ» δημοσιευμένων ἐργασιῶν  
δέον ὅπως ζητῆται ἡ σχετικὴ ἄδεια παρὰ τῆς  
Συντακτικῆς 'Επιτροπῆς.

'Η ἔκδοσις τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» ἐνισχύε-  
ται οἰκονομικῶς ὑπὸ τοῦ Βασιλικοῦ 'Ιδρυμα-  
τος 'Ερευνῶν.

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



Νοέμβριος - Δεκέμβριος 1963      Τόμ. 28 - Αρ. 11 - 12

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Συμβολὴ εἰς τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ βιωμοξικοῦ δξέος εἰς τοὺς οἶνους. 'Υπὸ Γ. A. Κωτάκη καὶ E. Κοκκότη - Κωτάκη . . . . .	153
Ionization of nitro - naphthols in aqueous - di- methylformamide and benzene - dimethyl- formamide solutions. By D. Jannakouda- kis, G. Stalidis and J. Mountzis . . . . .	158
La teneur des vins en acides uroniques. Par G. Georgeakopoulos, V. Dimotaki - Koura- kou et N. Lydaki - Kriesi . . . . .	161
Recent advances in the chemistry of carbenes. By E. Chinoporos . . . . .	168
ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΔΕΛΤΙΟΝ	
'Η βιομηχανικὴ παραγωγὴ δξγνονύχων δογανικῶν προϊόντων διὰ τῆς δξειδώσεως τῶν ὑδρογο- νανθράκων. 'Υπὸ Γ. Π. Καρδάση . . . . .	91
'Επιστημονικὴ καὶ βιομηχανικὴ κίνησις . . . . .	93
'Η ἀπονομὴ τῶν βραβείων Nobel διὰ τὴν Χημείαν καὶ τὴν Φυσικήν	
'Υποτροφίαι Περιλήψεις ἐκ τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» εἰς τὸ <i>Chemisches Zentralblatt</i>	
'Η κίνησις τῆς 'Εγώσεως 'Ελλήνων Χημικῶν . . . . .	95
Ψήφισμα διὰ τὸν Τ. Κέννετον	
'Η Στέγη τοῦ Χημικοῦ	
'Αγακοινώσεις τοῦ Δ. Σ. τῆς Ε. E. X.	
'Ενέργειαι τοῦ Δ. Σ. τῆς Ε. E. X.	
Προτάσεις διὰ τὴν Συλλογικὴν Σύμβασιν	
'Επιστολαὶ πρὸς τὸ Δ. Σ. τῆς Ε. E. X.	
'Η κίνησις τῶν Κλαδικῶν Συλλόγων . . . . .	107
Τὰ γραφεῖα τοῦ Σ. X. B. E. εἰς Θεσσαλονίκην	
'Απὸ τὴν δραστηριότητα τοῦ Σ. X. B. E.	
'Η 'Ετησία Γενικὴ Συνέλευσις τοῦ Σ. X. B. E.	
'Ανακοινώσεις Πανελλήνιου Συλλόγου Χη- μικῶν Βιομηχανίας	
Πένθη . . . . .	108

\* Επιμέλεια : Τυπογραφεῖον Γερασίμου Α., Γεωγιάδη — Αθῆναι.

# ΕΠΙΟΔΙΚΑ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑΤΑ

Εθνικό Οικονομικό

## ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ

‘Η Σ.Ε. τῶν Χημικῶν Χρονικῶν πρὸς διευκόλυνσιν τῶν ἀναγνωστῶν τοῦ περιοδικοῦ, διὰ τὴν ὁμοιομορφίαν αὐτοῦ καὶ τὴν μείωσιν τῆς διαδικασίας ἐκτύπωσεώς του παρακαλεῖ ὅπως οἱ συνεργάται αὐτοῦ, πρὸ τῆς ἀποστολῆς οἰσασθήποτε ὅλης πρὸς δημοσίευσιν, συμβουλεύονται τὰς λεπτομερεῖς ὁδηγίας τὰς δημοσιεύσισας εἰς τὸ τεῦχος Ἰανουαρίου 1962 (27, B, σελ. 1-3). Κατωτέρω παρέχονται πρόσθετοί τινες πληροφορίαι ἐν γενικαῖς γραμμαῖς.

—Πᾶν εἶδος ἀποστελλομένης εἰς τὸ περιοδικὸν ὅλης δὲν ἐπιστρέφεται.

—Πᾶν εἶδος πρὸς δημοσίευσιν ὅλης, δέον ὅπως δακτυλογραφῆται εἰς διπλοῦν διάστημα κ.λ.π. (βλ. λεπτομερεῖς ὁδηγίας) καὶ ἀποστέλληται εἰς τρία ἀντίτυπα πρὸς τὸν Διευθυντὴν τῆς Συντάξεως τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, δόδος Κάνιγγος ἀρ. 27, Ἀθῆναι (147).

—Εἰς τὰ Χημικὰ Χρονικὰ δημοσιεύονται ἔργασίαι συντεταγμέναι εἰς γλώσσαν, πλὴν τῆς Ἑλληνικῆς, Ἀγγλικήν, Γαλλικήν ἢ Γερμανικήν.

—‘Ως πρὸς τὴν βιβλιογραφικὴν ἀπόδοσιν συνιστᾶται τὸ Style Manual τῶν American Institute of

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

—‘Ως πρὸς τὸ θέμα τοῦ συμβολισμοῦ, ἂν καὶ τοῦτο παρουσιάζῃ γενικῶς σοβαράς δυσχερείας, συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τοῦ εἰς τὸ τεῦχος 7-8, 1956 τῶν Χημικῶν Χρονικῶν δημοσιευθέντος πίνακος τῶν μᾶλλον ἐν χρήσει δρῶν.

—‘Ως πρὸς τὸ λίαν δυσχερές θέμα τῆς ὄρολογίας συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τῶν εἰς τὰς Ἀνωτάτας Σχολάς ἐν χρήσει δρῶν. Προκειμένου δὲ περὶ μὴ ἀποδοθέντων εἰσέτι δρῶν, μία προσυνεννόησις μετὰ τῆς Σ.Ε. θὰ ἥτο ἐξυπηρετική. Εἰναι πάντως ἐντὸς τῶν ἐπιδιώδεων τῆς Σ.Ε. ἡ ἀντιμετώπισις τοῦ θέματος τούτου.

—Τέλος, ἡ Σ.Ε. ἀν καὶ διατηρῇ τὸ δικαίωμα τῆς κρίσεως τῶν ὑπὸ δημοσίευσιν ἔργασιῶν, συμφώνως πρὸς τὸ καταστατικόν, ἐν τούτοις οὐδεμίαν εὐθύνην φέρει οὕτε συμμερίζεται ἀπαραιτήτως τὰς ἀπόφεις καὶ τὰς γνώμας τοῦ συγγραφέως.



JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ

ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ

## Συμβολή εἰς τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ βρωμοξικοῦ ὁξέος εἰς τοὺς οἴνους \*

Υπὸ ΓΕΩΡΓΙΟΥ Α. ΚΩΤΑΚΗ καὶ Ε. ΚΟΚΚΟΤΗ - ΚΩΤΑΚΗ

Ἄνασκοποῦνται αἱ ἴδιότητες τοῦ βρωμοξικοῦ ὁξέος, οἱ τοξικολογικοί του χαρακτῆρες καὶ αἱ μέχρι σήμερον προταθείσαι μέθοδοι διὰ τὴν ἀνίχνευσιν του εἰς τοὺς οἴνους. Προτείνεται μία εὐαίσθητος καὶ ταχεῖα μέθοδος βασιζομένη εἰς τὴν νέαν χρωματογραφικὴν τεχνικὴν τῶν πλακῶν.

Ἡ χρωματογράφησις ἔγένετο ἐπὶ τριῶν στρωμάτων διαφορετικῆς συστάσεως: 1) διοξείδιον τοῦ πυριτίου - ὁξείδιον τοῦ μαγνησίου, 2) διοξείδιον τοῦ πυριτίου - ὁξείδιον τοῦ μαγνησίου - cellulite, μὲ συνδετικὸν παράγοντα γύψον εἰς ἀμφότερα καὶ 3) διοξείδιον τοῦ πυριτίου - ὁξείδιον τοῦ μαγνησίου μὲ συνδετικὸν παράγοντα ἄμυλον. Χρησιμοποιοῦνται δύο συστήματα διαλυτῶν. Διὰ τὴν ἐμφάνισιν τοῦ χρωματογραφήματος ἔχρησιμοι θήραν Reid καὶ Lederer προταθέν ἀντιδραστήριον. Δίδονται λεπτομέρειαι τῆς ἀνίχνευσεως τοῦ ὁξέος τούτου διὰ δύο ἑτέρων ἀντιδράσεων.

### Εἰσαγωγὴ

Τὸ χλωροξικὸν καὶ ἴδιως τὸ βρωμοξικὸν ὁξὺ καὶ οἱ ἑστέρες του (αἴθυλικὸς ἢ γλυκολικὸς) ἥρχισαν· νὰ χρησιμοποιῶνται εὐρέως κατὰ τὴν τελευταίαν δεκαετίαν ὡς συντηρητικὰ τῶν τροφίμων καὶ τῶν ποτῶν, ἴδιως δὲ τῶν οἴνων καὶ τῶν χυμῶν φρούτων (1, 2, 3, 4), ὡς ἰσχυροὶ ἀντιζυμωτικοὶ παράγοντες.

Τὸ βρωμοξικὸν ὁξὺ ἔχρησιμοποιήθη τὸ πρῶτον ἐν Γαλλίᾳ ἐπισήμως (5) τὸ 1940 εἰς ἀναλογίαν 4 g ἀνὰ ἑκατόλιτρον, πρὸς διατήρησιν τοῦ γλεύκους τοῦ ἔτους ἐκείνου, μὲ οὐχὶ ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα (6, 7). Πιστεύομεν ὅτι ἡ ἔγκρισις τῆς χρήσεως αὐτοῦ ὡφείλετο εἰς ἀτελῆ γνῶσιν τῶν τοξικολογικῶν του ἴδιοτήτων, δεδομένου ὅτι ἐπιστεύετο τότε ὅτι ἡτο χαμηλῆς τοξικότητος διὰ τὸν ἀνθρώπινον ὄργανισμὸν (8). Ἡ ἔξαιρετικῶς ἔντονος ἀντιζυμωτικῆς του ἱκανότητος (4, 9) ἀκόμη καὶ εἰς μερικὰ χιλιοστόγραμμα ἀνὰ λίτρον εἰλκυσεν τὴν προσοχὴν τῶν ἐρευνητῶν δλου τοῦ κόσμου ἐπὶ τῶν τοξικολογικῶν ἴδιοτήτων αὐτοῦ καὶ αἱ ἐργασίαι ἐπὶ τοῦ τομέως τούτου είναι ἔξαιρετικῶς σημαντικά. Ο Teece (10) πειραματισθεὶς ἐπὶ μυῶν, χρησιμοποιήσας δόσεις 5 - 20 σταγόνων βρωμοξικοῦ αἴθυλεστέρος ἀνὰ ml ὕδατος, παρετήρησεν ὅτι αἱ μεγάλαι δόσεις ἐπέφερον τὸν θάνατον, ἐνῷ αἱ μικρότεραι συμφόρησιν τοῦ ἥπατος. Πειράματα εἰς περιστερὰς ἀπέδειξαν ὅτι δόσεις εἰς 10 - 54 mg ἀνὰ χιλιογραμμον βάρους ἦσαν θανάσιμοι ἐντὸς 28 - 105 ὥρων, δόσεις δὲ 2 - 6 mg ἀνὰ χιλιογραμμον βάρους τοῦ σώματος, χορηγούμεναι ἡμερησίως ἐπὶ 350 - 450 ἡμέρας, ἔδωσαν φαινόμενα δηλητηριάσεως. Ἐξ ἀλλού πειράματα ἐπὶ κυνῶν μὲ δόσεις 24 mg ἀνὰ χιλιογραμμον βάρους προσέβαλλον πάντοτε ἰσχυρῶς τὴν καρδίαν (11, 12) καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐπέφε-

ρον τὸν θάνατον, ἐνῷ δόσεις 8 mg ἀνὰ χιλιογραμμον βάρους ἐπέφερον ἐντὸς τῶν 60 - 70 πρώτων λεπτῶν διάρροιαν καὶ ἐν συνεχείᾳ παράλυσιν.

Γενικῶς τὰ συμπεράσματα τῶν ἐρευνῶν ἐπὶ τῆς τοξικότητος τοῦ βρωμοξικοῦ ὁξέος καὶ τῶν παραγώγων του είναι ὅτι ἡ δρᾶσις του είναι δλεθρία διὰ τὸν ζωϊκὸν ὄργανισμὸν (13, 14, 15, 16). Πρὶν ἡ εἰσέλθωμεν εἰς τὰς μέχρι σήμερον προταθείσας μεθόδους θεωροῦμεν σκόπιμον ν' ἀναφέρωμεν ὡρισμένας χαρακτηριστικάς ἴδιοτητας αὐτοῦ ἐπὶ τῶν ὅποιων ἄλλωστε στηρίζονται αἱ πλεῖσται τῶν προταθεισῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ του.

1) Τὸ βρωμοξικὸν ὁξὺ ὡς καὶ τὸ χλωροξικὸν ὁξὺ είναι εύκόλως διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ, χλωροφόριον, αἴθέρα καὶ ἀκετόνη.

2) Δι' ἐπιδράσεως νιτρώδους καλίου εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον λαμβάνονται ἀφ' ἐνὸς μὲν νιτρομεθάνιον (17, 18) ἐκ τῶν μὴ ἰονισμένων μορίων, ἀφ' ἐτέρου δὲ γλυκολικὸν ὁξὺ ἐκ τῶν ἰονισμένων τοιούτων (19).

3) Δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ θειικοῦ ὁξέος καὶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ἀποδίδει φορμαλδεϋδην καὶ μονοξείδιον, τοῦ ἀνθρακος (20).

4) Διὰ θερμάνσεως μετὰ θειοσαλικυλικοῦ ὁξέος καὶ ὁξειδώσεως τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως δίδει θειοϊνδικὸν (21), καὶ

5) Θερμαίνόμενον παρουσίᾳ θειοκυανιούχου ἀμμωνίου εἰς 120° C δίδει, ὡς καὶ τὸ χλωροξικὸν ὁξύ, ροδανικὸν ὁξύ, τὸ ὅποιον ἐν συνεχείᾳ συμπυκνούται μὲ 1,2 - ναφθοκινο-4-σουλφονικὸν ὁξύ (22).

Αἱ μέχρι σήμερον προταθείσαι μέθοδοι ἀνιχνεύσεως ἢ προσδιορισμοῦ τῶν ὁξέων τούτων δύνανται νὰ διαιρεθοῦν εἰς τὰς ἀκολούθους κατηγορίας:

1) Εἰς τὰς μεθόδους αἵτινες στηρίζονται ἐπὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν ἀλογόνων εἴτε ἐκ τῆς τέφρας εἴτε διὰ σαπωνοποιήσεως (23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30).

2) Εἰς τὰς μεθόδους αἵτινες στηρίζονται εἴτε εἰς ἀντιδράσεις διασπάσεως τοῦ ὁξέος εἴτε εἰς ἀντιδράσεις συμπυκνώσεως (20, 21, 22, 30, 31).

\* Ή παρούσα ἐργασία ἀνεκοινώθη εἰς τὸ Γ' Πανελλήνιον Χημικὸν Συνέδριον, Ἀθῆναι, Ιούλιος 1962.

- 3) Εἰς τὰς βιολογικὰς μεθόδους (32, 33, 34, 35, 36, 37), καὶ  
4) Εἰς τὰς χρωματογραφικὰς (38, 39, 40, 41, 42).

Ἡ παρούσα ἔργασία ἀναφέρεται εἰς τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ δέξιος τούτου δι’ ἐφαρμογῆς μιᾶς νέας χρωματογραφικῆς τεχνικῆς, τῆς χρωματογραφίας ἐπὶ λεπτῆς στοιβάδος προσροφητικοῦ ὑλικοῦ (43). Μετὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ χρωματογραφήματος διὰ τῶν εἰς τὸ πειραματικὸν μέρος ἀναφερομένων διαλυτῶν ἐμφανίζεται τὸ χρωματογράφημα διὰ διαφόρων ἀντιδραστηρίων διδόντων ἔγχρωμα προϊόντα μὲ τὴν πρὸς χρωματογράφησιν οὐσίαν.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ψεκασμοῦ τοῦ πρὸς ἐμφάνισιν χρωματογραφήματος διὰ φλουορεσκείνης, εἶναι προφανές ὅτι ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὑποχλωριώδους νατρίου ἔχομεν ἔκλυσιν βρωμίου τὸ διποίον ἐν συνεχείᾳ προσβάλλει τὴν φλουορεσκείνην καὶ δίδει ἔωσίνην (44). ᩥ διὰ τοῦ ἐρυθροῦ τῆς φαινόλης ἀντιδραστις τοῦ βρωμοξικοῦ δέξιος περιεγράφη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Woidich καὶ τῶν συνεργατῶν του (41, 42) ὡς εἰδικὴ ἀντιδρασις τοῦ βρωμοξικοῦ δέξιος. ᩥ δέξειδωσις ἐπιτυγχάνεται διὰ διαλύματος χλωραμίνης ὡς τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Florintin καὶ Munsch (25) ἐπρόταθη.

Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως μὲ ἐρυθρὸν τῆς φαινόλης ἀνέρχεται εἰς 1-2 γ συμφώνως πρὸς τὰς ἔργασίας τοῦ Schaller (33). ᩥ Feigl καὶ οἱ συνεργάται του (45) ἐπρότειναν τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ δέξιος τούτου, βασιζόμενοι ἀφ’ ἔνος μὲν εἰς τὴν ἴδιότητα ἥν κέκτηται, παρουσίᾳ πυκνοῦ θειικοῦ δέξιος καὶ εἰς ύψηλὴν θερμοκρασίαν, ν’ ἀποδίδῃ φορμαλδεΰδην μὲ ἐνδιάμεσον προϊὸν τὸ γλυκολικὸν δέξιον, ἀφ’ ἔτερου δὲ εἰς τὴν ἴδιότητα ἥν κέκτηται ν’ ἀποδίδῃ νιτρομεθάνιον τῇ ἐπιδράσει νιτρώδους καλίου. ᩥ Επίσης συμπυκνοῦται τοῦτο παρουσίᾳ θειοκυανιούχου ἀμμωνίου ἢ θειουρίας διὰ δώση ροδανικοῦ δέξιον (ροδανίνη). Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῆς φορμαλδεΰδης ἐπρότειναν τὴν συμπύκνωσίν της, παρουσίᾳ πάλιν πυκνοῦ θειικοῦ δέξιος, μὲ χρωματοροφητικὸν δέξιον (20) ἢ μὲ 2,7-διυδροξυαφθαλίνιον (45). Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ νιτρομεθάνου καὶ τοῦ ροδανικοῦ δέξιος ἐπροτάθη ὑπὸ τοῦ αὐτοῦ συγγραφέως ὡς ἀντιδραστήριον τὸ μετὰ νατρίου ἄλας τοῦ 1,2-ναφθοκινονο-4-σουλφονικοῦ δέξιος.

### Πειραματικὸν Μέρος

#### A) Χρωματογραφία ἐπὶ λεπτῆς στοιβάδος

- α) Χρησιμοποιηθεῖσαι συνακενά καὶ ὑλικά
- 1) Χρωματογραφικός θάλαμος χρωματοπλακῶν διαστάσεων  $16 \times 11 \times 6$  cm.
  - 2) Χρωματογραφικός θάλαμος χρωματοτοινιῶν διαστάσεων  $15 \times 8$  cm, κυλινδρικὸν σχήματος.
  - 3) Πλάκες ύλανοι διαστάσεων  $11 \times 10,5$  cm καὶ ταινίαι ύλανοι διαστάσεων  $13 \times 5$  cm.
  - 4) Πυριτικὸν δέξιο τοῦ οἴκου Mallinckrodt 100 mesh τοῦ τύπου  $\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ , δέξιδιον μαγνησίου, ισοπροπυ-

λική ἀλκοόλη, βουτυλική ἀλκοόλη, ἀμμωνία, διοξάνη καὶ μυρμηκικὸν δέξιο τοῦ οἴκου Merck, βρωμοξικὸν καὶ χλωροξικὸν δέξιο καθαρότητος 96 %, γλυκολικὸν δέξιο, χρωματοροφητικὸν δέξιο, 1,2-ναφθοκινονο-4-σουλφονικὸν δέξιο, 2,7-διυδροξυαφθαλίνιον, θειοσαλικυλικὸν δέξιο, θειουρία καὶ ἔτερα χρησιμοποιηθέντα ἀντιδραστήρια διὰ τὸν ἔλεγχον πολλῶν ἐν τῷ ἀναφερθεισῶν μεθόδων, ἀτινα ἐπρομηθεύθημεν ἐκ τοῦ ἐλβετικοῦ οἴκου «Fluka».

#### β) Παρασκευὴ τῶν προσροφητικῶν στρωμάτων

Διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν προσροφητικῶν στρωμάτων, 27 g πυριτικοῦ δέξιος, 1,5 g δέξιδιον τοῦ μαγνησίου καὶ 1,5 g ὀμύλου δρύζης ἀναμιγνύονται καλῶς ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως. Προστίθενται 60 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ τὸ μῆγμα, μετὰ προηγουμένην τελείαν διοιγενοποίησιν, θερμαίνεται ἐπὶ πλέγματος διὰ φλογὸς μετρίας ἐντάσεως σχεδὸν μέχρι βρασμοῦ, ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν.

Διακόπτομεν τὴν θέρμανσιν καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν προσθέτομεν ἔτερα 30 ml ὕδατος ἀπεσταγμένου καὶ θερμαίνομεν ὡς καὶ πρότερον σχεδὸν μέχρι βρασμοῦ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν. Μετὰ τὴν ψῦξιν τὸ μῆγμα εἶναι ἔτοιμον πλέον πρὸς χρήσιν.

10 ml τοῦ ἐν λόγῳ μίγματος φέρονται ἐπὶ τῆς πλακός τῶν περιγραφεισῶν διαστάσεων καὶ διὰ καταλλήλων κινήσεων ἐπιδιώκεται ἡ διμοιδοφος κατανομὴ εἰς ὀλόκληρον τὴν ἐπιφάνειαν τῆς ύλαίνης πλακός.

Διὰ τοῦ τρόπου τούτου, καὶ ἄνευ τῆς ἀπαιτούμενης εἰδικῆς συσκευῆς, ἐπιτυγχάνονται ὑπὸ πεπειραμένου χειριστοῦ προσροφητικά στρώματα πάχους διμοιδοφοῦ περίπου 0,5 mm. ᩥ Αφίενται πρὸς ξήρανσιν εἰς τὸν ἀέρα καὶ ἐνεργοποιοῦνται μετὰ ταῦτα εἰς θερμοκρασίαν 110° C ἐπὶ δίωρον.

Μετὰ τὴν ψῦξιν τῶν εἰς ξηραντήρα εἶναι ἔτοιμαι νὰ δεχθοῦν τὸ πρὸς χρωματογράφησιν ύλικόν.

Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ προσροφητικοῦ στρωμάτος πυριτικὸν δέξιο-cellite-δέξιδιον τοῦ μαγνησίου - ὀμύλον, ἀντικατεστάθη ποσότης πυριτικοῦ δέξιος διὰ celite εἰς τρόπον ὡστε νὰ ἐπιτευχθῇ μῆγμα  $2 \frac{1}{2}$ , μερῶν πυριτικοῦ δέξιος καὶ 1 μέρους celite. Κατὰ τὰ ἄλλα ἡ ἐργασία ἔξακολουθεῖ διμοίως ὡς ἀνωτέρω ἔξετέθη.

Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ προσροφητικοῦ στρωμάτος πυριτικὸν δέξιο-δέξιδιον τοῦ μαγνησίου - γύψος, 27,5 g πυριτικοῦ δέξιος, 1 g δέξιδιον τοῦ μαγνησίου καὶ 3 g γύψου ἀναμιγνύονται μὲ 85 ml ὕδατος. Μετὰ τὴν τελείαν διοιγενοποίησιν τὸ μῆγμα εἶναι ἔτοιμον πρὸς χρήσιν. Τὸ εἶδος τοῦτο τὸν προσροφητικοῦ στρώματος καίτοι ύστερει εἰς ἀνθεκτικότητα ἔχρησιμοποιήθη παρ’ ήμῶν ἐπιτυχῶς καὶ ἄνευ ἐνεργοποιήσεως.

#### γ) Απομόνωσις τοῦ δέξιος χρωματογράφησις

Διὰ τὴν ἀπομόνωσιν τοῦ δέξιος ἐκ τῶν οἰνων ἔχρησιμοποιήθη ἡ ἐκχύλισις μὲ χλωροφόρμιον παρὰ τὸ διτη συνηθέστερον χρησιμοποιεῖται ὁ αἰθυλικὸς αιθήρ.

Καίτοι ἡ ἐκχύλισις ἐγένετο ύφ’ ήμῶν ἐντὸς διαχωριστικῶν χοανῶν, τετράκις, διὰ 50 κ. ἑ. χλωροφόρμιον ἐκάστην φοράν, ἐνδείκνυται εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς ἡ ἐκχύλισις εἰς συνεχῆ ἐκχυλιστήρα ἐπὶ τετράροφον.

Ἡ ποσότης τοῦ ἐκχυλιζομένου οἴνου κυμαίνεται μεταξὺ 100-200 ml ἀναλόγως τῆς περιεκτικότητος εἰς

βρωμοξικόν δέξυ. Προηγουμένως ἐγένετο δέξυνισις μὲν ἀραιάδην θεικόδην δέξυ.

Εἰς τούς τυφλούς προσδιορισμούς τὸ βρωμοξικόν δέξυ προσετίθετο κατ' ἔλαχιστον εἰς ἀναλογίαν 4 g ἀνὰ ἑκατόλιτρον, ἀν καὶ συνήθως χρησιμοποιήται πολλάκις εἰς διπλασίαν ἀναλογίαν.

Ἡ διὰ χλωροφορμίου ἐκχύλισις ὡς διεπιστώθη παρουσιάζει πολλὰ πλεονεκτήματα ἔναντι τῆς δι' αἰθέρος ἐκχυλίσεως:

1) Ἐκχυλίζει πολὺ δίλιγωτέρας χρωστικάς ἀπ' ὅτι δι' αἰθέρος.

2) Τὸ χλωροφορμίου δὲν ἐκχυλίζει τὸ γαλακτικόν, τὸ κιτρικόν καὶ τὸ τρυγικόν δέξυ, τὰ ὅποια εἶναι δυνατόν εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις νὰ δημιουργήσουν ἀμφιβολίαν.

Τὸ μόνον δέξυ τὸ ὅποιον συνεκχυλίζεται μετὰ τοῦ βρωμοξικοῦ δέξεος εἶναι τὸ δικόδην δέξυ.

Ἡ ἐκχύλισις ἐγένετο ἐπὶ οἴνου ὡς ἔχει, ἥτοι ἀνευ ἐκδιώξεως τῆς ἀλκοόλης, ἢ μετὰ τὴν ἐκδίωξιν τῆς ἀλκοόλης. Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν ἡ ἀλκοόλη ἐκδιώκεται ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν λαμβάνοντες τὴν πρόνοιαν ἵνα μὴ ἡ θερμοκρασία ὑπερβῇ τοῦ 90° διὰ νὰ ἀποφευχθῶν δύον ἔνεστι φαινόμενα ὑδρολύσεως τοῦ δέξεος. Τὰ ἡνωμένα χλωροφορμικά ἐκχυλίσματα μετὰ προηγουμένην διήθησιν ἀποστάζονται ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν ἀφ' ἐνδέος μὲν διὰ τὴν ἀνάκτησιν τοῦ χλωροφορμίου ἀφ' ἐτέρου δὲ διὰ τὴν ἐκδίωξιν τῆς μεγαλυτέρας ποσότητος τοῦ δικού δέξεος. Μετὰ τὴν ἐκδίωξιν τοῦ χλωροφορμίου τὸ κενόν παραμένει εἰσέτι ἐπὶ 10 λεπτά. Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως φέρεται μετὰ προσοχῆς τῇ βοηθείᾳ καὶ μικρᾶς ποσότητος δισλύτου (χλωροφορμίου, αἰθέρος ἢ αἰθανόλης) ἐντός δοκιμαστικοῦ σωλήνους καὶ εἶναι ἔτοιμον πρὸς χρωματογράφησιν.

#### δ) Ετοιμασίαι τοῦ χρωματογραφήματος

Ἐφ' δύον χρησιμοποιεῖται συνδετικός παράγων δημυλον, δυνάμεθα διὰ μολυβδίδος νὰ φέρωμεν γραμμήν (ώς καὶ εἰς τὴν χρωματογραφίαν ἐπὶ χάρτου) εἰς ἀπόστασιν 1,5 cm περίπου ἐκ τῆς βάσεως τῆς πλακός, ἐπὶ τῆς ὅποιας τοποθετούμεν τὰς πρὸς χρωματογράφησιν κηλίδας. Τὸ δι' ἀμύλου προσφροφτικὸν στρῶμα εἶναι ἀνθεκτικόν εἰς τὴν τριβὴν ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ διὰ γύψου τοιούτον.

#### ε) Διαλύται — Ἀράπινξις τοῦ χρωματογραφήματος

Δύο συστήματα διαλυτῶν εὑρέθησαν κατάλληλα διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ δέξεος τούτου.

Ἄφ' ἐνδέος μῆγμα βουτυλικῆς ἀλκοόλης - ίσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης - ἀμμωνίας πυκνῆς εἰς ἀναλογίαν 6:6:2, ἀφ' ἐτέρου δὲ τὸ σύστημα κυκλοεξάνιον - διοξάνη - μυρμηκικόν δέξυ εἰς ἀναλογίαν 2:11:6. Ἐφ' δύον χρησιμοποιεῖται ὁ ἀμμωνιακός διαλύτης πρὸ τοῦ (διὰ μικροσιφωνίου) σχηματισμοῦ τῶν κηλίδων ἐπὶ τῶν πλακῶν, ἐξουδετεροῦται ἡ ἐντὸς τοῦ μικροσωλήνος πρὸς χρωματογράφησιν οὐσία δι' δλίγων σταγόνων ἀμμωνίας. Αἱ κηλίδες ξηραίνονται εἰς πυριατήριον 80° καὶ φέρονται ἐντὸς τοῦ χρωματογραφικοῦ θαλάμου. Εἰς χρονικὸν διάστημα μιᾶς ὥρας διαλύτης διατρέχει ἀπόστασιν 10 cm. Ἐφ' δύον ὡς διαλύτης ἀναπτύξεως χρησιμοποιεῖται τὸ σύστημα κυκλοεξάνιον-διοξάνη-μυρμηκικόν δέξυ, αἱ κηλίδες σχηματίζονται ἀνευ προηγου-

μένης δι' ἀμμωνίας ἐξουδετερώσεως τῆς πρὸς χρωματογράφησιν οὐσίας. Εἰς χρονικὸν διάστημα 50 λεπτῶν διαλύτης διατρέχει ἀπόστασιν 10 cm. Μετὰ τὰῦτα ἔξαγονται τὰ χρωματογραφήματα καὶ ξηραίνονται ἐπ' δλίγον.

#### στ.) Ἀντιδραστήρια ἐμφανίσεως

##### 1) Ἀντιδραστήριον Reid - Lederer.

40 mg πορφυροῦ τῆς βρωμοκρεζόλης διαλύονται εἰς 100 ml μίγματος 40 ml διαλύματος φορμαλδεΰδης 40% καὶ 60 ml αἰθανόλης. Τὸ διάλυμα φέρεται εἰς pH 5 διὰ σταγόνων καυστικοῦ νατρίου N/10.

##### 2) Ἐρυθρὸν τῆς φαινόλης.

50 mg ἐρυθροῦ τῆς φαινόλης διαλύονται εἰς 8 ml καυστικοῦ νατρίου N/10 καὶ 20 ml ύδατος. Τὸ ὄλον συμπληρώμαται εἰς 100 ml δι' αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 95%.

##### 3) Φλουορεσκεῖνη.

50 mg φλουορεσκεῖνης διαλύονται εἰς 5 ml καυστικοῦ νατρίου N/10 καὶ συμπληρώνται εἰς 100 ml δι' αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 95%.  
4) Διάλυμα ὑποχλωριάδους νατρίου 0,05%.

Ἀραιοῦται εἰς τὸ δεκαπλάσιον δι' ἀπεσταγμένου ύδατος τὸ συνήθως εἰς τὸ ἐμπόριον φερόμενον διάλυμα περιεκτικότητος 0,5%.

#### ζ) Ἐμφάνισις

1) Τὸ ἔκ τοῦ ἀμμωνιακοῦ διαλύτου ἀναπτύξεως χρωματογράφημα ραντίζεται δι' ἀντιδραστηρίου Reid - Lederer καὶ κατεργάζεται ἐπ' δλίγον δι' ἀτμῶν ἀμμωνίας. Τὸ βρωμοξικόν δέξυ ἐμφανίζεται ὡς χρυσοκιτρίνη κηλίς εἰς κυανοῦν πλαίσιον. Διὰ τὴν σταθεροποίησιν τῆς κηλίδος, ιδίως διὰ τὸν διαλύματος τοῦ βρωμοξικοῦ δέξεος εἶναι μικρά, ἐνδείκνυται ἡ ἐπ' δλίγον θέρμανσις εἰς 80° C καὶ ἡ ἐπανάληψις τῆς ἀνωτέρω κατεργασίας. Οἶνος μὴ ἐνέχων βρωμοξικόν δέξυ ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς οὐδεμίαν κηλίδα δίδει.

2) Τὸ ἔκ τοῦ δέξιου διαλύτου ἀναπτύξεως ἐξαχθὲν χρωματογράφημα κατεργάζεται ἐπὶ 10 λεπτά μὲν ἀτμούς ἀμμωνίας πυκνῆς. Ἐν συνεχείᾳ ραντίζεται μὲ ἐρυθρὸν φαινόλης καὶ κατόπιν μὲ διάλυμα ὑποχλωριάδους νατρίου. Τὸ βρωμοξικόν δέξυ ἐμφανίζεται ὡς κυανῆ κηλίς εἰς κίτρινον πλαίσιον εἴτε εύθυς διμέσως εἴτε μετὰ βραχείαν θέρμανσιν εἰς 100°.

3) Τὸ ἔκ τοῦ δέξιου ἀπίσης διαλύτου ἀναπτύξεως ἐξαχθὲν χρωματογράφημα κατεργάζεται ἐπὶ 10 λεπτά μὲν ἀτμούς ἀμμωνίας. Ραντίζεται ἐν συνεχείᾳ διὰ διαλύματος φλουορεσκεῖνης καὶ διὰ διαλύματος ὑποχλωριάδους νατρίου. Τὸ βρωμοξικόν δέξυ ἐμφανίζεται ὡς κηλίς εἰς κίτρινον πλαίσιον.

Εἰς ἀμφοτέρας τὰς ὡς ἄνω περιπτώσεις τὸ βρωμοξικόν δέξυ ἔχει Rf 0,75 περίπου.

#### B) Χρωματογραφία ἐπὶ χάρτου

Ἐγένετο χρωματογράφησις:

α) Τῶν χρωστικῶν οἰνου περιέχοντος βρωμοξικοῦ δέξεος καὶ μὴ περιέχοντος τοιούτου.

Ἡ χρωματογράφησις ἐγένετο ἐπὶ χάρτου Whatman No 1 μὲν διαλύτην ἀναπτύξεως κυκλοεξάνιον-διοξάνην - μυρμηκικόν δέξυ εἰς ἀναλογίαν 2:11:6, καὶ

β) "Ολῶν τῶν εἰς τὸν οἶνον περιεχομένων δέξεων, διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ γλυκολικοῦ δέξεος, προϊόντος ὑδρολύσεως τοῦ βρωμοξικοῦ δέξεος. Διὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν κηλίδων ἔχρησιμοποιήθη αἰθερικὸν ἐκχύλισμα ἀντὶ

τοῦ χλωροφορμικοῦ τοιούτου. 'Ο διαλύτης ἀναπτύξεως ἦτο μῆγας αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 95° καὶ πυκνῆς ἀμμωίας εἰς ἀναλογίαν 8:2 καὶ ἔδωσε ἔξαιρετικά ἀποτελέσματα διαχωρισμοῦ. 'Ως ἀντιδραστήριον ἐμφανίσεως τῶν κηλίδων ἔχρησιμοποιήθη μῆγα ἀνιλίνης καὶ γλυκόζης μὲν ἵκανοποιητικά ἀποτελέσματα δι' ὅλα τὰ δέξα πλὴν τοῦ δέξιοῦ.

### Κριτική

Διὰ τῶν δύο ἀναφερομένων ἀντιδράσεων, τοῦ ἐρυθροῦ τῆς φαινόλης ἀφ' ἐνὸς καὶ τῆς φλουρεσκείης ἀφ' ἑτέρου, ἐνῶ αὗται εἶναι τελείως εἰδικαὶ διὰ τὸ βρωμοξικὸν δέξιον, δὲν κατέστη δυνατὸν ν' ἀνίχνευθῇ τὸ ἐντὸς τῶν οἴνων ἐνεχόμενον βρωμοξικὸν δέξιον, ἐνῶ παραλλήλως χρωματογραφούμενον καθαρὸν τοιοῦτον ἔδωσεν τὰς ἀντιδράσεις αὐτᾶς μὲ ἔξαιρετικὴν εὔαισθησίαν.

'Αντιθέτως ἡ ἐμφάνισις εἶναι πάντοτε εὔκολος καὶ εἰς ἔξαιρετικῶς χαμηλὰς συγκεντρώσεις μὲ τὸ περιγραφὲν ἀντιδραστήριον Reid - Lederer.

Τὸ δέτι τὸ βρωμοξικὸν δέξιον τὸ δποῖον περιείχετο εἰς τοὺς οἴνους δὲν ἔδωσεν τὰς χαρακτηριστικὰς ὡς ἄνω ἀντιδράσεις, χρωματογραφούμενον παραλλήλως καὶ ὑπὸ τὰς αὐτᾶς συνθήκας μὲ καθαρὸν βρωμοξικὸν δέξιον, ἀπεδόθη ὑφ' ἡμῶν εἰς τὰς δύο κατωτέρω πιθανὰς αἵτιας:

1) "Οτι αἱ χρωστικαὶ τῶν οἴνων παρεμποδίζουν εἰς τὸ νὰ λάβουν χώραν αἱ ἀντιδράσεις αὗται, ἢ

2) "Οπερ καὶ πιθανώτερον, δέτι τὸ βρωμοξικὸν δέξιον ὑπὸ τὰς συνθήκας διεξαγωγῆς τῆς ἐργασίας δὲν περιέχει πλέον τὸ βρώμιον ὑπὸ τὴν αὐτὴν εὐκόλως ὀξειδώσιμον μορφήν, ἀλλὰ δέτι τοῦτο εὐρίσκεται ἡνωμένον μὲ τὰς χρωστικὰς ἢ τὰς δεψικὰς ὕλας τῶν οἴνων. 'Υπέρ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς συνηγορεῖ τὸ γεγονὸς δέτι χρωματογραφούντες, ὑπὸ τὰς αὐτᾶς συνθήκας, τὰς χρωστικάς, ἀφ' ἐνὸς μὲν οἴνου ἄνευ βρωμοξικοῦ δέξιος, ἀφ' ἑτέρου δὲ οἴνου ἐνέχοντος βρωμοξικὸν δέξιον, παρετηρήθη πάντοτε μιὰ διαφορὰ εἰς τὸ R<sub>f</sub> τῶν χρωστικῶν. Δὲν κατέστη ἐπίσης δυνατὴ ἡ ἀνίχνευσις γλυκολικοῦ δέξιος, τὸ δποῖον πρέπει νὰ εἶναι τὸ προϊόν διρολύσεως τοῦ δέξιος τούτου.

Αἱ ὑπὸ τοῦ Feigl καὶ συνεργατῶν του περιγραφεῖσαι μέθοδοι εἶναι ἔξαιρετοι δέταν τὰ δέξα εύρισκωνται εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Εἰς τὴν περίπτωσίν μας ὅμως τὰ συνεκχυλιζόμενα συστατικά παρεμποδίζουν τὰς ἀντιδράσεις.

'Εδοκιμάσθη ἐπίσης ἀνεπιτυχῶς ἡ συμπύκνωσις τῆς σχηματιζομένης φορμαλδεϋδης μὲ κωδεῖνην παρουσίᾳ πυκνοῦ θειικοῦ δέξιος. Τὰ συνεκχυλιζόμενα συστατικὰ τῶν οἴνων κατακαίονται ὑπὸ τοῦ θειικοῦ δέξιος ὥστε νὰ καθίσταται δύνατος ἡ παρατήρησις τοῦ χρώματος. Τέλος ἡ διὰ τοῦ θειοσαλικυλικοῦ δέξιος συμπύκνωσις πρὸς παραγωγὴν θειοϊνδικοῦ δὲν ἔδωσεν καλὰ ἀποτελέσματα. 'Η σαφήνεια τῶν ἀποτελεσμάτων παρεμποδίζεται ἐπίσης ἐκ τῆς παρουσίας δέξιου δέξιος εἰς ὑπερβολικὰς συγκεντρώσεις. Τοιούτου ὅμως εἴδους περιπτώσεις εἶναι σπάνιαι. 'Ἐν πάσει περι-

πτώσει δυνάμεθα νὰ ἐργασθῶμεν καὶ εἰς τὰς σπανίας αὐτὰς περιπτώσεις ἐπὶ ἀπαλκοολισθέντος οἴνου, ἡ ἀκόμη, μετὰ τὴν ἐκδίωξιν μεθ' ὑδρατμῶν τοῦ δέξιοῦ δέξιος, δεδομένου ὅτι τὸ βρωμοξικόν δέξιον εἶναι πτητικὸν μεθ' ὑδρατμῶν.

### Συμπεράσματα

1) Ἐπιτυγχάνεται ἡ χρωματογράφησις τοῦ ἐν λόγῳ δέξιος ἐπὶ λεπτοῦ στρώματος προσροφητικοῦ ὑλικοῦ.

2) Ἡ ἐμφάνισις εἶναι εὔκολωτάτῃ διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου Reid - Lederer.

3) Τὸ δέξιον δέξιον εἰς ἔξαιρετικῶς σημαντικὰς συγκεντρώσεις παρεμποδίζει τὴν σαφήνειαν τῶν ἀποτελεσμάτων καὶ προτείνεται τρόπος ἐργασίας διὰ τὰς περιπτώσεις ταύτας.

4) Ἡ μέθοδος πλεονεκτεῖ τῶν ἡδη ὑπαρχουσῶν ὡς πρὸς τὴν εύαισθησίαν καὶ τὴν ταχύτητα ἐξαγωγῆς τῶν ἀποτελεσμάτων.

Εὐχαριστίαι

Εὐχαριστοῦμεν θερμῶς τὸν Γενικὸν Διευθυντὴν τοῦ Γ.Χ.Κ. Καθηγητὴν κ. Ε. Συνοδινὸν διὰ τὴν χορηγηθεῖσαν ἔγκρισιν τῆς ἀνακοινώσεως τῆς παρούσης ἐργασίας εἰς τὸ 3ον Πανελλήνιον Χημικὸν Συνέδριον καὶ τῆς δημοσιεύσεως αὐτῆς.

### RÉSUMÉ

*Contribution à la détection de l'acide bromacétique dans les vins*

Par GEORGES KOTAKIS  
et E. KOKKOTI - KOTAKI

On passe en revue les propriétés de l'acide bromacétique, ses caractères toxicologiques et les méthodes proposées jusqu'à présent pour la détection de cet acide dans les vins.

On propose une méthode nouvelle, rapide et sensible, basée sur la technique des chromato-plaques.

On emploie comme couche mince chromatographique :

1) Acide silicique-oxyde de magnésium-plâtre.

2) Acide silicique - oxyde de magnésium - cérite, avec du plâtre comme agent liant, et

3) Acide silicique - oxyde de magnésium, avec de l'amidon de riz.

Le solvant se compose d'un mélange de butanol - isopropanol - ammoniaque concentrée.

Comme réactif de révélation des taches, on a employé celui proposé par Reid et Lederer pour la révélation de cet acide sur papier.

On donne aussi les détails de la détection de cet acide par deux autres réactions très sensibles :

1) Celle de la formation d'éosine par la réaction de la fluorescéine et du brome libéré, et

2) Celle du rouge de phénol. On utilise pour les deux réactions une solution diluée d'hypochlorite de sodium comme agent d'oxidation.

La composition de la couche mince chromatographique était, dans ces cas-là, la même que

celle décrite ci-dessus, tandis que le solvant était un mélange de cyclohexane - dioxanne - acide formique.

(Laboratoire chimique de l'Etat).

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Loncin M. : *Chimica*, **5**, 191 (1950).
2. Ferrara B. e Salerno A. : *Alimentaz.*, **3**, 34 (1953).
3. Kolew R. : *Rebe u. Wein*, **8**, 199, 265 (1958).
4. Hansen B. : *Acta Pharm. Toxicol.*, **12**, 379 (1956).
5. *Journal Officiel (République Française)* p. 7678 (1940).
6. Jaulmes P. «*Analyse des Vins*». Librairie Poulain, Montpellier, 1951, p. 457.
7. Ribéreau-Gayon J. et Peyraud E. : «*Analyse et Contrôle des Vins*». Librairie Polytechnique Ch. Béranger, Paris, 1951, p. 591.
8. Conevois L. : *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, p. 179 (1935).
9. Gebrian R. G. : *Archiv. Inst. Farmacol. exp.*, **5**, 5 (1953); *C. A.*, **48**, 9618c (1954).
10. Teece N. : *Igiene et Sanita Publica*, **9**, 467 (1953).
11. Dalgaard - Mikkelsen S. : *Acta Pharm. et Toxicol.*, **11**, 13 (1955).
12. Dalgaard-Mikkelsen S. and Kvornig S. : *Acta Pharm. et Toxicol.*, **11**, 33 (1955).
13. Vivario R. : *Ann. Pharm. Franç.*, **10**, 299, 360 (1952).
14. Sanchez F., Mosquera G. et Bertram E. : *Ann. Inst. Invest. Vet.*, **6**, 109 (1954).
15. Vina J. : *Rev. Espagn. Physiol.*, **12**, 259 (1956).
16. Bortolotti G., Lenzi S. and Tumioto C. : *Folia Gastroenterol.*, **12**, *Suppl. Ath. Soc. Ital. Card.* **15** Congr. 146 (1954). Έν τῶν C. A., **49**, 7745h (1955).
17. Heisel P. : Γερμ. Διπλωμα εὑρεσιτεχνίας ὑπ' αριθ. 767.509, 15 - 9 - 52.
18. Gilman H. and Blatt A. «*Organic Synthesis*». John Wiley, New York, 1944, Coll. Vol. I, p. 401.
19. Grignard V. «*Traité de Chimie Organique*». Masson, Paris, 1939, Tom IX, p. 401.

(Έν τῶν Εργασηριών τοῦ Γ. Χ. τοῦ Κράτους)

(Εποίκηθη τῇ 1ῃ Οκτωβρίου 1963).

# Ionization of Nitro-naphthols in Aqueous-dimethylformamide and Benzene-dimethylformamide Solutions

By D. JANNAKOUADAKIS, G. STALIDIS and J. MOUMTZIS

The ionization of 1-nitro-2-naphthol and 2-nitro-1-naphthol in aqueous-dimethylformamide buffer solutions of various pH values and in benzene-dimethylformamide mixtures was studied spectrophotometrically. It was found that 1-nitro-2-naphthol exhibits a  $pK_c$  value greater than that of 2-nitro-1-naphthol. The difference of the  $pK_c$  values of these nitro-naphthols is greater in aqueous-dimethylformamide solutions than in aqueous-methanol solutions. Also, the difference in acidity of the two nitro-naphthols, which is due to the different strength of intramolecular hydrogen bond between the  $-NO_2$  and  $-OH$  groups, becomes greater when dissolved in water-dimethylformamide rather than in water-methylalcohol.

The dissociation of 1-nitro-2-naphthol and 2-nitro-1-naphthol in aqueous-20% methanol solutions, studied spectrophotometrically, was the subject of a recent investigation (1). However, it was observed that the absorption spectra of these nitro-naphthols in benzene were different from those obtained in dimethylformamide. This was attributed to the ionization that the above nitronaphthols show in dimethylformamide. A study, therefore, of the ionization of these nitro-compounds in aqueous-dimethylformamide and benzene-dimethylformamide solutions would be of interest.

## Experimental

The apparatus and experimental methods used in this study were the same as those described in a previous publication (1). Dimethylformamide and benzene were of analytical grade, suitable for ultraviolet spectroscopy.

**Results:** The absorption spectra of 1-nitro-2-naphthol and 2-nitro-1-naphthol at a concentration equal to  $1 \times 10^{-4}$  mole/l in aqueous-20% dimethylformamide solutions buffered at various pH values were taken over the range of 350-560 m $\mu$ .

In acid solutions, 0.1 N HCl, 1-nitro-2-naphthol shows an absorption maximum at 380 m $\mu$  ( $\epsilon_{AH}=2270$ ), while 2-nitro-1-naphthol shows such a maximum at 410 m $\mu$  ( $\epsilon_{AH}=5435$ ).

In alkaline solutions, 0.1 N NaOH, these two compounds also exhibit distinct absorption maxima. Thus, in such solutions, 1-nitro-2-naphthol has an absorption maximum at 440 m $\mu$  ( $\epsilon_A=3800$ ) and 2-nitro-1-naphthol shows such a maximum at 450 m $\mu$  ( $\epsilon_A=10915$ ). At the latter two wave lengths, the values of molar extinction coefficients for the acid form,  $\epsilon_{AH}$ , were 400 and 2260 respectively.

The absorption spectra of the two nitro-naphthols in question in solutions buffered at various pH values are given in Figures 1 and 2.

The optical density values for 1-nitro-2-naphthol and 2-nitro-1-naphthol in aqueous-20% dimethylform-

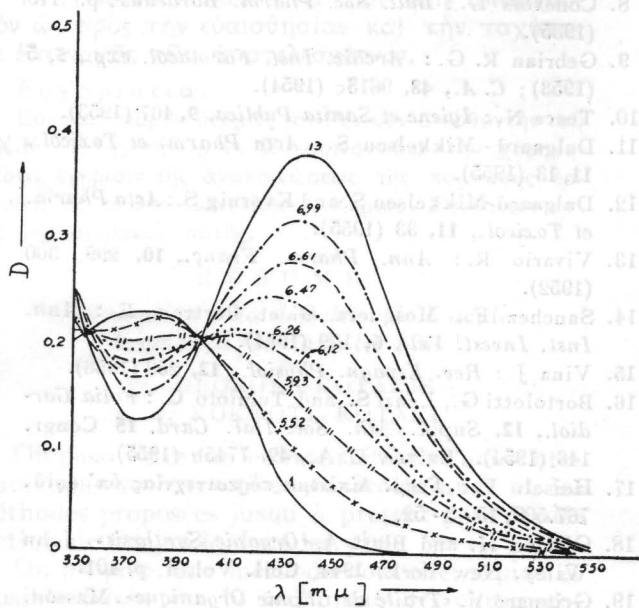


Fig. 1. Absorption spectra of 1-nitro-2-naphthol in aqueous-20% dimethylformamide solutions of different pH values.

mide solutions at  $25^\circ \pm 0.1^\circ C$  are recorded in the second column of Tables I and II. The concentrations of anions and neutral or «acid form» molecules appear in the third and fourth columns of the same tables.

Table I.—Optical densities at 440 m $\mu$  and  $pK_c$  values of 1-nitro-2-naphthol at  $25^\circ C$ .

pH	D	$CA \cdot 10^5$	$CAH \cdot 10^5$	$pK_c$
5.52	0.0846	1.31	8.69	6.34
5.93	0.1355	2.80	7.20	6.34
6.12	0.1746	3.96	6.04	6.30
6.26	0.1884	4.36	5.64	6.37
6.47	0.2314	5.63	4.37	6.36
6.56	0.2526	6.25	3.75	6.34
6.61	0.2708	6.78	3.22	6.29
6.99	0.3151	8.09	1.91	6.37

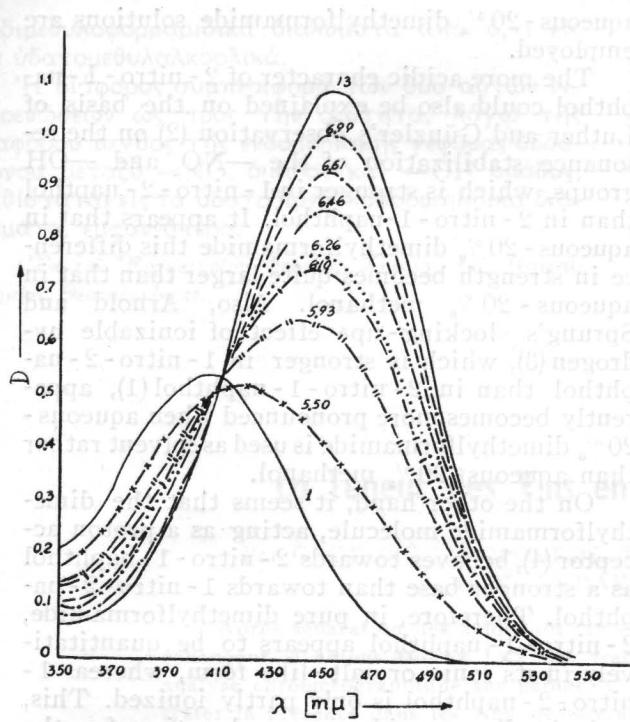


Fig. 2. Absorption spectra of 2-nitro-1-naphthol in aqueous - 20% dimethylformamide solutions of different pH values.

Table II.—Optical densities at 450 mμ and  $pK_c$  values of 2-nitro-1-naphthol at 25° C.

pH	D	$CA \cdot 10^5$	$CAH \cdot 10^5$	$pK_c$
5.50	0.4248	2.30	7.70	6.02
5.93	0.6364	4.74	5.26	5.97
6.10	0.7399	5.94	4.06	5.94
6.26	0.7747	6.84	3.66	6.02
6.46	0.8633	7.36	2.64	6.01
6.54	0.9136	7.94	2.06	5.95
6.61	0.9393	8.24	1.76	5.94
6.99	1.0088	9.04	0.96	6.02

The average  $pK_c$  values, obtained from Tables I and II, are for 1-nitro-2-naphthol 6.34 and for 2-nitro-1-naphthol 5.98.

Figure 3 is a plot of the concentration of anions or of the salt-form of the two nitro-naphthols as a function of pH.

Absorption spectra similar to the ones already presented were also obtained with aqueous - 30% dimethylformamide buffer solutions. In this case the calculated  $pK_c$  values were 6.59 for 1-nitro-2-naphthol and 6.08 for 2-nitro-1-naphthol.

The absorption spectra of the two nitro-naphthols ( $1 \times 10^{-4}$  mole/l) were also run in electrolyte-free benzene-dimethylformamide mixtures of various concentrations.

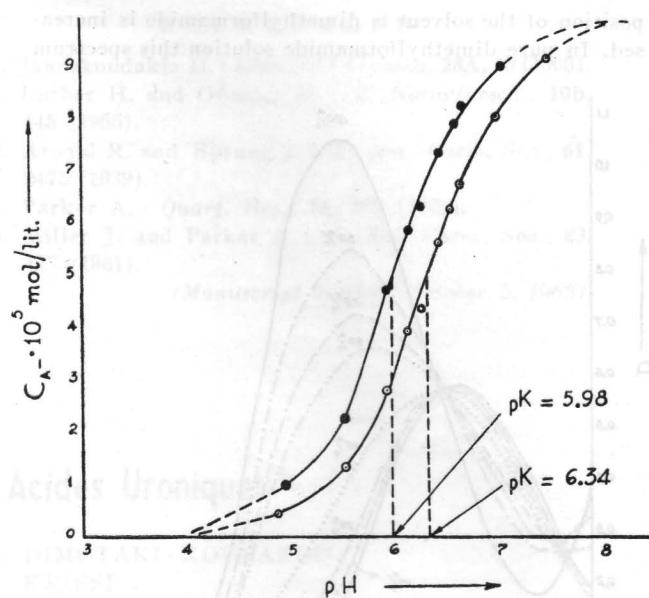


Fig. 3. Concentration of anions at various pH values.  
○ = 1-nitro-2-naphthol ● = 2-nitro-1-naphthol.

These absorption spectra are given in Figures 4 and 5.

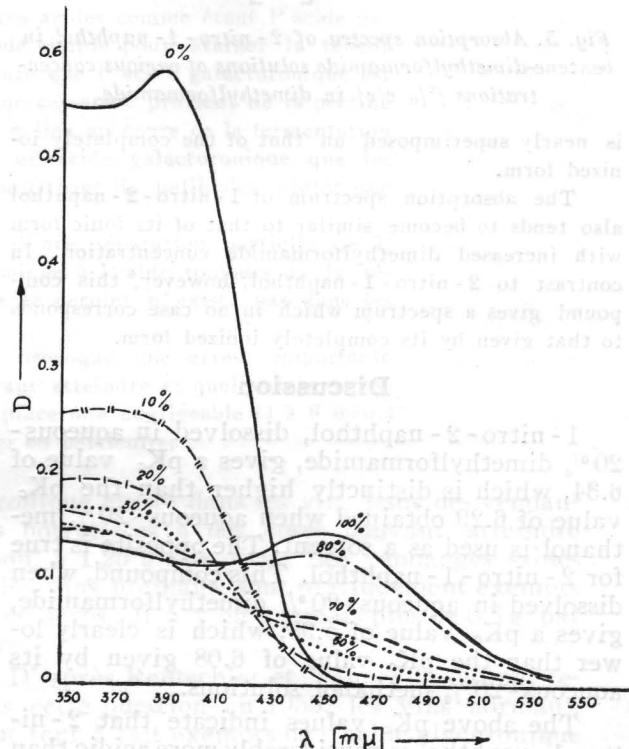


Fig. 4. Absorption spectra of 1-nitro-2-naphthol in benzene-dimethylformamide solutions of various concentrations (% v/v) in dimethylformamide.

Inspection of these figures shows that the absorption spectrum of 2-nitro-1-naphthol tends to become like that of its ionic form as the percentage com-

position of the solvent is dimethylformamide is increased. In pure dimethylformamide solution this spectrum

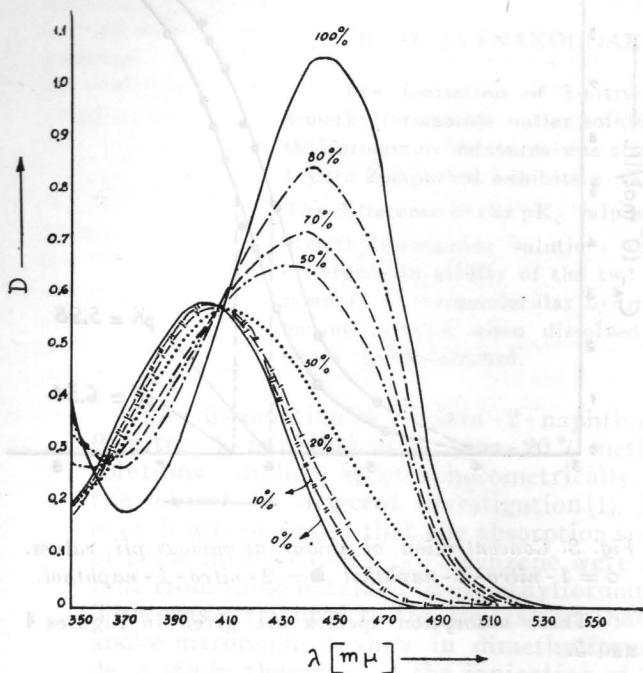


Fig. 5. Absorption spectra of 2-nitro-1-naphthol in benzene-dimethylformamide solutions of various concentrations (% v/v) in dimethylformamide.

is nearly superimposed on that of the completely ionized form.

The absorption spectrum of 1-nitro-2-naphthol also tends to become similar to that of its ionic form with increased dimethylformamide concentration. In contrast to 2-nitro-1-naphthol, however, this compound gives a spectrum which in no case corresponds to that given by its completely ionized form.

### Discussion

1-nitro-2-naphthol, dissolved in aqueous-20% dimethylformamide, gives a  $pK_c$  value of 6.34, which is distinctly higher than the  $pK_c$  value of 6.29 obtained when aqueous-20% methanol is used as a solvent. The opposite is true for 2-nitro-1-naphthol. This compound, when dissolved in aqueous-20% dimethylformamide, gives a  $pK_c$  value of 5.98, which is clearly lower than the  $pK_c$  value of 6.08 given by its aqueous-20% methanol solutions.

The above  $pK_c$  values indicate that 2-nitro-1-naphthol is considerably more acidic than 1-nitro-2-naphthol, when each is dissolved in aqueous-20% dimethylformamide. The different acidity of these two compounds could be very well attributed to the different strength of their intramolecular hydrogen bonds between the  $-NO_2$  and  $-OH$  groups (1). This difference, however, does become more pronounced when

aqueous-20% dimethylformamide solutions are employed.

The more acidic character of 2-nitro-1-naphthol could also be explained on the basis of Luther and Günzler's observation (2) on the resonance stabilization of the  $-NO_2$  and  $-OH$  groups, which is stronger in 1-nitro-2-naphthol than in 2-nitro-1-naphthol. It appears that in aqueous-20% dimethylformamide this difference in strength becomes quite larger than that in aqueous-20% methanol. Also, Arnold and Sprung's «locking-up» effect of ionizable hydrogen (3), which is stronger in 1-nitro-2-naphthol than in 2-nitro-1-naphthol (1), apparently becomes more pronounced when aqueous-20% dimethylformamide is used as solvent rather than aqueous-20% methanol.

On the other hand, it seems that the dimethylformamide molecule, acting as a proton acceptor (4), behaves towards 2-nitro-1-naphthol as a stronger base than towards 1-nitro-2-naphthol. Therefore, in pure dimethylformamide, 2-nitro-1-naphthol appears to be quantitatively in its ionic or salt-like form, whereas 1-nitro-2-naphthol is only partly ionized. This, undoubtedly, provides an explanation for the observed comparatively larger difference in the  $pK_c$  values of the two nitronaphthols in question dissolved in aqueous-20% dimethylformamide.

Finally, the high degree of ionization obtained with pure dimethylformamide, as compared with that observed in aqueous-20% dimethylformamide solutions, could be attributed to solvation differences of the anions in question. This explanation agrees with Miller and Parker's published views (5), according to which solvation of anions is considerably higher in «protic» than in «aprotic» dipolar solvents, such as dimethylformamide.

(From the Laboratory of Physical Chemistry of the University of Thessaloniki).

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ιονισμός νιτροαφθόλων είς άδαπτιμεθυλοφορμαδικά καὶ βενζολοδιμεθυλοφορμαδικά διαλύματα.

Υπὸ Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ, Γ. ΣΤΑΛΙΔΗ καὶ Ι. ΜΟΥΜΤΖΗ

Μελετάται φασματοφωτομετρικῶς ὁ ιονισμὸς τῆς 1-νιτρο-2-ναφθόλης καὶ 2-νιτρο-1-ναφθόλης είς άδαπτιμεθυλοφορμαδικά διαλύματα εἰς διάφορα pH, ὡς καὶ εἰς βενζολοδιμεθυλοφορμαδικά διαλύματα διαφόρου περιεκτικότητος.

Παρέχονται τὰ φάσματα ἀπορροφήσεως, αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἀνιόντων εἰς τὰ διάφορα pH, ὡς καὶ αἱ τιμαὶ τοῦ  $pK_c$  διὰ τὴν θερμοκρασίαν τῶν 25° C.

Διαπιστοῦται ὅτι ὁ ὄξινος χαρακτήρ τῆς 2-νιτρο-1-ναφθόλης καθίσταται ἀκόμη ἵσχυρότερος ἐκείνου τῆς 1-νιτρο-2-ναφθόλης εἰς τὰ ίδα-

τοδιμεθυλοφορμαμιδικά διαλύματα ἀπὸ ὅ,τι εἰς τὰ ὑδατομεθυλαλκοολικά.

Ἡ διάφορος συμπεριφορὰ τῶν δύο αὐτῶν νιτροενώσεων ὡς πρὸς τὴν ὁξύτητα, λόγῳ τῆς διαφόρου ἴσχυος τῆς ἐνδομοριακῆς γεφύρας ὑδρογόνου μεταξὺ —NO<sub>2</sub> ὁμάδος καὶ —OH ὁμάδος, καθίσταται εἰς τὰ ὑδατοδιμεθυλοφορμαμιδικά διαλύματα, ἐμφανεστέρα.

(Ἐκ τοῦ Ἑργαστηρίου Φυσικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης).

## REFErences

1. Jannakoudakis D.: *Chimika Chronika*, **28A**, 63 (1963).
2. Luther H. and Günzler H.: *Z. Naturforsch.*, **10b**, 445 (1955).
3. Arnold R. and Sprung J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2475 (1939).
4. Parker A.: *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962).
5. Miller J. and Parker A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 117 (1961).

(Manuscript received October 5, 1963).

## La Teneur des Vins en Acides Uroniques\*

Par G. GEORGEAKOPOULOS, V. DIMOTAKI - KOURAKOU  
et N. LYDAKI - KRIESI

Après séparation des acides du vin en quatre groupes par traitement à l'échangeur d'anions Dowex 1×2, les fractions de l'élutat sont soumises à l'analyse chromatographique sur papier. C'est ainsi que les auteurs ont pu constater la présence dans les vins de six acides organiques en plus des six acides considérés jusqu'à présent comme constituants du vin.

Les auteurs ont pu identifier l'un de ces acides comme étant l'acide galacturonique et ont mis au point une méthode simple pour évaluer la teneur des vins en cet acide. Ils ont pu ainsi conclure que l'acide galacturonique est un constituant normal de tous les vins, et que cet acide provient de la pectine à la suite d'une hydrolyse enzymatique qui a lieu au cours de la fermentation alcoolique. Les vins rouges sont plus riches en acide galacturonique que les vins blancs, du fait que la pectine est un constituant de pellicules plutôt que du jus.

Ils ont également étudié les conditions d'une séparation partielle de l'acide galacturonique d'avec l'acide glycuronique à l'aide toujours de la résine Dowex 1×2 et ils ont pu conclure que ce dernier n'existe pas dans les moûts et les vins.

La présence de l'acide galacturonique provoque une erreur importante dans le dosage des sucres des vins secs pouvant atteindre et quelquefois dépasser le 50 %. Cet acide tient également une place non négligeable (4 à 6 méq.) dans les bilans acidimétriques des vins rouges en particulier.

Les travaux relatifs à la teneur des vins en acides uroniques sont peu nombreux et leurs résultats assez contradictoires.

Chouchak(1) a le premier signalé en 1928 la présence de l'acide glycuronique dans les vendanges eudémisées, pourries ou moisies. Onze années plus tard, Ventre(2) a pu le doser quantitativement selon la méthode de la naphtoréorcine.

Depuis lors on retrouve dans tous les ouvrages œnologiques la même doctrine ; l'acide gly-

curonique existe dans les vins issus des vendanges botrytisées à des doses pouvant atteindre jusqu'à 1,25 g par litre. Les vendanges saines et les vins normaux sont pratiquement exempts de ce corps ; il n'y en a jamais plus de 0,3 g par litre.

D'après Rentschler et Tanner(3) qui ont repris cette question en 1955, les vins normaux sont tout à fait exempts de l'acide glycuronique dont la quantité ne dépasse pas 50-100 mg par litre, même dans les vins provenant des vendanges botrytisées. Tout au contraire, l'acide galacturonique semble exister dans tous les vins en quantité un peu plus élevée que celle de l'acide glycuronique.

D'ailleurs, Ribéreau - Gayon et Peynaud(4) sont persuadés que les acides uroniques n'existent

\* Ce travail a été soumis à la Commission du 3ème Congrès National de Chimie (Athènes, Juin 1962) le 1er Mai 1962. Il a été également communiqué à la 4ème réunion de la Sous - Commission de l'Office International de la Vigne et du Vin (Paris, Mai 1962).

qu'en très petites quantités dans les vins de Bordeaux et de Bourgogne, ainsi que les bilans acidimétriques le prouvent.

«Les bilans acidimétriques en effet s'accordent à quelques % près; il reste peu de place pour y faire entrer d'autres acides qui n'auraient pas été dosés, sauf peut-être de très petites quantités d'acides à poids moléculaires élevés, acides uroniques par exemple. Bien entendu, également, la présence d'autres acides est possible dans des cas spéciaux» (4).

Malgré tout cela, quelques anomalies constatées depuis longtemps dans les bilans de sucres (sucres = glucose + fructose + pentose) et dans les bilans acidimétriques des vins rouges en particulier, nous ont maintes fois obligés à penser que les acides uroniques doivent exister dans les vins en quantité plus importante que l'on ne le croie.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'employer les échangeurs d'ions et les méthodes chromatographiques sur papier pour l'étude plus détaillée de la teneur du vin en acides organiques et tout particulièrement en acides uroniques.

#### Séparation des acides par chromatographie sur papier

Au commencement nous avons appliqué la méthode chromatographique de Macheboeuf, Cheftel et Munier (5) directement sur les vins, ainsi que tant d'autres l'ont fait, en laissant le chromatogramme se développer pendant 24 heures.

Ainsi nous avons pu obtenir pour une tache de vin sept taches d'acides, qui sont, de bas en haut, les acides minéraux, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide malique, un acide inconnu, l'acide lactique et l'acide succinique (fig. 1).

#### Séparation des acides à l'aide des échangeurs d'anions

Plusieurs auteurs ont essayé cette technique soit pour séparer un acide donné d'avec les autres constituants du vin et simplifier ainsi son dosage (6, 7, 8, 9, 10) ou étudier son évolution (11), soit pour suivre la marche de l'élution des différents acides du vin (12, 13).

Nous avons repris ce travail dans le but de constater si les taches des acides, qui se trouvent dans les vins en quantités relativement importantes, ne masquent sur le chromatogramme la présence des acides pouvant exister en dose inférieure.

C'est ainsi que nous avons employé un certain nombre de résines pour en conclure que l'échangeur Dowex 1×2 sous forme d'acétate donne les meilleurs résultats dans le cas des vins.

*Appareillage:* Nous avons employé une burette à

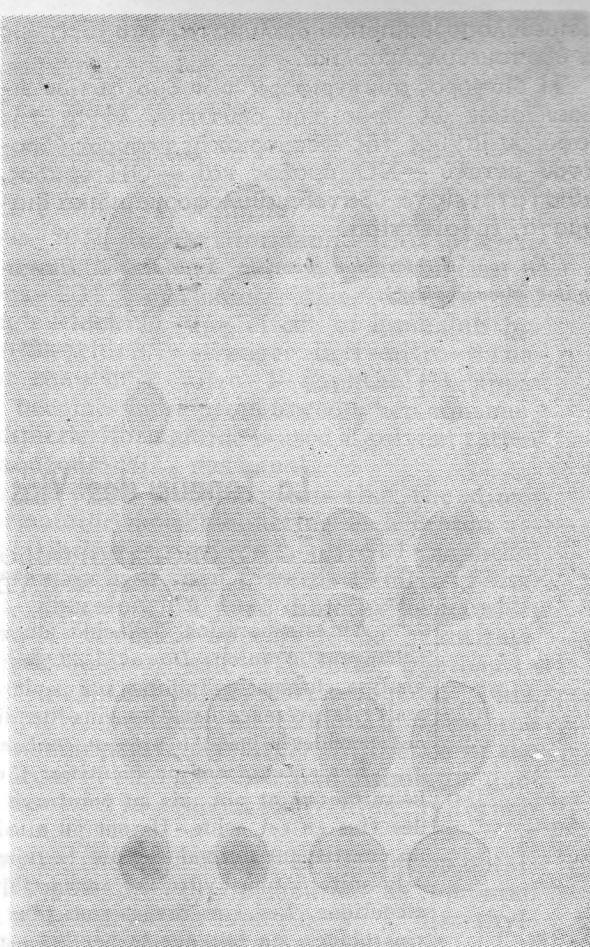


Fig. 1. Chromatogramme d'après la méthode de Macheboeuf appliquée directement sur quatre vins différents.

robinet de 50 ml surmontée d'un cylindre en verre soudé sur la burette, qui sert de réservoir. Au fond de la burette nous avons placé un petit tampon de laine de verre et nous l'avons remplie avec 20 ml de résine Dowex 1×2 (50 - 100 mesh). Au commencement on fait subir à la résine deux cycles complets de régénération avec passages alternés de solutions d'acide chlorhydrique 2N et de soude caustique 2N. Après rinçage avec 50 ml d'eau distillée, la résine est saturée d'ions acétate (passage de 250 ml d'une solution d'acide acétique 4N) et lavée avec 100 ml d'eau distillée.

*Mode opératoire:* On opère sur 10 ml de vin, qu'on fait passer à travers la colonne à raison de 3 ml toutes les deux minutes. On lave la colonne avec 100 ml d'eau distillée.

La figure 2 représente les courbes de l'élution des acides organiques d'une solution ayant la composition du vin préalablement fixés sur la résine. L'élution a été réalisée à l'aide de solutions d'acide acétique de concentrations différentes et les divers acides ont été dosés acidimétriquement dans les fractions d'éluat après entraînement de l'acide acétique à la vapeur d'eau. Pour le dosage de l'acide lactique nous avons fait appel à l'oxydation cérique (7).

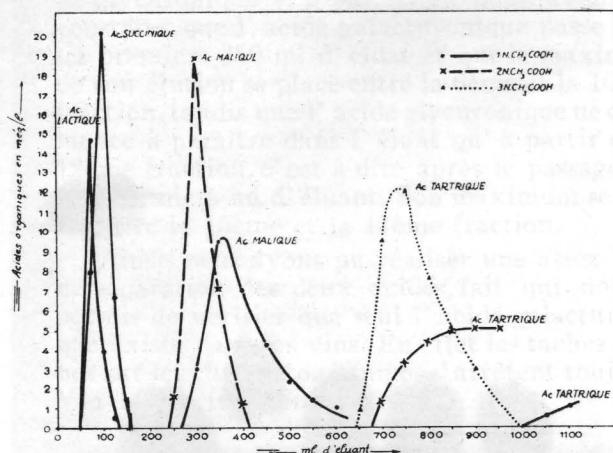


Fig. 2. Courbes d'élution des quatre principaux acides organiques du vin préalablement fixés sur la résine échangeuse d'anions Dowex 1×2.

A la suite d'un grand nombre d'essais nous avons réussi à séparer les acides organiques du vin, préalablement fixés sur la résine, en quatre groupes, en faisant passer à travers la colonne 150 ml d'une solution normale d'acide acétique, 250 ml d'une solution 2N, 200 ml d'une solution 4N de ce même acide et 200 ml d'une solution d'acide formique 2N. Les acides minéraux sont élusés à l'aide d'une solution de soude caustique 2N (100 ml).

Les quatre premières fractions d'éluat sont concentrées sous vide jusqu'à 2 ml et sont ensuite soumises à l'analyse chromatographique selon la méthode de Macheboeuf, Cheftel et Munier (5).

D'après le chromatogramme de la figure 3, ce sont treize taches, correspondant à onze acides organiques, qui se sont révélées à la place de sept taches que nous avons trouvées en appliquant cette méthode directement sur le vin (fig. 1).

Dans la première fraction on retrouve les acides succinique et lactique ainsi qu'un acide inconnu dont la tache se place près de la ligne de départ. Cette tache est masquée par celle des acides minéraux quand on opère directement sur le vin.

On retrouve également deux autres acides inconnus dans la seconde fraction dite de l'acide malique. La tache placée juste au-dessus de l'acide malique correspond à l'acide inconnu déjà constaté lors de l'application directe de la méthode chromatographique sur les vins. Cet acide n'est autre que l'acide citramalique auquel l'un de nous a consacré un certain nombre de publications (9, 14, 15).

La tache de l'autre acide inconnu, masquée d'habitude par celle de l'acide succinique, n'est retrouvée qu'après séparation en fractions.

On peut également constater la présence de trois autres acides inconnus qui passent dans la troisième et quatrième fraction d'éluat avec les acides tartrique et citrique.

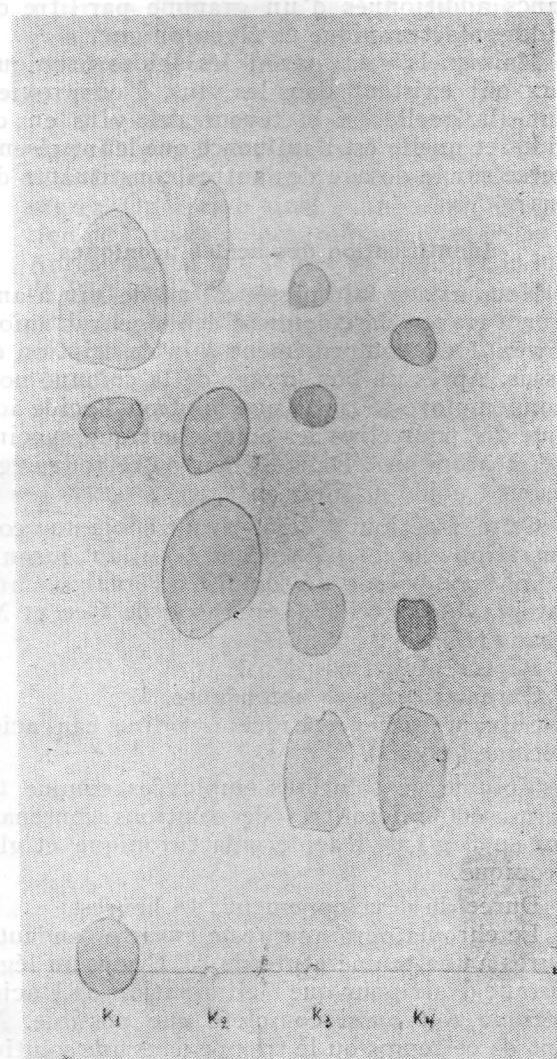


Fig. 3. Chromatogramme d'après la méthode de Macheboeuf appliquée sur les quatre fractions d'éluat d'un vin rouge traité à l'échangeur d'anions Dowex 1×2.

#### Identification de l'acide inconnu de la première fraction

Certes, l'acide inconnu de la première fraction d'éluat doit être faible étant donné que son élution a lieu en même temps que celle des acides lactique et succinique. D'ailleurs son  $R_f$  prouve qu'il est très soluble dans l'eau, fait qui nous permet de supposer la présence d'un taux élevé de groupes hydroxyliques.

Nous avons également constaté que son sel de baryum est insoluble dans l'alcool et que son sel de plomb est soluble en milieu acide. De plus, la première fraction d'éluat est la seule à réduire le liquide de Fehling.

Il est probable qu'il s'agit d'un ou plusieurs acides uroniques, fait que nous avons vérifié en appliquant cette même technique sur des vins

blancs additionnés d'un gramme par litre des acides galacturonique et glycuronique.

Mais quels sont parmi les acides uroniques ceux qui existent dans les vins, d'où proviennent-ils, quelle est la teneur des vins en ces acides et quelle est l'influence que leur présence exerce sur le dosage des autres constituants des vins?

#### Identification des acides uroniques

Nous avons fait passer 25 ml de vin à analyser à travers la colonne d'échangeur d'anions Dowex 1×2 conformément à la description ci-dessus. Après un bon lavage de la colonne nous avons employé 150 ml d'une solution d'acide acétique 2N pour éluer les acides lactique, succinique et uroniques. Dans l'éluat on retrouve également l'acide malique en traces.

Cette fraction d'éluat ayant subis une concentration sur un bain-marie bouillant jusqu'à 2,5 ml à peu près, a été soumise à l'analyse chromatographique selon la méthode de Gee et Mc Cready (16).

Papier: Whatman No 1.

Chromatographie ascendante.

Solvant: éther acétique, pyridine, eau, acide acétique (5:5:3:1).

Volume de solutions employées comme témoin: 100 microlitres de solutions contenant plus de 5 g/l de l'acide galacturonique et glycuronique.

Durée du développement: 18 heures.

Le chromatogramme reste ensuite pendant 5 heures à une température de 25° C sous un léger courant d'air pour que l'élimination de l'acide acétique soit aussi complète que possible. Au bout de ce temps on le trempe dans une solution saturée de sous-acétate de plomb soigneusement filtrée et on le débarasse tout de suite de l'excès de la solution en le serrant entre des feuilles de papier filtre. Le chromatogramme est ensuite exposé à la vapeur d'un bain-marie bouillant durant une minute. La présence de l'acide galacturonique est indiquée à partir de 25 γ par une tache de couleur rouge brique, dont la coloration ne dure que 10 min. L'acide glycuronique et les sucres ne réagissent pas.

On peut également faire la révélation du chromatogramme en le trempant dans une solution de 2 g d'aniline et de 2 g d'acide trichloracétique cristallisé dans 100 ml d'éther acétique. On laisse le chromatogramme à la température ordinaire durant un quart d'heure et ensuite à la température de 95° C pendant cinq minutes.

La réaction est positive (taches brunes) en présence des acides galacturonique et glycuronique aussi bien qu'en présence du glucose, mais les  $R_f$  sont assez caractéristiques (fig. 4).

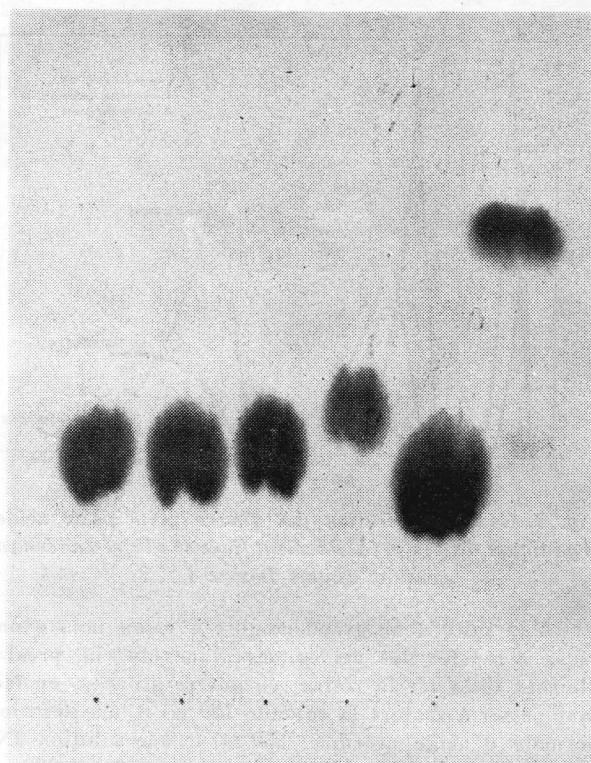


Fig. 4. Chromatogramme pour l'identification des acides uroniques. De gauche à droite: vin rouge Katsakoulias, vin rouge Vertsamī, solution d'acide galacturonique, solution d'acide glycuronique, vin de Sauternes, solution de glucose.

En appliquant ces deux méthodes chromatographiques sur un grand nombre de vins grecs rouges et blancs nous avons pu conclure que l'acide galacturonique est un constituant normal de tous les vins. Nous n'avons pas pu constater la présence de l'acide glycuronique et c'est pourquoi nous considérons les vins grecs comme exempts de cet acide.

#### Séparation des acides uroniques

Nous avons également essayé de réaliser une séparation de l'acide galacturonique d'avec l'acide glycuronique dans le but de confirmer les conclusions susmentionnées.

C'est pourquoi nous avons procédé à une élution fractionnée à l'aide de 500 ml d'une solution d'acide acétique 0,5N. Les vingt fractions d'éluat d'un volume de 25 ml chacune, sont concentrées sur un bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu est repris par 1 ml d'eau et soumis à l'analyse chromatographique selon la méthode de Gee et Mc Cready (16) décrite ci-dessus. Pour la révélation du chromatogramme nous avons appliqué la deuxième technique de cette méthode.

En traitant ainsi 25 ml d'un vin technique additionné soit d'acide galacturonique, soit d'aci-

de glycuronique (1 g par litre), nous avons pu constater que l'acide galacturonique passe dans les premiers 350 ml d'éluat et que le maximum de son élution se place entre la 6ème et la 10ème fraction, tandis que l'acide glycuronique ne commence à paraître dans l'éluat qu'à partir de la 12ème fraction, c'est à dire après le passage des 300 premiers ml d'éluant. Son maximum se place entre la 15ème et la 17ème fraction.

Ainsi, nous avons pu réaliser une assez bonne séparation des deux acides, fait qui nous a permis de vérifier que seul l'acide galacturonique existe dans les vins. En effet les taches brunes sur les chromatogrammes s'arrêtent toujours à la 14ème fraction d'éluat (fig. 5).

a permis d'évaluer la teneur des vins en acide galacturonique et de préciser l'erreur que la présence de cet acide provoque au dosage des sucres.

D'après ces essais, la résine faiblement anionique Dowex 3 sous forme d'acétate fixe quantitativement les acides du vin sans toucher aux sucres. On arrive ainsi à une complète séparation de l'acide galacturonique d'avec les sucres. Après élution des acides on applique la méthode de Bertrand (19) sur l'éluat aussi bien que sur l'effluent. Les deux chiffres correspondent réciproquement aux sucres et à l'acide galacturonique.

*Appareillage :* Nous avons employé une burette à

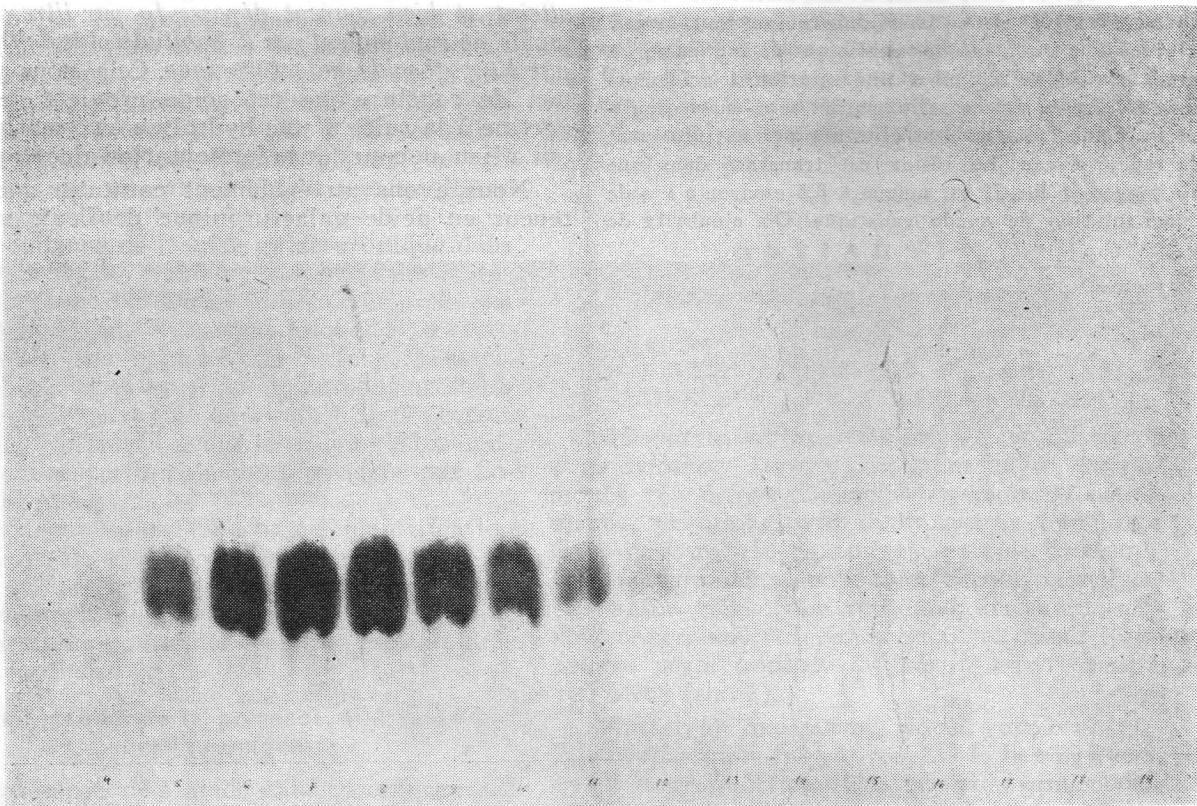


Fig. 5. Chromatogramme de l'acide galacturonique d'un vin rouge après élution fractionnée (de la 4ème jusqu'à la 19ème fraction).

#### Teneur des vins en acide galacturonique

Pour le dosage de l'acide galacturonique nous avons employé la réaction de la naphtorésorcine selon la technique que Winkler a préconisé dans le cas des jus de fruits (17). Le prix de revient du réactif, qui d'ailleurs est très instable, est l'un des principaux inconvénients de la méthode. D'ailleurs, la courbe d'étalonnage et les résultats du dosage dépendent beaucoup de la pureté du réactif, qui doit être purifié de temps à autre.

C'est pourquoi l'un de nous a mis au point une technique beaucoup plus simple (18) qui nous

robinet de 100 ml. Au fond de la burette nous avons placé un petit tampon de laine de verre et nous l'avons remplie avec 80 ml de la résine faiblement anionique Dowex 3 (20 - 50 mesh). Au commencement, on fait subir à la résine 2 cycles complets de régénération avec passages alternés de solutions d'acide chlorhydrique 2N et de soude caustique 2N. Après rinçage avec 50 ml d'eau distillée, on transvase la résine dans un bêcher, on ajoute 50 ml d'une solution d'acide acétique 4N et on agite pendant 5 min. Après quoi, on remplit de nouveau la burette et on fait passer à travers la colonne 100 ml de solution d'acide acétique 4N. (Il est préférable d'avoir un stock de la résine conservée dans un flacon rempli

avec cette même solution d'acide acétique 4N). On lave la colonne avec 50 ml d'eau distillée. Après le passage de l'échantillon à analyser, on procède à la régénération de la résine en faisant passer 150 ml d'une solution de soude caustique 2N qui enlève les acides et une grande part des matières colorantes, préalablement absorbées par la résine.

*Mode opératoire:* 100 ml de vin placés dans un bêcher de 10 cm de diamètre environ, sont évaporés sur un bain-marie bouillant en envoyant un jet d'air chaud jusqu'à ce que le liquide soit réduit à 50 ml environ. On le fait passer à travers une colonne d'échangeur faiblement anionique Dowex 3 (à gros grains) sous forme d'acétate à raison de 3 ml toutes les deux minutes. Tous les acides sont fixés par la résine. On lave le bêcher et la colonne avec 80 ml d'eau distillée et ensuite avec 300 ml d'eau en laissant le robinet tout ouvert. On procède à l'élation des acides en faisant passer à travers la colonne 200 ml d'une solution d'acide formique 4N. Après concentration sur un bain-marie bouillant les acides volatils sont éliminés par entraînement à la vapeur d'eau. Le résidu est transvasé dans une fiole jaugée et le pH est amené à 6,5 environ à l'aide d'une solution de soude caustique. On ajoute 1g de

carbonate de calcium et 3 ml d'une solution saturée d'acétate de plomb. Dans le filtrat on dose les acides uroniques selon la méthode que Bertrand (19) a préconisée pour le dosage des sucres.

Les résultats de ce dosage représentent les acides uroniques et notamment l'acide galacturonique, dans le cas où aucun autre acide uronique n'est présent, exprimés en sucres intervertis.

C'est - à - dire ils représentent l'erreur que la présence de l'acide galacturonique provoque au dosage des sucres.

D'après nos résultats, la teneur en acide galacturonique des vins blancs oscille entre 0,2 - 0,4 g par litre, tandis que celle des vins rouges atteint, et bien souvent dépasse 1g par litre. Les moutis ne contiennent pas d'habitude plus de 0,2 g par litre d'acide galacturonique. Cela nous permet de conclure que cet acide provient de la pectine à la suite d'une hydrolyse enzymatique qui a lieu au cours de la fermentation alcoolique.

Nous avons pu également constater que la teneur en acide galacturonique de deux vins

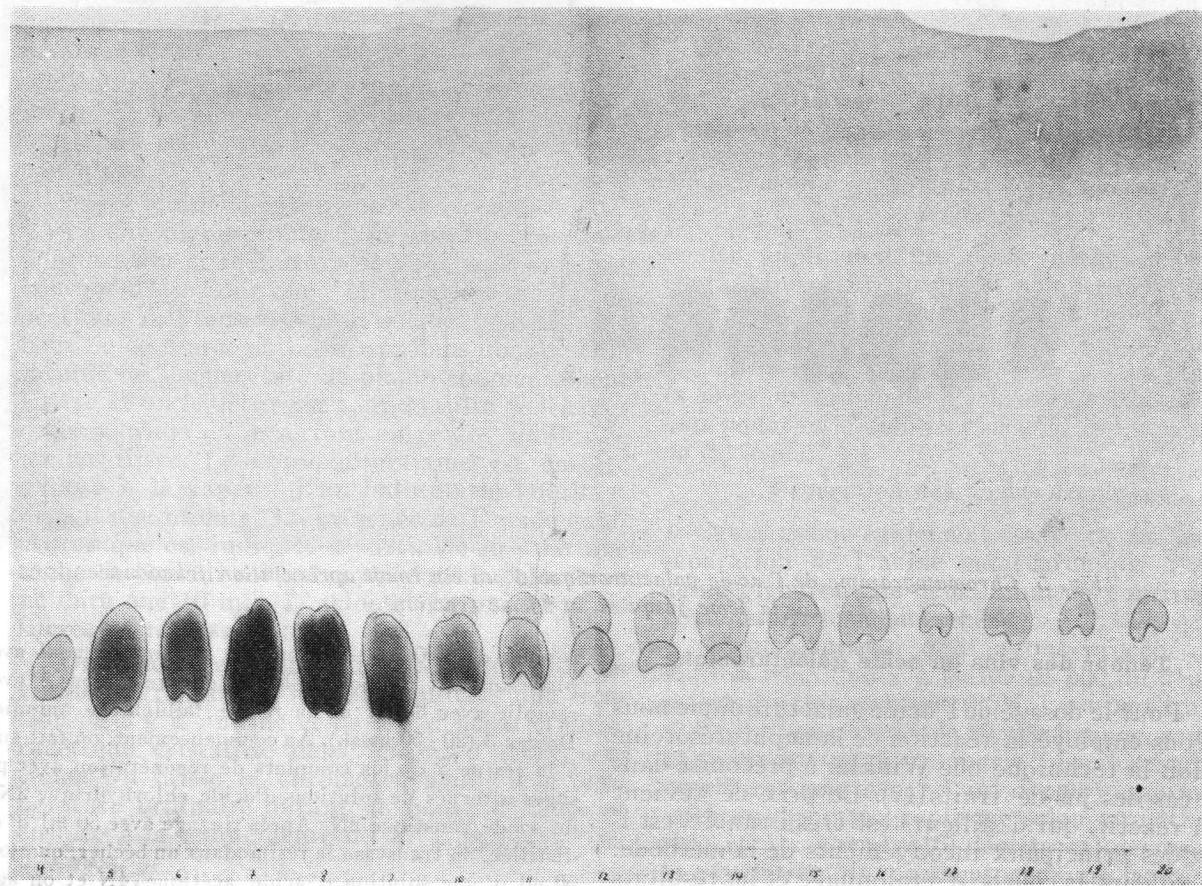


Fig. 6. Chromatogramme à la suite d'une élution fractionnée des acides d'un vin de Sauternes provenant de vendange botrytisée. Les taches brunes s'arrêtent à la quatorzième fraction. Les taches qui les succèdent ont une couleur jaune claire pure et sont dues à la présence d'un acide que nous n'avons pas retrouvé dans les vins issus de vendanges saines.

blancs vinifiés exprès en présence des pellicules était aussi élevée que celle des vins rouges. Cela s'explique du fait que la pectine est un constituant des pellicules plutôt que du jus.

#### L'acide glycuronique existe-t-il dans les vendanges botrytisées?

En appliquant l'élation fractionnée décrite ci-dessus, sur un vin de Sauternes (Château de Rayne — Vigneau, 1945), nous avons été conduits à supposer que l'acide glycuronique n'existe pas, au moins en quantités notables, même dans les vins provenant des vendanges botrytisées. C'est l'acide galacturonique qui s'est trouvé en quantité importante (0,95 g par litre) dans le vin examiné. Sur le chromatogramme de la figure 6 on voit bien que les taches brunes s'arrêtent à la 14ème fraction. Les taches jaunes qui les succèdent sont dues à la présence d'un acide que nous n'avons pas retrouvé dans les vins issus des vendanges saines. Il s'agit d'un acide inconnu, étant donné que l'acide glyconique qui existe dans des vendanges botrytisées ne donne pas cette réaction.

L'abondance de l'acide galacturonique dans les vins issus des vendanges botrytisées s'explique du fait que Botrytis est très riche en enzymes hydrolytiques parmi lesquelles se trouvent classées la pectinase et la pectase. En effet, Peynaud (20) a trouvé que les raisins attaqués par la pourriture noble contiennent de la pectine en quantité plus faible que les raisins sains malgré la concentration du jus provoquée par Botrytis Cinerea.

Le fait que Ventre (2) a basé l'identification et le dosage de l'acide glycuronique sur des réactions qui ne sont pas spécifiques et qui s'appliquent aussi bien pour le dosage de l'acide galacturonique, contribue à rendre vraisemblable notre hypothèse.

#### Conséquences de la présence de l'acide galacturonique

La présence de l'acide galacturonique rend le dosage des sucres erroné par excès et c'est pourquoi l'un de nous a mis au point une méthode (21) de défécation à l'aide de la résine faiblement anionique Dowex 3 pour le dosage précis des sucres.

Nos connaissances sur la teneur des vins en pentoses sont également erronées, car l'acide galacturonique se transforme en furfural dans les mêmes conditions que les pentoses.

D'ailleurs la présence du groupe aldéhydique dans la molécule de l'acide galacturonique provoque une erreur par excès au dosage du glucose selon la méthode iodométrique.

Il est évident que l'acide galacturonique tient une place importante dans les bilans acidiométriques, étant donné que dans le cas des vins

rouges il représente quatre et quelquefois six milliéquivalents par litre.

Nous venons de nous informer que M.M. J. Blouin et E. Peynaud ont repris notre travail et ils ont fait publier, une année après notre communication à laquelle l'un d'eux avait assisté, leurs résultats sur la présence constante des acides uroniques dans les vins [C.R.Ac.Sc., 256, 4774, (1963)].

«La présence constante d'acides uroniques dans les moûts de raisins et les vins à des doses de 200 à 1000 mg/l contribue à expliquer les écarts de dosage des sucres réducteurs selon le procédé de défécation». C'est ainsi que ces auteurs ont confirmé l'essentiel de notre travail car, étant donné qu'ils ont fait appel à des réactions peu caractéristiques (taches brunes rougeâtres pour l'acide glycuronique et brunes jaunâtres pour l'acide galacturonique) et qu'ils ont essayé en vain de séparer l'acide galacturonique d'avec l'acide glycuronique, ils ont cru constater «par la hauteur et la coloration des taches la présence simultanée des deux acides à des doses approximativement du même ordre de grandeur».

(Institut du Vin d'Athènes).

#### ΠΕΡΙΔΗΨΙΣ

*'H παρονσία τῶν οὐρονικῶν δξέων  
εἰς τὸν οἶνον*

Υπὸ Γ. ΓΕΩΡΓΑΚΟΠΟΥΛΟΥ, Σ. ΔΗΜΟΤΑΚΗ -  
ΚΟΥΡΑΚΟΥ καὶ Ν. ΛΥΔΑΚΗ - ΚΡΙΕΖΗ

Διὰ κατεργασίας τῶν οἴνων μὲν ἀνταλλάκτην ἀνιόντων Dowex 1 × 2 ἐπετεύχθη διαχωρισμὸς τῶν δργανικῶν δξέων εἰς τέσσαρα ἔκλουσματα, τὰ δόποια μετὰ συμπύκνωσιν ὑπὸ κενὸν ὑπεβλήθησαν εἰς χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν. Οὕτω διεπιστώθη ἡ παρουσία ἐξ δργανικῶν δξέων ἐπὶ πλέον τῶν δξέων τρυγικοῦ, κιτρικοῦ, μηλικοῦ, ἥλεκτρικοῦ καὶ γαλακτικοῦ, τὰ δόποια ἐθεωροῦντο μέχρι σήμερον ὡς τὰ μὴ πτητικὰ δξέα τοῦ οἴνου (εἰκ. 2).

Ἄπεδειχθη ἀκολούθως, βάσει χαρακτηριστικῶν ἀντιδράσεων ἐπὶ χάρτου, ὅτι ἐν ἐκ τῶν ἀγνώστων τούτων δξέων είναι τὸ γαλακτουρονικὸν δξύ, τὸ δόποιον προέρχεται ἐξ ἐνζυματικῆς ὑδρολύσεως τῶν πηκτινῶν κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν.

Ἐμελετήθησαν ἐπίσης αἱ συνθῆκαι διαχωρισμοῦ τοῦ γαλακτουρονικοῦ καὶ γλυκουρονικοῦ δξέος διὰ διαβιβάσεως μέσω στήλης ἀνταλλάκτου ἀνιόντων Dowex 1 × 2 καὶ κλασματικῆς ἔκλουσεως. Βάσει τῆς τεχνικῆς ταύτης, ἐφαρμοσθείσης εἰς μεγάλον ἀριθμὸν δειγμάτων, διεπιστώθη ὅτι τὸ γλυκουρονικὸν δξὺ δὲν ἀπαντᾶ εἰς οἴνους προερχομένους ἐξ ὑγιῶν σταφυλῶν.

Διὰ ἐφαρμογῆς τῆς αὐτῆς τεχνικῆς εἰς οἴνον τῆς Sauternes, ἀπεδειχθῇ ἐπίσης ὅτι οἱ οἴνοι οἱ προερχόμενοι ἐκ σταφυλῶν προσβεβλημένων ὑπὸ εύγενοῦς σήψεως δὲν περιέχουν, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ μέχρι πρό τινος ὑποστηριζόμενα, γλυκουρονι-

κὸν δξύ. Εἰς τὸν ἔξετασθέντα οἶνον τῆς Sauternes ἀνευρέθη γαλακτουρονικὸν δξύ εἰς σχετικῶς σημαντικὰς ποσότητας ( $0,95 \text{ g/l}$ ), ἀλλ' οὐδὲ ἕχος γλυκουρονικοῦ δξέος.

Ἡ εἰς σημαντικὴν ποσότητα παρουσία τοῦ γαλακτουρονικοῦ δξέος εἰς γλεύκη καὶ οἴνους προερχομένους ἐκ σταφυλῶν προσβεβλημένων ὑπὸ εὔγενοῦς σήψεως ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ἡ Botrytis Cinerea είναι πλουσία εἰς ὑδρολυτικὰ ἔνζυμα καὶ μάλιστα εἰς πηκτάσην καὶ πηκτινάσην.

Καθωρίσθησαν ἐπίσης αἱ συνθῆκαι ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ γαλακτουρονικοῦ δξέος καὶ διεπιστώθη ὅτι οἱ λευκοὶ οἴνοι περιέχουν  $0,2 - 0,4 \text{ g/l}$  ἐνῶ ἡ περιεκτικότης τῶν ἐρυθρῶν οἴνων εἰς γαλακτουρονικὸν δξύ ἀνέρχεται καὶ ἐνίστε ὑπερβαίνει τὸ  $1 \text{ g/l}$ . Ἡ ηύξημένη αὕτη περιεκτικότης τῶν ἐρυθρῶν οἴνων ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι αἱ πηκτῖναι είναι συστατικὰ κυρίως τοῦ φλοιοῦ τῆς σταφυλῆς καὶ δευτερευόντως τοῦ χυμοῦ.

Διεπιστώθη, ἐξ ἄλλου, ὅτι ἡ παρουσία τοῦ ἐν λόγῳ δξέος προκαλεῖ σημαντικὸν σφάλμα εἰς τὰ ἀποτελέσματα τῶν διαφόρων μεθόδων προσδιορισμοῦ τῶν σακχάρων. Τὸ σφάλμα τοῦτο ἀνέρχεται πολλάκις καὶ μέχρι  $50\%$ .

#### B I B L I O G R A P H I E

- Chouchak D.: *Ann. Fals. Fraudes*, **21**, 198 (1928).
- Ventre J.: *Ann. Ferment.*, **5**, 13, 74 (1939).
- Rentschler H. et Tanner H.: *Mitt. Geb. Leben. Hyg.*, **46**, 200 (1955).
- Ribéreau - Gayon J. et Peynaud E. «Analyse et contrôle des vins», Paris, 1958, p. 111.

- Machebeuf M., Cheftel R.J. et Munier R.: *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **34**, 380 (1952).
- Goodban A. E. et Stark I. B.: *Analytical Chemistry*, **29**, 283 (1957).
- Dimotaki - Kourakou V.: *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **53**, 569 (1960).
- Dimotaki - Kourakou V.: *Ibid.*, **54**, 70 (1961).
- Dimotaki - Kourakou V.: *Ibid.*, **55**, 149 (1962).
- Rebelein H.: *Deutsche Lebensmittel Rundschau*, **57**, 36 (1961).
- Carles J., Lamazou - Betbeder M. et Pech R.: *C.R. Ac.Sc.*, **246**, 2160 (1958).
- Busch H., Hurlbert R. et Van Potter R.: *J. Biol. Chem.*, **196**, 717 (1952).
- Cordonnier R. et Bizeau Cl.: *Ann. Tech. Agr.*, **4**, 349 (1960).
- Dimotaki - Kourakou V.: *C.R. Ac.Sc.*, **254**, 4030 (1962).
- Dimotaki - Kourakou V.: à paraître.
- Gee M. et Mc Cready R.M.: *Analytical Chemistry*, **29**, 257 (1957).
- Winkler W.O.: *Ass. Ofic. Agric. Chem.*, **34**, 506 (1951).
- Dimotaki - Kourakou V.: *Communication à la Sous-Commission de l' O.I.V.* (Paris, Mai 1962).
- Bertrand G.: D'après Jaulmes P. «Analyse des vins», Montpellier, 1951, p. 176 et d'après Ribéreau - Gayon J. et Peynaud E. «Analyse et contrôle des vins», Paris, 1958, p. 216.
- Peynaud E.: *Ann. Fals. Fraudes*, **45**, 11 (1952).
- Dimotaki - Kourakou V. et Sotiropoulos S.: *Communication à la Sous-Commission de l' O.I.V.* (Paris, Mai 1962).

(Manuscrit reçu le 5 Novembre 1963)

## Recent Advances in the Chemistry of Carbenes

By EFTHIMIOS CHINOPOROS\*

### I. Introduction

The development of carbene chemistry may be regarded as a remote and possibly academic field which led chemists to a better understanding of the mechanism of several organic reactions.

Although a very short time has elapsed since the subject was thoroughly reviewed (17, 54, 56, 57, 58, 62, 74, 79, 99, 140), the continuous interest in carbenes, prompted us to review the work of the past and current year. In fact, the

present article is intended to be a supplement to the more recent account (17) which, although it appeared in June 1963, the literature therein is covered only up to the end of 1961.

It is of interest that more and more chemists have come to the point to discuss the mechanism of various reactions as proceeding through the intermediate formation of divalent carbon species. The fact that these particles can add to unsaturated compounds not only opened a new way to the preparation of cyclopropane derivatives, otherwise difficult to obtain, but it also increased the interest in the possibility of their existence. In general, the carbenes (I) are the products of an  $\alpha$ -elimination, in the broad sense of the word. In this respect, they are related very closely to the univalent - nitrogen interme-

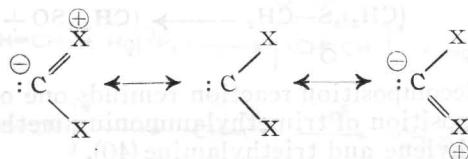
\* Present address: Oscar Fisher Co., Inc., Newburgh, NY., U.S.A.

Requests concerning this article should be addressed to: 15 Everett St., Cambridge, Mass., U.S.A.

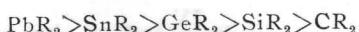
diates (II) formed in the Hofmann, Curtius or Stieglitz rearrangements.



In contrast to some trivalent carbon radicals, the carbenes are less stable particles. For instance the relative stability of the dihalocarbenes,  $:CX_2$ , could be explained only to the extent, if at all, of superposition of structures such as:



However, such resonance stabilization is completely absent in the simplest carbene, methylene, ( $:CH_2$ ). The low stability of the carbenes can be expected, if one examines the nature of the elements of group IV A in the periodic table. The increase in the stability of the bivalent state, is strengthened by a decrease in acidic character (or increase in basic character), from the lighter element carbon to the heavier element lead. It is quite general that the acidic character is manifested more strongly in the compounds of higher valence, and the basic character in those of lower valence. Where an element forms several oxides, the lower oxides invariably tend more toward basic properties than do the higher. Germanium for instance, has a greater tendency than carbon or silicon to be divalent. The tendency is stronger in tin, for which the stability of the quadrivalent and bivalent states is about equal, whereas, in the case of lead the bivalent state predominates over the quadrivalent. Thus, the stability of the divalent compounds of the elements of group IV A is of the following decreasing order:

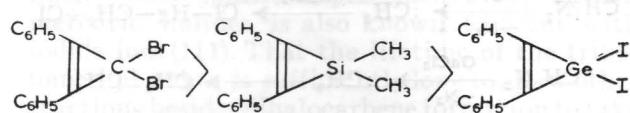


whereas the stability of the quadrivalent state runs in the opposite direction:



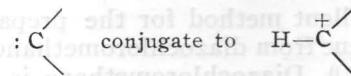
In comparing the divalent compounds of the other elements of group IV A as carbene analogs, these can also enter into reactions similar to those of carbenes, forming cyclopropane derivatives. Experiment has shown that the ease of formation of addition products of diphenyl acetylene with  $CBr_2$  (125),  $Si(CH_3)_2$  (127, 130) and  $GeI_2$  (92, 126, 130) stands in the following order\*:

\* A more vigorous discussion of this matter, as well

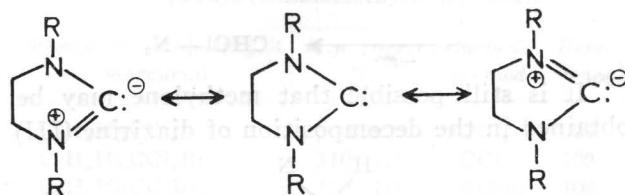


and confirms the order of stability of the divalent state when the above mentioned compounds are regarded as carbene analogs. Of course, these three divalent species do not carry identical substituents. However, their addition reactions may serve as a relative example.

As already stated previously (17), the carbenes cannot be regarded as bases conjugate to the carbonium ions



This statement is not entirely true. A change to nucleophilic character will occur whenever substituents on the divalent carbon are sufficiently strong electron donors. This will produce resonance forms in which there is no electron deficiency on the divalent carbon. The halogens are not that powerful donors to produce such a change. On the other hand, the isonitriles do exist and behave as nucleophilic agents upon acid hydrolysis. However, the nucleophilic character of a carbene is mostly exemplified in the following compound of divalent carbon,



in which not only the nucleophilic state predominates over the electrophilic, but a remarkable stability has also been attained.

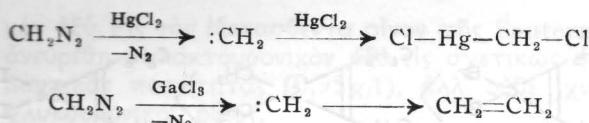
## II. Methods of Preparation

### A) Formation by Decomposition Reactions

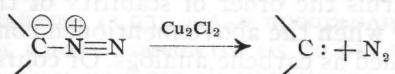
The older methods for the formation of carbenes by decomposition reactions, usually involved the thermal and photochemical decomposition of diazocompounds and ketenes, the decomposition of ylids, and in some cases the disproportionation of olefins.

Recently, attention has been given to the catalytic decomposition of diazocompounds in the dark. The catalysts used are either mercuric chloride, or gallium trichloride (138),

as the addition of halogen compounds of other elements to unsaturated substances is given by Vol'pin and colleagues (128, 129).

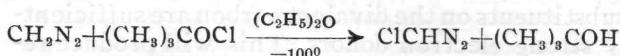


cuprous chloride in tetrahydrofuran (139),

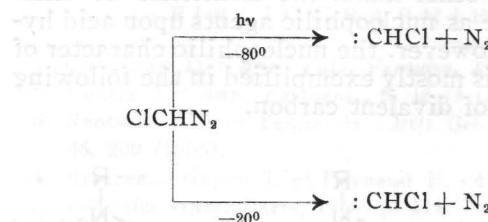


or copper powder or ferric dipivaloylmethide (64). The carbenes formed by these methods are assumed to be in the triplet state, and their reactions are quite different than those when formed, for example, by direct photolysis or thermal decomposition.

An excellent method for the preparation of chlorocarbene from diazochloromethane has been described (20). Diazochloromethane is prepared by halogenating diazomethane with t-butyl hypochlorite.



The ethereal solution of diazochloromethane may then be photolyzed or pyrolyzed in order to generate the chlorocarbene.

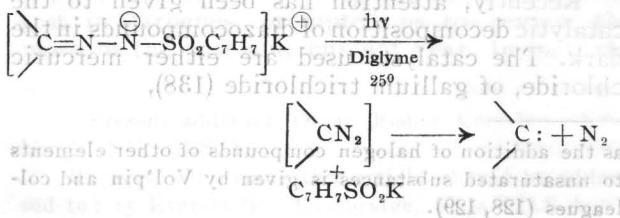


It is still possible that methylene may be obtained in the decomposition of diazirine (III)



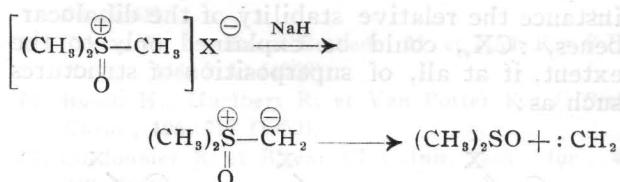
b.p. — 14°C, the cyclic analog of diazomethane (51). Diazirine represents the parent compound of a new class of substances, and its synthesis is of wide interest, in view of the fact that the long disputed structure of diazomethane possesses a linear and not a cyclic configuration.

An alternative way to carbenes through diazocompounds is the photochemical decomposition of the potassium salt of tosylhydrazones at room temperature in aprotic media (26, 28).



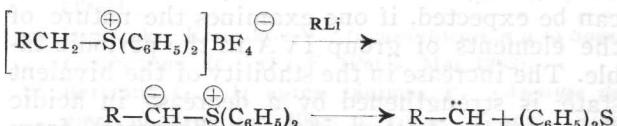
Here the diazocompound is not isolated but its intermediacy is demanded by the nature of the final products.

The decomposition of ylids to form carbenes has undergone much investigation in the past and still a few examples are found in the chemical literature. Such is the decomposition of sulfoxonium compounds in the presence of sodium hydride (25).

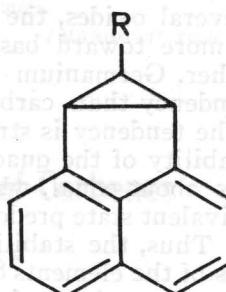


This decomposition reaction reminds one of the decomposition of trimethylammoniummethyldide to methylene and triethylamine (40).

Similarly, other sulfur ylids have been decomposed in the presence of strong bases, to form carbenes (55).

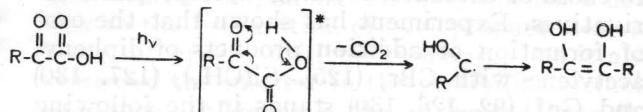
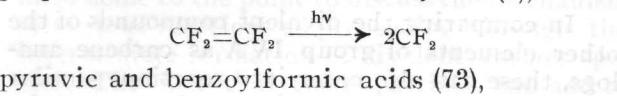


Here, vigorous proof of the formation of the carbenes is given by trapping them with acenaphthylene, to produce 7-substituted-7H-6b,7a-dihydrocycloprop[a]acenaphthylenes (IV).

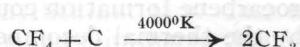


IV

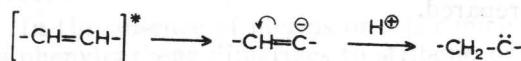
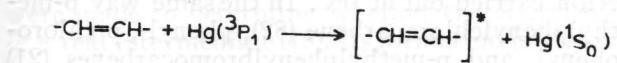
Besides the above general decomposition methods, formation of carbenes has been demonstrated in other cases, such as in the photolytic disproportionation of tetrafluoroethylene (2),



and the pyrolysis of carbon tetrafluoride between graphite electrodes (15),



but not during the pyrolysis of carbon tetrachloride over charcoal (100). In addition to these the Hg ( $^3P_1$ ) photosensitization of a number of olefinic compounds proceeds through carbene intermediates. The photosensitization produces hydrogen migration to form the carbene, which then either cyclizes (27), contracts if the divalent carbon atom is part of a ring system (49), expands if a ring system is adjacent to the double bond (46), or it loses hydrogen as in ethylene (93, 108), to produce acetylene.



It has been proposed (45), at least in the case of ethylene, that the produced carbene, ethyldiene, does not decompose directly to acetylene, but reverts to a highly excited molecule which then undergoes the splitting of hydrogen. Moreover, if this is true, as well as the absence of methylcyclopropane in the reaction mixture, it is assumed that ethyldiene is in the triplet state (108).

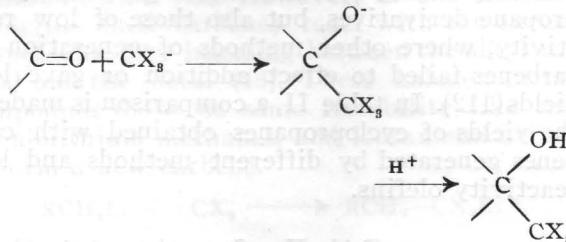
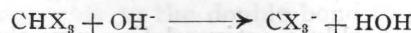
The formation of dihalocarbenes by the thermal decomposition of phenyl-(trihalomethyl)-mercurials is of special interest, from the synthetic standpoint. The formation of dihalocarbenes by this method not only excludes basic conditions, but it also gives high yields of cyclopropanes with even low reactivity olefins. The decomposition of these trihalomethyl mercurials can be effected by heating alone at  $150^\circ$  (86), in ethanol solution (96, 97), or in benzene solution (110), and parallels the decomposition of trichloromethyltrichlorosilane at  $250^\circ$  to give dichlorocarbene (6).



The phenyl-(trihalomethyl)-mercurials are prepared by treating at  $0^\circ$  in benzene, a phenylmercuric halide with a haloform and potassium t-butoxide (97, 109). Although, this synthetic route to the mercurials seemed to proceed through a dihalocarbene insertion between the mercury and halogen atoms (96, 97), and appears to have received some acceptance (29), due to the similarity of the reaction with methods of preparation of dihalocarbenes, it is now recognized (109) that the formation of the mercurials takes place by a simple nucleophilic displacement of halide ion by the trihalomethyl anion.



Such a nucleophilic displacement from organomercuric halides is also known to occur with iodide ions (111). That the lifetime of the trihalomethyl anion is sufficiently long to allow other reactions besides dihalocarbene formation to take place, is seen also from the fact that trihalomethylcarbinols are produced when a haloform is hydrolyzed in the presence of a carbonyl compound (4, 122, 123, 137).



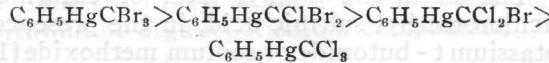
Even in the case of the thermal decomposition of sodium trichloroacetate (132) or bis-trichloromethyl ketone (133) the life of the trihalomethyl anion is long enough to undergo reactions, such as chlorine abstraction, than to form the dihalocarbene.

Table I gives the melting points of the phenyl-(trihalomethyl)-mercurials and shows the dihalocarbene derived from them.

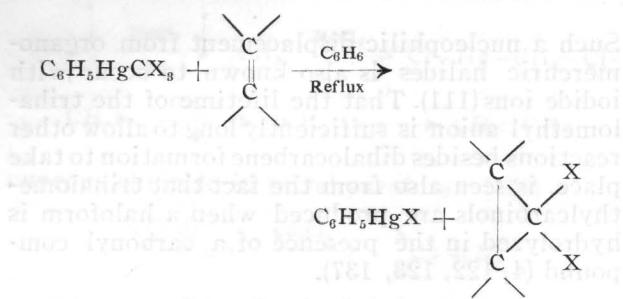
Table I.— Carbenes derived from the decomposition of the phenyl-(trihalomethyl)-mercurials

Phenyl-(trihalomethyl)-mercurial	M.p. (dec.) °C	Carbene formed	Reference
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_3$	114	: $\text{CCl}_2$	97
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_2\text{Br}$	110 - 111	: $\text{CCl}_2$	109
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCClBr}_2$	110 - 111	: $\text{CClBr}$	109
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCBr}_3$	119 - 120 98 - 99	: $\text{CBr}_2$	112 97

It is of interest that the presence of a bromine substituent in the trihalomethyl group greatly increases the reactivity of these mercurials, and the ease to liberate the carbene is of the following order:



As it was stated above, the ability of the phenyl-(trihalomethyl)-mercurials to decompose into dihalocarbenes is of preparative value since high yields (85 - 90 %) of cyclopropanes are obtained in the presence of olefins. Thus, when a benzene solution of the mercurial is refluxed under nitrogen with an olefin, phenylmercuric halide precipitates, and the carbene formed adds to the olefin.



Not only highly reactive olefins give the cyclopropane derivatives, but also those of low reactivity, where other methods of generation of carbenes failed to effect addition or gave low yields (112). In table II, a comparison is made of the yields of cyclopropanes obtained with carbenes generated by different methods and low reactivity olefins.

ride. Dichlorocarbene formation could not be demonstrated by the thermal decomposition of sodium trichloromethyl sulfinate (102).

In the older methods (8,78), phenylchlorocarbene was generated by the action of potassium t-butoxide on benzal chloride. The presence of the carbene was detected here by its addition to ketone acetals. The high reaction temperatures make impossible the reaction of low boiling or very volatile olefins under normal conditions. Even in the case of olefins that can be used, low yields of cyclopropanes are obtained. These difficulties are obviated, however, if methylolithium (82), or sodium hydride (50) are used and the reaction carried out at 0°C. In the same way p-methylphenylchlorocarbene (82), phenyl-, p-chlorophenyl, and p-methylphenylbromocarbenes (21) are prepared.

Table II.—Comparison of the % yields of cyclopropanes obtained with low reactivity olefins, by the organomercurial and chloroform methods.

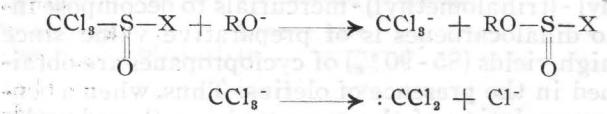
Olefin	Organomercurial Method <sup>a</sup>		Chloroform Method	
	Reagent	Yield (%)	Yield (%)	Reference
Tetrachloroethylene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCCl <sub>2</sub> Br	74	5—10	121
	—	—	1	81
	—	—	10.4 <sup>b</sup>	39
Trimethylvinylsilane	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCClBr <sub>2</sub>	48		
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCBr <sub>3</sub>	26		
Dimethylvinylchlorosilane	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCCl <sub>2</sub> Br	67	0.2	23
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCBr <sub>3</sub>	57		
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCCl <sub>2</sub> Br	58		
trans-Stilbene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCCl <sub>2</sub> Br	90	0	63
Ethylene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCCl <sub>2</sub> Br	65	0	30
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCBr <sub>3</sub>	53		

a. Reference (112). b. The carbene was generated from sodium trichloroacetate.

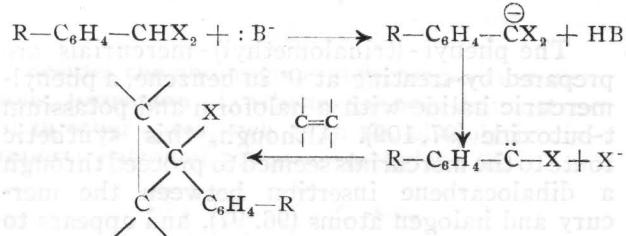
### B) Formation by Elimination Reactions

Methods of formation by elimination reactions are the most numerous, and a variety of compounds give rise to carbene formation.

The use of the methyl ester or chloride of trichloromethyl sulfonic acid, in the presence of potassium t-butoxide or sodium methoxide (102) is very similar to the generation of dichlorocarbene from esters of trichloroacetic acid.



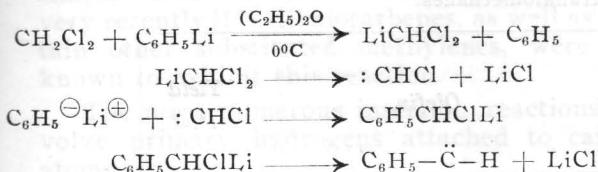
Low yields of cyclopropanes form in the presence of olefins. Only 48% of dichloronorcarane is obtained from the ester and 35% from the chlo-



With olefins which do not have a center of symmetry, the predominantly formed isomers have the configuration in which the larger number of alkyl and the aryl substituents are located on the same side of the ring (21).

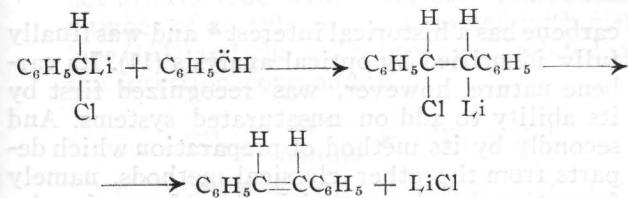
The more simple carbene, phenylcarbene, may be obtained by the direct addition of chlorocar-

bene to phenyllithium (85). The intermediate lithium compound eliminates then lithium chloride. Here only lithium chloride is lost, since there is not adjacent methylene group, to facilitate olefin formation.

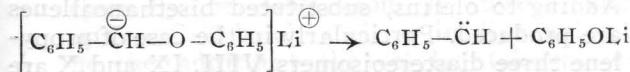


A number of alkyl carbenes has been prepared by the above reaction sequence, and attempts were made to determine whether the  $\text{RCHLiCl}$  is a real intermediate (18). Its formation is highly favored.

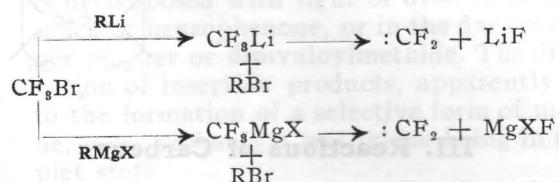
In the absence of olefins or other nucleophiles phenylcarbene dimerizes to stilbene, or polymerizes (85). These side products are responsible for the low yields (13-35%) of phenylcyclopropanes obtained in the presence of olefins. In fact, the formation of stilbene does not arise from dimerization of the carbene, but from reaction of the carbene with the lithium compound which then eliminates lithium chloride.



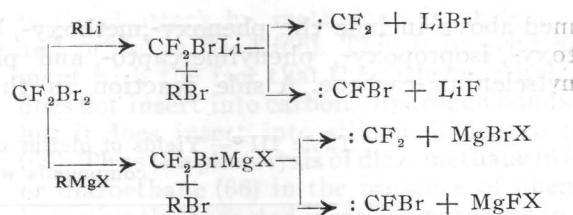
An alternative method of obtaining phenyl carbene, is by cleaving lithiumbenzylphenylether with strong bases (106).



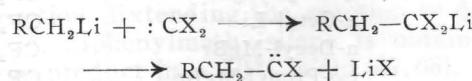
The  $\alpha$ -elimination of metal halides, particularly those of lithium, from carbon atoms, appears as a general method for the formation of a variety of carbenes. Thus reaction of alkyl-lithiums or Grignard reagents with tetrahalomethanes first form the halogenometal compounds, which then eliminate metal halide to produce the carbene (43).



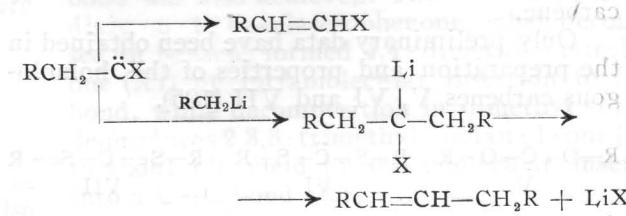
If difluorodibromomethane is used instead of the trifluorobromomethane, then bromofluorocarbene forms in addition to difluoromethylene (43).



In the presence of cyclohexene, difluorocarbene prepared from trifluoromethane and n-butyllithium, adds to the double bond to give difluoronorcarane (42). However, in the absence of olefins, these carbenes react with the excess of metalalkyl by inserting between the alkyl radical and the metal (43). These halogenometal compounds show the same instability like the trihalolithium methanes, and loose metal halide to form a new carbene.

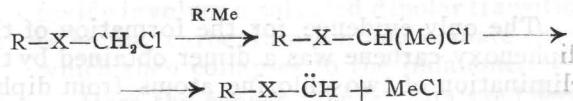


This new carbene undergoes two reactions. Either, if R is a secondary alkyl, a hydride anion shift takes place to give a vinylidene halide, or if R is a primary alkyl in the presence of excess of alkylmetal, the carbene inserts between the alkyl radical and the metal, which then eliminates the metal halide to form an olefin.



The elimination of metal halide to form an olefin, appears to be a good method for the preparation of odd numbered carbon-containing alkenes which are produced in a relatively good yield. In table III are given the yields of such olefins prepared by the action of alkylolithiums and Grignard reagents on tetrahalomethanes.

Further examples of spontaneous elimination of metal halide from the same carbon atom give a number of interesting carbenes. Thus carbenes containing oxygen (104), sulfur (103) and selenium (107) may be formed from their organolithium or organopotassium compounds,



where X is oxygen, sulfur or selenium. The metalation reagents used are either potassium t-butoxide, n-butyllithium, dicyclohexylamine-lithium, or t-butyllithium, and metalation up to 70% has been attained. The carbenes for-

med above include the phenoxy-, methoxy-, butoxy-, isopropoxy-, phenylmercapto-, and phenylselenium-carbene. A side reaction in these

The most striking example of the formation of a carbene, is the preparation of the C<sub>8</sub> dicarbene. The elucidation of the structure of this

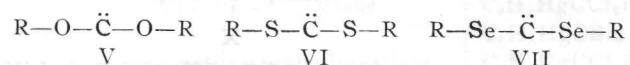
Table III\*—Yields of olefins obtained in the reaction of organometallic compounds with tetrahalomethanes.

Reactants		Olefin	Yield (%)
Organometallic Compound	Tetrahalomethane		
n-Propyl-MgBr	CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Heptene-3	43
n-Butyl-MgBr	CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Nonene-4	72
n-Butyl-Li	CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Nonene-4	67
n-Butyl-Li	CF <sub>3</sub> Br	Nonene-4	62
n-Amyl-MgBr	CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Undecene-5	42
n-Octyl-MgBr	CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Heptadecene-8	59
n-Octyl-Li	CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Heptadecene-8	54
n-Decyl-MgBr	CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Heneicosene-10	37
iso-Propyl-MgBr	CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1-Bromo-2-methyl-propene-1	61
iso-Butyl-MgBr	CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1-Fluoro-2-methyl-propene-1	52
		1-Bromo-3-methyl-butene-1	
		1-Fluoro-3-methyl-butene-1	

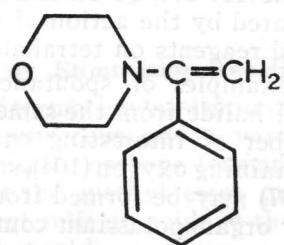
\* Reference (43).

eliminations is the formation of monochlorocarbene.

Only preliminary data have been obtained in the preparation and properties of the homologous carbenes V, VI and VII (105).



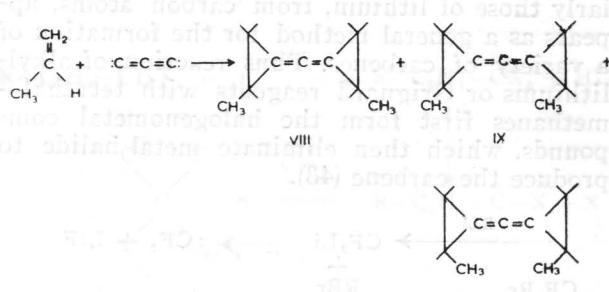
Of these only a sulfur containing carbene was prepared by the spontaneous decomposition of its diazo compound, the final product being a dimer, if decomposed alone, and a cyclopropyl adduct, only with the following olefin:



The only evidence for the formation of the diphenoxycarbene was a dimer obtained by the elimination of two chlorine atoms from diphenoxydichloromethane.

In principle, these carbenes should be electrophilic, but their electrophilicity is reduced due to the presence of the two adjacent oxygen or sulfur atoms and thus they do not add to normal olefins.

carbene has a historical interest \* and was finally fully identified by optical analysis (11). Its carbene nature, however, was recognized first by its ability to add on unsaturated systems. And secondly by its method of preparation which departs from the other classical methods, namely formation by decomposition, or formation by elimination reactions. It is simply prepared by evaporizing carbon at a temperature of 3650°C (14), in high vacuum ( $10^{-3}$  to  $10^{-5}$  mm) (14, 118). Adding to olefins, substituted bisethanoallenes are produced. Particularly in the case of propylene three diastereoisomers VIII, IX and X are formed in a 1:2:1 ratio.



### III. Reactions of Carbenes

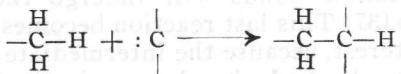
#### A) Insertion Reactions

One of the fundamental reactions of methyl-

\* Cf. reference (17), p. 237.

lene is its ability to insert in carbon - hydrogen bonds. The term «insertion» is used merely to denote the net result and it does not imply any specific detailed mechanism for the insertion process, which apparently is more complex than a simple insertion between the elements. Until very recently (17), dihalocarbenes, as well as certain other substituted methylenes, were not known to exhibit this reaction.

The more numerous insertion reactions involve primary hydrogens attached to carbon atoms.

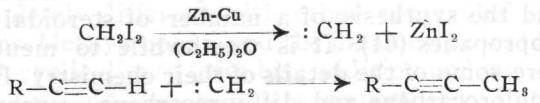


There are, however, several reactions in which secondary hydrogens undergo the insertion reaction,



and in one instance dichlorocarbene inserts to the tertiary hydrogen atom of cumene (38).

In general, if the reacting molecule contains unsaturated bonds, usually a mixture of insertion and addition products is obtained. This is not always true with acetylenic compounds. A number of acetylenes were reacted with methylene (131) and the only products isolated were the insertion compounds.

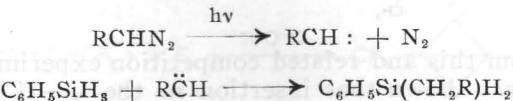


This reaction not only provides a way of synthesizing homologous acetylenes, but it also represents a new method of extending a carbon chain by one carbon atom. If, however, there is no free C-H bond, such as in diphenylacetylene, then addition to the acetylene takes place (10).

The indiscriminate action of methylene on ethylenic compounds, in terms of insertion and addition products obtained from these reactions, has been the subject of extensive research. It is now possible to minimize the insertion reactions of methylene by the use of catalysts such as benzophenone, ferric dipivaloylmethide, or copper powder (64). In these experiments diazomethane is decomposed with light of 3130 Å in the presence of benzophenone, or in the dark with copper powder or dipivaloylmethide. The discrimination of insertion products, apparently is due to the formation of a selective form of methylene, most probably a methylene being in the triplet state.

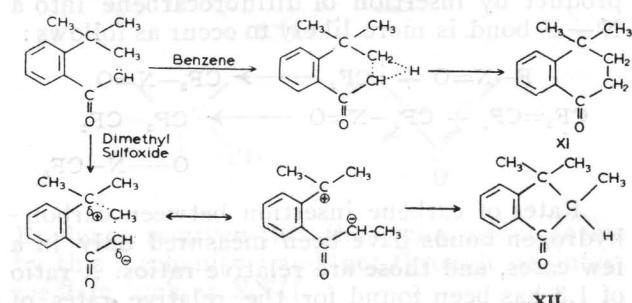
Not only carbon - hydrogen bonds are attacked by the carbenes, but also the homologous silicon - hydrogen bonds to give insertion products. It appears that the relative rate of Si-H

to C-H attack by methylene is at least 10:1 and probably 30:1 (66). This is in good agreement with the fact that the carbene, ethyliedine, does not insert into carbon - hydrogen bonds (44), but it does insert into silicon - hydrogen bonds (66). Thus the photolysis of diazomethane (67, 68), or diazoethane (66) in the presence of phenylsilane give the expected insertion products in 70% and 5% yields respectively.



While the reaction with methylene proceeds further to form phenyldimethylsilane (67, 68), no phenyl diethylsilane could be detected in the reaction of ethyliedine (66). Here again the presence of copper catalysts inhibits the insertion reaction. Extending the reaction to diphenylsilane, diphenylmethylsilane is obtained as the sole product in a 50% yield (67, 68). Germanes react similarly. Both diphenylmethylgermane and diphenyldimethylgermane are obtained from diphenylgermane, and triethylmethylgermane from triethylgermane (67, 68).

Not only into a C-H, Si-H, or Ge-H bonds insertion of carbenes will take place, but the intramolecular insertion into a carbon - carbon bond was also achieved. The key compound,  $\alpha$ -diazoo-t-butylacetophenone, when decomposed in benzene formed 4,4-dimethyl-tetral-1-one (XI) by intramolecular insertion to C-H bond, while decomposition in dimethyl sulfoxide produces 2,3,3-trimethyl-indan-1-one (XII) in about 1% yield by intramolecular insertion into a C-C bond (72).

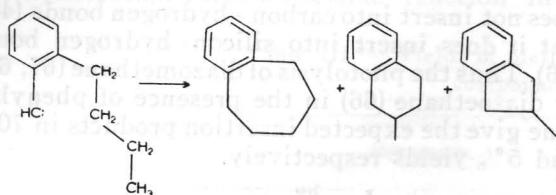


It appears that the preferential formation of 2,3,3-trimethyl-indan-1-one in dimethyl sulfoxide involves a solvated dipolar transition state having carbonium ion and enolate character, which then collapses to the indanone.

Here the copper powder catalysed decomposition of the diazoketone in benzene to give the C-H insertion product, is critical, but also in contrast from what it has been stated above.

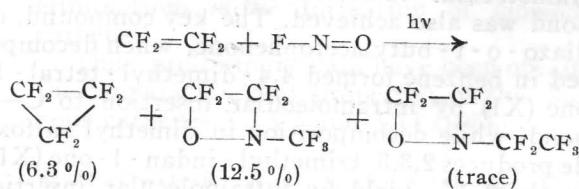
The above intramolecular insertion reaction is not strange at all. Ortho - substituted phenyl

carbene is known to undergo this reaction readily (53).

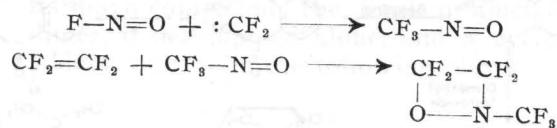


From this and related competition experiments it was shown that insertion in the C—H bond of an aliphatic methylene group takes place more readily than insertion in the C—H bond of an aliphatic methyl group (53). A similar observation was made with chlorocarbene, which was found to insert much faster in the C—H bond of a methylene group of pentane than in those of the methyl groups (20).

Although methylene is without action on bonds containing fluorine, such as C—F bonds (79), difluorocarbene is a more selective carbene in its reactions and will insert in a nitrogen-fluorine bond (2). The reactants used in this experiment were nitrosyl fluoride and tetrafluoroethylene, the latter used for the formation of difluorocarbene. In the overall reaction



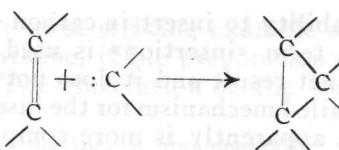
the mechanism of the formation of the second product by insertion of difluorocarbene into a N—F bond is more likely to occur as follows:



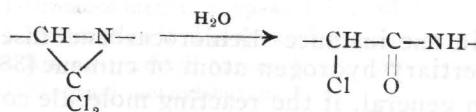
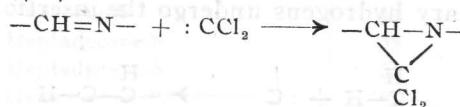
Rates of carbene insertion between carbon-hydrogen bonds have been measured only in a few cases, and those are relative ratios. A ratio of 1.3 has been found for the relative rates of insertion of methylene into C—H and C—D bonds (16). A larger ratio of 1.96, however, has been measured for insertion into the allylic C—H and C—D bonds of cis-butene-2 and cis-butene-2-d<sub>8</sub>, while the ratio for insertion into the vinylic bonds is 1.55 (116).

#### B) Addition Reactions

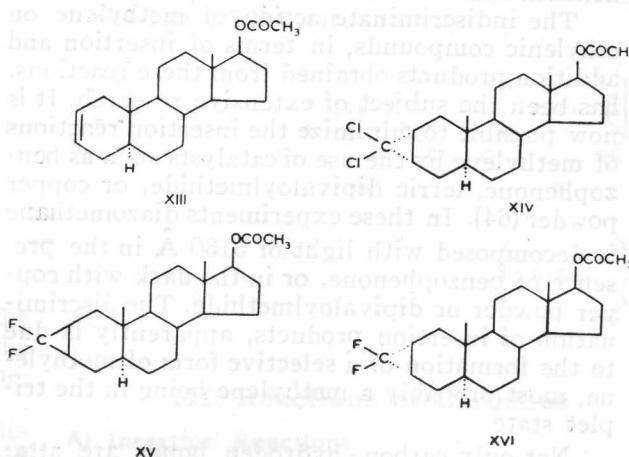
The most studied reactions of carbenes are those in the presence of olefins. The carbenes, in general, will add to the isolated double bond to form a cyclopropane derivative.



This reaction has been well reviewed in the past and it only remains to discuss modern developments, and particularly the case where several isomers arise, and the assignment of their structure. The reaction has been extended to other unsaturated systems, and thus carbon-nitrogen double bonds will undergo the typical addition (37). This last reaction becomes of particular interest, because the intermediate ethylenimine can be hydrolysed quantitatively to an amide (24).

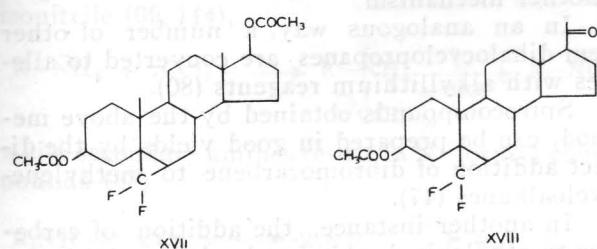


The ease of addition of carbenes to ethylenes enables one to obtain compounds, previously unknown, or to synthesize substances which require tedious procedures. Such instances are exemplified by the novel synthesis of methylene-cyclopropane, from methylene and allene (7), and the synthesis of a number of steroidal cyclopropanes (61). It is worthwhile to mention here some of the details of their chemistry. Both dichlorocarbene and difluorocarbene, generated from sodium trichloroacetate and sodium chlorodifluoroacetate respectively, add to  $\Delta^2$ -androstene-17 $\beta$ -ol acetate (XIII) to form one adduct XIV from dichlorocarbene, and two adducts, XV and XVI from difluorocarbene.

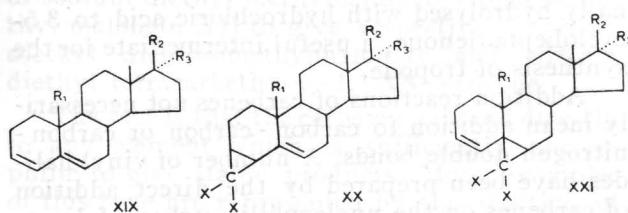


On the other hand, while the less electrophilic difluorocarbene reacts readily with both

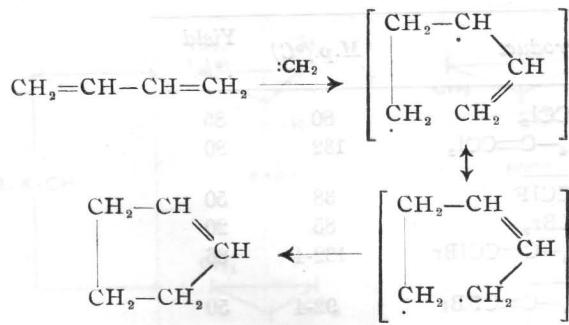
$\Delta^5$ -androstene- $3\beta,17\beta$ -diol diacetate and  $\Delta^{5,16}$ -pregnadiene- $3\beta$ -ol-17-one acetate to give the adducts XVII and XVIII respectively, dichlorocarbene fails to do so.



In the case of doubly unsaturated steroids of the type XIX, cyclopropyl adducts of the types XX and XXI are formed with both dichloro- and difluorocarbenes.

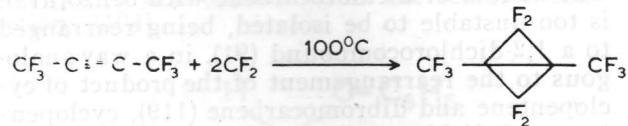


In the absence of a  $C_{10}$  methyl group in a steroid  $\Delta^{5,5}$ -diene, dichlorocarbene adds exclusively to the  $\Delta^5$ -double bond. The results are completely different with other conjugated systems. Methylenes (31) and the dihalocarbenes (36) with cyclic dienes form bis-addition and mono- and bis-addition products respectively. Butadiene and methylene prepared from methylene iodide, form vinylcyclopropane and dicyclopropyl (87), and butadiene and methylene, prepared from diazomethane, produce vinylcyclopropane and cyclopentene (41). Here the formation of cyclopentene has arisen by a free radical mechanism.



Carbethoxymethylene is equally electrophilic and reacts with butadiene to give only a mixture (45:55) of cis-trans 2-vinyl-cyclopropane carboxylic acid ester (124). Similarly, carbethoxymethylene adds to chloroprene as a 1,2-addition (33), the 5-decenes (65), the stilbenes

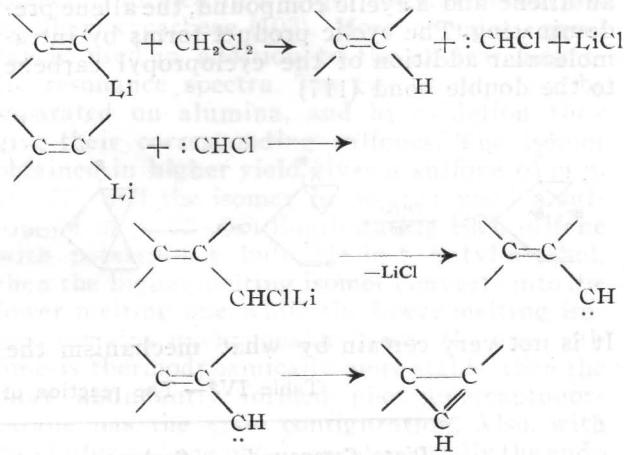
and the 4-octenes (35). While methylene (31) and dichlorocarbene (32) do not react appreciably with acetylenic bonds, and carbethoxymethylene (32, 34) and dibromocarbene (125) give only a monoadduct with them, difluorocarbene prepared from  $(CF_3)_2PF_2$  (76) adds doubly to hexafluoro-2-butyne to yield 1,3-bis-(trifluoromethyl)-2,2,4-tetrafluorobicyclobutane (77).



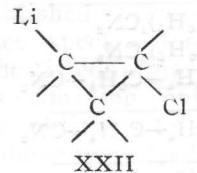
This is a rather strange result compared to the other carbenes, since the electrophilic character of methylene and of the dihalocarbenes stands in the following order:



From the above discussion it becomes apparent that the formation of cyclopropenes, by the direct addition of carbenes to acetylenes is not a general reaction path. An alternative method to cyclopropenes is the intramolecular cyclization of alkenylcarbenes (22).



Evidence is given that the cyclopropene forms by this mechanism and not through an intermediate such as XXII,

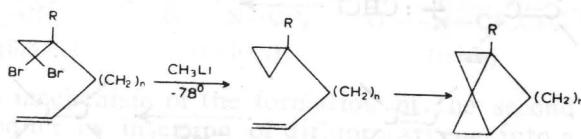


which loses spontaneously lithium chloride.

It is a peculiar phenomenon that the carbenes not always (17) will attack the other nucleophilic centers, such as oxygen or nitrogen atoms, in an unsaturated molecule. Experience

has shown that direct addition to the double bond will take place easily. Thus, the chromenes (89) in contrast to thiochromenes, give well defined cyclopropyl adducts. 2,5-Dihydrofuran with dichloro- or dibromocarbenes, in addition to the cyclopropane derivative forms an insertion compound (1) in a manner similar to that of indoles (94,98) and 1,2,3,4-tetrahydrocarbazole (98). The adduct of dichlorocarbene with benzofuran is too unstable to be isolated, being rearranged to a 1,2-dichlorocompound (91), in a way analogous to the rearrangement of the product of cyclopentene and dibromocarbene (119), cyclopentene and dichlorocarbene (5), norbornylene and dichlorocarbene (5, 48). Benzothiophene fails to react with dichlorocarbene (91). The failure of sulfur-containing unsaturated compounds to react at all with the carbenes is probably due to complex formation of the sulfur atom with the carbene, while oxygen or nitrogen atoms can normally enrich the electron density of an adjacent double bond by utilizing their unshared p-orbital electrons more effectively than can sulfur.

In some instances the carbenes undergo intramolecular additions. 1,1-Dibromo-2-alkenylcyclopropanes react with methylolithium to give an allene and a cyclic compound, the allene predominating. The cyclic product forms by intramolecular addition of the cyclopropyl carbene to the double bond (117).



It is not very certain by what mechanism the

Table IV\*—The reaction of diazocompounds with carbenes.

Diazo Compound	Carbene	Product	M.p./°C)	Yield /%
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	CCl <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	80	85
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CN <sub>2</sub>	CCl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C=CCl <sub>2</sub>	132	80
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	CClF	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=CClF	38	50
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	CBr <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=CBr <sub>2</sub>	85	20
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CN <sub>2</sub>	CClBr	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C=CClBr	132-4	66
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CN <sub>2</sub>	CFBr	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C=CFBr	92-4	50
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CN <sub>2</sub>	CClC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C=CClC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120-2	40
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CN <sub>2</sub>	CBrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C=CBrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	130	25

\* Reference (95).

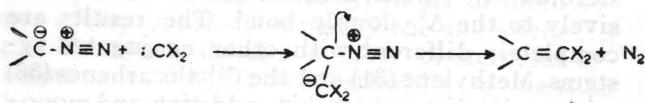
allene is formed. Probably from the carbene by a hydride anion abstraction and ring opening, a property very common among alkyl carbenes (59). This does not exclude the possibility of another mechanism.

In an analogous way, a number of other gem-dihalocyclopropanes are converted to alenes with alkylolithium reagents (80).

Spirocompounds obtained by the above method, can be prepared in good yields by the direct addition of dibromocarbene to methylene-cycloalkanes (47).

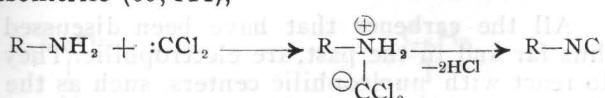
In another instance, the addition of carbenes to ethylenic double bonds give useful intermediates for the preparation of substances difficult to obtain. Such is the case of the addition of dichlorocarbene to 1-ethoxycyclohexene (90) to give 1-ethoxy 7,7-dichloronorcarane, which in turn is rearranged in hot quinoline and finally hydrolysed with hydrochloric acid to 3,5-cycloheptadienone, a useful intermediate for the synthesis of tropone.

Addition reactions of carbenes not necessarily mean addition to carbon-carbon or carbon-nitrogen double bonds. A number of vinyl halides have been prepared by the direct addition of carbenes on the nucleophilic carbon of diazo compounds (95). The mechanism of this reaction may be visualized as follows:

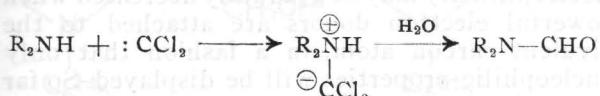


The reaction is carried out at such low temperatures (10-20°C) that there is no argument about the nature of addition, since the diazocompounds used decompose at such higher temperatures. In table IV are given the vinyl compounds and their yields prepared by this method.

This type of direct addition of a carbene on the nucleophilic atom of a molecule is observed very often with amines. Dichlorocarbene adds on primary amines to give as a final product an isonitrile (69, 114),

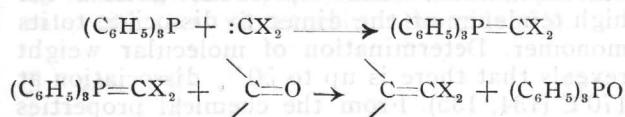


while secondary amines result in N-formyl compounds (88).

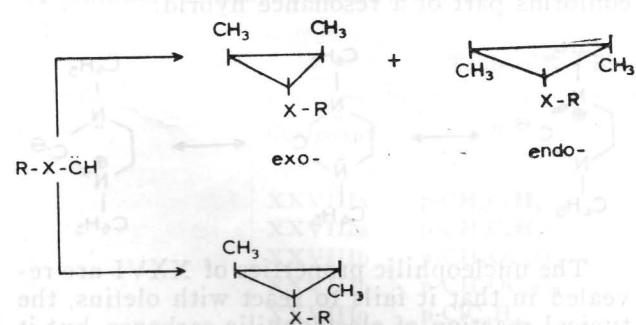


Liquid ammonia and dihalocarbenes, after treatment with water, give ammonium cyanate (123). Furthermore, dichlorocarbene adds on the anions of sodium diethyl methylmalonate (70), and diethyl malonate (71) to give respectively sodium diethyl dichloromethylmalonate and sodium diethyl tetracarbethoxy-1,1,3,3-propene.

The fact is that the carbenes will add directly to any element which is sufficiently nucleophilic to give stable products. More examples of this type are represented by the reaction of triphenylphosphine with methylene (139) or the dihalocarbenes (120). The resulting triphenylphosphinemethylenes are very important intermediates, in view of the fact that they can undergo the Wittig reaction to produce olefins.



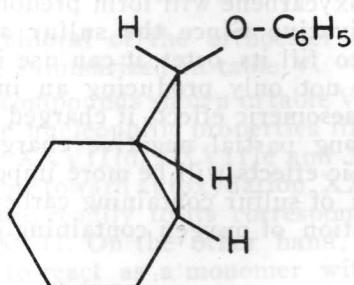
Very interesting results have been obtained from the addition of oxygen, sulfur or selenium containing carbenes to olefins. These carbenes add stereospecifically as a cis addition to the double bond of cis- and trans-butene-2.



From this fact it appears that the mentioned carbenes, at the instant of reaction exist as singlets. With olefins which do not have a center of symmetry one obtains exo-endo isomeric mixtures. Surprisingly enough, it is found that sometimes the thermodynamically unfavored endo isomer

is formed in preference \* which indicates in the transition state of the addition not only steric effects have to be considered, but also electronic effects.

Phenoxy carbene adds to cyclohexene in an exo-endo mixture of 7-phenoxy norcarane, where the exo-isomer XXIII is obtained in larger ratio, 2:1 to 4:1, depending on the reaction conditions (104).



XXIII

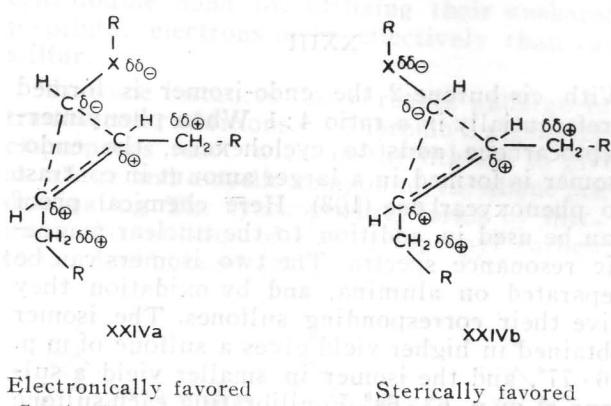
With cis-butene-2 the endo-isomer is formed preferentially in a ratio 4:1. When phenylmercaptocarbene adds to cyclohexene, the endo-isomer is formed in a larger amount in contrast to phenoxy carbene (103). Here chemical proof can be used in addition to the nuclear magnetic resonance spectra. The two isomers can be separated on alumina, and by oxidation they give their corresponding sulfones. The isomer obtained in higher yield gives a sulfone of m.p. 76-77°, and the isomer in smaller yield a sulfone of m.p. 63-64°. Equilibrating each sulfone with potassium t-butoxide in t-butyl alcohol, then the higher melting isomer converts into the lower melting one, while the lower melting isomer remains unchangeable. Since the exo-sulfone is thermodynamically more stable, then the more abundantly formed phenylmercaptonorcarane has the endo configuration. Also, with cis-butene-2 one obtains preferentially the endo isomer with the phenylmercapto group and both methyl groups in cis-position (101, 105).

The same applies to phenylselenium carbene as to phenylmercaptocarbene (107). If one accepts the fact established repeatedly by nuclear magnetic resonance spectra for cyclopropane derivatives, that the cis-coupling constant is larger than the trans-coupling constant (52), it is concluded that the additions to either cyclohexene or 1,3-cyclohexadiene lead mainly to the endo isomer.

These strange stereochemical facts can be explained if one assumes a transition intermediate, such as XXIV, in which both steric and

\* Comparable results are obtained with the phenylhalocarbenes (21).

electronic effects play a part. The intermediate XXIVb leading to the exo-isomer, would be electronically unfavored due to the large separation of charges, but sterically favored. Therefore, depending on which effect predominates, either the exo or endo isomer is preferably formed. This hypothesis also explains the addition of phenylmercaptocarbene even in those cases which preferentially form the endo derivative, while phenoxy carbene will form predominantly the exo derivative. Since the sulfur atom has the ability to fill its octet, it can use its negative charge not only producing an inductive, but also a mesomeric effect, if charged by a relatively strong partial negative charge. Thus the electronic effects will be more important in the addition of sulfur containing carbenes than in the addition of oxygen containing carbenes (101).



Electronically favored  
Sterically unfavored

Sterically favored  
Electronically unfavored

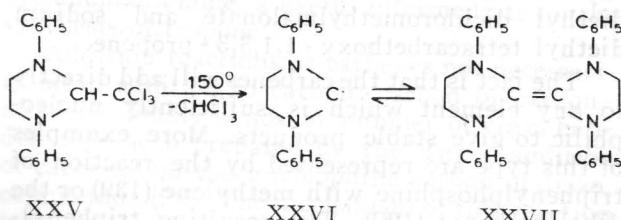
The addition of carbenes to olefins is generally stereospecific. Starting with cis- or trans-olefins one obtains cis- or trans-cyclopropanes respectively. This is because the carbenes are thought to be in the singlet state. However, diphenylcarbene behaves as a biradical (84), reacting with oxygen (3), abstracting a halogen atom from trichlorobromomethane (83) and not adding stereospecifically to olefins (17). Although, this is true when diphenylcarbene is prepared from diphenyldiazomethane, its preparation from diphenyldibromomethane and methylolithium results in completely stereospecific reactions in the presence of olefins (19).

The use of carbene chemistry in organic synthesis cannot be regarded as a purely academic tool only, for industry already has found them useful and a few patents have been issued. These methods make use of the addition of dichlorocarbene prepared from either sodium trichloroacetate (113) or chloroform (12), of carbethoxycarbene prepared from ethyl diazoacetate (13), and of methylene prepared from methylene iodide (115), to substituted olefins. Also,

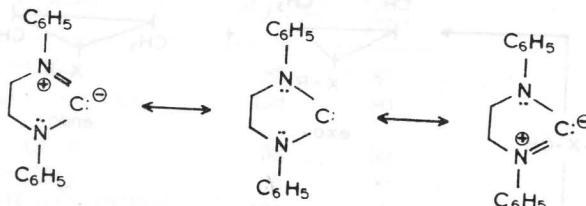
other synthetic applications of the carbenes have been described (60).

#### IV. The Nucleophilic carbenes

All the carbenes that have been discussed thus far and in the past, are electrophilic. They do react with nucleophilic centers, such as the olefins, and in general with centers which readily supply a pair of electrons. However, this electrophilicity may be gradually decreased when powerful electron donors are attached to the divalent carbon atom, in a fashion that only nucleophilic properties will be displayed. So far only a few nucleophilic carbenes have been studied. The first to be described, is the substance XXVI derived from the imidazoline derivative XXV, and exists in equilibrium with its dimer XXVII.

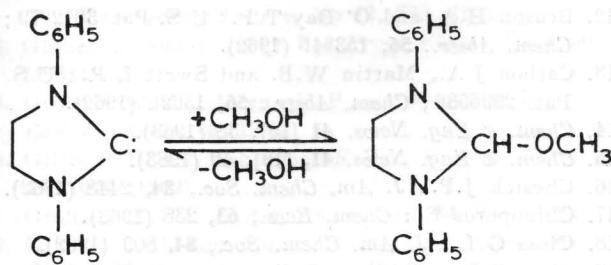


That the carbene XXVI is an intermediate in the formation of bis-1,3-diphenyl-2-imidazolidinylidene (XXVII) is shown from the high tendency of the dimer to dissociate to its monomer. Determination of molecular weight reveals that there is up to 50% dissociation at 170°C (134, 135). From the chemical properties of the dimer, it is seen that dissociation occurs at even normal temperatures, so that safely one may regard the product of XXV as a mixture of the carbene and of the dimer XXVII. This unusual stability of the carbene XXVI may be explained, only if one assumes that it conforms part of a resonance hybrid.

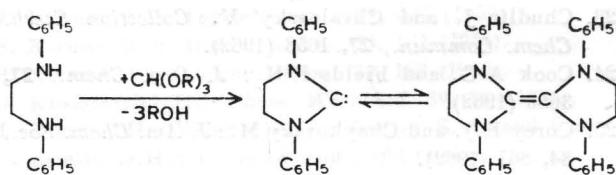


The nucleophilic properties of XXVI are revealed in that it fails to react with olefins, the typical reaction of electrophilic carbenes, but it does react with the strongly electrophilic double bond of tetracyanoethylene to give a cyclopropane derivative. Furthermore, only products of nucleophilic attack of XXVI are formed with compounds which have an electrophilic center, such as alcohols, ketones, aldehydes, and water. Moreover, it will react with oxygen (75, 134,

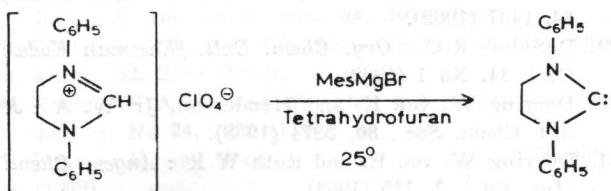
135). On the other hand, acids react readily to form salts. Many of these addition reactions are reversible and the carbene may be regenerated.



The above observation led to the discovery of two new simple syntheses of the carbene. In the first, dianilinoethane and an orthoformic ester react with elimination of alcohol, to give the equilibration mixture of the monomer and dimer in a yield better than 90% (134, 135).

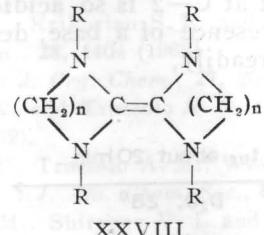


In the second method, the carbene is obtained by reacting 1,3-diphenylimidazolinium perchlorate with mesitylmagnesium bromide (75).



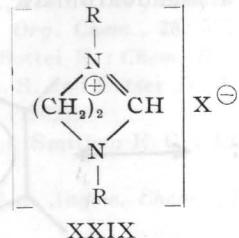
A number of bis-imidazolidinylidenes of the

general type XXVIII, have been prepared (136)



by the chloral or the orthoester method, and they are summarized in table V.

The compounds shown in table V, have about the same nucleophilic properties like the dimer XXVII. XXVIIId, XXVIIIE and XXVIIIf are very stable toward autoxydation. XXVIIIf oxidizes more readily to its corresponding ketone than XXVII. On the other hand, XXVIIIE is capable to react as a monomer with acids like XXVII, to give salts such as XXIX.



The color reaction with methanol that can be observed for quite a long time in the case of XXVII, appears only for a few seconds with XXVIIIf. XXVIIIf and XXVIIIf give not only with alcohols, but also with acids color reactions.

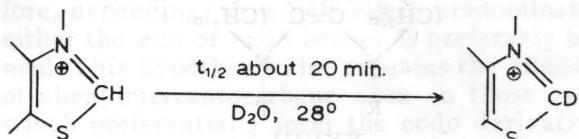
As a consequence of the development of nucleophilic carbene chemistry, the action of thiamine in catalyzing the decarboxylation of pyruvic acid, is now known to involve a nucleophilic carbene (9,134,135). The reaction takes

Table V\*.— Bis-Imidazolidinylidenes.

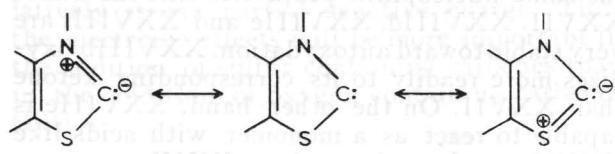
Compound	R	n	Method	Yield (%)
XXVIIIA	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	2	Chloral	50
XXVIIIA	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	2	Orthoester	80
XXVIIIf	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	2	Chloral	70
XXVIIIf	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	2	Orthoester	75
XXVIIIC	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	2	Chloral	45
XXVIIIC	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	2	Orthoester	90
XXVIIId	p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	2	Chloral	45
XXVIIIE	α-Naphthyl-	2	Orthoester	90
XXVIIIf	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	3	Orthoester	—
XXVIIIf	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	3	Orthoester	10

\* Reference (136).

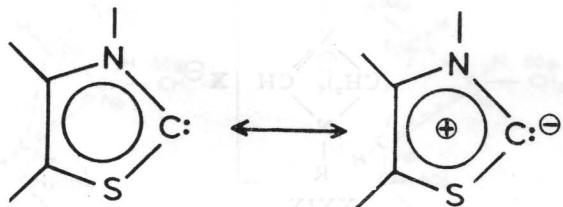
place at the C-2 atom of the thiazole ring. The hydrogen atom at C-2 is so acidic, that even without the presence of a base, deuterium exchange occurs readily,



while in the presence of a base the anion forms. The stability of this anion, is now recognized to be due to carbene-zwitterion resonance,



or even due to a pseudoaromatic character.



In its chemical behavior, the anion of thiamine acts as a nucleophilic carbene attacking the electrophilic center of pyruvic acid.

### ΠΕΡΙΑΨΙΣ

Ηρόσφατοι πρόσδοι εἰς τὴν χημείαν τῶν καρβενίων

‘Υπό ΕΥΘΥΜΙΟΥ ΧΙΝΟΠΙΩΡΟΥ

‘Ανασκόπησις τῆς χημείας τῶν καρβενίων τῆς χρονικῆς περιόδου 1962-1963.

### R E F E R E N C E S

1. Anderson J.C. and Reese C.B.: *Chem. & Ind.*, 575 (1963).
2. Andreades S.: *Chem. & Ind.*, 782 (1962).
3. Bartlett P.D. and Traylor R.G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3408 (1962).
4. Bergmann E.D., Ginsburg D. and Lavie D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5012 (1950).
5. Bergman E.: Abstracts of Papers, 142nd National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, N.J., Sept., 1962, p. 79-Q.
6. Bevan W.I., Haszeldine R.N. and Young J.C.: *Chem. & Ind.*, 789 (1961).
7. Blomquist A.T. and Connolly D.J.: *Chem. & Ind.*, 310 (1962).
8. Breslow R., Haynie R. and Mirra J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 247 (1959).
9. Breslow R.: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **98**, 445 (1962).
10. Breslow R., Hover H. and Chang H.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3168 (1962).
11. Brewer L. and Engelke J.L.: *J. Chem. Phys.*, **36**, 992 (1962).
12. Bruson H.A. and O'Day T.P.: U.S. Pat. 3012079; *Chem. Abstr.*, **56**, 15384f (1962).
13. Carbon J.A., Martin W.B. and Swett L.R.: U.S. Pat. 2996536; *Chem. Abstr.*, **56**, 1362h (1962).
14. *Chem. & Eng. News*, **41** [16], 38 (1963).
15. *Chem. & Eng. News*, **41**, [19], 40 (1963).
16. Chesick J.P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2448 (1962).
17. Chinoporus E.: *Chem. Revs.*, **63**, 235 (1963).
18. Closs G.L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 809 (1962).
19. Closs G.L. and Closs L.E.: *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **1**, 334 (1962).
20. Closs G.L. and Coyle J.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4350 (1962).
21. Closs G.L., Moss R.A. and Coyle J.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4985 (1962).
22. Closs G.L. and Closs L.E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 99 (1963).
23. Chudlín J. and Chvalovsky V.: *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 1658 (1962).
24. Cook A.G. and Fields E.K.: *J. Org. Chem.*, **27**, 3686 (1962).
25. Corey E.J. and Chaykovsky M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 867 (1962).
26. Cristol S.J. and Harrington J.K.: *J. Org. Chem.*, **28**, 1413 (1963).
27. Cvetanovic' R.J. and Doyle L.C.: *J. Chem. Phys.*, **37**, 543 (1962).
28. Dauben W.G. and Willey F.G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1497 (1962).
29. DeSelms R.C.: *Org. Chem. Bull. (Eastman Kodak Co.)*, **34**, No 1 (1962).
30. Doering W. von E. and Henderson, Jr. W. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5274 (1958).
31. Doering W. von E. and Roth W.R.: *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **2**, 115 (1963).
32. D'yakonov I.A. and Danilkina L.P.: *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 1008 (1962).
33. D'yakonov I.A. and Nizovkina T.V.: *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 3450 (1962).
34. D'yakonov I.A., Komendantov M.I. and Korshunov S.P.: *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 923 (1962).
35. D'yakonov I.A., Komendantov M.I., Fu K.-H. and Korichev G.L.: *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 928 (1962).
36. Farah B.S. and Gilbert E.E.: *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 568 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 6713d (1963).
37. Fields E.K. and Sandri J.M.: *Chem. & Ind.*, 1216 (1959).
38. Fields E.K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1744 (1962).
39. Fields E.K. and Meyerson S.: *J. Org. Chem.*, **28**, 1915 (1963).
40. Franzen V. and Wittig G.: *Angew. Chem.*, **72**, 417 (1960).
41. Franzen V.: *Chem. Ber.*, **95**, 571 (1962).
42. Franzen V.: *Chem. Ber.*, **95**, 1964 (1962).

43. Franzen V. and Fikentscher L.: *Chem. Ber.*, **95**, 1958 (1962).
44. Frey H.M.: *Chem. & Ind.*, 218 (1962).
45. Frey H.M.: *J. Chem. Soc.*, 2293 (1962).
46. Frey H.M.: *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 516 (1962).
47. Funakubo E., Moritani I., Murahashi S. and Tuji T.: *Tetrahedron Letters*, No **12**, 539 (1962).
48. Ghosez L. and Laroche P.: *Proc. Chem. Soc.*, 90 (1963).
49. Gibbons W.A., Allen W.F. and Gunning H.E.: *Can. J. Chem.*, **40** (1962).
50. Gillis B.T. and Schimmel K.F.: *J. Org. Chem.*, **27**, 1071 (1962).
51. Graham W.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1063 (1962).
52. Graham J.D. and Rogers M.T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2249 (1962).
53. Gutsche C.D., Bachman G.L. and Coffey R.S.: *Tetrahedron*, **18**, 617 (1962).
54. Hine J. «Physical Organic Chemistry», McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N.Y., 1962, p. 484.
55. Hruby V.J. and Johnson A.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3586 (1962).
56. Huisgen R.: *Angew. Chem.*, **67**, 439 (1955).
57. Kirmse W.: *Angew. Chem.*, **71**, 537 (1959).
58. Kirmse W.: *Angew. Chem.*, **73**, 161 (1961).
59. Kirmse W.: *Angew. Chem.*, **74**, 183 (1962).
60. Kloosterziel H.: *Chem. Weekblad*, **59**, 77 (1963).
61. Knox L.H., Velarde E.V., Berger S.M. and Cuadriello D.H.: *Chem. & Ind.*, 860 (1962).
62. Knunyants I.L., Gambaryan N.P. and Rokhlin E.M.: *Uspekhi Khim.*, **27**, 1361 (1958).
63. Komrsová H. and Farkás J.: *Collection Czech. Chem. Commun.*, **25**, 1977 (1960).
64. Kopecký K.R., Hammond G.S. and Leermakers P.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1015 (1962).
65. Kostikov R.R. and D'yakonov I.A.: *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 2389 (1962).
66. Kramer K.A.W. and Wright A.N.: *Tetrahedron Letters*, No **24**, 1095 (1962).
67. Kramer K. and Wright A.: *Angew. Chem.*, **74**, 468 (1962).
68. Kramer K. and Wright A.: *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **1**, 402 (1962).
69. Krapcho A.P.: *J. Org. Chem.*, **27**, 1089 (1962).
70. Krapcho A.P.: *J. Org. Chem.*, **27**, 2375 (1962).
71. Krapcho A.P., Huyffer P.S. and Starer I.: *J. Org. Chem.*, **27**, 3096 (1962).
72. Lansbury P.T. and Colson J.G.: *Chem. & Ind.*, 821 (1962).
73. Leermakers P.A. and Vesley G.F.: *J. Org. Chem.*, **28**, 1160 (1963).
74. Leitich J.: *Osterr. Chemiker-Ztg.*, No **6**, 164 (1960).
75. Lemal D.M. and Kawano K.I.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1761 (1962).
76. Mahler W.: Abstracts, 2nd International Symposium on Fluorine Chemistry, Estes Park, Colo., 1962, p. 90.
77. Mahler W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4600 (1962).
78. McElvain S.M. and Weyna P.L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2586 (1959).
79. Miginiac P.: *Bull. Soc. Chim. France*, 2000 (1962).
80. Moore W.R. and Ward H.R.: *J. Org. Chem.*, **27**, 4179 (1962).
81. Moore W.R., Krikorian S.E. and LaPrade J.E.: *J. Org. Chem.*, **28**, 1404 (1963).
82. Moss R.A.: *J. Org. Chem.*, **27**, 2683 (1962).
83. Murray R.W. and Trozzolo A.M.: *J. Org. Chem.*, **27**, 3341 (1962).
84. Murray R.W., Trozzolo A.M., Wasserman E. and Yager W.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3213 (1962).
85. Nefedov O.M., Shiryaev V.I. and Petrov A.D.: *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 662 (1962).
86. Nesmeyanov A.N., Freidlina R.Kh. and Velichko: *Doklady Akad. Nauk S.S.R.*, **114**, 557 (1957).
87. Overberger C.G. and Halek G.W.: *J. Org. Chem.*, **28**, 867 (1963).
88. Pierce A. and Joullie M.M.: *J. Org. Chem.*, **27**, 2220 (1962).
89. Parham W.E. and Huestis L.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 818 (1962).
90. Parham W.E., Soeder R.W. and Dodson R.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1755 (1962).
91. Parham W.E., Fritz C.G., Soeder R.W. and Dodson R.M.: *J. Org. Chem.*, **28**, 577 (1963).
92. Quane D. and Bottei R.: *Chem. Revs.*, **63**, 430 (1963).
93. Rabinovitch B.S. and Setser D.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1765 (1962).
94. Rees C.W. and Smithen E.C.: *Chem. & Ind.*, 1022 (1962).
95. Reimlinger H.: *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **1**, 156 (1962).
96. Reutov O.A. and Lovtsova A.N.: *Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1716 (1960).
97. Reutov O.A. and Lovtsova A.N.: *Doklady Akad. Nauk S.S.R.*, **139**, 622 (1961).
98. Robinson B.: *Tetrahedron Letters*, No **4**, 139 (1962).
99. Schump N.: *Mededel. Vlaam. Chem. Ver.*, **24**, 65 (1962).
100. Schmeisser M., Schroter H., Schilder H., Massonne J. and Rossokpf F.: *Chem. Ber.*, **95**, 1648 (1962).
101. Schöllkopf U.: Private communication.
102. Schöllkopf U. and Hilbert P.: *Angew. Chem.*, **74**, 481 (1962).
103. Schöllkopf U. and Lehmann G.J.: *Tetrahedron Letters*, No **4**, 165 (1962).
104. Schöllkopf U., Lerch A. and Pitteroff W.: *Tetrahedron Letters*, No. **6**, 241 (1962).
105. Schöllkopf U.: Organic Chemistry Seminar, Massachusetts Institute of Technology, June 3, 1963.
106. Schöllkopf U. and Eisert M.: *Ann. Chem.*, **664**, 76 (1963).
107. Schöllkopf U. and Kuppers H.: *Tetrahedron Letters*, No **2**, 105 (1963).
108. Setser D.W., Rabinovitch B.S. and Placzek D.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 862 (1963).
109. Seyerth D. and Burlitch J.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1757 (1962).
110. Seyerth D., Burlitch J.M. and Heeren J.K.: *J. Org. Chem.*, **27**, 1491 (1962).

111. Seyerth D. and Towe R.H.: *Inorg. Chem.*, **1**, 185 (1962).
  112. Seyerth D., Minasz R.J., Treiber A.J.—H., Bur-litch J.M. and Dowd S.R.: *J. Org. Chem.*, **28**, 1163 (1963).
  113. Shell International Research Maatschappij, N.Y.: B. Pat. 874776; *Chem. Abstr.*, **56**, 8589f (1962).
  114. Shingaki J. and Takebayashi M.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 617 (1963).
  115. Simmons H.E.: U.S. Pat. 3074984; *Chem. Abstr.*, **58**, 18819g (1963).
  116. Simons J.W. and Rabinovitch B.S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1023 (1963).
  117. Skatteböö L.: *Chem. & Ind.*, 2146 (1962).
  118. Skell P.S. and Wescott L.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1023 (1963).
  119. Sonnenberg J. and Winstein S.: *J. Org. Chem.*, **27**, 748 (1962).
  120. Speziale A.J. and Ratts K.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 854 (1962).
  121. Tobey S. W. and West R.C.: Abstracts of Papers, 142nd National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, N.J., Sept. 1962, p. 95—Q.
  122. Viehe H.G., Franchimont E. and Valange P.: *Chem. Ber.*, **96**, 426 (1963).
  123. Viehe H.G., Valange P. and Franchimont E.: *Chem. Ber.*, **96**, 420 (1963).
  124. Vogel E. and Erb R.: *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **1**, 53 (1962).
  125. Vol'pin M.E., Koreshkov Yu. D. and Kursanov D.N.: *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 560 (1959).
  126. Vol'pin M.E. and Kursanov D.N.: *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1903 (1960).
  127. Vol'pin M.E., Koreshkov Yu. D. and Kursanov D.N.: *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1355 (1961).
  128. Vol'pin M.E. and Kursanov D.N.: *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 1187 (1962).
  129. Vol'pin M.E. and Kursanov D.N.: *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 1142 (1962).
  130. Vol'pin M.E., Koreshkov Yu. D., Dulova V.G. and Kursanov D.N.: *Tetrahedron*, **18**, 107 (1962).
  131. Vo-Quang L., Cadiot P. and Willemart A.: *Compt. Rend.*, **255**, 950 (1962).
  132. Wagner W.M., Kloosterziel H. and Bickel A.F.: *Rec. Trav. Chim.*, **81**, 925 (1962).
  133. Wagner W.M., Kloosterziel H. and Bickel A.F.: *Rec. Trav. Chim.*, **81**, 933 (1962).
  134. Wanzlick H.W.: *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **1**, 75 (1962).
  135. Wanzlick H.W.: *Angew. Chem.*, **74**, 129 (1962).
  136. Wanzlick H.W., Esser F. and Kleiner H.J.: *Chem. Ber.*, **96**, 1208 (1963).
  137. Weizmann C., Bergmann E. and Sulzbacher M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1189 (1948).
  138. Wittig G. and Schwarzenbach K.: *Ann. Chem.*, **650**, 1 (1961).
  139. Wittig G. and Schlosser M.: *Tetrahedron*, **18**, 1023 (1962).
  140. Zollinger H. «*Diazo and Azochemistry*», Interscience Publishers, New York, London, 1961.

(Manuscript received September 2, 1963)

Η ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ  
ΔΙΑ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΩΣ ΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Υπό ΓΕΩΡΓΙΟΥ Π. ΚΑΡΔΑΣΗ

**Θεωρητική έπισκόπησις**

Η δεξιότητα των υδρογονανθράκων είς τὴν ἀέριον φάσιν εἶναι μία διακλαδιζομένη ἀλυσιδωτὴ ἀντίδρασις τοῦ τύπου τῆς ἐκφυλιζομένης (degenerate chain branching). Λαμβάνει χώραν μεταξὺ 200° καὶ 600°C, τὰ κύρια χαρακτηριστικά της ενδέχησαν νὰ εἶναι τὰ πατώθι :

Ἡ ἀντίδρασις δὲν ἀναπτύσσεται παρὰ μόνον ἀφοῦ παρέλθῃ χρονικὸν τι διάστημα ἀπὸ τὴν στιγμὴν τῆς ἀναμίξεως τῶν ἀντιδρῶντων ἀερίων. Ἡ χρονικὴ αὗτη περίοδος λέγεται περίοδος ἐπωάσεως, ποικίλλει δὲ ἀπὸ κλάσμα τοῦ δευτερολέπτου μέχρις ὡρῶν. Ἡ διάρκεια τῆς περιόδου ἐπωάσεως ἔξαρταται ἐκ τῆς θεομορασίας, τῆς συνθέσεως τοῦ μίγματος καὶ ἐκ τῆς παρουσίας ἵχνων διαφόρων οὐσιῶν ὡς φορμαλδεϋδη, ἀκεταλδεϋδη κ.λ.π.

Κατὰ τὸ τέλος τῆς περιόδου ἐπωάσεως ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως αὐξάνει ταχέως καὶ τείνει πρὸς μίαν μεγίστην τιμήν, τὸ μέγεθος τῆς ὁποίας ἔξαρταται ἐκ τῆς θεομορασίας, τῆς συνθέσεως τοῦ μίγματος, τῆς φύσεως τῆς ἐπιφανείας καὶ ἐκ τῆς σχέσεως ὅγκου πρὸς ἐπιφάνειαν τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως.

Αὐξανομένης τῆς θεομορασίας ἡ μεγίστη ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως κατ’ ἀρχὰς μὲν αὐξάνει ἀλλὰ εἰς τοὺς περισσοτέρους ἐκ τῶν υδρογονανθράκων εἰς τὴν περιοχὴν 350 - 400°C ἡ περιτέρω αὐξησις τῆς θεομορασίας προκαλεῖ ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως. Ἡ αὐξησις δὲ τῆς θεομορασίας ἀνω τῶν 400°C προκαλεῖ αὐξησιν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, περιτέρω αὐξησις τῆς ὁποίας ὀδηγεῖ τὴν ἀντίδρασιν εἰς ἔκρηξιν. Τὸ φαινόμενον τοῦτο εἶναι γνωστὸν ὡς «ἀρνητικὸς θεομικὸς συντελεστής».

Παρὰ τὴν ὑπαρξίν ἀρκετῶν ἔργασιῶν ἐπὶ τῆς δεξιότητος τῶν υδρογονανθράκων, ἡ ἔξαρσις τοῦ μηχανισμοῦ δὲν ἔχει ἀκόμη ἐπιτευχθῆ. Ἐν γενικαῖς γραμμαῖς ὅμως εἶναι γνωστὸν ὅτι οἱ περισσότεροι τῶν υδρογονανθράκων δεξιδοῦνται διὰ δύο μηχανισμῶν ἐκ τῶν ὁποίων ὁ εἰς κυριαρχεῖ τοῦ ἄλλου κάτω τῶν 350°C. Οὕτος στηρίζεται εἰς τὰς ἀντιδράσεις τῆς οξείης ROO, ἐνῷ δὲ κυριαρχῶν ἀνω τῶν 400° στηρίζεται ἐπὶ τῶν ἀντιδράσεων τῆς οξείης HO<sub>2</sub>. Μεταξὺ 350° καὶ 400°C ἀμφότεροι οἱ μηχανισμοὶ συνυπάρχουν. Τοῦτο ἐκδηλοῦνται διὰ τῆς ἐμφανίσεως τοῦ ἀρνητικοῦ θεομικοῦ συντελεστοῦ.

Τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως διαφέρουν ἀναλόγως τῆς περιοχῆς θεομορασιῶν εἰς τὴν ὁποίαν λαμ-

βάνει αὐτὴ χώραν. Οὕτω εἰς τὰς χαμηλὰς θεομορασίας τὰ κύρια προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀλκοόλαι, ἀλδεϋδαι, κετόναι καὶ ὑπεροξείδιον τοῦ υδρογόνου, οἱ δὲ ἀκόρεστοι υδρογονάνθρακες σχηματίζονται εἰς ἴχνη, ἐνῷ εἰς τὰς ψηλὰς θεομορασίας τὰ κύρια προϊόντα τῆς δεξιότητος εἶναι ἀκόρεστοι υδρογονάνθρακες, μεθάνιον, υδρογόνον καὶ δεξειδία τοῦ ἄνθρακος.

Ἡ φύσις καὶ ἡ ἀπόδοσις τῶν προϊόντων ἔξαρταται ἐπίσης ἐκ τῆς συνθέσεως τοῦ μίγματος, τῆς φύσεως τῆς ἐπιφανείας, τῆς παρουσίας ἴχνων ἔνων οὐσιῶν καὶ τῆς διλικῆς πιέσεως τοῦ μίγματος ἀντιδράσεως.

**Βιομηχανικαὶ δυνατότητες**

Ἡ ἔξέτασις τοῦ ὅλου προβλήματος τῆς ἀναπτύξεως τοῦ κλάδου τούτου τῶν πετροχημικῶν ὀδηγεῖ εἰς τὴν διαπίστωσιν ὑπάρχεως σοβαρῶν πλεονεκτημάτων ἀλλὰ καὶ μειονεκτημάτων ταῦτοχρόνως. Οὕτω : Αἱ πρῶται ὥλαι δύνανται νὰ ληφθοῦν εἰς χαμηλὸν κόστος, καθότι αὐτοὶ λαμβάνονται, εἴτε ὡς παραπροϊόντα τῆς διυλίσεως πετρελαίου, εἴτε περιλαμβάνονται εἰς τὰ φυσικὰ ἀέρια. Εἰς τὴν περίπτωσιν καθ’ ἣν ἀπαιτοῦνται ἀέριοι υδρογονάνθρακες ὑψηλοῦ βαθμοῦ καθαρότητος, ἀλλὰ τεχνικαὶ ἔξελιξεις καὶ ἡ ἀνάπτυξις τῶν μεθόδων τῆς χημικῆς μηχανικῆς, καθιστοῦν τοῦτο σχετικῶς εὐκολὸν καὶ ἀνευ ὑπερομέτρου ἐπιβαρύνσεως τοῦ κόστους. Οὕτω, υδρογονάνθρακες ὡς τὸ προπάνιον, βιοτάνια καὶ πεντάνια δύνανται νὰ ληφθοῦν εἰς ψηλὸν βαθμὸν καθαρότητος. Αἰδάνιον ἐπίσης λαμβάνεται κατὰ μεγάλα ποσά ἐκ τῆς πυρολύσεως ἄλλων υδρογονανθράκων.

Τὸ πρόβλημα τῆς μεταφορᾶς τῶν πρώτων ὑλῶν ἐκ τοῦ τόπου τῆς παραγωγῆς εἰς τὰς ἔγκαταστάσεις ἐπεξεργασίας δὲν παρουσιάζει οὐδεμίαν δυσκολίαν καθ’ ὅτι τὸ μεθάνιον καὶ τὸ αἰθάνιον δύνανται νὰ μεταφερθοῦν διὰ συστήματος ἀγωγῶν, ἐνῷ υδρογονάνθρακες εὐκόλως ὑγροποιούμενοι, ὡς τὸ προπάνιον, μεταφέρονται δι’ αὐτοκινήτων, πλοίων, τραίνων κ.λ.π.

Λόγω τῶν πλεονεκτημάτων αὐτῶν ἡ τιμὴ τῶν κεκορεσμένων υδρογονανθράκων εἶναι ἀρκετὰ χαμηλή, γεγονός τὸ δόπιον συντελεῖ εἰς τὸν ἐπιτυχῆ ἀνταγωνισμὸν τούτων μετὰ τοῦ ἀκετιλενίου, τὸ δόπιον ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς παραγωγῆς δεξιγονούχων δραγματικῶν. Πέραν αὐτοῦ τοῦ πλεονεκτήματος, ἡ χρῆ-

σις του ἀκετυλενίου ἀπαιτεῖ δι<sup>ο</sup> ὥρισμένας συνθέσεις 2 ἔως 3 στάδια, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν χρῆσιν μεθόδων δξειδώσεως, αἱ δοῖαι ἀπαιτοῦν ἐν μόνον στάδιον διὰ τὴν σύνθεσιν τῶν αὐτῶν προϊόντων τῶν λαμβανομένων ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου.

Παρὰ τὴν ὑπαρξίην τῶν ἀνωτέρω οἰκονομικῶν πλεονεκτημάτων, ή ἀνάπτυξις τοῦ κλάδου τούτου δὲν ἔτοι τόσον ταχεῖα ὅσον η ἀνάπτυξις τῶν ἄλλων κλάδων τῶν πετροχημικῶν. Ἐν μέρει, τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν ἔλλειψιν γνώσεων σχετικῶν μὲ τὸν μηχανισμὸν τῆς ἀντιδράσεως καὶ κινητικῶν δεδομένων ἀντικειμενικῶν. Παρατηρεῖται δηλαδὴ ὅτι παρὰ τὴν ὑπαρξίην δγκώδους διεθνοῦς βιβλιογραφίας αἱ γνώσεις παραμένουν περιωρισμέναι, τὰ δὲ κινητικὰ δεδομένα σπανίως συμφωνοῦν μεταξύ των.

Δυσκολίας ἐπίσης παρουσιάζει ὁ ἔλεγχος τῶν ἀντιδράσεων, αἵτινες εἶναι ταχεῖαι καὶ ἔξοχως ἔξωθεομοι. Τέλος δὲ η ἐπίτευξις ὑψηλῶν ἀποδόσεων δὲν εὑνοεῖται δεδομένου ὅτι η ταχύτης διασπάσεως τῶν δξειδονούχων προϊόντων εἶναι ἀρκετὰ μεγάλῃ, προσεγγίζουσα τὴν ταχύτητα ἀντιδράσεως τῶν ἀντιδρώντων ὑδρογονανθράκων.

Τὸ σοβαρώτερον ὅμως τῶν προβλημάτων δημιουργεῖ τὸ σύνθετον τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως καὶ η πληθώρα τῶν παραπροϊόντων. Ἐπὶ παραδείγματι κατὰ τὴν δξείδωσιν τοῦ βουτανίου διὰ τὴν παραγωγὴν ἀκεταλδεύδης τὸ μῆγμα τὸ προκύπτον ἐκ τῆς ἀντιδράσεως, εἰσερχόμενον εἰς τὸ τμῆμα καθαρισμοῦ, ἀποτελεῖται ἐκ 40 διαφόρων συστατικῶν, τῶν δοίων διαχωρισμὸς καὶ η ἀπομόνωσις εἶναι ἀξιοῖ λόγου. Κατὰ συνέπειαν η ἐπίλυσις προβλημάτων τεχνικῶν ὡς τὰ ἀνωτέρω, ἀπαιτεῖ ὑψηλὸν βαθμὸν εἰδικεύσεως καὶ χρῆσιν πολυπλόκων ἐγκαταστάσεων, ὡς η κλασματικὴ καὶ η ἀξειδοποικὴ ἀπόσταξις.

Ἐκτὸς ἐπομένως τῆς ἐμφανίσεως καθαρῶς τεχνικῶν προβλημάτων, οἰκονομικὰ τοιαῦτα ἐμφανίζονται ἐκ τῆς ἀνάγκης τῆς διαδέσεως τῶν παραπροϊόντων. Οὕτω η παραγωγὴ ἀκεταλδεύδης εἶναι συμφέρουσα οἰκονομικῶς μόνον ἐφ' ὅσον εὐρεθοῦν ἀγοραὶ διὰ τὴν διάθεσιν τῆς φορμαλδεύδης, μεθανόλης καὶ τοῦ διαλυτικοῦ μίγματος, τὰ δοῖα παράγονται ὡς παραπροϊόντα κατὰ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀκεταλδεύδης ἐκ τῆς δξειδώσεως τοῦ βουτανίου η προπανίου.

Τὰ χημικὰ προϊόντα τὰ δοῖα δύνανται νὰ παραγθοῦν διὰ τῆς δξειδώσεως τῶν ὑδρογονανθράκων εἶναι :

## I. Ἀλκοόλαι

Μεθανόλη παράγεται κατὰ μεγάλα ποσὰ διὰ τῆς δξειδώσεως ὑπὸ χαμηλᾶς πιέσεις ὑδρογονανθράκων τῆς τάξεως C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> καὶ ὑπὸ ὑψηλᾶς πιέσεις αἱθανίου καὶ μεθανίου. Κατὰ τὸ 1954 τὸ 25% τῆς παραγωγῆς μεθανόλης εἰς H.P.A. παρήχθη ἐκ τῆς δξειδώσεως ὑδρογονανθράκων. Μικρότερα ποσὰ ἐτέρων ἀλκοολῶν, ὡς προπυλική, βουτυλικαὶ κλπ. παράγονται κατὰ τὴν δξείδωσιν ὑδρογονανθράκων τοῦ αὐτοῦ ἀριθμοῦ ἀτόμων ἀνθρακος, εἰς ὑψηλᾶς πιέσεις.

## II. Ἀλδεύδαι

α) Φορμαλδεύδη. Τὰ 25% ἐπίσης τῆς παραγωγῆς φορμαλδεύδης προέρχονται ἐκ τῆς δξειδώσεως

ὑδρογονανθράκων κυρίως δὲ βουτανίου, προπανίου καὶ φυσικῶν ἀερίων η μεθανίου παρουσίᾳ καταλύτου. Συνήθως η φορμαλδεύδη παράγεται ἐν μίγματι μετ' ἄλλων ἀλδεύδων, ο διαχωρισμὸς τῶν δοῖων δημιουργεῖ διαφόρους δυσκολίας.

β) Ἀκεταλδεύδη. Παράγεται ἐκ τῆς δξειδώσεως βουτανίου καὶ προπανίου μεταξὺ 380° καὶ 450°C καὶ ὑπὸ πίεσιν 7 - 10 ἀτμ. Κατ' ἔτος αἱ ποσότητες τῆς ἀκεταλδεύδης, τῆς παραγομένης ἐκ τῆς δξειδώσεως ὑδρογονανθράκων, καθίστανται σημαντικώτεραι. Τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ ὑδρογόνου ἀποτελεῖ ἐν ἐκ τῶν σημαντικώρων προϊόντων τῆς δξειδώσεως τοῦ προπανίου. Δυσκολίαι παρουσιάζονται κατὰ τὸν διαχωρισμὸν τοῦ ὑπεροξείδιου τοῦ ὑδρογόνου ἐκ τῶν ἄλλων προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως καὶ ίδιως τῆς φορμαλδεύδης. Ἐνδείξεις διὰ τὸν σχηματισμὸν ἀλκυλούδρομπεροξείδιου καὶ διαλκυλούπεροξείδιου, κατὰ τὴν δξειδώσιν ὑδρογονανθράκων ἀνευ καταλύτου δὲν ὑπάρχουν.

Κατὰ τὴν μελέτην τοῦ προβλήματος τῆς βιομηχανικῆς παραγωγῆς δξυγονούχων δργανικῶν ἐνώσεων διὰ τῆς δξειδώσεως ὑδρογονανθράκων, οἱ ἀκόλουθοι παράγοντες καὶ μεταβληταὶ δέον νὰ ληφθοῦν ὑπὸ δψιν διὰ τὴν ἐπίτευξιν οἰκονομικῆς ἐκμεταλλεύσεως.

1. Ὡς εἶναι φυσικὸν πρῶτον ἐπιβάλλεται η ἐκλογὴ τοῦ καταλλήλου ὑδρογονανθρακος ὁ δοῖος ἐνδείκνυνται διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ἐπιθυμητοῦ προϊόντος. Τὴν ἐκλογὴν ἐπίσης τοῦ ὑδρογονανθρακος ἐπηρεάζει τὸ ποσὸν καὶ τὸ εἶδος τῶν παραπροϊόντων καὶ τὸ κόστος τοῦ διαχωρισμοῦ καὶ ἀπομονώσεως αὐτῶν. Τοῦτο βεβαίως ἐν συνδυασμῷ μὲ τὰς δυνατότητας εὐρέσεως ἀγορᾶς ἀπορροφήσεως αὐτῶν. Τὸ κόστος ἐπίσης τῆς ἀνακτήσεως διὰ τὴν ἐπαναχρησιμοποίησιν τοῦ μὴ ἀντιδράσαντος ὑδρογονανθρακος θὰ ἐπηρεάσῃ τὴν ἐκλογὴν τῆς πρώτης ὕλης, δεδομένου ὅτι ὑδρογονανθρακες μεγάλου μοριακοῦ βάρους ἀπογορίζονται εὐκόλως δι' ἀπλῆς συμπυκνώσεως.

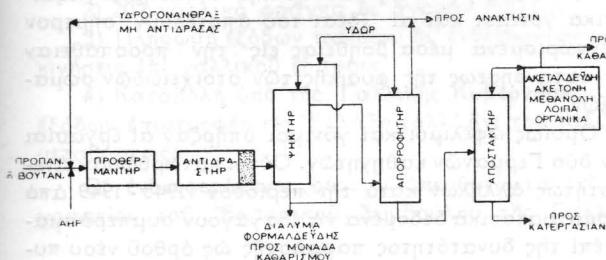
2. Ἡ δοκικὴ πίεσις τοῦ μίγματος. Αὕτη ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς φύσεως τῶν λαμβανομένων προϊόντων, ἔχει δὲ ἐξακομβωθῆ ὅτι ὑψηλαὶ πιέσεις εὐνοοῦν τὸν σχηματισμὸν ἀλκοολῶν μὲ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακος ὡς τοῦ ὑδρογονανθρακος, ἐνῷ αἱ χαμηλαὶ πιέσεις εὐνοοῦν τὸν σχηματισμὸν καρβονυλικῶν ἐνώσεων.

3. Ἡ θερμοκρασία τῆς ἀντιδράσεως, ὁ χρόνος ἐπαφῆς καὶ η σύνθεσις τοῦ μίγματος ὡς ἐπιδρῶντα ἐπὶ τῆς ταχύτητος καὶ τοῦ βαθμοῦ ἀποδόσεως τῆς ἀντιδράσεως, καὶ

4. Ἡ ὑπαρξίας ἀδρανοῦς ἀερίου, η φύσις τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀντιδραστῆρος καὶ η σχέσις δγκου πρὸς ἐπιφάνειαν. Παρετηρήθη ὅτι σχηματισμὸς ὑπεροξείδιών εὐνοεῖται ἀπὸ τὴν παρουσίαν ἐπιφανεῖῶν δξίνου χαρακτῆρος, ἐνῷ η παρουσία χλωριούχου καλίου η μεταλλικῶν δξειδίων προκαλεῖ τὴν διάσπασιν αὐτῶν.

Τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 1 παρέχει σχηματικὴν παράστασιν μιᾶς τυπικῆς ἐγκαταστάσεως δξειδώσεως προπανίου η βουτανίου. Κατεργάζεται προπάνιον η βουτανίου μεταξὺ 380° καὶ 460°C καὶ ὑπὸ πίεσιν 7 - 10 ἀτμοσφαρῶν. Τὸ μῆγμα τῶν ἀντιδρώντων

άερίσιν εἰσέρχεται έντος τοῦ προθερμαντήρος καὶ ἐν συνεχείᾳ έντος τοῦ ἀντιδραστήρος ὃπου ἡ δέξιεδωσις λαμβάνει χώραν. Τότε ἀριστον μῆγα εἶχερχόμενον τοῦ ἀντιδραστήρος συναντᾷ χῶρον πεπληρωμένον διὰ κε-



Σχ. 1. Σχηματική παράστασις μᾶς τηπικής ἐγκαταστάσεως δέξιεδώσεως προπανίου καὶ βούτανίου.

ραμικῶν ὑλικῶν. διὰ τὴν διάσπασιν τῶν ὑπεροξειδίων. Ἐν συνεχείᾳ τὸ θερμὸν μῆγα τῶν ἀερίων μεταβιβάζεται εἰς πύργον ὃπου ψυχρὸν διάλυμα φρομαλδεύδης καταιωνίζεται προκαλοῦν ψῦξιν, διακόπτον οὕτω τὴν ἀντιδρασιν. Ἐν συνεχείᾳ τὸ μῆγα ἀπορροφεῖται ὑπὸ ὕδατος ἔντος δευτέρου πύργου ὃπου διαχωρίζονται οἱ μὴ ἀντιδράσαντες ὑδρογονάν-

θρακες. Τὸ ὕδατικὸν διάλυμα τῶν δέξιγονούχων δογανικῶν ἐκ τοῦ πυθμένος τοῦ πύργου ὁδηγεῖται εἰς πύργον ὃπου ἡ ἀκεταλδεύδη, κετόνη, μεθανόλη κλπ. διαχωρίζονται τῶν λοιπῶν συστατικῶν καὶ δημηγούνται εἰς τὸ τμῆμα καθάρσεως ὃπου ἀπομονώνται.

Ἐξ 100 μερῶν βουτανίου ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω συνδήκας λαμβάνονται 31 μέρη ἀκεταλδεύδης, 33 μέρη φρομαλδεύδης, 20 μέρη μεθανόλης, 4 μέρη ἀκετόνης καὶ 12 μέρη διαλυτικοῦ μίγματος. Ἐπὶ πλέον δὲ παράγονται καὶ π-προπανόλη, βουτυλικὴ ἀλκοόλαι, μεθυλοαιθυλοκετόνη, μῆγμα C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, κετονῶν εἰς ποσὰ ἐπιδεκτικὰ ἀνακτήσεως. Διὰ 1 τόν. ἀκεταλδεύδης καὶ 1 τόν. φρομαλδεύδης, 600 Kgr μεθανόλης, 400 Kgr διαλυτικοῦ μίγματος καὶ 130 Kgr ἀκετόνης, ἀπαιτοῦνται 1325 γαλόνια βουτανίου καὶ 2.300 m<sup>3</sup> ἀέρος.

Ἄρκεται ἐγκαταστάσεις δέξιεδώσεως ὑδρογονανθράκων ὑπάρχουν εἰς H.P.A., ἡ μεγαλυτέρα μάλιστα τῶν ὅποιων κατεργάζεται 200.000 γαλόνια ὑγροποιημένων ὑδρογονανθράκων ἡμερησίως. Ἡ πρώτη βιομηχανία διὰ τὴν παραγωγὴν φρομαλδεύδης, ἀκεταλδεύδης καὶ μεθανόλης, ἐγκατεστάθη εἰς H.P.A. τὸ 1920. Εἰς τὴν Γερμανίαν ἐπίσης εἶχεν ἰδρυθη βιομηχανία παραγωγῆς φρομαλδεύδης διὰ τῆς δέξιεδώσεως μεθανίου τὸ 1940.

## ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

### ‘Η ἀπονομὴ τῶν βραβείων Nobel διὰ τὴν Χημείαν καὶ τὴν Φυσικήν

‘Η Σουηδικὴ Ἀκαδημία τῶν Ἐπιστημῶν ἀπένειμε ἔφετος τὸ βραβεῖον Nobel διὰ τὴν Χημείαν εἰς τοὺς καθηγητὰς Karl Ziegler (Γερμανία) καὶ Giulio Natta (Ιταλία).

Ο καθηγητὴς K. Ziegler ἀνήκει εἰς τὸ Ἰνστιτοῦτον Max - Planck (Mühlheim/Ruhr) διὰ τὴν ἔρευναν ἐπὶ τῶν ἀνθράκων. Η βράβευσίς του ἐγένετο διὰ τὰς ἐργασίας του ἐπὶ τοῦ τομέως τῆς χημικῆς τεχνολογίας τῶν δψιπολυμερῶν.

Ο τιμηθεὶς Γερμανὸς καθηγητής, υἱὸς πάστορος, ἐγεννήθη ἐν Helsa (Oberhessen). Ἐσπούδασεν εἰς Marburg, διετέλεσεν ὑφηγητὴς τοῦ ἑκεὶ Πανεπιστημίου, ἔκτακτος καθηγητὴς τοῦ ἐν Heidelberg Πανεπιστημίου καὶ τακτικὸς καθηγητὴς εἰς Halle. Τὸ 1943 διεδέχθη τὸν καθηγητὴν Franz Fischer εἰς τὴν διεύθυνσιν τοῦ Ἰνστιτοῦτου Max-Planck (πρώην Ἰνστιτοῦτου Kaiser-Wilhelm) διὰ τὴν ἔρευναν ἐπὶ τῶν ἀνθράκων. Ἀπέ τοῦ 1947 εἶναι καθηγητὴς εἰς τὸ Πολυτεχνεῖον τοῦ Aachen. Κατὰ τὸ 1936 ἔχρηματισεν καθηγητὴς εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Chicago.

Εἰς τὰς ἐργασίας τοῦ καθηγητοῦ K. Ziegler καὶ τῶν συνεργατῶν του χρωστᾶ ἡ Ἐπιστήμη τῆς Χημείας τὴν δυνατότητα παρασκευῆς τεχνητοῦ καουτσού, τὸ ὅποιον οὐδόλως διαφέρει τοῦ φυσικοῦ. Οἱ Γερμανοὶ ἔρευνηται κατώρθωσαν, ταυτοχρόνως μὲν Ἀμερικανοὺς συναδέλφους των, νὰ διεισδύσουν εἰς τὸ πολύπλοκον μόριον τοῦ καουτσού, ἀποτέλεσμα δὲ ἡτο ἡ κατά κάποιον τρόπον ίκανοποιητικὴ ἔξηγησις τῆς συντά-

ξεώς του, πρᾶγμα τὸ ὅποιον διηγούλυνε τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν του τῇ βοηθείᾳ μικτῶν δργανομεταλλικῶν καταλυτῶν.

Ἡ νέα κατάκτησις τῆς Χημικῆς Τεχνολογίας, περὶ τῆς ὅποιας διὰ πρώτην φορὰν μόλις τὸν παρελθόντα Μάρτιον ἐγένετο λεπτομερῆς ἀνακοίνωσις, δὲν ὀφείλεται, κατὰ τὰς δηλώσεις τοῦ καθηγητοῦ K. Ziegler, εἰς κατευθυνομένην ἔρευναν. Διὰ πρώτην φορὰν κατὰ τὸ 1953 κατωρθώθη ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ πολυαιθυλενίου κατὰ τρόπον ἀπλούστατον. (Μέχρι τότε ἡτο δυνατὴ ἡ παρασκευὴ του εἰς θερμοκρασίαν 1000°C καὶ πίεσιν 200 ἀτμοσφαιρῶν). Διὰ τῆς χρήσεως δργανομεταλλικῶν καταλυτῶν εἶναι δυνατός ὁ πολυμερισμὸς αιθυλενίου πρὸς πολυαιθυλένιον ὑπὸ συνήθεις συνήθης.

Ο καθηγητὴς Giulio Natta εἶναι σήμερον 60 ἔτῶν. Κατάγεται ἀπὸ τὴν Imperia τῆς Ιταλικῆς Ριβιέρας. Διετέλεσε καθηγητὴς τῆς Φυσικοχημείας εἰς τὰ Πανεπιστήμια Pavia, Ρώμης καὶ Τουρίνου καὶ ἀπὸ τοῦ 1963 διδάσκει εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Μιλάνου, ὃπου καὶ διευθύνει τὸ Ἰνστιτοῦτο Βιομηχανικῆς Χημείας.

Αἱ ἐργασίαι του ἔχρησίμευσαν ὡς θεμέλια διὰ τὴν ἴδρυσιν νέου κλάδου τῆς ἐταιρίας Montecatini ἀσχολουμένου μὲ τὴν βελτίωσιν μεθόδων πολυμερισμοῦ καὶ τὴν ἔρευναν ἐπὶ νέων τάξεων πολυμερῶν. Ταῦτα διακρίνονται κατὰ τὸν Natta εἰς διαφόρους τάξεις, ὡς π.χ. μονωτικά, ισοτακτικά, ἀτακτα κλπ. Τὸ ἔτος 1957 ἡ ἐταιρία Montecatini παρεσκεύασεν διὰ πρώτην φορὰν ισοτακτικὸν πολυπροπυλένιον κατὰ τὴν μέθοδον Natta εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα.

Ο καθηγητὴς G. Natta εἶχει εἰς τὸ ἐνεργητικόν του

ύπέρ τάς τετρακοσίας τεχνικάς μελέτας και είναι κάτοχος μεγάλου άριθμού εύρεσιτεχνιών. Είναι ένεργον μέλος της Διεθνούς 'Ενώσεως καθαράς και έφημοσμένης χημείας και έπιτιμον μέλος της 'Ακαδημίας των 'Επιστημών της Νέας Υόρκης.

'Η σημασία της έργασίας των τιμηθέντων είναι τεραστία, έλαν άναλογοισθή τις δια το συνθετικών παρασκευαζόμενον καυτούσου, όχι μόνον είναι όμοιον με τό φυσικόν, άλλα είναι δυνατόν να παραμερισθούν τά μειονεκτήματα τού τελευταίου, ώς π.χ. ή εύπαθεια έναντι των καιρικών μεταβολών, τριβής κλπ.

Τό βραβεῖον Φυσικής άπενεμήθη είς τούς καθηγητάς Hans Jensen (Heidelberg), Eugene Wigner (Princeton Univ.) και Maria Göppert-Mayer (California Univ.) διά τάς μελέτας των ἐπί της δομῆς τού πυρήνος. Τό ήμισυ τού χρηματικού ποσού άπενεμήθη είς τόν καθηγητήν Wigner, τό δέ υπόλοιπον μοιράζεται είς τούς δύο ἄλλους έπιστημονας.

'Ο καθηγητής Eugene Wigner είναι 61 έτών. 'Εγεννήθη είς Ούγγαρίαν και έσπούδασεν είς Βουδαπέστην και Βερολίνον, όπου και ἔγένετο ύφηγητής τό 1928. Δύο ἔτη ἀργότερον ἔγένετο καθηγητής της Μαθηματικής Φυσικής είς τό έν Princeton/New Jersey Πανεπιστήμιον. Τό ἔτος 1958 ἐτιμήθη διά τού βραβείου Fermi και τό 1960 διά τού βραβείου «τά "Ατομα διά τήν Ειρήνην».

'Ο καθηγητής J. Hans D. Jensen είναι 55 έτών και κατέχει τήν ἔδραν της θεωρητικής Φυσικής τού έν Heidelberg Πανεπιστήμιον. Τήν έργασίαν του, διά τήν ὅποιαν και ἔτιμήθη, ἔξεδωσεν όμοιον μετά τής καθηγητίας Maria Göppert - Mayer είς N. Υόρκην τό 1955 υπό τόν τίτλον «Elementary Theory in Nuclear - Shell Structure». Τήν ἀκαδημαϊκήν του καρριέραν ἥρχισεν τό 1957 ώς ύφηγητής είς τό έν Hamburg Πανεπιστήμιον. Τό 1946 ἔγένετο τακτικός καθηγητής είς τό Πανεπιστήμιον τού Hannover. 'Από τού 1949 είναι τακτικός καθηγητής είς τό έν Heidelberg Πανεπιστήμιον. Είναι ἐπίτιμος καθηγητής τού Πανεπιστήμιον τού Hamburg, διετέλεσεν καθηγητής είς τό έν Madison/H.P.A. Πανεπιστήμιον και είναι μέλος πολλών γνωστῶν έπιστημονικῶν δργανώσεων, ώς τού γνωστού 'Ινστιτούτου 'Ανωτέρων Σπουδῶν τού Princeton, της έν Heidelberg Ακαδημίας των 'Επιστημών κ.ἄ.

'Η καθηγητρία Maria Göppert ἔγεννήθη τό 1906 είς Kattowitz. 'Ανηγορεύθη διδάκτωρ τό 1930 είς Göttingen και ἀνεχώρησεν ἐν συνεχεία είς H.P.A., έργασθείσα ἐπί δεκαετίαν είς τό Πανεπιστήμιον John-Hopkins είς Baltimore/Maryland, συζευχείσα τόν ἔκει καθηγητήν της Φυσικοχημείας Joseph Mayer.

Οί τρεῖς καθηγηταὶ ἐτιμήθησαν διά τάς πολυετεῖς αὐτῶν έργασίας ἐπί τής έρμηνείας τής δομῆς τού πυρήνος. Πρό τριακονταετίας ἥδη ὁ καθηγητής Wigner κατώρθωσε νά θεμελιώσῃ τό πρότυπον τού ἐκ πρωτονίων και νετρονίων συνισταμένου πυρήνος διά τής παραδοχῆς της μικρᾶς ἐμβελείας των πυρηνικῶν δυνάμεων. 'Απέδειξεν, δια τού συμφώνως πρός τάς ἀρχᾶς τῆς Κβαντομηχανικῆς ἔνα μεγάλο μέρος των πυρηνικῶν φαινομένων, τά ὅποια είναι γνωστά ἐκ τής κλασσικῆς θεωρίας τής δομῆς τής υλης, διέπονται ἀπό νόμους ἀπλῆς συμμετρίας. 'Εξ αὐτού δρμώμενος ἐμελέτησε

συστηματικῶς τήν θεωρίαν και μέ τήν βοήθειαν τῆς Μαθηματικῆς Φυσικῆς κατώρθωσε νά τήν βελτιώσῃ καί, ὅπερ καὶ τὸ σπουδαιότερον, νά τήν ἐφαρμόσῃ. Αἱ περὶ συμμετρίας πεποιθήσεις του ἀπεδείχθησαν (ὅπως ἐτονίσθη ἀπό τήν Σουηδικήν 'Ακαδημίαν) ἔξαιρετικά γόνιμοι και αἱ ίδεια του ἀποτελοῦν σήμερον ἀνεγνωρισμένα μέσα βοηθείας εἰς τήν προσπάθειαν τής κατανοήσεως τής φυσικῆς τῶν στοιχειωδῶν σωματιδίων.

'Ομοίως ώφελιμοι και γόνιμοι υπῆρξαν αἱ έργασίαι τῶν δύο Γερμανῶν καθηγητῶν. Οὗτοι κατώρθωσαν ἀνεξαρτήτως ἀλλήλων κατά τήν περίοδον 1948 - 1949 ἀπό φασματοσκοπικὰ δεδομένα νά ἔξαγάγουν συμπεράσματα ἐπί τής δυνατότητος παραδοχῆς ώς δρθοῦ νέου πυρηνικοῦ προτύπου, διαφόρου τοῦ τής σταγόνος τῶν Bohr και Wheeler. Τῇ βοηθείᾳ τής Κβαντομηχανικῆς ἀπέδειξαν, δια τό πυρήνη ἀναλόγως πρός τό ἄτομον, ἀποτελεῖται ἀπό χαρακτηριστικά ἀλλεπάλληλα στρώματα χαρακτηριστικῶν ἐνεργειῶν. Εύθὺς ώς μία στιβάς συμπληρωθῆ, τ.ε. δια τού αἱ χαρακτηριστικαὶ αὐτῆς υποστιβάδες κορεσθοῦν μέ τόν υπό τής Κβαντομηχανικῆς προβλεπόμενον μέγιστον ἀριθμὸν σωματιδίων, είναι δυνατός ὁ σχηματισμός ἐνδός βαρυτέρου πυρήνος διά τής προσφορᾶς ἐνεργείας, τήν διοίσαν ἀπαιτεῖ τό νέον σωματίδιον, τό ὅποιον εἰσέρχεται είς μίαν τῶν μέχρι τούδε ἐλευθέρων στιβάδων (έξωτερικῶν) τοῦ ἐν λόγῳ πυρῆνος.

Φυσικά τό πρόβλημα τής δομῆς τού πυρήνος παραμένει πάντοτε τό φλέγον ζήτημα και ἀποτελεῖ τό ἐπίκεντρον τής ἔρευνης τῶν πειραματικῶν και θεωρητικῶν φυσικῶν. Σήμερον αἱ γνώσεις μας ἐπί τής φύσεως τῶν πυρηνικῶν δυνάμεων ἔχουν προχωρήσει μὲν ἀρκετά, παρ' ὅλα ταῦτα ὅμως ή ἔλλειψις ἐνδός πυρηνικοῦ προτύπου, τό ὅποιον νά δύναται νά ἔχηγήσῃ ίκανοποιητικά ὅλα τά πυρηνικά φαινόμενα, ἔξακολουθεῖ νά ύφισταται. 'Η θεωρητική έργασία τῶν τιμηθέντων ἐπιστημόνων συνδυαζομένη μέ τά τελευταία πειράματα τής ύψιενεργειακῆς Φυσικῆς (τής ἐνεργειακῆς τάξεως πολλῶν GeV) φαίνεται τήν στιγμὴν αὐτὴν ώς ἀνοίγουσα τόν δρόμον πρός τήν γνῶσιν τής Φυσικῆς τῶν στοιχειωδῶν σωματιδίων.

Βασίλης I. Κανελλακόπουλος

### Υποτροφίαι

'Υπό τού 'Εμπορικοῦ Συμβούλου τής Γαλλικῆς Πρεσβείας ἀπεστάλη πρός τόν Διευθυντήν Συντάξεως τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» ἐπιστολή υπό δήμερομηνίαν 26-10-63 διά τής διοίσας γνωστοποιεῖται δια τής Γαλλικής 'Υπηρεσίας Τεχνικῆς Συνεργασίας χορηγεῖ υποτροφίας διά μετεκπαίδευσιν ἐν Γαλλίᾳ, είς τούς διαφόρους κλάδους τής χημείας. 'Η μετεκπαίδευσις δύναται νά λάβῃ χώραν εἰς ὅλα τά ἐργαστήρια ἢ 'Ινστιτούτα ἐρευνῶν ἐν Γαλλίᾳ, υπό τήν προϋπόθεσιν βεβαίως, δια αὐτοίοι οἱ δργανίσμοι θα είναι πρόθυμοι νά δεχθοῦν υποψήφιους κατά τήν ζητουμένην ἐποχήν.

Οἱ χημικοὶ υποψήφιοι δέοντας νά ἔχουν καλὴν γνῶσιν τής γαλλικῆς γλώσσης. 'Εάν τούτο δέοντας συμβαίνη, δργανοῦνται εἰδικά μαθήματα γαλλικῆς γλώσσης ἐν Γαλλίᾳ, φροντίδι τής υπηρεσίας Τεχνικῆς Συνεργασίας. Οἱ ἐνδιαφερόμενοι, δέοντας τότε νά μεταβοῦν είς Γαλλίαν,

ένα, δύο ή τρεῖς μῆνας πρὸ τῆς ἀρχῆς τῆς καθ' ἑαυτὸ τεχνικῆς μετεκπαιδεύσεως.

Αἱ οἰκονομικαὶ συνθῆκαι τῶν χορηγουμένων ὑποτροφιῶν εἶναι αἱ ἀκόλουθοι:

- 1) Μηνιαίᾳ ἐπιχορήγησις 750 γαλλικῶν φράγκων.
- 2) 200 γαλλικὰ φράγκα δι' ὅγορδαν βιβλίων.
- 3) Πληρωμῇ ἔξόδων ταξιδίου δι' ἐνδεχομένας μετακινήσεις ἐπὶ γαλλικοῦ ἑδάφους.
- 4) Καταβολὴ ὑπὸ τῆς Γαλλικῆς Κυβερνήσεως τῶν ἔξόδων ἐπιστροφῆς εἰς Ἑλλάδα (ἀλλ' ὅχι τοῦ ταξιδίου μεταβάσεως).

Οἱ ἐνδιαφερόμενοι δέον ν' ἀπευθύνωνται εἰς τὸ γραφεῖον τοῦ Ἐμπορικοῦ Συμβούλου τῆς Γαλλικῆς

Πρεσβείας, Λεωφόρος Βασιλίσσης Σοφίας 4, Ἀθῆναι, Τὴλ. 720.137 - 720.138 - 720.139, καθ' ὅλον τὸ ἔτος.

### Περιλήψεις ἐκ τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» εἰς τὸ *Chemisches Zentralblatt*

Ο Καθηγητὴς τῆς Φυσικοχμείας καὶ Ἡλεκτροχημείας τοῦ Ἐθνικοῦ Μετσοβίου Πολυτεχνείου κ. Θ. Σκουλικίδης παρακληθεὶς ὑπὸ τοῦ ἐκδότου τοῦ *Chemisches Zentralblatt* ἀνέλαβε ἀπὸ τοῦ Ἰουλίου 1963 τὴν σύνταξιν περιλήψεων τῶν πρωτοτύπων ἐργασιῶν τῶν δημοσιευμένων εἰς τὰ «Χημικά Χρονικά», προκειμένου αὗται νὰ καταχωροῦνται εἰς τὸ ἐν λόγῳ περιοδικόν.

## Η ΚΙΝΗΣΙΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

### Ψήφισμα διὰ τὸν Τζῶν Κέννεντυ

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν συνελθόν ἐκτάκτως τὴν 25ην Νοεμβρίου ἐ. ξ. καὶ ὡραν 8ην μ. μ. ἐπὶ τῷ ἀγγέλματι τῆς στυγερᾶς δολοφονίας τοῦ Προέδρου τῶν ΗΠΑ Τζῶν Φίτζεραλντ Κέννεντυ

### Ψηφίσμα

1) Ἐκφράζει τὸν ἀποτροπιασμὸν καὶ τὴν βαθυτάτην λύπην του διὰ τὴν δολοφονίαν τοῦ ἡγέτου τῶν ΗΠΑ θερμῶς ἐργασθέντος διὰ τὴν παγίωσιν τῆς εἰρήνης καὶ τῆς συμφιλιώσεως τοῦ κόσμου.

2) Νὰ ἔγγραφῇ εἰς τὸ βιβλίον συλλυπητηρίων τῆς Ἀμερικανικῆς Πρεσβείας.

3) Τὸ παρόν νὰ ἀποσταλῇ εἰς τὴν Πρεσβείαν τῶν ΗΠΑ ὡς ἐλάχιστον δεῖγμα λύπης καὶ νὰ δημοσιευθῇ εἰς τὸ περιοδικὸν «Χημικά Χρονικά», καὶ

4) Ἐλπίζει ὅπως τὸ φωτεινὸν παράδειγμα τοῦ ἀγρίως δολοφονηθέντος Τζῶν Φίτζεραλντ Κέννεντυ, ἐργασθέντος διὰ τὴν παγίωσιν τῆς εἰρήνης εἰς τὸν κόσμον, ὁδηγήσῃ τὴν ἀνθρωπότητα εἰς πλέον καλλιτέρας καὶ ἀναιμάτους ἡμέρας.

Ἐν Ἀθήναις τῇ 25ῃ Νοεμβρίου 1963

Ο Πρόεδρος

Γ. Τερμεντζῆς

Ο Γεν. Γραμματεὺς

Α. Μανδομάτης

### Η Στέγη τοῦ Χημικοῦ

Εἰς τὰς ἀνακοινώσεις τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν, αἱ ὁποῖαι δημοσιεύονται εἰς ἄλλην στήλην, ἔχηγονται οἱ λόγοι, οἱ ὁποῖοι ἐπιβάλλουν τὸν ταχύτερον ρυθμὸν εἰς τὰς δηλώσεις καὶ καταβολὰς εἰς τὸν ἔρανον διὰ τὴν «Στέγην τοῦ Χημικοῦ».

Παρακαλοῦνται καὶ πάλιν οἱ συνάδελφοι νὰ μὴ βραδύνουν εἰς τὴν συμμετοχήν των. Ἐπίσης οἱ συνάδελφοι, οἱ ὁποῖοι καθυστεροῦν τὴν ἔξοφλησιν τοῦ δηλωθέντος ποσοῦ κατὰ τὴν πρώτην περίοδον, παρακαλοῦνται νὰ σπεύσουν νὰ καταβάλλουν τὰς καθυστερημένας δόσεις των.

Παραθέτομεν κατάλογον συναδέλφων οἵτινες ἔνεγράφησαν διὰ τὴν «Στέγην τοῦ Χημικοῦ» τὸν μῆνα

Νοέμβριον καὶ μέχρι 16 Δεκεμβρίου 1963 μετὰ τῶν δηλωθέντων ποσῶν κατὰ χρονολογικὴν σειράν, μὲ τὴν διάκρισιν ἀν πρόκειται περὶ πρώτης εἰσφορᾶς ἢ δευτέρας.

1) Καραντάσης Τρύφων	νέα εἰσφορά δρχ. 1.000
2) Λουκέρης Ιωάννης	νέα εἰσφορά » 250
3) Θεοχαρίδης Ἀγγελος	νέα εἰσφορά » 500
4) Κυριακόπουλος Γεώργιος	πρώτη εἰσφ. » 500
5) Λαζαρίδης Γρηγόριος	νέα εἰσφορά » 600
6) Λιάτης Κωνσταντίνος	νέα εἰσφορά » 1.000
7) Μπουσβάρος Αθανάσιος	νέα εἰσφορά » 500
8) Τσατσαρώνης Βασιλείος	πρώτη εἰσφορά » 300
9) Καραβίας Επαμεινώνδας	πρώτη εἰσφορά » 500
10) Παπακωνσταντίνου Νικ.	πρώτη εἰσφορά » 400
11) Συιοδινός Ελευθέριος	νέα εἰσφορά » 600
12) Κώνστας Αναστάσιος	νέα εἰσφορά » 2.500
13) Πολυχρονόπουλος Αθαν.	νέα εἰσφορά » 1.000
14) Σταμούλης Μιλτιάδης	πρώτη εἰσφορά » 200
15) Θώμης Γεώργιος	πρώτη εἰσφορά » 1.000
16) Μιτζάλης Βασίλειος	πρώτη εἰσφορά » 600
17) Σκούντζος Δημήτριος	πρώτη εἰσφορά » 1.000
18) Αργυρίου Θεόδωρος	πρώτη εἰσφορά » 500
19) Μακρυωνίδης Φίλιππος	πρώτη εἰσφορά » 500
20) Παυλόπουλος Παναγιώτης	πρώτη εἰσφορά » 300
21) Κουτσοδόνης Δημήτριος	νέα εἰσφορά » 2.000
22) Βασιλείαδης Χριστόφορος	νέα εἰσφορά » 1.000
23) Ανδρέου Στέφανος	νέα εἰσφορά » 300
24) Μομφεράτου - Ανδρέου Πηνελόπη ν. εἰσφ.	» 300
25) Καστρήσιος Ελευθέριος	νέα εἰσφορά » 500
26) Στράτης Βασίλειος	πρώτη εἰσφορά » 200
27) Χαϊμῆς Αιμίλιος	πρώτη εἰσφορά » 500
28) Εύαγγελίδης Ελευθερία	πρώτη εἰσφορά » 500
29) Εύαγγελίδης Κήμων	πρώτη εἰσφορά » 500
30) Δάλλας Παναγιώτης	νέα εἰσφορά » 500
31) Νικολακόπουλος Χρήστος	πρώτη εἰσφορά » 500
32) Ρουχωτῆς Σταύρος	πρώτη εἰσφορά » 1.000
33) Αγγελόπουλος Δημήτριος	πρώτη εἰσφορά » 200
34) Τούλη Ερνέστος	πρώτη εἰσφορά » 1.000
35) Σταματιάδης Δημήτριος	πρώτη εἰσφορά » 500
36) Θωμᾶς Γεώργιος	πρώτη εἰσφορά » 500
37) Χριστοδούλου Χρήστος	πρώτη εἰσφορά » 3.810
38) Καρνής Νικόλαος	νέα εἰσφορά » 500
39) Τερμεντζῆς Γεώργιος	πρώτη εἰσφορά » 1.000

40) Μπακόλας Σαλβατώρ	νέα είσφορά	»	500
41) Χατζῆς Ιωάννης	νέα είσφορά	»	500
42) Χατζῆ-Παπαγγελάκη Σωτ.	νέα είσφορά	»	500
43) Μαυρομμάτης Λάμπρος	νέα είσφορά	»	500
44) Τσεκούρας Αναστάσιος	νέα είσφορά	»	500
45) Καλλιβρούσης Θεόδωρος	νέα είσφορά	»	500
46) Δόλογλος Δημήτριος	πρώτη είσφορά	»	300
47) Βρεττός Επαμεινώνδας	νέα είσφορά	»	1.000
48) Κατράκης Ιωάννης	πρώτη είσφορά	»	200
49) Λυδάκης Γεώργιος	πρώτη είσφορά	»	500
50) Σακλαρίδης Ιωάννης	νέα είσφορά	»	300
51) Μένεγας Γεώργιος	πρώτη είσφορά	»	300
52) Παναγάκου Νικολαΐδου Κ.	πρώτη είσφ.	»	500
53) Στεφανάκης Νικόλαος	πρώτη είσφορά	»	500
54) Κυριαζόπουλος Βασίλειος	πρώτη είσφορά	»	1.000
55) Παπαγιάννης Βασίλειος	νέα είσφορά	»	500
56) Ασημακόπουλος Κων/νος	πρώτη είσφορά	»	300
57) Στρογγύλης Αριστογείτων	νέα είσφορά	»	300
58) Δημητρακόπουλος Κων.	πρώτη είσφορά	»	500

### Άνακοινώσεις του Δ. Σ. της Ε. Ε. Χ.

— Μὲ τὸν σχηματισμὸν τῆς νέας Κυβερνήσεως τὸ Δ. Σ. τῆς Ε. Ε. Χ. ἀπέστειλε πρὸς τὸν κ. κ. Πρόεδρον τῆς Κυβερνήσεως, ‘Αντιπροέδρους Κυβερνήσεως, ‘Υπουργούς Παιδείας, Προεδρίας Κυβερνήσεως, Οἰκονομικῶν, Συντονισμοῦ, Κοινωνικῆς Προνοίας, Βιομηχανίας, ‘Εργασίας, ‘Εμπορίου, Γεωργίας, τὸ κάτωθι τηλεγράφημα:

«Ἐκ μέρους ‘Ελλήνων Χημικῶν θερμά συγχαρητήρια, εὐχόμενοι εὐόδωσιν ἔργου Σας».

Εἰς τὸ τηλεγράφημα τοῦτο ἀπήντησαν ἀπαντες, τηλεγράφικῶς ἢ δι’ ἐπιστολῶν, εὐχαριστοῦντες.

Τὸ Δ. Σ. ἐπεσκέψθη τὸν κ. κ. Πρόεδρον τῆς Κυβερνήσεως, τὸν ‘Αντιπροέδρους, τὸν ‘Υπουργούς Οἰκονομικῶν, Βιομηχανίας, ‘Εργασίας, ‘Εμπορίου, τὸν Γεν. Γραμματείς τῶν ‘Υπουργείων Παιδείας καὶ Γροεδρίας Κυβερνήσεως, καθὼς ἐπίσης καὶ τὸν ‘Υποδιοικητὴν τοῦ ΙΚΑ, εἰς τὸν ὄποιον ἔθεσεν ὑπ’ ὅψιν των τὰ τρέχοντα θέματα, τὰ ὄποια ὀπασχοῦνται τὴν Ε. Ε. Χ. καὶ τὸν χημικούς καὶ τὰ ὄποια δύνανται νὰ ρυθμισθῶν δι’ ὑπουργικῶν ἀποφάσεων, ἐπιφυλασσόμενον ἐν καιρῷ νὰ θέσῃ ὑπ’ ὅψιν των, πρὸς πλατυτέρων ἐνημέρωσίν των, ἐκεῖνα τὰ θέματα, τὰ ὄποια θὰ ἀπήτουν νόμους διὰ νὰ λυθῶν.

Τὰ θέματα ταῦτα μελετᾶ ἡδη τὸ Δ. Σ. βοηθούμενον ἀπὸ τὰς προγραμματισθείσας παρ’ αὐτοῦ ‘Επιτροπάς ἐκ συναδέλφων. Μὲ τὴν εὐκαιρίαν αὐτὴν τὸ Δ. Σ. καλεῖ καὶ πάλιν τὸν εἰσφοράς της συναδέλφους νὰ πυκνώσουν τὰς τάξεις τῶν μελετητῶν τῶν θεμάτων αὐτῶν εἰς τὰς οἰκείας ‘Επιτροπάς (‘Εγκύλιος ὑπ’ ἀριθ. 308, τεῦχος «Χημικῶν Χρονικῶν» μηνὸς Ιούλιου 1963). Καὶ τοῦτο διότι ἐκ τῶν ἐπαφῶν τὰς ὄποιας εἶχε τὸ Δ. Σ. μὲ τὸν κ. κ. ‘Υπουργούς καὶ τὸν Κυβερνητικούς παράγοντας ἀπεκόμισε τὴν βεβαιότητα διτὶ καὶ ἡ Ε. Ε. Χ. καὶ τὰ μέλη της θὰ κληθοῦν ἀπὸ τὴν Κυβέρνησιν νὰ τὴν βοηθήσουν εἰς τὸ ἔργον της. ‘Ισως σήμερον νὰ παρουσιάζεται ἡ εὐκαιρία νὰ λυθῶν ὡρισμένα χρονίζοντας ζητήματα τῶν χημικῶν καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ βοήθεια τῶν μελῶν τῆς Ε. Ε. Χ. πρὸς τὸ Δ. Σ. της εἴαι ἐκ τῶν πραγμάτων ἐπιβεβλημένη. ‘Ας προσπαθή-

σωμεν δλοι μας νὰ φανδωμεν ἀξιοι τῶν περιστάσεων. Τὰ ἐπιδοθέντα ὑπομνήματα δημοσιεύονται κατωτέρω. Τὰ μὴ ἐπιδοθέντα εἰσέτι πρὸς τοὺς ‘Υπουργούς, τοὺς δοποίους δὲν κατέστη μέχρι σήμερον δυνατὸν νὰ ἐπισκεφθῇ τὸ Δ. Σ., θὰ δημοσιευθοῦν δταν ἐπιδοθοῦν.

— Αἱ συγκεντρώσεις τῶν Παρασκευῶν, καὶ ίδιως τῆς πρώτης ἑκάστου μηνός, θὰ βοηθήσουν τὸ Δ. Σ. εἰς τὸ ἔργον του, καὶ τοὺς συναδέλφους εἰς τὴν ἐνημέρωσίν των.

— Εἰς τὴν προβολὴν τῆς ‘Ενώσεως μας θὰ βοηθήσῃ πολὺ ἡ ταχεῖα ἐπίπλωσις τῶν νέων Γραφείων της. Διότι τότε θὰ ἥτο δυνατὸν εἰς τὰ Γραφεῖα τῆς ‘Ενώσεως μας νὰ γίνωνται συναντήσεις μὲ ‘Υπουργούς, μὲ Κυβερνητικούς παράγοντας, μὲ Καθηγητάς, μὲ τὰ Δ.Σ. ‘Οργανισμῶν καὶ Συλλόγων τῶν παραγωγικῶν τάξεων, καθ’ ὃς θὰ διερευνῶνται θέματα, τὰ ὄποια θὰ ἐνδιαφέρουν τὴν Κυβέρνησιν, τὰς Κρατικὰς ‘Υπηρεσίας, τὰ ‘Ανώτατα ‘Εκπαιδευτικὰ ‘Ιδρύματα, τὰς Παραγωγικὰς Τάξεις κλπ. Διαλέξεις, Σεμινάρια, συζητήσεις ἐπὶ θεμάτων ἐπιστημονικῶν καὶ ἐφαρμογῶν σχετιζόμενα μὲ τὴν ἐκβιομηχάνισιν τῆς χώρας μας, τὴν ἀξιοποίησιν τοῦ ‘Εθνικοῦ πλούτου κλπ. Θὰ προέβαλλον καὶ τὴν Ε.Ε.Χ. καὶ τὰ μέλη της εἰς τὴν ἑκτίμησιν δλων. ‘Αλλὰ αἱ συγκεντρώσεις τῶν μελῶν τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ τῶν ἄλλων κατὰ μέρος κλαδικῶν Συλλόγων θὰ συνέβαλλον τὰ μέγιστα εἰς τὴν ἀλληλογνωμίαν των καὶ θὰ ἔδιδον εύκαιριας ἀνταλλαγῆς ἀπόφεων ἐπὶ ἐπιστημονικῶν καὶ ἐπαγγελματικῶν ζητημάτων.

Δι’ δλοις αὐτοῦς τοὺς λόγους δ ἔρανος διὰ τὴν «Στέγην τοῦ Χημικοῦ» πρέπει νὰ ἀποδώσῃ τὸ ταχύτερον τὸ ἀπαιτούμενον ποσόν (ἐγκύλιος Δ.Σ. 446).

Τὸ Δ.Σ. γνωρίζει τὰς οἰκονομικὰς δυσχερείας τῶν χημικῶν, γνωρίζει διτὶ ἡ πλειονότης αὐτῶν ἀμείβεται γλίσχρα, ἐν τούτοις ἡ ὀλοκλήρωσις τῆς «Στέγης τοῦ Χημικοῦ» εἶναι ἐπείγουσα, καὶ πρέπει νὰ εἶναι ἔργον τῶν χημικῶν ἐκ τοῦ ὑστερήματός των.

Αἱ συνεισφοραὶ ἐξ ἄλλων πηγῶν θὰ ἔλθουν μετέπειτα, δι’ ἄλλους σκοπούς, τοὺς δοποίους ἔχει προγραμματίσει τὸ Δ.Σ. (Λογοδοσία του εἰς τὴν Γεν. Συνέλευσιν τῆς 25.9.63, «Χημικὰ Χρονικά» Οκτώβριος 1963).

Διὰ τὴν ὀργάνωσιν τοῦ ἔρανου τὸ Δ.Σ. ἀπηγγύθη πρὸς τὸν Κλαδικούς καὶ Τοπικούς Συλλόγους Χημικῶν τὰ κατωτέρω δημοσιεύμενα ἔγγραφα.

‘Απαντήσεις μέχρι σήμερον (16.12.63) ἔλαβεν ἐκ μερούς τῶν Δ.Σ. τοῦ Πανελλήνιου Συλλόγου Χημικῶν Βιομηχανίας, τῆς ‘Ενώσεως ‘Ελλήνων Οἰνολόγων, τῆς ‘Ενώσεως Χημικῶν Βιολόγων καὶ τοῦ Συνδέσμου Συνταξιούχων ΤΕΑΧ, αἱ δοποῖαι καὶ δημοσιεύονται κατωτέρω.

— ‘Εξεδόθη ἡ ὑπ’ ἀριθ. 43/1963 ἀπόφασις τοῦ Πρωτοβαθμίου Διοικητικοῦ Διαιτητικοῦ Δικαστηρίου ‘Αθηνῶν, συγκειμένου ἐκ τῶν: Κων. Κουτουρούση Προέδρου Πρωτοδικῶν, ως Προέδρου, Περ. Ρίζου ὑπαλλήλου τοῦ ‘Υπουργείου ‘Εργασίας ἐπὶ βαθμῷ 4ω, Γεωρ. Αγγέλου ἀντιπροσώπου τοῦ Συνδέσμου ‘Ελλήνων Βιομηχάνων, Δημ. ‘Αποστολίδη ἀντιπροσώπου τῆς Γ.Σ.Ε.Ε. ως μελῶν, ἀφορῶσα εἰς τὰς ἀποδοχάς, δρους ἐργασίας κλπ. τῶν ‘Επιστημόνων Χημικῶν ἀπάσης τῆς χώρας.

Τὸ Δικαστήριον ἀπεφάνθη ως ἀκολούθως:

1. Τὰ κατωτάτα σρια μηνιαίων βασικῶν μισθῶν

τῶν ἐπιστημόνων χημικῶν, ώς ταῦτα καθωρίσθησαν διὰ τῆς ύπ' ἀριθ. 6571/1962 ἀποφάσεως τοῦ 'Υπουργοῦ 'Ἐργασίας, «περὶ κηρύξεως ἑκτελεστῆς τῆς ύπ' ἀριθ. 35/61 ἀποφάσεως τοῦ Δ.Δ.Δ.Δ. 'Αθηνῶν, περὶ τῶν σχρῶν ἀμοιβῆς καὶ ἔργασίας τῶν ἐπιστημόνων Χημικῶν ἀπάστης τῆς χώρας» (Φ.Ε.Κ. 29 τεῦχος Β' τῆς 25.1.1962) αὐξάνονται ἀπὸ τῆς Ισχύος τῆς παρούσης κατὰ ποσοστὸν 8%.

2. Κατὰ τὰ λοιπά, ισχύουσιν αἱ μὴ ἀντικείμεναι τῇ παρούσῃ διατάξεις τῆς ἀνωτέρω ὑπουργικῆς ἀποφάσεως.

3. Ἡ ισχὺς τῆς παρούσης ὅρχεται ἀπὸ 16.7.1963.

Τὸ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ τοῦ Π.Σ.Χ.Β. ἀπεφάσισαν νὰ ἔφεσιβάλουν τὴν ώς ἄνω ἀπόφασιν εἰς τὸ Δευτερόβαθμιον Δ.Δ. Δικαστήριον.

—Τὸ Δ.Σ. σκέπτεται νὰ ἔορτασθῇ ἡ κατὰ τὸ 1964 συμπληρουμένη τεσσαρακονταετῆρις ἀπὸ τῆς ἰδρύσεως τῆς Ε.Ε.Χ. Θὰ συγκροτήσῃ εἰδικὴν ἐπιτροπὴν διὰ τὸν καταρτισμὸν προγράμματος ἑκδηλώσεων. Εὔχαριστως θὰ δεχθῇ συμμετοχὴν συναδέλφων εἰς τὴν ἐπιτροπὴν ώς καὶ σχετικὰς ὑποδείξεις.

—Ο χορὸς τῶν χημικῶν θὰ δοθῇ εἰς τὰς αἰθούσας τοῦ Ξενοδοχείου ΧΙΑΤΟΝ τὴν Πέμπτην 12 Μαρτίου 1964.

### Ἐνέργειαι τοῦ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ.

·Υπὸ τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου τῆς 'Ἐνώσεως ἐστάλησαν πρὸς τὸν κ. Πρωθυπουργὸν καὶ ἀλλα μέλη τῆς Κυβερνήσεως αἱ κάτωθι ἐπιστολαί, ἀναφερόμεναι εἰς τὰς ζωτικὰς ζητήματα τοῦ κλάδου.

### Πρὸς τὸν κ. Πρωθυπουργὸν

·Εξοχώτατε Κύριε Πρωθυπουργέ,

·Η 'Ἐνώσις 'Ἐλλήνων Χημικῶν, Νομικὸν Πρόσωπον Δημοσίου Δικαίου, ἴδρυθεῖσα διὰ τοῦ Νόμου 6129/1934, περιλαμβάνουσα ώς μέλη τῆς ἀπαντας τοὺς 'Ἐλληνας χημικούς, ἔχει συμφώνως τοῦ ἴδρυτικοῦ τῆς Νόμου μεταξὺ τῶν σκοπῶν τῆς καὶ «τὴν προσπάθειαν πρὸς προαγωγὴν τῆς χημικῆς ἐπιστήμης ώς καὶ τὴν παροχὴν πρὸς τὸ Κράτος πάσης ἐπιστημονικῆς συνδρομῆς διὰ τὴν αὔξησιν καὶ βελτίωσιν τῶν πλουτοπαραγωγικῶν πόρων τῆς Χώρας».

·Ἐκφράζομεν τὸ διμόθυμον παραπόνον τῶν τριῶν χιλιάδων τῆς 'Οργανώσεως μας, διότι ἐκπρόσωπος τῆς 'Ἐνώσεως 'Ἐλλήνων Χημικῶν δὲν συμπεριελήφθη εἰς τὸ συσταθὲν 'Ανωτατὸν Γνωμοδοτικὸν Συμβούλιον Οἰκονομικῆς 'Αναπτύξεως (Α.Σ.Ο.Α.).

·Οἱ 'Ἐλληνες χημικοί μετέχοντες εἰς δλας τὰς ἐκφάνσεις τῆς δραστηριότητος τοῦ ἐπαγγέλματος των — Βιομηχανία, 'Ερευνητικά 'Εργαστήρια, 'Ανωτάτη καὶ Μέση ἐκπαίδευσις, Κρατικά καὶ 'Ιδιωτικά 'Εργαστήρια κ.λ.π. — δέξιοποιούντες τὰς 'Ἐλληνικὰς καὶ ξένας πρώτας ὄλας, ἐπ' ὑφελείᾳ τοῦ 'Εθνικοῦ εἰσοδήματος, ἔχουν τὴν φιλοδοξίαν γὰρ βοηθήσουν τὴν Κυβερνήσιν τοῦ 'Εθνους μας εἰς τὴν προσπάθειάν της πρὸς προώθησιν τῆς πνευματικῆς, τεχνολογίας καὶ οἰκονομικῆς ἀναπτύξεως τῆς χώρας.

·Συγχαίρομεν τὴν 'Υμετέραν 'Εξοχότητα διὰ τὴν ἀπόφασίν της, συστάσεως τοῦ Α.Σ.Ο.Α., καὶ εἴμεθα βέβαιοι διὰ τῆς Εξοχής Σας θὰ συμφωνήσῃ εἰς τὴν ἀνάγκην δισες καὶ ἐκπρόσωπος τῆς 'Οργανώσεως των συμπεριληφθῆ εἰς τὸν Α.Σ.Ο.Α., ώς τακτικὸν μέλος.

·Προσφέρομεν πρὸς τὴν Κυβερνήσιν Σας δλας τὰς γνῶ-

σεις καὶ εἰδικότητας τῶν μελῶν τῆς Ε.Ε.Χ. διὰ τὴν μελέτην παντὸς θέματος συνδεομένου μὲ τὴν χημικὴν ἐπιστήμην καὶ ἔχομεν τὴν βεβαιότητα διὰ ἐπαξίως θὰ ἀνταποκριθῶμεν πρὸς τοῦτο.

·Εξοχώτατε Κύριε Πρωθυπουργέ,

·Τὸ σύνολον τῶν 'Ἐλλήνων Χημικῶν, ἀνεξαρτήτως τῆς πολιτικῆς των τοποθετήσεως, ἔχουν τὸν διακαή πόθον νὰ βοηθήσουν τὴν Κυβερνήσιν Σας εἰς τὸ ἔργον τῆς καὶ ἔχουν τὴν πεποίθησιν διὰ θὰ φανοῦν ἄξιοι τῆς ἐμπιστούμηνς μὲ τὴν δοπίαν θὰ τοὺς περιβάλλετε.

·Θὰ εἴμεθα δὲ εὐτυχεῖς ἐάν μᾶς δεχθῆτε εἰς ἀκρόασιν.

·Ἐντολῇ Διοικητικοῦ Συμβουλίου

·Διατελοῦμεν μετὰ σεβασμοῦ

·Ο Πρόεδρος  
Γεώγιος Τερψιτζῆς

·Ο Γεν. Γραμματεὺς  
Λάμπρος Μανδομάτης

### Πρὸς τὸν κ. 'Αντιπρόεδρον τῆς Κυβερνήσεως καὶ 'Υπουργὸν τῶν 'Εξωτερικῶν

·Εξοχώτατε κ. 'Υπουργέ,

·Η 'Ἐνώσις 'Ἐλλήνων Χημικῶν, Νομικὸν Πρόσωπον Δημοσίου Δικαίου, ἔχει ώς μέλη της ὅλους τοὺς 'Ἐλληνας Χημικούς. 'Εκ τοῦ ἴδρυτικοῦ τῆς νόμου 6129/1934 εἶναι καὶ ὁ σύμβουλος τῆς Κυβερνήσεως εἰς τὰ θέματα χημείας, ἀξιοποίησες τοῦ 'Εθνικοῦ πλούτου κ.λ.π. 'Ως ἐκ τούτου τίθεται εἰς τὴν διάθεσιν τῆς Κυβερνήσεως Σας διὰ πᾶν θέμα τῆς ἀρμοδιότητος της, διὰ τὸ ὅποιον θὰ ἔχητε ὅποιον γνώμην τῆς καὶ ἡ βοήθειά της. 'Εν καιρῷ δὲ θὰ φέρωμεν καὶ ὑπὸ δύνης 'Υμῶν ὅλα ἔκεινα τὰ ζητήματα, τὰ δοπία απασχολοῦν σήμερον τὴν τάξιν τῶν χημικῶν καὶ συνδέονται εἴτε μὲ τὰ γενικότερα τεχνικά θέματα, ποὺ ἐντόνως σήμερον προβάλλονται διὰ τὴν ἐκβιομηχάνισην τῆς χώρας μας καὶ τὴν ἀξιοποίησιν τοῦ 'Εθνικοῦ μας πλούτου, εἴτε ἀφοροῦν ἐπιστημονικάς καὶ ἐπαγγελματικάς ἐπιδιώξεις τῶν χημικῶν.

·Η συμπαράστασις καὶ βοήθεια 'Υμῶν πρὸς τὴν 'Οργάνωσίν μας δι' ἐπαφὰς μὲ ἀντιστοίχους ἐπιστημονικάς 'Οργανώσεις τῆς 'Αλλοδαπῆς, ταξείδια ἐπιστημονικὰ τῶν μελῶν της, μᾶς εἴναι ἔξαιρετικά πολύτιμος καὶ οὐδόλως ἀμφιβάλλομεν διὰ θὰ φέρωμεν τὴν συμπαράστασίν Σας.

·Σήμερον εἴναι ἐπειγόν πρὸς τὸν δύνητημα τῆς 'Οργανώσεως δύο Διεθνῶν Συνεδρίων ἐν 'Ελλάδι. Αιτήσεις πρὸς τὴν 'Ἐνώσιν 'Ἐλλήνων Χημικῶν τῶν δύο τούτων Διεθνῶν 'Οργανώσεων ἐκκρεμοῦν καὶ ἀπαιτεῖται ταχεῖα ἀπάντησις. Τὸ θέμα τοῦτο ἐθέσαμεν ἥδη εἰς τὸν κ. Πρόεδρον τῆς Κυβερνήσεως, ὁ ὅποιος μᾶς παρέπεμψεν εἰς τὸν κ. 'Υπουργὸν τῆς Προεδρίας τῆς Κυβερνήσεως.

·Ἐπισυνάπτομεν τὴν αἰτησίν μας πρὸς τὸν κ. 'Υπουργὸν τῆς Προεδρίας, διὰ νὰ λάβητε καὶ 'Υμεῖς γνῶσιν τῆς σπουδαιότητος τῆς 'Οργανώσεως τῶν δύο τούτων Συνεδρίων καὶ νὰ Σᾶς παρακαλέσωμεν θερμῶς ὅπως καὶ 'Υμεῖς ἐνδιαφερθῆτε διὰ νὰ λάβωμεν ἐγκαίρως τὴν ἔγκρισιν τῆς Κυβερνήσεως Σας, ώς καὶ τὴν οἰκονομικὴν ἐνίσχυσιν, ἥδη εἴναι ἀπαραίτητος, διότι ἡ Ε.Ε.Χ. στερεῖται ίδιων πόρων διὰ τὴν ὄγγανωσιν τῶν δύο τούτων Διεθνῶν Συνεδρίων.

·Μὲ τὴν βεβαιότητα διὰ θὰ τύχωμεν τῆς Συμπαράστασίς Σας.

·Διατελοῦμεν μετὰ τιμῆς

·Ο Πρόεδρος  
Γ. Τερψιτζῆς

·Ο Γεν. Γραμματεὺς  
Α. Μανδομάτης

*Πρός τὸν Ἀντιπρόεδρον τῆς Κυβερνήσεως  
καὶ Στεφανόπουλον*

Κύριε Ἀντιπρόεδρε,

Ἡ Ἐνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν, τὴν δοκίμων ὑμεῖς ἰδρύσατε, ώς Νομικὸν Πρόσωπον Δημοσίου Δικαίου τὸ 1934 διὰ τοῦ N. 6129 ἐπιφυλάσσεται ἐν καιρῷ νὰ Σᾶς ἀπασχολήσῃ εἰς νέαν συνάντησιν, μὲ τὰ θέματα ἔκεινα, τὰ δοκίμων τὴν ἐκβιομηχάνισιν τῆς χώρας μας, τὴν ἔρευναν, τὴν ἀξιοποίησιν τοῦ ἐθνικοῦ πλούτου, τὴν χρησιμοποίησιν τῶν χημικῶν δι' ἐν ἀναδημιουργικὸν ἔργον κ.λ.π.

Σήμερον θέτει ὑπ' ὅψιν 'Υμῶν δι' ἐπείγουσαν ἐπίλυσιν τὰ ἔξης θέματα :

1) Τὴν συμμετοχὴν τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν εἰς τὸ ΑΣΟΑ. Ἀντίγραφον τοῦ πρὸς τὸν κ. Πρόεδρον σχετικοῦ ὑπομνήματός μας συνυποβάλλομεν. 'Ο κ. Πρόεδρος μᾶς ὑπερέχθη τὴν συμμετοχήν μας εἰς τὸ ΑΣΟΑ.

2) Τὴν ὁργάνωσιν δύο Διεθνῶν Συνεδρίων ἐν Ἑλλάδι. Ζητοῦμεν τὴν ἔγκρισιν καὶ τὴν οἰκονομικὴν ἐνίσχυσιν τῆς Κυβερνήσεως πρὸς τοῦτο. Ἀντίγραφον τοῦ σχετικοῦ ὑπομνήματός μας πρὸς τὸν κ. 'Υπουργὸν τῆς Προεδρίας τῆς Κυβερνήσεως συνυποβάλλομεν.

Μετὰ τιμῆς

Ο Πρόεδρος

Γ. Τερμεντζῆς

Ο Γεν. Γραμματεὺς

N. Καροῆς

*Πρὸς τὸν κ. 'Υπουργὸν Προεδρίας Κυβερνήσεως*

Ἐξοχώτατε Κύριε 'Υπουργέ,

Ἡ Ἐνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν ἐν τῇ προσπαθείᾳ της ὥπερ συμβάλλῃ δι' ὅλων αὐτῆς τῶν μέσων εἰς τὴν μελέτην ἀπὸ χημικῆς πλευρᾶς τῶν προβλημάτων, τὰ δοκίμα ἀντιμετωπίζει ἡ χώρα ἡμῶν συνεπείᾳ τῆς συνδέσεως τῆς μὲ τὴν Εὐρωπαϊκὴν Οἰκονομικὴν Κοινότητα, ἀπεδέχθη κατ' ἀρχὴν αὐτήσεις : 1) τὴν Διεθνῶν Ἐταιρίας Χημικῶν Ἐμπειρογνωμόνων ὥπερ κατὰ Σεπτέμβριον μῆνα τοῦ προσεχοῦς ἔτους πραγματοποιηθῆ εἰς Ἀθήνας Συνέδριον πρὸς ἔξετασιν θεμάτων σχέσιν ἔχοντων μὲ τὴν παραγωγὴν, ἐπιστημονικὸν ἔλεγχον καὶ νομοθεσίαν τροφίμων, ποτῶν καὶ ἀντικειμένων κοινῆς χρήσεως καὶ 2) τὴν Ἐταιρίας διὰ τὴν πρόσδοτον τῶν φασματομετρικῶν καὶ χρωματογραφικῶν μεθόδων G.A.M.S., ἔδρευοντος ἐν Παρισίοις, διὰ τὴν ὁργάνωσιν καὶ σύγκλησιν ἐν Ἀθήναις τοῦ Συνέδριου τῆς Ἐταιρίας ταύτης διὰ τὸ ἔτος 1965.

Ἡ Διεθνῆς Ἐταιρία Χημικῶν Ἐμπειρογνωμόνων περιλαμβάνει εἰς τοὺς κόλπους τῆς ἐπιλέκτους ἐπιστήμονας ἐξ ὅλων τῶν χωρῶν τοῦ κόσμου, οἵτινες κατέχουν καιρίας θέσεις εἰς Βιομηχανίαν, Ἰνστιτούτα Ερεύνης καὶ Κρατικὰ Ἰδρύματα Ἐλέγχου καὶ ἐπηρεάζουν τὰ μέγιστα τὴν Βιομηχανικὴν πολιτικὴν τῶν χωρῶν των.

Ἡ G.A.M.S. ἔχει ἐπεξεγασθῆ ἥδη ὅλας τὰς μεθόδους φασματογραφικὰς καὶ χρωματογραφικὰς καὶ διερευνᾷ νέας τοιαύτας, αἵτινες τὰ μέγιστα ἔχουν συμβάλει εἰς τὴν ἔρευναν διὰ τὴν βελτίωσιν τῶν προϊόντων τῶν παραγομένων εἰς τὴν Βιομηχανίαν, εἰς τοὺς ἔλεγχους διὰ τὴν προστασίαν ὑγείας τοῦ καταναλωτικοῦ κοινοῦ, διὰ τὴν πάταξιν τῆς νοθείας, ώς καὶ εἰς τὴν Βιοχημείαν καὶ τὴν Ἱατρικήν.

Παρέλκει νομίζομεν, κύριε 'Υπουργέ, νὰ ἔξαριθμεν τὴν

σημασίαν ἡν ἐνέχει ἡ πραγματοποίησις τῶν τοιούτου εἶδους συνεδρίων ἐν τῇ Χώρᾳ μας ἀπὸ πάσης πλευρᾶς. Εἰναι γνωστὰ ἄλλωστε τὰ ὀφέλη, ἀτινα προέκυψαν ἐκ τῆς πραγματοποίησεως ἐν τῇ Χώρᾳ μας τόσον τοῦ 30οῦ Διεθνοῦ Συνεδρίου Βιομηχανικῆς Χημείας ώς καὶ τοῦ 1οῦ τοιούτου «Πόσιμον ὑδωρ ἀπὸ θάλασσαν» τόσον ἀπὸ πλευρᾶς ἀννψώσεως τῆς ἐπιστημονικῆς στάθμης τῶν Ἑλλήνων Χημικῶν, δοσον καὶ ἀπὸ τουςτικῆς πλευρᾶς. Τὰ Συνέδρια ταῦτα ὀργάνωσεν ἡ Ἐνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν, τῇ ἔγκρισι καὶ ἐνισχύσει τοῦ Κράτους, ώς καὶ τῶν Βιομηχανῶν, Τραπεζῶν, Ἐπιμελητηρίων κλπ.

Διεθνῶς ὅλαι αἱ Κυβερνήσεις ἴδιαιτέραν δίδουν σημασίαν διὰ τὴν πραγματοποίησιν τοιούτων Συνεδρίων εἰς τὰς Χώρας των καὶ τὰ ἐνισχύουν παντοιοτρόπως, ίδιως δὲ οἰκονομικῶς.

Ἡ Ε.Ε.Χ. θὰ καταβάλῃ πάσαν δυνατὴν προσπάθειαν διὰ τὴν ἐπιτυχίαν καὶ τῶν Συνεδρίων τούτων, ώς ἐγένετο καὶ διὰ τὰ προηγούμενα. Πλὴν ὅμως εἶναι γνωστὸν ὅτι στερεῖται ίδιων πόρων διὰ τὴν καταβολὴν ἐκ τοῦ Ταμείου της τῆς σημαντικῆς δαπάνης διὰ τὴν ὁργάνωσιν τῶν ώς ὅντων Συνεδρίων.

Ἡ Ε.Ε.Χ., Νομικὸν Πρόσωπον Δημοσίου Δικαίου, συσταθεῖσα διὰ τοῦ Νόμου 6129/1934, περιλαμβάνουσα δὲ δόλους τοὺς Ἐλληνας Χημικούς, συντηρεῖται μόνον διὰ τῶν εἰσιφρόν τῶν μελῶν της, καίτοι ὁ ἰδρυτικός της Νόμος τὴν δολῆσει σύμβουλον τοῦ Κράτους διὰ τὰ θέματα τὰ σχετιζόμενα μὲ τὴν Χημείαν, τὴν ἀξιοποίησιν τοῦ ἐθνικοῦ μας πλούτου καὶ τὴν ἐκβιομηχάνισιν τῆς Χώρας μας.

Παρακαλοῦμεν ὅθεν 'Υμᾶς ὅπως ἐγκρίνητε τὸ ποσὸν τῶν 600.000 (ἔξακοσίων χιλιάδων) δραχμῶν ἵνα καταστῇ δυνατὴ ἡ διοργάνωσις τῶν Συνεδρίων τούτων ἐν τῇ Χώρᾳ μας, ἐκ τῶν δοκίμων τὰ ὀφέλη διὰ τὴν Βιομηχανίαν, τὸ ἐμπόριον καὶ τοὺς Ἐλληνας χημικούς θὰ εἴναι σημαντικά.

Ἡ Ε.Ε.Χ. προκειμένου νὰ ἀπαντήσῃ καταφατικῶς εἰς τὰς γενομένας αἰτήσεις, τῶν δοκίμων ἀντίγραφα συνυποβάλλομεν, ἔχει ἀνάγκην νὰ τύχῃ τῆς ἔγκρισεως καὶ οἰκονομικῆς ἐνισχύσεως τοῦ Κράτους. 'Ως ἐκ τούτου, παρακαλοῦμεν ὅπως μὴ καθυστερήσῃ ἡ ἔγκρισις αὕτη, ὥστε ἐγκαίρως νὰ ἀναγγελθοῦν διεθνῶς τὰ Συνέδρια ταῦτα

Κύριε 'Υπουργέ, εἰμεθα βέβαιοι ὅτι ἡ αἰτησίς μας αὗτη ενδίσκεται ἐν ἀρμονίᾳ μὲ τὴν ὑπὸ τῆς Κυβερνήσεως ἀναλαμβανομένην προσπάθειαν πρὸς προβολὴν καὶ ἀνοδον τῆς Χώρας μας καὶ θέλει τύχῃ τῆς ἔγκρισεως 'Υμῶν.

Διατελοῦμεν μετὰ τιμῆς καὶ σεβασμοῦ

Ο Πρόεδρος  
Γεώργιος Τερμεντζῆς

Ο Γεν. Γραμματεὺς  
Λάμπρος Μαυρομάτης

*Πρὸς τὸν κ. 'Υπουργὸν Ἐργασίας*

Κύριε 'Υπουργέ,

Τὸ Διυικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν ἐπιφυλάσσεται εἰς τὸ ἀμέσως προσεχές μέλλον νὰ ζητήσῃ ίδιαιτέραν συνάντησιν διὰ νὰ Σᾶς ἐνημερώσῃ ἐφ' ὅλων τῶν ζητημάτων, τὰ δοκίμων τῶν Χημικὸν κόσμον τῆς Ἐλλάδος καὶ ἔχουν σχέσιν μὲ τὸ 'Υπουργεῖον Ἐργασίας.

Ἐπὶ τοῦ παρόντος ὑποβάλλομεν τὰ ἔξης ἐπείγοντα αἰτήματα :

1) Συλλογικὴ σύμβασις χημικῶν.

Απὸ τοῦ Μαΐου ἐ.ξ.

έχει παραπεμφή αντη είς τὸ Πρωτοβάθμιον Δ.Δ.Δ. καὶ μέχοι σήμερον ἀπόφασίς του δὲν ἔξεδόθη. Ἐπὶ τοῦ παρόντος οἱ "Ελληνες χημικοὶ ζητοῦν νὰ ἀναπροσαρμοσθοῦν αἱ ἀμοιβαὶ των εἰς τὸ προπολεμικὸν ἐπίπεδον τῆς Συλλογικῆς συμβάσεως τοῦ 1939. Αἱ ἀντιμισθίαι τῶν "Ελλήνων Χημικῶν εἶναι ἔξοργιστικῶς χαμηλαῖ.

2) Τὸ ἐπάγγελμα τοῦ χημικοῦ, εἰς οἰανδήποτε βιομηχανίαν ἥ ἐργαστήρια "Αναλυτικὰ ἥ "Ερευνητικὰ ἐργάζονται, εἶναι κατ' ἔξοχὴν φθοροποιὸν τῆς ὑγείας των καὶ ὡς ἐκ τούτου οἱ Χημικοὶ πρέπει νὰ συνταξιοδοτοῦνται οἱ μὲν ἄρρενες ἀπὸ ἡλικίας 60 ἑτῶν, αἱ δὲ θήλεις ἀπὸ τοῦ 55οῦ ἔτους.

3) Αἱ συντάξεις τῶν χημικῶν ἐκ τοῦ TEAX εἶναι ἔξαιρετικῶς πενιχρά, κυματινόμεναι σήμερον ἀπὸ δραχ. 323 - 700 μηνιαίως, ὡς ἐκ τούτου ἐπιψάλλεται ἡ ἀμεσος αὐξησίς αὐτῶν κατὰ 30 %, δι' ἣν αὐξησην ἔχει σήμερον τὴν δυνατότητα τὸ TEAX νὰ τὴν κορηγήσῃ, λαμβανομένου ὑπ' ὅψιν ὅτι ἀπὸ τοῦ 1955, ὅτε ἐδόθη αὐξησίς 100 δραχμῶν μηνιαίως, οὐδεμίᾳ ἀλλη ἐκορηγήθη. Ἡ ἀναπροσαρμογὴ τῶν πόρων τοῦ TEAX, διὰ νὰ δύναται νὰ κορηγῇ συντάξεις ἀξιοπεπεῖς, διὰ τοὺς ἀπομάχους συναδέλφους μας κατέστη ἐπείγουσα. Τὴν ἀνάγκην ταύτην είχεν ἀναγνωρίσει καὶ ἡ προηγουμένη Κυβέρνησις. Ἐπὶ τῶν θεμάτων ἄτινα ἀπασχολοῦν σήμερον τὸ TEAX ἐπισυνάπτομεν σχετικὸν σημείωμα.

"Εχομεν τὴν βεβαιότητα, Κύριε "Υπουργέ, ὅτι ἐπὶ τῆς "Υπουργίας Σας θὰ ἴκανοποιηθοῦν καὶ τὰ ὡς ἀνωτέρῳ διατυπούμενα ἐπείγοντα αἰτήματα τῶν χημικῶν, ὡς καὶ ὅσα ἔτερα θὰ τεθοῦν ὑπ' ὅψιν "Υμῶν, προερχόμενα ἀπαντα ἐκ τῶν ἀποφάσεων τοῦ Γ' Πανελλήνου Χημικοῦ Συνεδρίου.

Μετὰ σεβασμοῦ

"Ο Πρόεδρος  
Γεώργιος Τερμεντζῆς

"Ο Γεν. Γραμματεὺς  
Λάμπρος Μανδομάτης

Σημείωμα τῆς "Ερώσεως "Ελλήνων Χημικῶν πρὸς τὸν κ. "Υπουργὸν "Εργασίας σχετικῶς μὲ τὰ ζητήματα τοῦ Τ.Ε.Α.Χ.

1. Ἐπιψάλλεται ὁ νέος ὑπολογισμὸς τῆς ὑφισταμένης ὑπὲρ τοῦ Ταμείου κοινωνικῆς εἰσφορᾶς εἰς σημερινὰς νομισματικὰς συνθήκας, διότι ὁ Νομοθέτης ἤθέλησεν νὰ προικοδοτήσῃ τὸ Ταμείον τῶν Χημικῶν διὰ κοινωνικῆς εἰσφορᾶς.

2. Ἀντὶ ποσοστιαίας εἰσφορᾶς ἔθεσπίσθη ἀρχῆθεν τοιαύτη παγία καὶ ἀνταπεκρίνετο εἰς τὰ 1,43 % κατὰ μέσον ὅρον ἐπὶ τῆς τιμῆς τῶν 4 βιομηχανημάτων. Αὕτη παραμένει ἀναπροσάρμοστος ἀπὸ τοῦ 1946 τείνουσα οὕτω πρὸς ἔκμηδενισιν (ἡ σημερινὴ ἐπιβάρυνσις τῶν 4 βιομηχανημάτων ἀνέρχεται εἰς 0,06 %).

3. Τὸ Ταμείον "Επικουρικῆς "Ασφαλίσεως Χημικῶν εἶναι τὸ μόνον, ἐκ τῶν ἀπαραμένων εἰς τὸ "Υπουργεῖον "Εργασίας Ταμείων, τὸ ὅποιον ἀσφαλίζει μόνον καὶ ἀποκλειστικῶς "Επιστήμονας.

4. Τὸ TEAX κατ' οὐσίαν εἶναι Ταμείον Κυρίας "Ασφαλίσεως διότι οἱ χημικοὶ στερεοῦνται ίδιον Ταμείον Κυρίας "Ασφαλίσεως, δοθέντος διὰ τὸν ἀποφασίσαρμένων ἐλεύθεροι ἐπαγγελματίαι Χημικοὶ λεπτίστουν σύνταξην μόνον ἐκ τοῦ Ταμείου "Επικουρικῆς "Ασφαλίσεως Υγραντής ἐκ δραχμῶν 700 μηνιαίως μόνον καὶ οὐδέμιαν Εὔλειρ. Αἱ δὲ δραχμικαὶ οἰκογένειαι τῶν ἐπιστημόνων πολλαῖς λεπ-

βάνουν σύνταξιν ἐκ τοῦ Ταμείου τούτου μόνον δραχμὰς 323 ἐλλείψει ἐπαρκῶν ἐσόδων ὡς ἐκ τῆς καθηλώσεως τῆς κοινωνικῆς εἰσφορᾶς εἰς τὰ ἐπίπεδα τοῦ 1946.

5. Οἱ συντάξιοι διὰ τὸν Ταμείον "Επικουρικῆς "Ασφαλίσεως τὰ ὅποια μάλιστα δὲν ἀσφαλίζουν ἐπιστήμονας π. κ. τὸ Ταμείον "Επικουρικῆς "Ασφαλίσεως "Εμποροῦπαλλήλων, τὸ τῶν Φαρμακοῦπαλλήλων, τὸ τῶν ὑπαλλήλων Τσιμέντων, λαμβάνουν ἐπικουρικὰς συντάξεις ἀνερχομένας εἰς 5.000 ἥ καὶ 6.000 μηνιαίως ἐκτὸς τῆς κυρίας τοιαύτης.

6. Αἱ ὑποχρεώσεις τοῦ Ταμείου "Επικουρικῆς "Ασφαλίσεως Χημικῶν πρὸς τοὺς ἡδη συντάξιούχους τοὺς ἔξερχομένους τῆς ἐνεργού ὑπηρεσίας χημικούς, ὄγκούμεναι δυσαναλόγως προϊόντος τοῦ χρόνου, ἐπιβάλλονται ἀναβολῆς τὸν νέον ὑπολογισμὸν τῆς εἰσφορᾶς διὰ νὰ ἀποφευχθῇ δημιουργία κοινωνικοῦ προβλήματος ἐκ τῆς ἐνδείας ἀπομάχων ἐπιστημόνων, οὐτινος τὰ βάρη βραδύτερον μοιραίως θὰ πρέπει νὰ ἐπωμισθῇ τὸ Κράτος.

7. Ἐπιψάλλεται ἡ καθιέρωσις διὰ τὰς εἰσφορᾶς ἡσφαλισμένων καὶ ἐργοδότου ἀσφαλίστρου ἡτοι ποσοστιαίας εἰσφορᾶς ἐπὶ τῶν ἀποδοχῶν ἀντὶ τῆς σήμερον ἵσχουσης παγίας [80 δρ. διὰ τὸν ἡσφαλισμένον καὶ δρ. 80 διὰ τὸν ἐργοδότην]. Τὸ Ταμείον ἔχει ὑποβάλλει τὰς ἐπιβαλλομένας πρὸς τοῦτο τροποποιήσεις τοῦ Καταστατικοῦ πρὸς ἀποκατάστασιν ἐλλείφεων αὐτοῦ καὶ πρὸς θεραπείαν ἀδικιῶν ὡς πρὸς τὴν χορήγησιν συντάξεως εἰς τοὺς δικαιούχους, μέλη οἰκογενειῶν τῶν ἡσφαλισμένων.

Πρὸς τὸν κ. "Υπουργὸν "Εργασίας

Κύριε "Υπουργέ,

"Η "Ενωσις "Ελλήνων Χημικῶν καὶ ὁ Πανελλήνιος Σύλλογος Χημικῶν Βιομηχανίας ἀπὸ τοῦ "Οκτωβρίου 1962 κατήγγειλαν εἰς τὸ "Υπουργεῖον "Εργασίας καὶ τὸν Σύνδεσμον "Ελλήνων Βιομηχάνων τὴν ὑπ' ἀριθ. 35/61 ἀπόφασιν τοῦ Δ.Δ.Δ. "Αθηνῶν περὶ ἀμοιβῆς ἐπιστημόνων χημικῶν Βιομηχανίας διότι αἱ διὰ τὸν Καταστατικοῦ πρὸς ἀποκατάστασιν ἐλλείφεων αὐτοῦ καὶ πρὸς θεραπείαν ἀδικιῶν ὡς πρὸς τὴν χορήγησιν συντάξεως εἰς τοὺς δικαιούχους, μέλη οἰκογενειῶν τῶν ἡσφαλισμένων.

"Ἐκ μέρους μας ἐζητήθη ἡ καταβολὴ τουλάχιστον τῶν προπολεμικῶν ἀμοιβῶν δεδομένου ὅτι καὶ ὁ τιμάριθμος τοῦ κόστους ζωῆς εἰς πλεῖστα εἴδη ὑπερέβη τὸ 100% τοῦ προπολεμικοῦ.

"Επειδὴ οὐδεμία συνεννόησις ἔπηλθε μὲ τοὺς ἐκπροσώπους τοῦ Συνδέσμου "Ελλήνων Βιομηχάνων παρεπέμφθη εἰς τὸ Πρωτοβάθμιον Δ.Δ.Δ. "Αθηνῶν κατὰ Μάϊον ἐ.ἔ. καὶ μολονότι συνεζητήθη ἀπὸ τῆς 14]8]1963 μέχει σήμερον οὐδεμία ἀπόφασις ἔξεδόθη.

Διαμαρτυρόμενοι διὰ τὴν ἀδικαιολόγητον καθυστέοτησιν ἐκδόσεως ἀπόφασεως παρακαλοῦμεν "Υμᾶς κ. "Υπουργέ, διὰς δώσητε ἐντολὴν ὃχι μόνον ταχείας ἐκδόσεως τῆς ἀποφασίσαρμένων ἀλλὰ καθορισμοῦ πλιμακίων ἀμοιβῆς συμφέντων πρὸς τὰ αἰτούμενα, τὰ ὅποια εἶναι ἀνάλογα πρὸς τὰ ἐπὸ τοῦ Κράτους ἀναγνωριζόμενα τοιαῦτα διὰ χημικῶν εἰς ἐργοστάσια σαχάρων, διυλιστηρίων πετρελαίου,

βιομηχανίας άξωτου κ.λ.π. Δὲν δικαιολογεῖται μικρότερον μισθολόγιον εἰς τὰς ιδιωτικὰς βιομηχανικάς ἐπιχειρήσεις.

Ἡ εἰσοδός μας εἰς τὴν Ε.Ο.Κ. καὶ ὁ ἔκσυγχρονισμὸς τῆς Βιομηχανίας μας ἐπιβάλλουν τὴν ταχεῖαν ἀναποσαρμογὴν τῆς μισθοδοσίας τῶν χημικῶν, οὐχὶ μὲ τὸν ωντότον τῆς βαθμιαίας ἀναπροσαρμογῆς τῆς ἀμοιβῆς τῶν ἐργαζομένων, ἀλλὰ μὲ τὴν ἀνάγκην τῆς ταχείας προσαρμογῆς πρὸς τὰς ἀνάγκας τῆς βιομηχανίας διὰ νὰ δυνηθοῦν οὗτοι νὰ ἀνταποκριθοῦν πρὸς τὰς ὑποχρεώσεις των εἰς μίαν βιομηχανίαν ἀνταγωνιστικὴν πρὸς σοβαρὰ βιομηχανικὰ συγχροτήματα προηγμένων βιομηχανικῶν χωρῶν μὲ ἐπιστημονικὸν προσωπικὸν λίαν ἐπαρκῶς ἀμειβόμενον.

Καὶ λόγοι ἀνασχέσεως τῆς μεταναστεύσεως χημικῶν εἰς τὸ ἔξωτερικὸν ἐπιβάλλουσι τὴν ταχεῖαν ἀναπροσαρμογὴν τῆς μισθοδοσίας των εἰς ἐπίπεδα ἐξασφαλίζοντα τούλαχιστον τὰ ὑλικὰ μέσα καλῆς διαβίωσεως, ἀλλως τὸ Κράτος γίνεται συνεργὸν τῆς ἀνασχέσεως τῆς βιομηχανικῆς ἀναπτύξεως λόγῳ ἐλλείψεως ἐπιστημόνων.

Μετὰ σεβασμοῦ

‘Ο Πρόεδρος  
τῆς Ένωσεως Έλλήνων

Χημικῶν

Γ. Τερμεντζῆς

‘Ο Πρόεδρος  
τοῦ Παν. Συλλ. Χημ.  
Βιομηχανίας

Χαρ. Σωτηρόπουλος

‘Ομοίως ἀπεστάλη πρὸς τὸν κ. ‘Υπουργὸν ‘Εργασίας ὑπὸ τοῦ Συνδέσμου Χημικῶν καὶ τοῦ Συλλόγου Χημικῶν Βιομηχανίας Βορείου Έλλάδος, τὸ κάτωθι τηλεγράφημα.

‘Εξοχώτατον ‘Υπουργὸν ‘Εργασίας ‘Αθήνας

Χημικοὶ Βορείου Έλλάδος τασσόμενοι ἀλληλέγγυοι ‘Ενώσεως Έλλήνων Χημικῶν, παρακαλοῦμεν ‘Υμᾶς θεομῶς ὅπως δεχθῆτε καὶ ἔξετάσητε εὑμενῶς καὶ μὲ τὴν διακρίνουσαν ‘Υμᾶς εὐθὺκροσίαν τὰ ὑπὸ αὐτῆς τιθέμενα αἰτήματα ρυθμίσεως ἐκκρεμούσης συλλογικῆς συμβάσεως, μειώσεως δρίους ἡλικίας συνταξιοδοτήσεως Χημικῶν καὶ ἐνισχύσεως ἐπικουρικοῦ ταμείου ἀσφαλίσεως αὐτῶν.

Σύνδεσμος Χημικῶν Βορείου Έλλάδος  
Πρόεδρος Γούραρης  
Σύλλογος Χημικῶν Βιομηχανίας  
Πρόεδρος Μυλωνᾶς

Πρὸς τὸν κ. ‘Υπουργὸν τῶν Οἰκονομικῶν

Κύριε ‘Υπουργέ,

‘Η Ἐνωσις Έλλήνων Χημικῶν, περιλαμβάνουσα εἰς τοὺς κόλπους τῆς δλους τοὺς ‘Ελληνας Χημικούς, ἐπιφυλάσσεται ἐν καιρῷ, νὰ θέσῃ ὑπὸ δψιν Σας δλα τὰ θέματα, τὰ δποῖα τὴν ἀπασχολοῦν καὶ ἀπὸ μακροῦ ἐκκρεμοῦν, ἀρμοδιότητος τοῦ ‘Υπουργείου Οἰκονομικῶν, διὰ μίαν ἐπισταμένην ἔξετασιν καὶ λυσιτελῆ λύσιν των.

Σήμερον δμως, θεωρεῖ σκόπιμον καὶ ἐπείγον νὰ θέσῃ εἰς ‘Υμᾶς ἐν θέμα τὸ δποῖον δύναται νὰ ρυθμισθῇ ἀμέσως καὶ μὲ πνεῦμα ἀποδόσεως τοῦ δικαιού εἰς τοὺς τακτικούς δημοσίους καὶ ἐπὶ συμβάσει ὑπαλλήλους τοῦ Κράτους χημικούς, διπλωματούχους τῶν Πανεπιστημίων.

1) Μέχρι τοῦ ἔτους 1957 αἱ ἀποδοχαὶ τῶν τεχνικῶν ὑπαλλήλων τοῦ Κράτους, διπλωματούχων ἀνωτάτων Σχολῶν, συνίσταντο ἐκ τοῦ βασικοῦ μισθοῦ καὶ τῆς βάσει τοῦ Ν.Δ. 3001/18.9.54 χορηγηθείσης ἀποζημιώσεως δι’ ὑπερωριακὴν ἐργασίαν καὶ ἔξοδα κινήσεως, κυμαινομένης πέριξ τῶν 800 δραχμῶν κατὰ μῆνα.

2) Διὰ τοῦ Ν. 3670/1957 διὰ τοὺς μονίμους τεχνικοὺς δημοσίους ὑπαλλήλους, διπλωματούχους Πολυτεχνικῶν Σχολῶν ἐχορηγήθη ἀντὶ τῆς διὸς ἀνω ἀποζημιώσεως ἐπίδομα ἀνερχόμενον εἰς 2.500 δραχμὰς διὰ τοὺς ὑπηρετοῦντας εἰς τὴν περιφέρειαν τέως Διοικήσεως Πρωτευούσης καὶ εἰς 4.500 δρχ. διὰ τοὺς λοιπούς.

Οὕτω ἀπὸ τὸ 1957 ἐδημιουργήθη εἰς τὸν κλάδον τῶν χημικῶν Δημοσίων ‘Υπαλλήλων κατάστασις προσβάλλουσα δχι μόνον στοιχειώδεις ἀρχὰς τεθειμένας ὑπὸ τοῦ Κώδικος καταστάσεως Δημοσίων ‘Υπαλλήλων, καθ’ ἀς αἱ ἀποδοχαὶ τῶν Δ.Υ. εὑρίσκονται εἰς συνάρτησιν πρὸς τὸν βαθμὸν αὐτῶν, ἀλλὰ καὶ αὐτὴν τὴν ἡθικὴν τάξιν. Διότι συνέβη τὸ πρωτάκουστον γεγονός, νέοι σχετικῶς ὑπάλληλοι πτυχιοῦχοι Πολυτεχνικῆς Σχολῆς νὰ ἔχουν ἀποδοχὰς ἀνωτέρας καὶ αὐτοῦ τοῦ Δ/ντοῦ τῆς ‘Υπηρεσίας πτυχιούχου Πανεπιστημιακῆς Χημικῆς Σχολῆς, δ ὅποιος οὐδιαστικῶς ἔχει εὐθύνην τὸν ἐλέγχου καὶ τῆς καθοδηγήσεως αὐτῶν εἰς τὸ ἔργον τὸ δποῖον ἐκτελοῦν.

3) ‘Η διαφοροποίησις μεταξὺ τῶν Τεχνικῶν ἀλλὰ καὶ μεταξὺ ὑπαλλήλων τοῦ αὐτοῦ κλάδου χημικῶν ἐπροχώρησεν ἐτὶ περαιτέρῳ. Δι’ ‘Υπουργικῶν ἀποφάσεων η̄ξηθη τὸ ἐπίδομα τὸ χορηγούμενον βάσει τοῦ Ν.Δ. 3001/54 εἰς χημικοὺς Πανεπιστημιακῆς προελεύσεως ὑπηρετοῦντας εἰς διαφόρους ‘Υπηρεσίας εἰς δραχμὰς 2.200 (διὸς αἱ ὑπὸ ἀριθ. 2202/1960 καὶ 521/1963 Συμβούλιον ‘Επικρατείας). ‘Επισης ἐχορηγήθησαν ἐπιδόματα εἰς ‘Επιμελητὰς καὶ βοηθούς χημικούς Πανεπιστημιακῆς προελεύσεως.

Ἐν τῶν ἀνωτέρω προκοπεῖ διὶ ἐπιβάλλεται ἡ αὔξησις τοῦ ἡδη χορηγούμενου ἐπιδόματος τοῦ Ν.Δ. 3001 εἰς τὸ αὐτὸν ὑψος τῶν 2.200 δραχμῶν κατὰ μῆνα εἰς δλους ἐν γένει τοὺς χημικοὺς Δημοσίους ὑπαλλήλους διὰ τὴν ἀρσιν τῆς ὑπαρχούσης ἀδικίας.

‘Η Ἐνωσις Έλλήνων Χημικῶν ἔχει τὴν γνώμην διὶ ‘Υμεῖς, Κύριε ‘Υπουργέ, θὰ θελήσετε νὰ ἐπανορθώσετε μίαν κατάφορον ἀδικίαν, διότι καὶ ὑπόσχεσις τῆς Κυβερνήσεως Σας πρὸς τὸν ‘Ελληνικὸν Λαὸν εἶναι διὶ θὰ ἀποκαταστήσετε τὴν δικαιοσύνην καὶ τὰ ἵσα δικαιώματα εἰς τοὺς ‘Ελληνας καὶ θὰ καταργήσετε τὰς προνομίας, εἰς μὲς ἀπαγγελίας καὶ ήμεις πιστεύομεν.

Τὸ θέμα τὸ δποῖον Σᾶς θέτομεν δύναται νὰ ἐπανορθωθῇ δχι διὰ Νόμου ἀλλὰ δι’ ἀποφάσεως Σας καὶ τοῦ κ. ‘Υπουργοῦ τοῦ Συντονισμοῦ, πρὸς ὃν καὶ ἀπευθυνόμενα διὶ διότιν ἐγγράφουν.

Μετὰ τιμῆς

‘Ο Πρόεδρος Ο Γεν. Γραμματεὺς  
Γ. Τερμεντζῆς Λ. Μανδρομάτης

Πρὸς τὸν κ. κ. ‘Υπουργοὺς Παιδείας, Συντονισμοῦ, Οἰκονομικῶν, Βιομηχανίας, Δημοσίων  
Ἐργων καὶ Εμπορίου

‘Εξοχώτατοι Κύριοι ‘Υπουργοί,

‘Η Ἐνωσις Έλλήνων Χημικῶν θεωρεῖ καθῆκον τῆς νὰ ἐνημερώσῃ ‘Υμᾶς ἐπὶ τοῦ ἐπὶ τάπητος θέματος, τοῦ προτεινομένου νέου μισθολογίου τῶν μονίμων τεχνικῶν δημοσίων ὑπαλλήλων.

Εἶναι διαπιστωμένον διὶ αἱ ἀποδοχαὶ τῶν ὑπαλλήλων τούτων εὑρίσκονται εἰς ἐπίπεδον τοιούτον, ὥστε νὰ μὴ ἐλκύνουν τὸ ἐνδιαφέρον νέων στελεχῶν νὰ προσέρχωνται διὰ νὰ καλύψουν τὰ ὑπάρχοντα κενά εἰς τὰς Δημοσίας

Υπηρεσίας, άκομη δὲ καὶ οἱ ἥδη ὑπηρετοῦντες μόνιμοι τεχνικοὶ δημόσιοι ὑπάλληλοι νὰ παραιτοῦνται τῆς θέσεώς τουν, διότι ἔξευρίσκουν ἐργασίας πλέον προσοδοφόρους εἰς Ἰδιωτικάς ἐπιχειρήσεις ἐν Ἑλλάδι. Καὶ ἀκόμη, τὸ καὶ πλέον ἐπιζήμιον, νὰ ἀποδημοῦν εἰς τὴν Ἀλλοδαπήν, ὅπου ἔξευρίσκουν ἐργασίας μὲ ίκανοποιητικὰ ἀντιμεσθίας, ὑπερβαίνοντας ἐν πολλοῖς καὶ τὸν μηνιαῖον μισθὸν τῶν χιλίων δολαρίων. Ἐπιπροσθέτως οἱ νέοι τεχνικοὶ ἐπιστήμονες οἱ μετεκπαιδευόμενοι εἰς τὴν ἀλλοδαπήν δὲν ἐπανέρχονται εἰς τὴν γενέτειραν, λόγῳ τῶν δυσμενῶν συνθηκῶν ἐργασίας ἐν αὐτῇ, ὅχι μόνον ἀπὸ ἀπόφεως μισθοῦ, ἀλλὰ καὶ ἐπιστημονικοῦ ἐνδιαφέροντος, δεδομένου ὅτι εἰς τὴν πατρίδα μας δὲν ὑπάρχουν ἀκόμη ἴσαριθμα ἐπιστημονικὰ ἐργαστήρια, θεωρητικῆς καὶ ἐφηρμοσμένης ἐρεύνης, οὔτε Βιομηχανίας τοιούτου ἐνδιαφέροντος περιεχομένου, αἱ δὲ ἀμοιβαὶ καὶ εἰς τὰ ὑπάρχοντα ἐργαστήρια καὶ τὰς ἐγκατεστημένας Βιομηχανίας εἰναι εἰς ἐπίπεδα ἔξευτελιστικά. Ἀλλὰ ἀκόμη καὶ αἱ ἐγκαθιστάμεναι γέαι βασικαὶ Βιομηχανίαι μὲ κεφάλαια Ἑλληνικὰ ἢ ἀλλοδαπά δὲν προσφέρουν τὰ οἰκονομικὰ ἔλκυστρα, ὥστε νὰ προσελκύνουν τοὺς ἀξίους Ἑλληνας τεχνικούς. Αἱ ἀνάγκαι τεχνικῶν Ἐπιστημόνων εἰς Διεθνῆ κλίμακα εἰναι τεραστίως ηδεῖημέναι καὶ ὡς ἐκ τούτου δημιουργοῦνται προγραμματισμέναι εἰς κάθε Ἐθνος τῆς Ἀλλοδαπῆς οἰκονομικαὶ συνθῆκαι εὐνοϊκώταται, ίκαναι νὰ προσελκύνουν τοὺς ἀξίους ἀλλοδαποὺς τεχνικοὺς ἐπιστήμονας. Ἐπιπροσθέτως δὲ ὑπάρχει καὶ τὸ ἀνάλογον ἐπιστημονικὸν ἐνδιαφέροντα ἐργασίας, εἴτε εἰς ἐρευνητικὰ ἐργαστήρια Κρατικά, Πανεπιστημιακά, Βιομηχανιῶν, μὲ συνθήκας ἐργασίας ἀνέτου καὶ ἀξιοπρεποῦς. Διότι εἰς τοὺς ἐπιστήμονας δὲν ἀρκεῖ μόνον μία καὶ ἀντιμεσθία, ἀλλὰ καὶ περιβάλλον καταλληλον ἐπιστημοσύνης καὶ συνθηκῶν ἐργασίας, διὰ νὰ ίκανοποιῇ αὐτοὺς καὶ νὰ χαίρωνται τὴν Ἐπιστήμην των.

Εἰς τὴν Πατρίδα μας ὅλα αὐτὰ ἔλλείπουν.

Καὶ γεννάται τὸ ἀγωνιῶδες ἔρωτήμα τί δέον γενέσθαι καθ' ἣν στιγμὴν δὲν μας ἡ ἐπιθυμία εἰναι, καὶ προσπάθεια πρέπει νὰ καταβληθῇ ἔντονος, ὥστε μὲ μεγάλα βήματα νὰ διατρέχωμεν τὸ διάστημα ποὺ μᾶς χωρίζει ἀπὸ τὰς προηγμένας χώρας, μὲ τὰς δοπίας συνεδέθημεν, μὲ τὰς χώρας τῆς Ε.Ο.Κ.

Ἐάν λοιπὸν ἡ Κυβέρνησίς Σας ἐπιθυμῇ πράγματι νὰ δημιουργήῃ τὰς ἀνωτέρω περιγραφέσιας συνθήκας ἐργασίας εἰς τοὺς Τεχνικοὺς Ἐπιστήμονας, πρέπει νὰ τοὺς ἀμείψῃ καὶ ἀναλόγως.

Ἐπισημαίνει νομος τὸν κίνδυνον μήπως, ὡς μέχρι σήμερον δυστυχῶς συνέβη, θὰ διαχωρίζωνται οἱ χημικοὶ εἰς εὐνοούμενους καὶ μή. Δὲν εἶναι ὁρθὴ πολιτικὴ οὕτε δικαία ἔναντι τῆς ἵστης μεταχειρίσεως τῶν Ἑλλήνων πολιτῶν, νὰ ἀμείβωνται καλλίτερον οἱ ἐν Πολυτεχνείων προερχόμενοι ἐπιστήμονες χημικοὶ ἀπὸ τοὺς ἀντιστοίχους των τῶν Πανεπιστημίων, ἀφ' οὐ οἱ δεύτεροι εἰναι παγκοσμίως ἀνεγγωρισμένοι, προηγοῦνται τῶν πρώτων, καὶ ὁ βασικὸς νόμος 3518/27 ἀσκήσεως τοῦ ἐπαγγέλματος τοῦ χημικοῦ οὐδεμίαν διάκρισιν περιλαμβάνει.

Ἡ συμπεριφορά τῶν προηγουμένων Κυβερνήσεων, διάφορος, εὐνοϊκή μὲν διὰ τοὺς Πολυτεχνικοὺς καὶ δυσμενής διὰ τοὺς Πανεπιστημιακοὺς (Τεχνικὸν ἐπίδομα N. 3670/57 καὶ ἐπίδομα ὑπερωριακῆς ἐργασίας καὶ ὁδοιπορικῶν N. 3001/54) ἐδημιούργησε πικρίας τουάντας ὥστε νὰ κινδυνεύσουν νὰ μὴ λειτουργοῦν αἱ Κρατικαὶ Ὅπηρεσίαι

εὐδοκίμως. Καὶ μόνον ὁ πατριωτισμὸς τῶν Πανεπιστημιακῶν Χημικῶν καὶ ἡ ἐλπίδα των ὅτι ἡ Κυβέρνησίς τῆς πατούδος των θὰ τοὺς ἀποδώσῃ τὸ δίκαιον, τοὺς συγκρατεῖ ἀκόμη εἰς τὴν εὐδοκον ἐργασίαν των.

Ἐν συμπεράσματι. Ἡ αὐξήσις τοῦ μισθολογίου τῶν Τεχνικῶν μονίμων δημοσίων ὑπαλλήλων καθίσταται ἀναγκαῖα. Ἀλλὰ αὐτῇ δέον νὰ περιλαμβάνῃ ὅλους καὶ τοὺς ἐκ τῶν Πανεπιστημίων καὶ τοὺς ἐκ τῶν Πολυτεχνείων προερχομένους. Ἀλλως ἡ διάφορος μεταχείρισις αὐτῶν θὰ ἀποτελέσῃ ἀσφαλέστατα αἰτίαν μὴ κανονικῆς λειτουργίας τῶν Δημοσίων Ὅπηρεσιῶν.

Οἶκοθεν νοεῖται ὅτι βελτίωσις τῶν ἀμοιβῶν καὶ τῶν τεχνικῶν Ἐπιστημόνων τῶν ἐργαζομένων εἰς τὰς Ἀγράτας Σχολάς, τῶν δοπίων ὁ ἀριθμὸς δέον νὰ αὐξηθῇ, πρέπει νὰ συμβαδίζῃ μὲ τὸ νέον τεχνικὸν μισθολόγιον τῶν μονίμων τεχνικῶν δημοσίων ὑπαλλήλων.

Ἡ ἀναμόρφωσις καὶ ἀναδιάρθρωσις τῆς Παιδείας, τὴν δοπίαν προγραμματίζει ἡ Κυβέρνησίς Σας εἰναι ἐν ἐκ τῶν σπουδαιοτέρων ἐργων αὐτῆς καὶ ἐπιφυλασσόμεθα ἐν καιῷ νὰ Σᾶς γνωρίσωμεν τὰς σκέψεις μας.

Ἐλπίζομεν δτι αἱ ἀνωτέρω διατυπούμεναι γνῶμαι μας θὰ τύχουν ἐκ μέρους Σας τῆς δεούσης προσοχῆς.

Μετὰ τιμῆς

Ο Πρόεδρος

Γ. Τερμεντζῆς

Ο Γεν. Γραμματεὺς

Α. Μανδομάτης

Πρὸς τὸν κ. Ὅπηρον τῆς Παιδείας

Κύριε Ὅπηρε,

Λαμβάνομεν τὴν τιμὴν νὰ φέρωμεν εἰς γνῶσιν Ὅμων τὸ κατωτέρω θέμα, ἀφορῶν εἰς τὴν ἀσκησιν τοῦ ἐπαγγέλματος τοῦ χημικοῦ ἐν Ἑλλάδι τῶν Ἑλλήνων ὑπηκόων καὶ διογενῶν τῶν ἐγκαταλειφάντων ἡ ἐγκαταλειπόντων τὴν Ἕνωμένην Ἀραβικὴν Δημοκρατίαν.

Διὰ τῆς ὑπὸ ἀριθ. 165 τῆς 27/9/1963 πράξεως τοῦ Ὅπηρογικοῦ Συμβουλίου, δημοσιευθεῖσης εἰς τὸ ὑπὸ ἀριθ. 167 Φ.Ε.Κ. τῆς 27/9/63, ἐπιστηματόμενον τῇ παρούσῃ μας, ωνθμίζεται, κατὰ πάραβασιν τῶν κειμένων νόμων, καὶ ἡ ἀσκησις τῶν ἐπαγγελμάτων τῶν ἐπιστημόνων, μεταξὺ τῶν δοπίων περιλαμβάνονται καὶ χημικοὶ.

Κατὰ τὴν σημερινὴν ὅμως ἐποχὴν, καθ' ἣν ἡ ἐπιστήμη τῆς χημείας ἀλλατωδὸς ἀνέρχεται καὶ ἡ Ἑλλάς ἔχει ἀνάγκην Ἐπιστημόνων χημικῶν καλῶς κατηρτισμένων καὶ τὸ Κράτος ὑποβοθεῖ τὴν πληρεστέραν ἐτι μόρφωσιν αὐτῶν καὶ εἰς τὴν ἀλλοδαπήν καὶ ἐν Ἑλλάδι δι' ὑποτροφιῶν διὰ τοῦ ΙΚΥ καὶ δι' ἄλλων μέσων, καθ' ἣν στιγμὴν ἡ Κυβέρνησίς τῆς Χώρας μας προσπαθεῖ κατόπιν τῆς συνδέσεως τῆς Ἑλλάδος μὲ τὴν Ε.Ο.Κ., νὰ ἔξισωσῃ τὴν πατρίδα μας εἰς ὅλους τοὺς τομεῖς δραστηριότητος καὶ ἐπιστημοσύνης, μὲ τὰς χώρας τῆς Ε.Ο.Κ., εἶναι ἔθνικὴ ἐπιτακτικὴ ἀνάγκη οἱ ἐπιστήμονές της νὰ εἶναι καλῶς μορφωμένοι.

Οἱ κείμενοι νόμοι ἐν Ἑλλάδι προβλέπουν ώρισμένην διαδικασίαν διὰ τὸν ἐλεγχον τῶν πτυχίων τῶν ἐξ ἐκπαιδευτικῶν Ιδρυμάτων τῆς Ἀλλοδαπῆς προερχομένων χημικῶν, διὰ μέσου τῶν οἰκείων χημικῶν Σχολῶν τῶν Πανεπιστημίων καὶ τοῦ Πολυτεχνείου, διὰ τὴν ληψιν ἀδείας ἀσκησεως τοῦ ἐπαγγέλματος τοῦ χημικοῦ ἐν τῇ χώρᾳ μας. Ποιούμενα ἔκπλησιν πρὸς Ὅμας, ὅπως μὴ μεταβληθῇ ἡ διαδικασία αὐτῆς.

Ἐάν δὲ ὑπάρχουν περιπτώσεις χημικῶν ἐκ τῆς Η.Α.Δ. οἱ ὄποιοι θὰ ἔδει νὰ συμπληρώσουν τὰς σπουδάς των ἐν Ἑλλάδι διὰ νὰ ἔξιστον μὲ τοὺς πτυχιούχους χημικοὺς τῶν Ἀνωτάτων χημικῶν Σχολῶν τῆς χώρας μας, θὰ πρέπη ἡ Κυβερνητική Σας νὰ τοὺς βοηθήσῃ οἰκονομικά διὰ τὴν συμπλήρωσιν τῶν σπουδῶν των. Καὶ μάλιστα τώρα, ποὺ ἡ μεγαλόπνιος καὶ ἀξία πάσης ἔξαρσεως, καὶ ΕΘΝΙΚΩΣ ΠΡΩΤΗΣ ἐκ τῶν σημαντικῶν διὰ τὸ Ἐθνος ἀποφάσεων τῆς Κυβερνήσεως ζητηγεῖ τὴν Παιδείαν δωρεάν καὶ εἰς τὴν Ἀνωτάτην Ἐκπαίδευσιν.

Ἐλπίζουμεν ὅτι καὶ Ὅμηρος θὰ συμφωνήσετε μὲ τὰς γνώμας μας καὶ θὰ ρυθμίσετε τὸ θέμα τοῦτο ὅπως ἀρμόζει καὶ ἔξυπηρτετε τὴν Ἐπιστήμην.

Μετὰ σεβασμοῦ

Ο Πρόεδρος  
Γ. Τερμεντζῆς

Ο Γεν. Γραμματεὺς  
Α. Μανδομάτης

Ομοίως, ὑπὸ τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου τῆς Ἐνώσεως, ἐστάλησαν αἱ κάτωθι ἐπιστολαί, ἀναφερόμεναι εἰς ζητήσατα τοῦ κλάδου.

**Πρὸς τὰς Φυσικομαθηματικὰς Σχολὰς  
Πανεπιστημίων Ἀθηνῶν καὶ Θεσσαλονίκης καὶ τῶν  
Σχολῶν Χημικῶν - Μηχανικῶν Ε.Μ.Π.**

Κύριε Κοσμήτορε,

Λαμβάνομεν τὴν τιμὴν νὰ φέρωμεν εἰς γνῶσιν Ὅμηρον τὴν ὑπὸ ἀριθ. 165 πρᾶξιν τῆς 27/9/1963 τοῦ Ὑπουργικοῦ Συμβουλίου, δημιουρευθεῖσαν εἰς τὸ ὑπὸ ἀριθ. 167 φύλλον τῆς Ἐφημερίδος τῆς Κυβερνήσεως τῆς 27/9/63, τεῦχος πρῶτον, ἐπισυναπτόμενον τῇ παρούσῃ, δι’ ἣς ρυθμίζεται μεταξὺ ἄλλων καὶ τὸ θέμα τῆς ἀσκήσεως τῶν ἐπαγγελμάτων των ἐν Ἑλλάδι τῶν ἐκ τῆς Ἕνωμένης Ἀραβικῆς Δημοκρατίας παλινοστούντων Ἐλλήνων ὑπήκοων καὶ διμογενῶν, μεταξὺ τῶν ὅποιων περιλαμβάνονται καὶ οἱ ἀσκήσαντες ἐν τῇ Η.Α.Δ. τὸ ἐπάγγελμα τοῦ χημικοῦ.

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ε.Ε.Χ. ἔχει τὴν γνώμην ὅτι δὲν εἶναι οὔτε σκόπιμον, οὔτε λυσιτελές γάρ δοθῆ ἄδεια εἰς μὴ ἐπιστήμονας χημικούς, μὴ ἔχοντας τὰ προσόντα καὶ τὴν ἐκπαίδευσιν, ἀτινα ἀπαιτοῦνται, συμφώνως μὲ τοὺς κειμένους Νόμους, καὶ ὅτι θὰ πρέπῃ νὰ ἐφαρμοσθῇ διαδικασία τοῦ ἐλέγχου τῶν πτυχίων των ἀπὸ τὰς Πανεπιστημιακὰς καὶ τὴν Πολυτεχνικὴν Σχολὴν τῶν Χημικῶν, ἀναλόγως τῆς περιπτώσεως, ὥστε μόνον ἀπὸ αὐτῶν γὰρ δίδεται ἡ ἄδεια ἀσκήσεως τοῦ ἐπαγγέλματος τοῦ χημικοῦ ἐν τῇ Χώρᾳ μας. Η Κυβερνητική δὲ θὰ ἔπειρε νὰ βοηθήσῃ τούτους οἰκονομικά, εἰς τὴν περιπτώσιν καθ’ ἣν θὰ ἀπητεῖτο ἡ συμπλήρωσις τῶν σπουδῶν των εἰς τὰς οἰκείας Χημικάς Σχολάς ἐν Ἑλλάδι, εἰς στιγμὴν μάλιστα καθ’ ἣν καὶ ἡ Ἀνωτάτη Παιδεία παρέχεται δωρεάν.

Τὸ θέμα τοῦτο τίθεται ἐκ μέρους τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ πρὸς τὸν κ. Ὑπουργὸν τῆς Ἐθνικῆς Παιδείας καὶ Θρησκευμάτων.

Μὲ τὴν βεβαιότητα ὅτι καὶ Ὅμηρος θὰ ἐπιληφθῆτε τοῦ ζητήσαντος τούτου διὰ μίαν λύσιν δροθήν.

Διατελοῦμεν μετὰ τιμῆς

Ο Πρόεδρος  
Γ. Τερμεντζῆς

Ο Γεν. Γραμματεὺς  
Α. Μανδομάτης

**Πρὸς τὸν κ. κ. Διοικητὴν καὶ Ὑποδιοικητὴν  
τοῦ Ι.Κ.Α.**

Ἄξιότιμοι Κύροι,

Ἄπὸ τοῦ Σεπτεμβρίου π.ε. ἡ Ἐκτελεστικὴ Ἐπιτροπὴ τοῦ Γ’ Πανελλήνιου Χημικοῦ Συνεδρίου καὶ τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν ὑπέβαλε δι’ Ὅμηρον πρὸς τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τοῦ Ι.Κ.Α. τὰ πορίσματα τοῦ Συνεδρίου τούτου, ἀρμοδιότητος τοῦ Ι.Κ.Α. Ἀντίγραφον τούτου ἐπισυνάπτομεν τῷ παρόντι πρὸς νέαν ἐνημέρωσίν Σας. Ἐπὶ τῶν ἀνωτέρων θεμάτων εἴχομεν κατὰ τὸ παρελθόν δύο συναντήσεις – συζητήσεις μετὰ τοῦ κ. Ζωγρομαλίδου, ἀλλὰ τὰ θέματα παρέμειναν στάσιμα. Ἐλπίζουμεν τώρα διὰ ταῦτα θὰ προωθηθοῦν τάχιστα.

Ἐν τῷ περασμένῳ ἐνεφανίσθησαν ἐπείγοντα ἔτερα δύο θέματα ἀφορῶντα τοὺς ἐργαζομένους χημικοὺς καὶ ἡσφαλισμένους εἰς τὸ Ι.Κ.Α.

1) Μείωσις ήλικίας χημικῶν διὰ τὴν συνταξιοδότησίν των.

Τὸ ἐπάγγελμα τοῦ χημικοῦ ὄπουδήποτε καὶ ἀν ἐργάζεται (βιομηχανίας ἢ ἐργαστήρια Ἀναλυτικὰ ἢ Ἐρευνητικὰ) εἶναι κατ’ ἔξοχὴν φυθοροποίὸν τῆς ὑγείας του. Πλὴν τούτου ὅμως ὁ χημικὸς δὲν εἶναι μόνιμος ὑπάλληλος εἰς τὴν ἐργασίαν, εἰς ἣν ἀπασχολεῖται. Κατὰ τὴν ἀσκησιν τοῦ ἐπαγγέλματος του συνηθέστατα ἐναλλάσσει ἐργοδότην καὶ προσφέρει τὰς ὑπηρεσίας του εἰς ἐργασίας βαρυτάτης συνηθέστατα μορφῆς. Ἐκ τῶν λόγων τούτων δχι μεγάλος ἀριθμὸς χημικῶν κατορθώνει νὰ φθάσῃ μέχρι τῆς ήλικίας τῶν 65 ἐτῶν διὰ τὴν συνταξιοδότησίν του. Ἐν συμπεράσματι θὰ πρέπῃ νὰ μειωθῇ τὸ ὄφιον ήλικίας τῶν χημικῶν διὰ τὴν συνταξιοδότησίν των διὰ μὲν τοὺς ἀρρενας εἰς τὸ 60όν, διὰ δὲ τὰς θήλεις εἰς τὸ 55ον ἔτος τῆς ήλικίας των.

2) Οἱ ἡσφαλισμένοι εἰς τὸ Ι.Κ.Α. χημικοὶ ἀνήκουν συνηθέστατα εἰς τὴν ἀνωτάτην κλίμακα μισθοῦ, ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ δόπιου καταβάλλοντας αὐτῷ καὶ οἱ ἐργοδόται των τὰ ἀντίστοιχα ἀσφάλιστρα διὰ τὴν νοσοκομειακήν των περιθαλψιν. Ὁμως καὶ οὗτοι δικαιούνται τρίτης θέσεως νοσοκομειακῆς περιθάλψεως. Τοῦτο δὲν εἶναι ὄφιον καὶ θὰ πρέπῃ τούλαχιστον νὰ τυγχάνουν Β’ θέσεως εἰς τὰ Νοσοκομεῖα καὶ τὰς κλινικάς. Τὸ γε νῦν ἔχον δοι τούτου θά θελήσουν, δι’ εἰδικοὺς λόγους, νὰ νοσηλευθοῦν εἰς τὴν Β’ θέσιν τῶν κλινικῶν, τότε εἶναι ὄφοις μέχρι τῆς ήλικίας τῆς Γ’ καὶ Β’ θέσεως καὶ ὅλα τὰ ἔξοδα τῶν παρακλινικῶν ἐξετάσεων, τὴν ἀξίαν τῶν φαρμάκων ὡς καὶ τὴν ἀμοιβὴν τοῦ κειμονιοῦ, διὰ τὰ δόπια ἔαν νοσηλεύοντο εἰς τὴν Γ’ θέσιν θά ἀπηλλάσσοντο. Καὶ παρατηρεῖται τὸ ἀτοπὸν δ ἔχων ἀνάγκην νοσοκομειακῆς περιθάλψεως χημικὸς νὰ πληρώνῃ 10 — 20 κιλάδας δραχμάς, ἐνῶ τὸ Ι.Κ.Α. καταβάλλῃ μέχρι 1.500 δρ., ἀναλόγως τῶν ημερῶν τῆς ἐν τῷ νοσοκομείῳ παραμονῆς του.

Ἄλλα ἀν τὸ Ι.Κ.Α. δὲν ἐπιθυμῇ ἐπὶ τοῦ παρόντος τὴν διάφορον ταύτην μεταχείρισιν καὶ ἐπιμένει νὰ περιθάλψῃ τοὺς ἡσφαλισμένους εἰς αὐτὸν χημικοὺς εἰς τὴν Γ’ θέσιν τῶν νοσοκομείων, ἀγεξαρτήτως καταβολῶν των διὰ τὸν κλάδον ιατρικῆς καὶ νοσοκομειακῆς περιθάλψεως (ἔνθε εἰς τοὺς ὑπαλλήλους τοῦ Ι.Κ.Α. ἀνεξαρτήτως μισθοῦ καὶ καταβολῶν περιθάλψει εἰς τὴν Β’ θέσιν) θὰ πρέπῃ τούλαχι-



τηγγείλαμεν τήν ύπ' ἀριθ. 35/1961 ἔτους ἀπόφασιν τοῦ Δ.Δ.Δ. 'Αθηνῶν «περὶ τῶν δρῶν ἀμοιβῆς καὶ ἐργασίας τῶν Ἐπιστημόνων Χημικῶν ἀπάσης τῆς Χώρας» κηρυχθείσης ἐκτελεστῆς διὰ τῆς ύπ' ἀριθ. 6571/1962 ἀποφάσεως τοῦ 'Υπουργοῦ 'Ἐργασίας, διότι αἱ ύπὸ ταύτης καθορισθεῖσαι ἀποδοχαὶ δὲν καλύπτουσιν οὐδὲ τὰς στοιχειώδεις τῶν ἐργαζομένων Ἐπιστημόνων Χημικῶν.

'Ἐν συνεχείᾳ ἐκαλέσαμεν ἔγγραφως τὸν Σύνδεσμον 'Ελλήνων Βιομηχάνων διπάσης ὅτως ἐντὸς δκτῶ ἡμερῶν ὁρίσῃ τοὺς ἀντιπροσώπους του, τόπον καὶ χρόνον πρὸς συζήτησιν καὶ ὑπογραφὴν νέας Συλλογικῆς Συμβάσεως ἐντὸς τοῦ εὐλόγου χρόνου τούτου.

Μή ἐπιτευχθείσης δημως συμφωνίας μετὰ τοῦ Συνδέσμου 'Ελλήνων Βιομηχάνων δι' ἀπευθείας διαπραγματεύσεων ἀνεφέρθημεν εἰς τὸ 'Υπουργεῖον 'Ἐργασίας πρὸς μεσολάβησιν. 'Αποτυχούσης καὶ τῆς μεσολαβήσεως τούτου παρεπέμφθη ἡ ύπὸ κρίσιν διένεξις ἐνώπιον τοῦ Δικαστηρίου 'Υμῶν πρὸς ἐπίλυσιν δι' ὑποχρεωτικῆς Διαιτησίας.

'Απὸ τῆς ἐκδόσεως τῆς καταγγελθείσης ύπ' ἀριθ. 35/1961 ἀποφάσεως τοῦ Δ.Δ.Δ.Δ. 'Αθηνῶν παρῆγθε διετία καὶ αἱ συνθῆκαι καὶ προϋποθέσεις ύψος ἢ 45% ἐξεδόθη ἡ καταγγελλούμενη ἀπόφασις μετεβλήθησαν οὐσιώδῶς καὶ ὡς ἐκ τούτου κατὰ τὴν παράγρ. 2 τοῦ ἄρθρου 15 τοῦ Νόμου 3239/1955 τὰ Διοικητικὰ Διαιτητικὰ Δικαστήρια ἐπιλαμβάνονται καὶ ἀνευ προηγουμένης Καταγγελίας τῶν Συλλογικῶν Συμβάσεων καὶ Διαιτητικῶν ἀποφάσεων τῶν Συλλογικῶν διαφορῶν. 'Ανεξαρτήτως τῆς ἐπελθούσης οὐσιώδους μεταβολῆς, αἱ χορηγούμεναι ἀποδοχαὶ δὲν καλύπτουσιν, ὡς εἴρηται, οὐδὲ τὰς στοιχειώδεις ἀνάγκας τῆς διαβίσεως τῶν ἐργαζομένων Ἐπιστημόνων Χημικῶν. Τὰ ύποβληθέντα αἰτήματά μας πρὸς τὸν Σύνδεσμον 'Ελλήνων Βιομηχάνων εἶναι δίκαια καὶ ἐπιβάλλεται διὰ τοὺς κατωτέρω λόγους νὰ γίνωσι δεκτὰ ὡς ἐν τῇ αἰτήσει ἐκτίθενται καὶ ἐν τῷ παρόντι ύπομνήματί μας λεπτομερῶς ἀναπτύσσονται κατωτέρω.

2. Αἱ σημειριναὶ ἀμοιβαὶ τῶν Ἐπιστημόνων Χημικῶν Βιομηχανίας, ἀνερχόμεναι εἰς 3.000 διὰ τὸν πρωτοδιοικηζόμενον καὶ εἰς 6.000 διὰ τὸν ἔχοντα ύπερ 25/ετή ύπηρεσίαν, καλύπτουσι μόνον τὸ 60%, τῶν προπολεμικῶν καὶ δὲν ἐπαρκοῦν οὔτε διὰ τὴν κάλυψιν τῶν στοιχειώδων ἀναγκῶν του, διότι τὸ κόστος ζωῆς διὰ τὰ εἴδη πρώτης ἀνάγκης (τρόφιμα, ἐνδύματα, ἐνόικια κλπ.) ἔχει φθάσει εἰς τὰ προπολεμικὰ ἐπίπεδα καὶ ἐν πολλοῖς τὰ ἔχει ύπερβῆ. Εἰς πλείστους κλάδους μισθωτῶν, μηδὲ τῶν Δημοσίων ύπαλληλῶν ἔξαιρουμένων, αἱ ἀμοιβαὶ των καλύπτουσι τὸ 100%, τῶν προπολεμικῶν, αἱ δὲ βουλευτικαὶ τοιαῦται ἔχουσι σχεδόν ύπερδιπλασιασθή.

Χημικὸς δημόσιος ύπαλληλος, τὸ πρῶτον διοριζόμενος, λαμβάνει μηνιστὸν μισθὸν δραχ. 3.370 καὶ μὲ ύπερ 25/ετή ύπηρεσίαν, αἱ ἀποδοχαὶ του ἀνέρχονται εἰς δρχ. 7.720, μὴ συμπεριλαμβανούμενων οἰκογενειακῶν ἐπιδομάτων, οὐδὲ τῶν ἀμοιβῶν λόγω συμμετοχῆς εἰς 'Ἐπιτροπάς, αἵτινες δύναται νὰ προσανέξουν τὰς ἀποδοχάς μέχρι 50%, ἐνῷ ἀντιστοίχως αἱ ἀποδοχαὶ τοῦ Χημικοῦ Βιομηχανίας μὲ 25/ετή καὶ ἀνω ύπηρεσίαν, ἀνευ οἰκογενειακῶν ἐπιδομάτων ἀνέρχονται εἰς 6.000

δρχ., ἥτοι εἶναι κατὰ 30% κατώτεραι τῶν τοῦ δημοσίου ύπαλληλου ἐνῷ προπολεμικῶς ἦσαν κατὰ 30% ἀνώτεραι, διότι καὶ τὸ ὠράριον ἐργασίας εἶναι ἀνώτερον (8ωρον ἔναντι 6 1/2 ὥρῶν τῶν δημοσίων ύπαλληλων) καὶ αἱ συνθῆκαι ἐργασίας καὶ ἀσφαλίσεως εἰς τὴν Βιομηχανίαν εἶναι δυσμενέστεραι.

Τὰ προτεινόμενα ὄρια μισθοδοσίας τῶν 5.000 δρχ. διὰ τὸν πρωτοδιοικηζόμενον καὶ τῶν 12.000 δρχ., διὰ τὸν ἔχοντα ύπερ 25/ετή ύπηρεσίαν, ἀπὸ πολλοῦ καταβάλλονται εἰς τοὺς χημικοὺς τοὺς ἐργαζομένους εἰς τὰ Διυλιστήρια πετρελασίου, τὰ ἐργοστάσια σακχάρεως καὶ ἄλλας τεχνικὰς ύπηρεσίας, ἐξαρτωμένας ἐκ τοῦ Δημοσίου καὶ ἀπασχολούμενας χημικοὺς καὶ εἶναι ἐντὸς τῶν ὄριων τῶν προπολεμικῶν μισθῶν τῶν χημικῶν Βιομηχανίας. Τὰ ἀνωτέρω δρια μισθῶν ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὸ 1/3 περίπου τῶν ἀμοιβῶν τῶν καταβαλλομένων εἰς τοὺς χημικοὺς τῆς βιομηχανίας τῶν Κρατῶν μελῶν τῆς Ε.Ο.Κ., πρὸς ἃς ἐπιβάλλεται διὰ τοῦ ἄρθρου 117 τῆς συνθῆκης τῆς Ε.Ο.Κ., νὰ προσαρμοσθοῦν σύν τῇ προόδῳ καὶ αἱ ἰδικαὶ μας, πολὺ δὲ περισσότερον ἐπιβάλλεται τοῦτο διὰ τὴν πρόληψιν τῆς μεταναστεύσεως.

'Απὸ τοῦ 1960 — 1961 ἡ ἀναπροσαρμογὴ μισθῶν καὶ ἡμερομισθίων ἔχει φθάσει τὸ 85% ἐως 120% τῶν προπολεμικῶν (ἐκθεσις Συνδέσμου 'Ελλήνων Βιομηχάνων, διὰ τὸ 1960, σελ. 39 καὶ διὰ τὸ 1961, σελ. 47 — 49 καὶ πίνακ 9).

'Αλλὰ καὶ ἡ κατὰ 40% περίπου αὐξησης τοῦ κόστους ζωῆς ἀπὸ τὸ 1958 μέχρι σήμερον, ὡς καὶ ἡ αὐξησης τῆς βιομηχανικῆς παραγωγῆς κατὰ τὴν 5ετίαν 1958 — 1962 κατὰ 30,2%, καὶ κατὰ 30% ἐν σχέσει πρὸς τὴν προπολεμικήν (ὧς ἔξαγεται ἀπὸ τὰς ἐκθέσεις τοῦ Συνδέσμου 'Ελλήνων Βιομηχάνων διὰ τὰ ἔτη 1961 καὶ 1962), ἐπιβάλλονται ὅχι μόνον τὴν εἰς ἀνάλογον ποσοστὸν αὐξησιν τῶν χαμηλῶν ἀποδοχῶν τῶν Χημικῶν, ἀλλὰ καὶ τὴν ἀναπροσαρμογήν των εἰς ἐπίπεδα ἀντιστοιχα πρὸς τὰ προπολεμικά.

"Εναντί τῶν ἀνωτέρω αὐξήσεων, ἡ αὐξησης τῆς μισθοδοσίας τῶν Χημικῶν καὶ ἀπὸ τοῦ 1959 μέχρι σήμερον ἀνήλθεν μόνον εἰς 10% περίπου.

Εἶναι τελείως ἀπαράδεκτος ἡ ύπάρχουσα μισθολογικὴ διαβαθμίσις ἀπὸ τὴν 10ετίας μέχρι τῆς 25ετίας, καθ' ἣν χορηγεῖται αὐξησης 4% ἀνὰ πενταετίαν (ἥτοι αὐξησης 7 δρχ. ἡμεροσίως κάθε πέντε χρόνια) ἐνῷ εἰς ὅλας τὰς βαθμολογικάς διαβαθμίσεις ἡ αὐξησης είναι 10% περίπου ἀνὰ τριετίαν καὶ ἐάν ἔργηται αὐξησης δίδεται ἐπίδομα παραμονῆς εἰς τὸν αὐτὸν μισθὸν 10% ἀνὰ τριετίαν.

'Ισχυρισμὸς τῶν 'Ἐργοδοτῶν, περὶ ἀδυναμίας βελτιώσεως τῶν ἀποδοχῶν, οὐδόλως εύσταθεī, καθ' ὅσον αἱ Βιομηχανίαι ἔχουσι πλήρη τὴν οἰκονομικὴν δυνατότητα ἀμοιβῆς κατὰ πολὺ ἀνωτέρας τῆς προπολεμικῆς τοιαύτης, δεδομένου ὅτι ὁ δείκτης τῆς βιομηχανικῆς παραγωγῆς τῶν 'Ἐπιχειρήσεων, εἰς ἃς ύπηρετον κυρίως οἱ Χημικοί, εύρισκετο τὸ 1962, ἐν σχέσει πρὸς τὴν παραγωγὴν τοῦ 1938 εἰς 230%, τὸ δὲ ποσοστὸν ἐπιβαρύνοντος τοῦ κόστους τῶν προϊόντων ἐκ τῆς ἀμοιβῆς τῶν Χημικῶν εἶναι ἀσήμαντον.

Κατόπιν τῆς συνδέσεως μας μὲ τὴν Ε.Ο.Κ., ἐπιβάλλεται ἡ προσαρμογὴ τῆς ἀμοιβῆς τοῦ 'Ἐπιστημονικοῦ Τεχνικοῦ Προσωπικοῦ νὰ γίνῃ ταχύτατα, διότι

αύτη άφορά την οικονομικήν του ένίσχυσιν, διὰ τὴν παρακολούθησιν τῆς ἀλματωδῶς ἔξελισσομένης ἐπιστήμης διὰ νὰ δύναται νὰ ἀνταποκριθῇ πρὸς τὰς δημιουργουμένας ὑποχρεώσεις του καὶ διὰ νὰ ἀποφευχθῇ ἡ μετανάστευσίς των εἰς τὴν ἀλλοδαπήν, διὰ νὰ μὴ ἐπαληθεύσῃ ἡ πρόβλεψις τοῦ Προέδρου τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου τοῦ Συνδέσμου Ἐλλήνων Βιομηχάνων κ. Γεωργ. Δράκου, κατὰ τὴν ἑτησίαν λογοδοσίαν τῆς 28/4/63 πρὸς τὴν Γενικήν Συνέλευσιν τῶν μελῶν, καθ' ἥν ὅμιλῶν διὰ τὴν μετανάστευσιν ὑπεγράμμισεν: «Ἄν ἔξακολουθήσῃ ἐπὶ τίνα ἔτη, παρομοία φυγή, ἡ Ἐλλὰς ὀλόκληρος θὰ παρέχῃ τὴν αὐτήν εἰκόνα μὲ τὰς ἐρήμους κατοίκων περιοχάς αὐτῆς. Αὐτός εἶναι ὁ θάνατος τῶν Ἐθνῶν καὶ αὐτό τὸ τίμημα διαγράφεται ἐνώπιόν μας, ως ὄραμα φρίκης» (Ἐκθεσις Σ.Ε.Β. 1962 σελίς 7).

Οἱ Ἐπιστήμονες μὲ συμπαραστάτας τὴν ἔνδειαν καὶ τὰς στερήσεις, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἐπαγγελματικῆς των σταδιοδρομίας, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνταποκριθοῦν πρὸς τὰς ὑποχρεώσεις των, οὕτε πρὸς τοὺς ἐργοδότας των, οὕτε πρὸς τὸ κοινωνικὸν σύνολον.

3. Κατὰ ταῦτα τὰ κατώτατα σῆρια τῶν ἀποδοχῶν τῶν Χημικῶν δέον νὰ καθωρισθῶσιν ως ἔξης:

#### A'. Κλιμάκια μαθοδοσίας

1) Κατὰ τὴν πρόσληψιν		Δραχμ.	5.000
2) Μετὰ συμπλήρωσιν	2 ἑτῶν	»	6.000
3) » »	5 »	»	6.800
4) » »	8 »	»	7.600
5) » »	11 »	»	8.400
6) » »	14 »	»	9.200
7) » »	17 »	»	10.000
8) » »	20 »	»	11.000
9) » »	25 »	»	12.000

4. B'. Αἱ διατάξεις τῶν παραγρ. 2, 3, 4, 6, καὶ 7 τῆς ἀπὸ 25.6.61 ισχυούσης Συλλογικῆς Συμβάσεως Ἐργασίας ἐπιστημόνων Χημικῶν Βιομηχανίας δημοσιεύσης διὰ τῆς Ἐφημερίδος τῆς Κυβερνήσεως (ΦΕΚ 29 τεῦχος Β' τῆς 25.1.1962) ἔξακολουθοῦν ισχύουσαι.

5. Ἐπίδομα 20% εἰς τὸν ὑπευθύνον Χημικὸν τὸν Ἐργοστασίον.

Ἡ καταβολὴ ἐπιδόματος εἰς τοὺς ὑπευθύνους Χημικούς τῶν Ἐργοστασίων εἶναι ὅχι μόνον δικαία ἀλλὰ καὶ ἐπιβεβλημένη, διότι δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀμείβωνται διὰ τῶν αὐτῶν ἀποδοχῶν ὃ ὑπεύθυνος εἰς τὴν Βιομηχανίαν Χημικὸς τοῦ Ἐργοστασίου μὲ τὸν ισόβαθμόν του μὴ ὑπεύθυνον. Τοῦτο ἐνισχύεται καὶ ἐκ τῆς ὑπὸ ἀριθ. 34/1961 ἀποφάσεως τοῦ Α.Π. καθ' ἥν ἡ ἀπασχόλησις προσώπων εἰς θέσεις διευθυντικάς δὲν ὑπάγεται εἰς χρονικοὺς περιορισμούς ἐργασίας, πολὺ δὲ περισσότερον εἰς τοὺς Τεχνικούς ὑπευθύνους, καθ' ὅσον κατὰ τεκμήριον οὗτοι ἀμείβονται ίδιαιτέρως. Τοιοῦτον ἐπίδομα ἔχει ἐφαρμοσθῆ καὶ εἰς τὰς Συλλογικάς Συμβάσεις τῶν Φαρμακοποιῶν.

#### 6. Ἡ ἐπόδηση ἀποζημίωσις

Ο καθορισμὸς τῆς ἐκτὸς ἔδρας ἀποζημιώσεως εἰς τὸ 1/20 τῶν μηνιαίων ἀποδοχῶν, πλὴν τῶν ὁδοιπορικῶν ἔξόδων καὶ ἔξόδων διαμονῆς, ἔχει θεσπισθῇ διὰ τῆς

ὑπὸ ἀριθ. 43739/51 Ὅπουργικῆς ἀποφάσεως καὶ ισχύει ἔκτοτε, ἀλλὰ ἐπιβάλλεται ἡ ἀναγραφή των εἰς τὴν Συλλογικήν Σύμβασιν πρὸς ἀποφυγὴν διενέξεων μεταξὺ ἐργοδοτῶν καὶ ἐργαζομένων.

#### 7. Καροτισμοὶ καὶ Ὀργανισμοί.

Χημικοὶ ὑπηρετοῦντες ἡ ἐντεταγμένοι εἰς θέσεις προβλεπομένας ὑπὸ ἐσωτερικῶν Κανονισμῶν ἡ Ὅργανησιμῶν καὶ μὴ ὄντες ἐντεταγμένοι καὶ βαθμολογικῶς, δικαιοῦνται τῶν κατ' ἐφαρμογὴν τῶν ὡς ἄνω κανονισμῶν ἡ Ὅργανησιμῶν ἐκάστοτε προβλεπομένων πάσης φύσεως προσαυξήσεων καὶ ἐπιδομάτων, ἐπὶ τῶν διὰ τῆς παρούσης καθοριζομένων βασικῶν μισθῶν.

Ἐπειδὴ ἐκ πάντων τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθέντων καὶ τῶν ἐν τῇ αἰτήσει μας καὶ τῷ παρόντι ὑπομνήματι μας ἐκτιθεμένων ἀποδεικνύεται τὸ ἀληθές, βάσιμον καὶ δίκαιον τῶν αἰτημάτων μας καὶ εἶναι δίκαιον καὶ ἐπιβεβλημένον τὸ Δικαστήριον Ὅμων διὰ τῆς ἐκδοθησούμενης ἀποφάσεως του, νὰ δεχθῇ,

Διὰ ταῦτα  
ἐξαιτούμεθα

Νὰ γίνωσι δεκτὰ τὰ ἐν τῇ αἰτήσει μας καὶ τῷ παρόντι ὑπομνήματι μας ἐκτιθέμενα αἰτήματά μας.

Ἐ 'Αθήναις τῇ 14ῃ Αὐγούστου 1963  
Ο τῆς Προσφευγούσης Πληρεξούσιος δικηγόρος

#### Ἐπιστολαὶ πρὸς τὸ Δ.Σ. τῆς Ε. Ε. Χ.

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ἐνώσεως ἔλαβε τὰς κάτωθι ἐπιστολάς:

#### ΕΝΩΣΙΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΟΙΝΟΛΟΓΩΝ

Ἐν 'Αθήναις τῇ 6ῃ Δεκεμβρίου 1963

Τὸ ὑπὸ ἀριθ. 480 ἐγκύλιον ἔγγαρφον Ὅμων συνεζητήθη ἐν Δ. Συμβούλιῳ τῆς Ἐνώσεως μας, καθ' ὃ ἀπεφασίσθη, ὅπως ἡ Ἐνώσις Ἐλ. Οινολόγων παρὰ τὸ πενιχρὸν τοῦ Ταμείου αὐτῆς συνεισφέρῃ εἰς τὸν ὑπέρ της Στέγης ἔρανον δοχ. δύο χιλιάδας (2.000).

Οσον ἀφορᾷ τὴν ζητούμενην διαφώτισιν τῶν μελῶν τῆς Ἐνώσεως μας ὑπέρ του ὡς ἄνω σκοποῦ, τὸ Διοικ. Συμβούλιον δὲν παρέλειψε οὔτε παραλείπει πᾶσαν εὐκαιρίαν νὰ τονίζῃ τὴν ἀνάγκην συμμετοχῆς τῶν Συναδέλφων. Κρίνομεν ὅμως σκόπιμον, ὅπως διὰ τὸν καλύτερον τρόπον ἐνεργείας γνωρίσητε εἰς ἡμᾶς τὰ ὀνόματα τῶν συναδέλφων Οινολόγων τῶν οὐδόλως συμμετασχόντων καθὼς καὶ τῶν ὄσων συμμετέσχον δι' ἀσημάντων ποσῶν εἰς τὸν ἔρανον ὑπέρ της Στέγης τοῦ Χημικοῦ, διὰ νὰ ἐπαναλάβωμεν τὰς ἐνεργείας μας ὑπὸ μᾶλλον συγκεκριμένην μορφήν.

Εἰμεθα ὅμως ὑποχρεωμένοι, Κύριοι Συνάδελφοι, ὅπως ἐπιστήσωμεν τὴν προσοχὴν Ὅμων καὶ αὖθις ἐπὶ τῆς δεινῆς κρίσεως τὴν δροῖαν διέρχονται τὰ πλεῖστα τῶν Οινολογικῶν Ἐργαστηρίων, ἡ ὅποια μάλιστα ἐπετάθη κατὰ τὴν τελευταίαν οἰνολογικὴν περίοδον ἐκ τῆς κακῆς ἐσοδείας καθ' ὅλην σχεδὸν τὴν Ἐλλάδα.

Διατελοῦμεν μετά τιμῆς

Ο 'Αντιπρόσεδρος  
Α. Σταματιάδης

Ο Γεν. Γραμματεὺς  
Τ. Σωτηρίου

**ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΣΥΝΤΑΞΙΟΥΧΩΝ  
ΕΠΙΚΟΥΡΙΚΗΣ ΑΣΦΑΛΙΣΕΩΣ ΧΗΜΙΚΩΝ**

\*Ἐν Ἀθήναις τῇ 10ῃ Δεκεμβρίου 1963

Ἄξιότιμε Κύριε Πρόεδρε,

Ἐχομεν τὴν τιμὴν νὰ φέρωμεν εἰς γνῶσιν Ὅμων ὅτι τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τοῦ ἡμετέρου Συνδέσμου κατὰ τὴν συνεδρίασιν αὐτοῦ τῆς 5ης τ.μ. ἀπεφάσισεν ὅπως ἐκχωρήσῃ ἀπὸ τὸ ταμεῖον του τὸ ποσὸν τῶν δύο χιλιάδων δραχμῶν (2.000) εἰς τὸν ἔρανον ὑπὲρ τῆς «Στέγης τοῦ Χημικοῦ».

Μετὰ τιμῆς

\*Ο Πρόεδρος  
M. Ζάννος

\*Ο Γεν. Γραμματεὺς  
K. Ασημακόπουλος

**ΕΝΩΣΙΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΒΙΟΛΟΓΩΝ**

\*Ἐν Ἀθήναις τῇ 11ῃ Δεκεμβρίου 1963

Κύριε Πρόεδρε,

Ἀπαντῶμεν εἰς τὰ ἔγγραφά Σας ὑπ' ἀριθ. 480 καὶ 545 ἐ.ἔ. Μὲ ἐνδιαφέρον καὶ συγκίνησιν ἐλάβομεν γνῶσιν τοῦ περιεχομένου των. Τὸ ἡμέτερον Δ. Συμβούλιον ἀπεφάσισεν ἥδη νὰ βοηθήσῃ τὸ Δ.Σ. τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν διὰ τὴν ἐπιτυχίαν τοῦ ἔρανον διὰ τὴν «Στέγην τοῦ Χημικοῦ» καὶ μεταξὺ δλων τῶν Συναδέλφων καὶ ίδιαιτέρως τῶν Χημικῶν Βιολόγων. Πρὸς τοῦτο ἐπρογραμμάτισεν ἐνεργείας ὥστε δλοι οἱ χημικοὶ Βιολόγοι νὰ συνεισφέρουν εἰς τὸν ἔρανον. Καὶ ὡς παράδειγμα πρὸς μῆμσιν τὸ Δ. Συμβούλιον μας ἐδήλωσεν ἥδη συμμετοχὴν εἰς τὸν ἔρανον μὲ ποσὰ ἀναλόγως τῶν οἰκονομικῶν δυνατοτήτων ἑκάστου, πολλοὶ δὲ ἐξ ἡμῶν ἐδήλωσαν νέας καταβολάς. Ἐπίσης τὸ Δ. Συμβούλιον μας δι' ἐξόδων τοῦ Συλλόγου μας ἐπίπλωσεν εὐθρεπῶς τὸν χῶρον τὸν ὅποιον μας παρεχωρήσατε δι' ἐγκατάστασιν τῶν Γραφείων του. Κύριε Πρόεδρε,

Διαβιβάζομεν πρὸς τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν τὰ συγχαρητήρια τῶν μελῶν τοῦ Συλλόγου μας διὰ τὰς καταβαλλομένας προσπαθείας του διὰ τὴν διολκήρωσιν τοῦ ἔργου τῆς «Στέγης τοῦ Χημικοῦ»

Τὸ Ὕποργείον Συντονισμοῦ ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ Ο.Ο.Σ.Α. πρόκειται συντόμως νὰ κυκλοφορήσῃ ἐρωτηματολόγιον πρὸς ἓνα ἀντιπροσωπευτικὸν ἀριθμὸν συναδέλφων, δι' οὗ θὰ ζητοῦνται πληροφορίαι σχετικῶς μὲ τὰς σπουδάζεις, τὰ εἰδη τῶν ἐργασιῶν εἰς τὰς δρομαὶς ἔχουν ἀπασχοληθῆται, τὴν εἰδικότητα των κ.λ.π. Παράκλησις τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου τῆς Ε.Ε.Χ. πρὸς τοὺς συναδέλφους, οἱ δρομαὶς θὰ λάθουν τὸ ἐρωτηματολόγιον, εἶναι νὰ ἐπιδείξουν οὗτοι τὸ πρέπον ἐνδιαφέρον καὶ νὰ ἀπαντήσουν, τὸ συντομώτερον, δεδομένου ὅτι τοῦτο θὰ ὠφελήσῃ τὰ μέγιστα τὰ συμφέροντα τοῦ κλάδου μας. Ἐξ ἀλλού εἰς τὰ ζητούμενα στοιχεῖα δὲν περιλαμβάνεται τὸ διοματεώνυμον τοῦ χημικοῦ, ἐξασφαλιζομένης οὕτω ἀπολύτου ἔχειμυθείας.

μικοῦ» νὰ ὑποσχόμεθα νὰ τὸ βοηθήσωμεν πρὸς τοῦτο.

Μετὰ τιμῆς

\*Ο Πρόεδρος  
I. Σακλαρίδης

\*Η Γεν. Γραμματεὺς  
E. Μαΐδου

**ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΣ ΣΥΛΛΟΓΟΣ  
ΧΗΜΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ**

\*Ἐν Ἀθήναις τῇ 13ῃ Δεκεμβρίου 1963

Ἄγαπητοί Συνάδελφοι,

Ἐις ἀπάντησιν τῆς ὑπ' ἀριθ. 480/13.11.63 ὑμετέρας ἐπιστολῆς γνωρίζομεν ὑμῖν ὅτι θὰ ἐπρεπε νὰ καταβληθῇ ὑφ' ὑμῶν προσπάθεια πρὸς συμμετοχὴν εἰς τὸν πρῶτον ἔρανον καὶ τῶν συναδέλφων ἔκεινων οἵτινες δὲν ἀνταπεκρίθησαν μέχρι τοῦδε καὶ ἐν συνεχείᾳ νὰ κληθοῦν δλοι οἱ συνάδελφοι νὰ συμμετάσχουν εἰς τὸν δεύτερον ἔρανον τῆς Ε.Ε.Χ.

Οἱ χημικοὶ Βιομηχανίας ἐξ ὄσων γνωρίζομεν ὑπῆρξαν οἱ πρῶτοι οἵτινες ἀνταπεκρίθησαν εἰς τὴν ἔκκλησιν διὰ τὴν συμμετοχὴν εἰς τὸν ἔρανον τῆς στέγης τοῦ χημικοῦ καὶ θὰ συμμετάσχουν συντόμως καὶ εἰς τὴν δευτέραν προσπάθειαν, ἀφοῦ ὅμως ὑπευθύνως ἀνακοινώσητε ὅτι ἔξηντλήθησαν δλαι αἱ ἄλλαι ἐνέργειαι πρὸς ἐξεύρεσιν πόρων διὰ τὴν κάλυψιν τῶν ἀναγκῶν τῆς Στέγης τοῦ Χημικοῦ.

Ἐλέχθη εἰς τοὺς συναδέλφους διι τὸν κατεβάλλετο προσπάθεια πρὸς ἐνίσχυσιν τοῦ σκοποῦ τῆς Στέγης τοῦ Χημικοῦ εἰς διαφόρους Ὁργανισμούς, Ὑπηρεσία Τεχνικῆς Βοηθείας, ΒΙΕ, Ἐργοστάσια κ.λ.π. Πρέπει νὰ πεισθοῦν οἱ συνάδελφοι ὅτι ἔγιναν ἐνέργειαι, δὲν ἀπέδωσαν καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀπευθυνόμεθα εἰς αὐτούς.

Μόνον τότε νομίζομεν ὅτι ἔχωμεν δικαίωμα νὰ ξητήσωμεν τὴν ἐκ νέου συνδρομὴν αὐτῶν.

Δὲν ἔχομεν ὀντίզορησιν διὰ τὴν πρόσκλησιν τῶν συναδέλφων Χημικῶν Βιομηχανίας εἰς νέαν συνδρομήν. Ἀμφιβάλλομεν ὅμως διὰ τὴν ἀπήκησιν αὐτῆς, ἀν δὲν τονισθῇ ὅτι δὲν ὑπάρχει ἄλλος τρόπος καλύψεως τῶν ἐκ τῆς ἀγορᾶς τῶν νέων γραφείων ὑποχρεώσεων τῆς Ε.Ε.Χ.

Μετὰ συναδελφικῶν χαιρετισμῶν

\*Ο Πρόεδρος  
X. Σωτηρόπουλος  
\*Ο Γεν. Γραμματεὺς  
M. Βαρνάβας

## Η ΚΙΝΗΣΙΣ ΤΩΝ ΚΛΑΔΙΚΩΝ ΣΥΛΛΟΓΩΝ

### Tά Γραφεία τοῦ Σ.Χ.Β.Ε. εἰς Θεσσαλονίκην

‘Η ίδεα δημιουργίας Ιδιοκτήτου Έντευκτηρίου τοῦ Συνδέσμου Χημικῶν Βορείου Ελλάδος, ύπηρχεν ἀπό τῆς ίδρυσέως του τὸ 1928.

Οὐσιαστικώτερα ἐνέργεια ἥρχισεν τὸ πρῶτον κατὰ τὸ 1947, ὅτε προτάσει τοῦ καθηγητοῦ Γ. Βάρβογλη, ἐνοικιάσθη τὸ πρῶτον οἰκημα τοῦ Συνδέσμου ἐν Θεσσαλονίκῃ, παρὰ τῇ στάσει Εὔζωνων, μὲ σκοπὸν νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς ἐντευκτήριον μέχρις ἔξευρέσεως τοῦ ἀπαιτουμένου ποσοῦ διὰ τὴν ἀνέγερσιν ἢ ἀγορὰν καταλλήλου ἀκινήτου. Ἀκολούθως, ἀφοῦ τὸ ἐντευκτήριον τοῦ Σ.Χ.Β.Ε. μετεφέρθη ἐπὶ τῆς ὁδοῦ Πρίγκηπος Νικολάου καὶ ἐν συνεχείᾳ εἰς τὸ μέγαρον Κονιόρδου, ἐπὶ προεῖριας κ. Παν. Εὐγενίου καὶ Ἀντιπ. Ἀνδρ. Μυλωνᾶς ἡ ίδεα τῆς ἀγορᾶς Ιδιοκτήτου στέγης ἔλαβεν δριστικὴν μορφὴν διὰ τῆς ἔξευρέσεως τῶν ἀπαιτουμένων χρημάτων. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ἐχρησιμοποιήθησαν:

I - α) τὰ ἔσοδα ἐκ τοῦ ἑτησίου χοροῦ τοῦ Σ.Χ.Β. ‘Ελλάδος

β) εἰσφοραὶ διαφόρων Βιομηχάνων Β. ‘Ελλάδος

γ) τὰ ἔσοδα ἐκ προσωρινῶν ἐπιβληθείσης ἔλαχίστης εἰσφορᾶς (κατόπιν ἀποδοχῆς ὑπὸ τοῦ Συνδικάτου ποτοποιῶν) ἐπὶ τοῦ καταναλισκομένου οἰνοπνεύματος.

Ἀκολούθως, εὑρεθέντος οἰκονομικοῦ ὑποβάθρου, ἐγένετο κατόπιν ἐπιλογῆς ἡ ἐκλογὴ τοῦ παρόντος οἰκήματος, τὸ ὄποιον εύρισκεται εἰς τὴν ὁδὸν Ἀριστοτέλους 4, 2ος ὄροφος, εἰς τὴν καρδίαν τῆς Θεσσαλονίκης, ἐπικρατησάσης τῆς γνώμης τοῦ κ. Εὐγενίου (ό κ. Μυλωνᾶς ἐπροτίμα ἀπομεμακρυσμένον τοῦ κέντρου οἰκήματος, ἀλλὰ ἀπολύτου ιδικῆς μας ιδιοκτησίας).

Διὰ τὴν ἀντιμετώπισιν ὅμως τοῦ μεγάλου ποσοῦ, τὸ ὄποιον ἀπητεῖτο, ἐγένετο πρότασις, ἡτὶς καὶ τελικῶς ἐγένετο δεκτὴ καὶ τὸ σημερινό μας ἐντευκτήριον ἡγοράσθη ἀπὸ κοινοῦ μετὰ τοῦ Συνδικάτου Ποτοποιῶν.

Τὰ ἔγκαινια τοῦ ἐντευκτηρίου ἐγένοντο τὸ 1955, ἐπὶ προεδρίας τοῦ καθηγητοῦ κ. Γ. Βάρβογλη.

“Ἐκτοτε ἐγένοντο πολλαὶ βελτιώσεις τοῦ ἐσωτερικοῦ χώρου τοῦ ἐντευκτηρίου μέχρις ὅτου λάβῃ τὴν σημερινήν του μορφήν.

Προοπτικαὶ ἐπεκτάσεώς του ὑπάρχουν διὰ τῆς ἀγορᾶς τοῦ παραπλεύρως διαμερίσματος ἑκτάσεως 120 μ<sup>2</sup> περίπου πρὸς ἀντιμετώπισιν τῶν μελλοντικῶν ἀναγκῶν τῶν γραφείων καὶ τοῦ ἐντευκτηρίου τοῦ Σ.Χ.Β. ‘Ελλάδος.

Τὸ ἐντευκτήριον μας, 280 μ<sup>2</sup>, ἀποτελεῖται ἀπὸ μίαν μεγάλην αἴθουσαν διαλέξεων, Γ. Συνελεύσεων κ.λ.π., Γραφείον Δ. Συμβουλίου, Βιβλιοθήκην καὶ ἀναγνωστήριον (ἡ Βιβλιοθήκη μεταξὺ τῶν ἄλλων βιβλίων περιλαμβάνει τεχνικὰ συγγράμματα καὶ ἀριθμὸν ἐπιστημονικῶν περιοδικῶν, διαρκῶς δὲ συμπληροῦται δι’ ἀγορᾶς νέων βιβλίων, τὰ ὄποια συνάδελφοι ήθελον τυχόντας ζητήση), αἴθουσαν πρὸς ψυχαγωγίαν τῶν μελῶν καὶ ἀρκετά καλῶς ἔξυπηρετικὸν κυλικεῖον.

Εἶναι γεγονός διὰ τοῦ οἰκημάτου τῆς Θεσσαλονίκης εὑρίσκουν εἰς τὸ ἐντευκτήριον τοῦ Σ.Χ.Β.Ε. μία ζεστὴ γωνιά διὰ νὰ συναντήσουν συναδέλφους, διὰ νὰ

συζητήσουν μαζί, νὰ διαβάσουν καὶ νὰ ψυχαγωγηθοῦν, θεωρεῖται δὲ τὸ ἐντευκτήριον τοῦ Σ.Χ.Β. ‘Ελλάδος μία πνευματικὴ ἑστία τῆς συμπρωτευούσης.

### ‘Απὸ τὴν δραστηριότητα τοῦ Σ.Χ.Β.Ε.

Πρωτοβουλίᾳ τοῦ Σ.Χ.Β.Ε. δργανοῦται τὴν 12ην Δεκεμβρίου ἐ.ἔ. σεμινάριον μὲ ὄμιλητὴν τὸν κ. Θεοχ. Μητακίδην, Δ/ντὴν Γεωργοτεχνικῶν Ερευνῶν τοῦ ‘Υπουργείου Γεωργίας μὲ θέμα: «Ἡ στατιστικὴ ἀνάλυσις εἰς τὴν Χημείαν καὶ Βιομηχανίαν». Ἡ διάρκεια αὐτοῦ θὰ εἰναι 8 ἡμέρας, θὰ γίνεται εἰς τὸ ἐντευκτήριον τοῦ Σ.Χ.Β.Ε. καθημερινῶς 7 — 9.30 τὸ βράδυ. Τὸ σεμινάριον αὐτὸν ἀποτελεῖ ἀπαρχὴν μιᾶς σειρᾶς σεμινάριων. Τὸ ἐπόμενον σεμινάριον θὰ ἀνακοινωθῇ ἐν καιρῷ, ὄμιλητης δὲ διὰ τοῦτο θὰ εῖναι ὁ κ. Κώνστας.

### ‘Η ἐτησία Γενικὴ Συνέλευσις τοῦ Σ.Χ.Β.Ε.

‘Ἐπραγματοποιήθη τὴν πρωΐαν τῆς 24/11/63 εἰς τὸ ἐντευκτήριον τοῦ Συνδέσμου Χημικῶν Βορ. ‘Ελλάδος ἡ ἐτησία γενικὴ Συνέλευσις αὐτοῦ ὑπὸ τὴν προεδρίαν τοῦ Καθηγητοῦ τῆς ‘Αναλυτικῆς Χημείας κ. Κ. Βασιλειάδην.

Κατ’ ἀρχὴν ὁ πρόεδρος τοῦ Συνδέσμου προέβη εἰς τὸν ἀπολογισμὸν τῆς δραστηριότητος τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου διὰ τὸ παρελθόν ἔτος τῆς θητείας του καὶ ἀκολούθως ἀνεκοίνωσεν τὴν δργάνωσιν μεταπτυχιακῶν σεμιναρίων ἐκπαιδεύσεως εἰς εἰδικούς τομεῖς τῆς ἐπιστήμης. Τὸ πρῶτον σεμινάριον μὲ ὄμιλητὴν τὸν Διευθυντὴν Γεωργοτεχνικῶν ἐρευνῶν τοῦ ‘Υπουργείου Γεωργίας κ. Θεοχ. Μητακίδην καὶ μὲ θέμα: «Στατιστικὴ ἀνάλυσις εἰς τὴν Χημείαν καὶ Βιομηχανίαν» θὰ ἀρχίσῃ τὴν 12ην Δεκεμβρίου ἐ.ἔ.

Θὰ ἐπακολουθήσῃ κατὰ μῆνα ‘Ιανουαρίου δεύτερον σεμινάριον μὲ ὄμιλητὴν τὸν Δρα χημικὸν κ. Κώνσταντον μὲ θέματα δργανώσεως διυλιστηρίων πετρελαίου, δρυκτελαίων κλπ. παρεμφερῶν βιομηχανῶν.

‘Ακολούθως ἀπεφασίσθη ὅπως η Β’ ‘Εβδομάς Χημείας διεξαχθῇ κατὰ τὴν περίοδον τέλη Μαρτίου — ἀρχὴν Απριλίου 1964, ὑπὸ τὴν προεδρίαν τοῦ Καθηγητοῦ τῆς ‘Ανοργάνου Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης κ. Κ. Θ. Καββασιάδη.

‘Ἐπηκολούθησεν διεξοδικὴ συζήτησις ἐπὶ τῆς καλυτέρας ἀντιμετωπίσεως τῶν ἀπασχολούντων τὸν κλάδον ζητημάτων καὶ ἀκολούθως εἰσηγήσει τοῦ Καθηγητοῦ τῆς ‘Ανοργάνου Χημικῆς Τεχνολογίας κ. Εμ. Βογιατζάκη, ἀπεφασίσθη ἡ συγκρότησις ἐπιτροπῆς, ἔργον τῆς ὄποιας θὰ εἶναι ἡ μελέτη καὶ εἰσήγησις εἰς τοὺς ἀρμοδίους μέτρων διὰ τὴν ἀναδιοργάνωσιν τῆς ἐκπαιδεύσεως τῶν ‘Ελλήνων Χημικῶν ἐπὶ δρθολογιστικῶν βάσεων. ‘Απεφασίσθη ἐπίσης ἡ εἰσήγησις εἰς τὸν Ιπρόεδρον τῆς Κυβερνήσεως καὶ ‘Υπουργόν Πατιδείας κ. Γ. Παπανδρέου, δημιουργίας Κέντρου Εφημοσμένης Έρεύνης εἰς τὴν Θεσσαλονίκην κατὰ τὸ πρότυπον τῶν ‘Αθηνῶν. ‘Ακολούθως διεξήχθη ψηφοφορία διὰ τὴν ἀνανέωσιν 3 μελῶν τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου ἐκλεγέντων τῶν κ.κ. Δημοπούλου Ιωάννου, Λουφάκη Μιχαήλ καὶ Χατζηβαλάση Νικολάου, οἵτινες ὄμοι

μετά τοῦ Προέδρου τοῦ Συνδέσμου καὶ τῶν Συμβούλων κ.κ. Βαλταδώρου Ἀνδρ., Γραμματικοῦ Γεωργίου καὶ Τρουλινοῦ Βασ. θά συγκροτηθῶσιν εἰς Σῶμα τὴν προσεχῆ ἑβδομάδα.

Δίὰ τὴν ἔξελεγκτικήν ἐπιτροπήν ἔξελέγησαν οἱ κ.κ. Κίτσογλου Μ., Λύτης Ἀπ. καὶ Χρηστίδης Χρ.

### ‘Ανακοινώσεις

#### Πανελλήνιου Συλλόγου Χημικῶν Βιομηχανίας

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τοῦ Πανελλήνιου Συλλόγου Χημικῶν Βιομηχανίας προέβη εἰς ὡρισμένας ἐνεργείας πρὸς τὸ ‘Υπουργεῖον Ἐργασίας καὶ πρὸς τὸ Ι.Κ.Α. Κατωτέρω παραθέτομεν τὰ ἐν λόγῳ ἔγγραφα μετὰ τῶν ἀπαντήσεών των. Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον θὰ παρακολουθήσῃ τὰ ζητήματα καὶ θὰ ἐπιμείνῃ διὰ τὰ δίκαια αἰτήματά μας.

Αἱ ἔγγραφοι προτάσεις μας πρὸς τὸ Πρωτοβάθμιον Διαιτητικὸν Διοικητικὸν Δικαστήριον διὰ τὴν Συλλογικήν Σύμβασιν δημοσιεύονται εἰς τὴν στήλην τῆς Κινήσεως τῆς Ε.Ε.Χ.

Πρὸς τὴν

Διοίκησιν τοῦ Ι.Κ.Α.

Ἐνταῦθα

Κύριοι,

Συμφώνως πρὸς τὸν ἴσχυντα κανονισμὸν τοῦ ὑμετέρου ίδρυματος ἀπαντες οἱ ἡσφαλισμένοι τυγχάνονται Νοσοκομειακῆς περιιθάλψεως Γ’ θέσεως ἀνεξαρτήτως ἡσφαλιστικῆς κλάσεως εἰς ἣν ἀνήκουν.

Εἰς περίπτωσιν καθ’ ἣν νοσηλευθοῦν εἰς τὴν Α’ ἢ Β’ θέσιν ἐπιβαρύνονται ἐκτὸς τῆς ἐπὶ πλέον διαφορᾶς θέσεως καὶ μὲ τὴν ἀξίαν τῶν φαρμάκων τὴν ὁποίαν δὲν καταβάλλουν οἱ νοσηλευόμενοι εἰς τὴν Γ’ θέσιν μὲ ἀποτέλεσμα οἱ νοσηλευόμενοι εἰς ἀνωτέραν θέσιν νὰ στεροῦνται τῆς φαρμακευτικῆς περιιθάλψεως τῆς ὁποίας τυγχάνουν οἱ τῆς Γ’ θέσεως.

Ἡ κοινωνικὴ αὐτὴ ισότης τῶν ἡσφαλισμένων ὡς πρὸς τὴν νοσοκομειακὴν περιιθάλψιν εἶναι ἀδικος δεδομένου διὰ τὰ καταβαλλόμενα ἡσφαλιστρα δὲν εἶναι ἔνιατα ἀλλὰ ἀνάλογα τῆς ἡσφαλιστικῆς κλάσεως εἰς τὴν ὁποίαν ἀνήκουν.

Καθημερινῆς μέλη τοῦ ὑμετέρου Συλλόγου Χημικοῦ προϊστάμενοι καὶ Διευθυνταὶ ἐργοστασίων διαμαρτύρονται διὰ τὴν ἵσην μεταχείρισιν μὲ τοὺς ἀπλοῦς ἐργάτας δεδομένου διὰ τὰ ὑπὸ τῶν χημικῶν καταβαλλόμενα ἡσφαλιστρα εἶναι πολλαπλάσια τῶν ἐργατῶν διότι δοι οἱ ἀνήκουν εἰς τὴν ἀνωτάτην ἡσφαλιστικὴν κλάσιν.

Βέβαιοι διὰ τὸ μελετήσητε τὸ θέμα τῆς νοσοκομειακῆς περιιθάλψεως εἰς τὴν Α’ ἢ Β’ θέσιν ἀναλόγως τῆς ἡσφαλιστικῆς κλίμακος εἰς ἣν ὑπάγονται πρὸς ἄρσην τῆς ὑφισταμένης ἀδικίας.

Διατελοῦμεν μετὰ τιμῆς

Διὰ τὸν Πανελλήνιον Συλλόγον Χημικῶν Βιομηχανίας

‘Ο Πρόεδρος  
X. Σωτηρόπουλος

‘Ο Γεν. Γραμματεὺς  
M. Βαρνάβας

Πρὸς

Τὸν Πανελλήνιον Σύλλογον

Χημικῶν Βιομηχανίας

Ἐνταῦθα

Ἐχομεν τὴν τιμὴν νὰ γνωρίσωμεν εἰς ὑμᾶς, διὰ παρὰ τοῦ ὑμετέρου ίδρυματος μελετᾶται ἡ δυνατότης τῆς παροχῆς βελτιωμένης νοσοκομειακῆς περιιθάλψεως εἰς τοὺς ἀνήκοντας εἰς ἀνωτάτην ἡσφαλιστικὴν κλάσιν ἡσφαλισμένους του, πλὴν ὅμως, λαμβανομένου ὑπ’ ὄψιν, διὰ τοι αύτη διεύρυνσις τῆς παροχομένης εἰς τοὺς ἡσφαλισμένους νοσοκομειακῆς περιιθάλψεως θέλει προκαλέσει σημαντικὴν οἰκονομικὴν ἐπιβάρυνσιν εἰς τὸ ‘Ιδρυμα δὲν ἔχει εἰσέτι ληφθῆ ἀπόφασις ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου.

‘Ο Διοικητής

I. Καποδίστριας

Πρὸς τὸ

Σ/τὸν ‘Υπουργεῖον Ἐργασίας

Διεύθυνσιν Κοινωνικῆς Ασφαλίσεως

Ἐνταῦθα

Λαμβάνομεν τὴν τιμὴν νὰ παρακαλέσωμεν ὑμᾶς δπως εἰς τὴν μελετώμένην μείσωσιν τοῦ ὅριου ἡλικίας πρὸς συνταξιοδότησιν ὑπὸ τοῦ Ι.Κ.Α. τῶν ἐργαζομένων εἰς ἀνθυγειευὴν ἐργασίαν, ἐνεργήστε καὶ συμπεριληφθοῦν καὶ οἱ Χημικοὶ Βιομηχανίας δεδομένου διὰ οὗτοι εἶναι οἱ πλέον ἐκτεθειμένοι εἰς τὰς ἀνθυγειευὰς συνθήκας τῶν ἐργοστάσιων.

Διατελοῦμεν μετὰ σεβασμοῦ

‘Ο Πρόεδρος

X. Σωτηρόπουλος

‘Ο Γεν. Γραμματεὺς

M. Βαρνάβας

Πρὸς

τὸν Πανελλήνιον Σύλλογον

Χημικῶν Βιομηχανίας

Ἐνταῦθα

Θέμα: ‘Επὶ αἰτήματος περὶ μειώσεως τοῦ ὅριου ἡλικίας πρὸς συνταξιοδότησιν.

Εἰς ἀπάντησιν τοῦ ὑπ’ ἀριθ. πρωτ. 1190/10 - 6 - 63 ὑμετέρας ἀναφορᾶς περὶ μειώσεως τοῦ ὅριου ἡλικίας πρὸς συνταξιοδότησιν παρὰ τὸ ΙΚΑ τῶν ἐπὶ μακρὸν ἀπασχολουμένων εἰς ίδιαζόντως βαρεῖαι καὶ ἀνθυγειευὰ ἐπαγγέλματα, γνωρίζομεν ὑμῖν διὰ τὸ ΙΚΑ χωρίσῃ βάσει δοθεισῶν αὐτῷ δῆμητων, εἰς τὴν ἀπὸ πάσης ἀπόφεως μελέτην τοῦ ὅλου θέματος μετὰ τὴν ὁποίαν καὶ ἐν ὄψει κυρίως τῶν δυνατοτήτων καλύψεως τῆς ἐπιβαρύνσεως τοῦ ίδρυματος θέλουσι ἔξετασθη τὰ ληπτέα δυνατὰ μέτρα.

‘Ο Γεν. Γραμματεὺς

X. Σταμπέλος

## ΠΕΝΘΗ

† ΧΑΡΙΛΑΟΣ Α. ΣΤΕΡΙΟΠΟΥΛΟΣ

Τήν 9ην 'Οκτωβρίου έ.ξ. ἀπεβίωσεν ἐξ αὐτοκινητικοῦ δυστυχήματος ὁ ἔξαρτος συνάδελφος Χαρλάος Α. Στεριόπουλος ἐπίτιμος Χημικός 'Επιθεωρητής τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους.



'Ο Χαρίλαος Στεριόπουλος ἐγενήθη τὸ 1893 εἰς Συκιά Κορινθίας. Ἐσπούδασεν εἰς τὸ Πανεπιστήμιον Ἀθηνῶν, ὅθεν ἤλαβε τὸ Πτυχίον τοῦ Φυσικοῦ Τμήματος τῆς Σχολῆς Φυσικῶν καὶ Μαθηματικῶν Ἐπιστημῶν τὸ 1915. 'Υπηρέτησεν ἀπὸ 18 - 3 - 1916 μέχρι 11 - 3 - 1917 ὡς Καθηγητής εἰς τὰ 'Ελληνικά Σχολεῖα Βραχατίου καὶ 'Αργους.

'Απὸ 12 - 3 - 1919 διωρίσθη δόκιμος Χημικός ἐπὶ βαθμῷ Γραμματέως Β' τάξεως τῆς τέως Διευθύνσεως Χημικοῦ 'Εργαστηρίου τοῦ 'Υπουργείου Οἰκονομικῶν, μετὰ τὴν συγχώνευσιν τῶν Χημείων τοῦ 1929, νῦν Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους.

Προήχθη ἐν συνεχείᾳ εἰς διαφόρους βαθμούς μέχρι καὶ τοῦ Διευθυντοῦ Α' τάξεως (Χημικοῦ 'Επιθεωρητοῦ).

Διηγόμενον κατὰ καιρούς διάφορα Παρ/τα τοῦ Γ.Χ.Κ. (Χίου, Πύργου, Ἡρακλείου, Πειραιῶς καὶ Ἀθηνῶν), ως ἐπίσης καὶ Τμῆμα 'Εργαστηρίων τῆς Κεντρικῆς 'Υπηρεσίας.

'Απεχώρησε τῆς 'Υπηρεσίας, ως Διευθυντής τοῦ ἐν 'Αθήναις Παρ/τος τοῦ Γ.Χ.Κ. τὴν 31 - 12 - 1958, διατηρήσας ἐπὶ τιμῇ τὸν τίτλον τῆς θέσεώς του.

Εἶχε τιμηθῆναι διὰ τοῦ Χρυσοῦ Σταυροῦ τοῦ Β' Τάγματος τοῦ Φοίνικος.

'Υπήρξεν ἐκ τῶν ἀριστῶν καὶ πεπειραμένων Χημικῶν τοῦ Γ.Χ.Κ. 'Εργατικός, ἔντιμος, πρᾶος καὶ ἄριστος οἰκογενειάρχης.

'Ο αἰφνίδιος καὶ τραγικὸς θάνατός του, ἐλύπησε βαθύτατα τοὺς συναδέλφους του, οἵτινες συμμετέσχον ὅλοψύχως εἰς τὸ βαρύ πένθος τῆς οἰκογενείας ἀπὸ τὴν ὁποίαν ὁ θάνατος ἀφήρπασε τόσον αἰφνιδίως τὸν πεφιλημένον σύζυγον καὶ πατέρα.

Τοῦ ἀγαπητοῦ συναδέλφου καὶ φίλου Χαριλάου Στεριόπουλου ἡ ἀνάμνησις θά διατηρεῖται ἐσαεί.

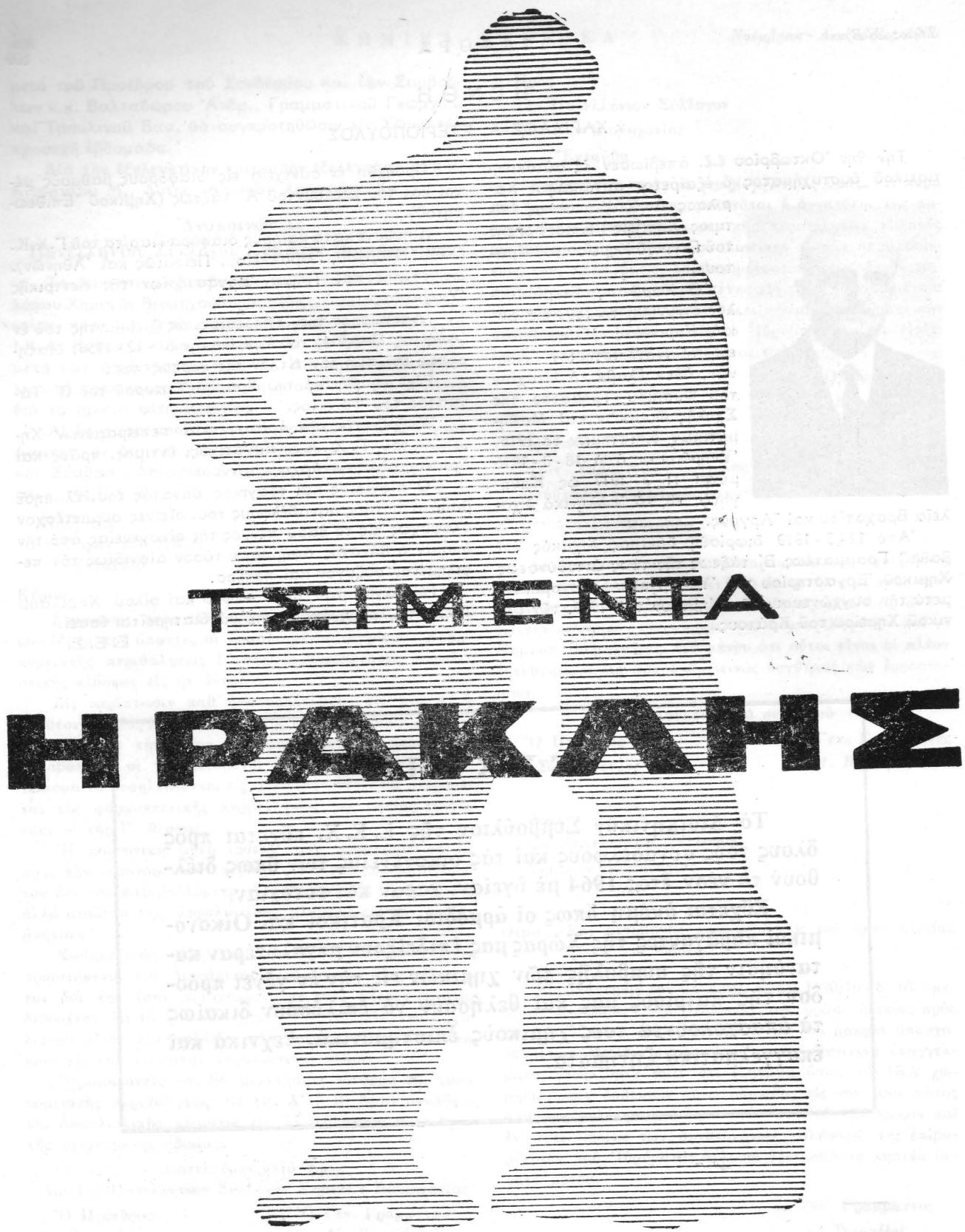
E. E. Σ.

## ΕΥΧΑΙ

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ε.Ε.Χ. εὔχεται πρὸς ὅλους τοὺς συναδέλφους καὶ τὰς οἰκογενείας των ὅπως διέλθουν τὸ νέον ἔτος 1964 μὲν ὑγείαν, χαρὰν καὶ εὐτυχίαν.

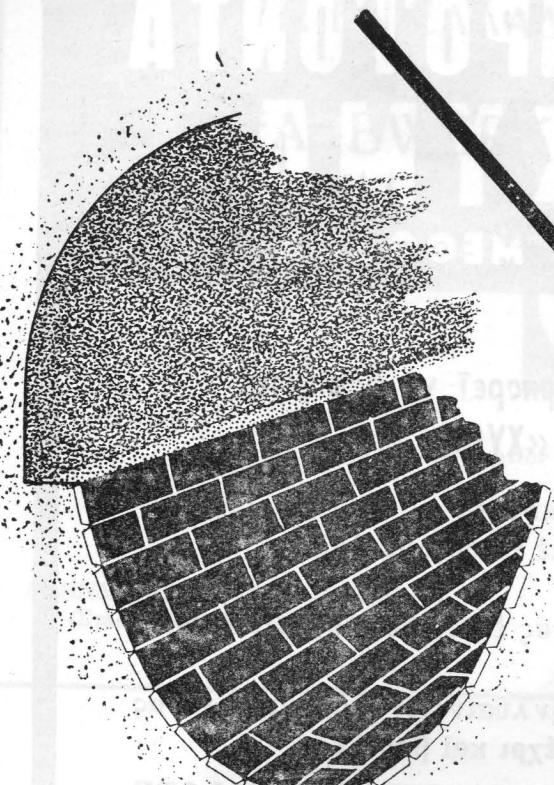
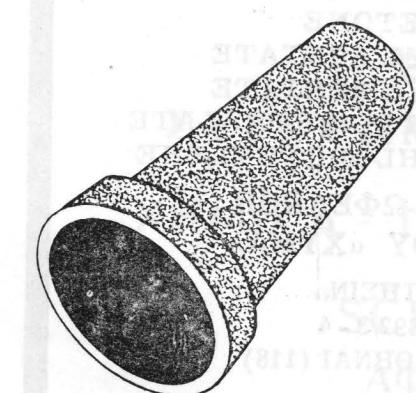
Εὔχεται ἀκόμη ὅπως οἱ ἀρμόδιοι Κρατικοὶ καὶ Οἰκονομικοὶ παράγοντες τῆς Χώρας μας ἐπιδείξουν μεγαλυτέραν κατανόησιν τῆς συμβολῆς τῶν χημικῶν εἰς τὴν ἐν γένει πρόδον τῆς πατρίδος μας καὶ θελήσουν νὰ ἐπιλύσουν δικαίως τὰ ἀπασχολοῦντα τοὺς χημικοὺς ἐπιστημονικά, τεχνικὰ καὶ ἐπαγγελματικὰ ζητήματα.

ΙΩΤΙΑΜΙΣΤΑΙΓΝΑΤΕΗΚΙΕΤΟΜΥΝΙΑ  
ΖΟΠΜΥΛΟ ΖΗΛΑΙΑΗ ΑΤΙΕΜΙΞΤ  
183-222 . ΦΕΛΗ ΙΑΙΗΘΑ . ΥΟΙΗΑΣΤΑΛΑΨΔ ΖΟΔΟ



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

εγκατολας δο



**GRES**

- Πλακίδια όξυμαχα  
διά έπενδύσεις άγωγών
- Όξυμαχοι σωλήνες άποχετεύ-  
σεων, διαφόρων διαστάσεων.

**Άλλατίνη**

ΑΝΩΝΥΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ & ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΕΦΑΡΑ: ΑΝΘ. ΓΑΖΗ 9 ΤΗΛ. 32.990 & 33.066 ΑΘΗΝΑΙ • ΕΡΓ/ΣΙΩΝ ΕΝ ΘΕΣ/ΝΙΚΗ • ΥΠΟΚΑΤ/ΜΑ: ΚΟΜΗΝΗΝ ΤΗΛ. 72.912 & 75.151

A.2 «ΑΛΛΑΤΙΝΗ» ΣΑΛΟΝΙΚΗ

MIA NEA ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΔΙΑ ΤΑ BIOMΗΧΑΝΙΚΑ ΧΗΜΙΚΑ

# ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΓΡΟΝΤΑ

## ΕΙΣ «XYMA»

Η ΙΔΕΩΔΗΣ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η Βιομηχανία σας μπορεῖ νὰ βασίζεται  
εἰς τὴν Α.Ε. «XYMA» διὰ

- Ὁμοιόμορφον ύψηλὴν ποιότητα
- Διαρκῆ παρακαταθήκην μὲ τὰ δεξαμενόπλοια  
τῆς «XYMA»
- Ἀμεσον παράδοσιν ἀπὸ τὰς ἐν Ἑλλάδι ἐγκαταστάσεις  
τῆς «XYMA»
- Τεχνικαὶ συμβουλαὶ διὰ τὴν λύσιν τῶν προβλημάτων σας
- Συσκευασία ἀπὸ βυτίον μέχρι καὶ βαρέλι

TOLUOL

DIOCTYL PHTHALATE

XYLOL

DODECYL BENZENE

BENZOL

METHYL ISOBUTYL

KETONE

ACETONE

METHYL ETHYL

KETONE

ISOPROPYL ALCOHOL

BUTYL ACETATE

METHANOL

ETHYL ACETATE

WHITE SPIRIT

DIBUTYL PHTHALATE

DIACETONE ALCOHOL

TRICHLORETHYLENE

Η ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΑΣ ΘΑ ΩΦΕΛΗΘΗ  
ΑΠΟ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟΝ ΤΟΥ «XYMA»

ΔΙ' ΑΜΕΣΟΝ ΕΞΥΠΗΡΕΤΗΣΙΝ

ΤΗΛΕΦΩΝΗΣΑΤΕ : 233 - 892/3 - 4

ΝΑΥΑΡΧΟΥ ΝΙΚΟΔΗΜΟΥ 2 ΑΘΗΝΑΙ (118)

ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΓΡΟΝΤΑ ΕΙΣ ΔΕΞΑΜΕΝΑΣ

# «XYMA»

A.E.

BULK CHEMICALS «CHYMA» S. A.

Η ΕΝ ΕΛΛΑΔΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΑ  
ΤΟΥ ΟΙΚΟΥ  
**FARBWERKE HOECHST AG.**



Ἐπί τῇ εἰκασίᾳ τῶν ἔορτῶν εὐχεται εἰς τὴν ἀξιότυμον πελατείαν τῆς  
**XRONIA ΠΟΛΛΑ**

**ΑΘΗΝΑΙ:** ΛΕΩΦΟΡΟΣ ΑΜΑΛΙΑΣ 26α  
(Στάσις Ζαππείου) Τηλ. 238.671

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ:** ΑΓ. ΣΟΦΙΑΣ 2  
Τηλ. 21.740 — 76.050

**ΕΕΝΟΓΛΩΣΣΑ**  
**ΣΥΓΓΡΑΜΜΑΤΑ & ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ**  
**ΧΗΜΙΚΑ - ΤΕΧΝΙΚΑ - ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ**

**“SCIENTIFIC BOOKS”**

**ΑΦΟΙ Σ. ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ**

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ 34 (1<sup>ο</sup> ΟΡΟΦΟΣ)**

**ΑΘΗΝΑΙ**

**ΤΗΛ. 615.926**

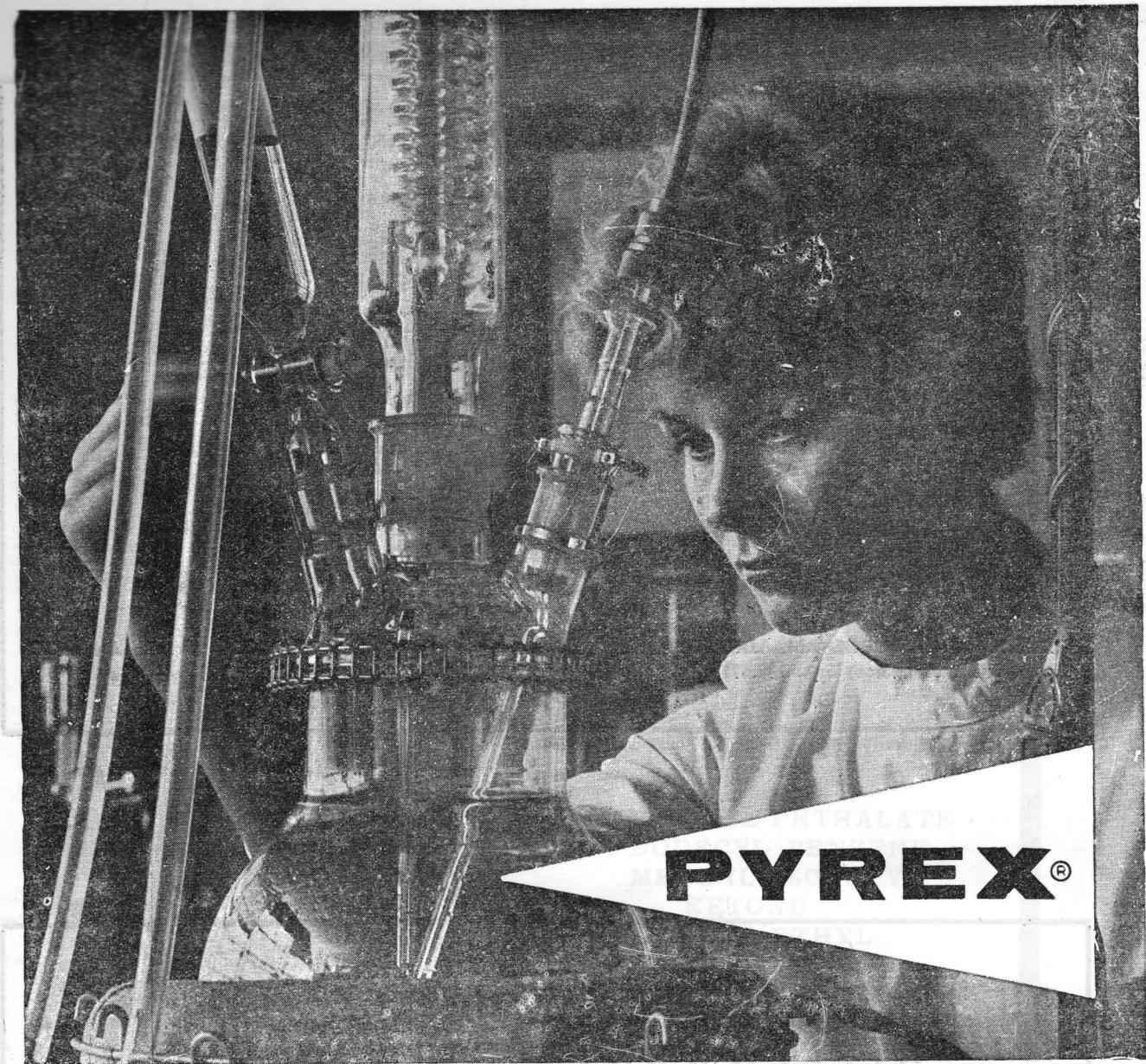
**ΠΛΗΡΗΣ ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΝΗΜΕΡΩΣΙΣ**

**ΔΩΡΕΑΝ**

**ΕΡΓΑΣΙΑ**

- 2 ΣΙΑΛ-ΕΛΛΙΣΟΝΙΩΝ ΛΛ ΒΕ ΕΝΑ ΤΩ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ ΚΑΙ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ



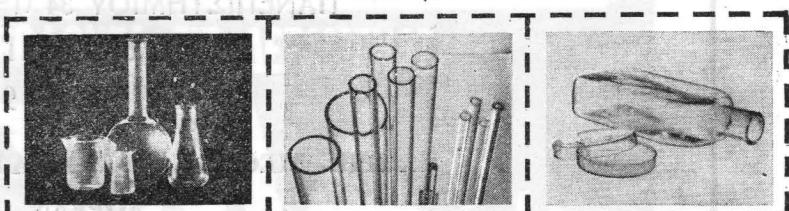
**PYREX®**

## ΕΝΑ ΤΕΛΕΙΟ ΠΕΙΡΑΜΑ!..

Η ύαλος PYREX είναι άναμφισβητήτως ή είσι μεγαλυτέραν κλίμακα χρησιμοποιουμένη είσι τά έργαστηρια έρευνών όλου του κόσμου. Αύτές είναι διάλογος της μεγάλης πείρας των κατασκευαστών αύτού.

Υαλος μικροῦ συντελεστοῦ διαστολῆς, ἀντέχει ιδιαιτέρως τόσον εἰσ τάς θερμικά, όσον καὶ εἰσ τάς μηχανικά προύσεις. Έκτός τῶν ὡς ἄνω πλεονεκτημάτων, τά PYREX ἐνδείκνυνται, λόγῳ τῆς τελείας οὐδετερότητός των καὶ τῆς ἀντοχῆς τῶν εἰσ τὴν διάθρωσιν, διά χρήσεις ρευστῶν δυσκόλων παρασκευαζομένων ή προκαλούντα διάθρωσιν.

"Όλα τά έργαστηριακά είδη εξ' ύαλου PYREX τῆς τρεχούσης παραγωγῆς Φέρουν τό παραπλεύρως είκονιζόμενον σῆμα. Μόνον τό σῆμα αὐτό σᾶς ἔξασθαλίζει τή γυήσιον τῶν εἰδῶν PYREX ἀτικα κατασκευαζονται παρά τοῦ οἴκου.  
ΣΟΒΙΡΕΛ - ΓΑΛΛΙΑΣ (SOVIREL - FRANCE)



κατασκευασθέν εἰσ τὴν Γαλλίαν παρά τοῦ ΣΟΒΙΡΕΛ

**SOVIREL**  
FRANCE

27, RUE DE LA MICHODIÈRE - PARIS 2°

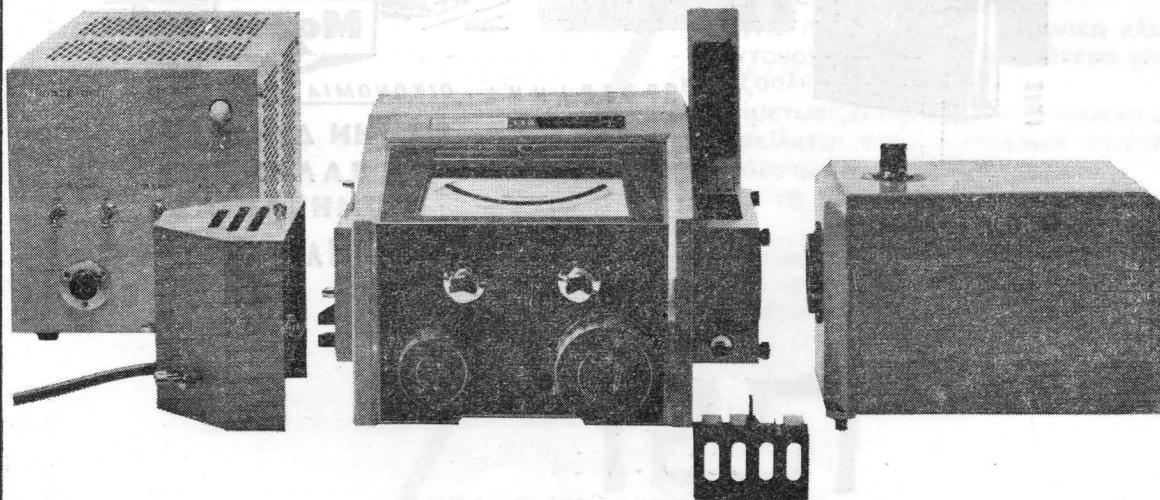
# BEST BUY: MODEL 139

New Model 139 Ultraviolet - Visible Spectrophotometer — by any standard gives more performance at less cost

**At no extra cost:**

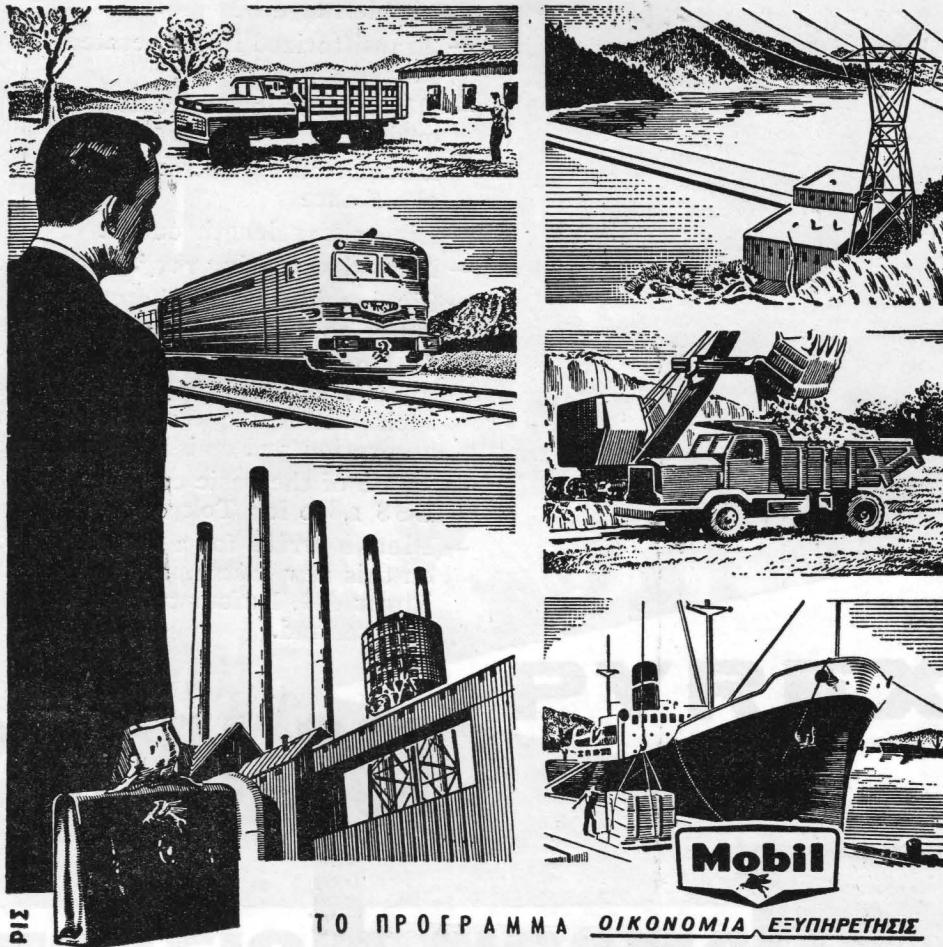
- Full coverage of ultraviolet and visible range
- Transistorized line-operated power supply
- High dispersion diffracting grating optics
- Direct reading in transmittance and absorbance
- Linear wavelength output
- Normal operating range is 195-800 m $\mu$
- Single wide-range phototube for entire operating range
- **Optional:** All attachments for ultraviolet and visible spectral analysis, plus such exclusive attachment as atomic absorption and emission photometry.
- **Price** of the basic equipment: US \$ 1,850 fob Tokyo
- **Please write** for a complete brochure on this new instrument to Perkin-Elmer AG, Dufourstr. 90, Zurich 8 Switzerland.

## 139 UV-VIS



PERKIN-ELMER AG,  
Dufourstrasse 90, Zürich 8  
Telefon 051 47 46 50

Scheller



ΙΠΖ

ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΕΞΥΠΗΡΕΤΗΣΙΣ

**ΕΙΣ ΤΗΝ ΔΙΑΘΕΣΙΝ  
ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ**  
**ΜΟΜΠΙΑ ΟΤΑ ΕΛΛΑΣ Α.Ε.**



Ταύτη πάντα σε κάθε μέρος της χώρας αποτελεί ημέστια γέννηση για την οικονομία. Στην Ελλάδα δεν είναι άλλη πόλη που δεν έχει την απαραίτητη διάθεση για την παραγωγή της πετρελαϊκής βιομηχανίας. Είναι αυτή η πόλη που θα γίνει το νέο σταθμό της παραγωγής, το ΜΟΜΠΙΑ ΟΤΑ ΕΛΛΑΣ Α.Ε., το ΦΙΡΕΞ Αθηνών.

ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

**SOCIETE**

FRANCE



θρίσκει τήν

## ΠΕΙΡΑΪΚΗ-ΠΑΤΡΑΪΚΗ

άπολύτως έτοιμη νά άνταγωνισθή τίς κλωστοϋφαντουργίες και τά προϊόντα του έξωτερικού.

### Γιατί:

- Είναι ή μεγαλύτερη έλληνική κλωστοϋφαντουργία, μέ τόν τελειότερο μηχανικό έξοπλισμό.
- Άντιμετωπίζει συνεχώς αύξανομένη ζήτηση πού όφείλεται στήν έξαιρετική ποιότητα τών προϊόντων της.
- Έξαγει τά προϊόντα της συνεχώς άπό τό 1953.
- Είναι ή έλληνική βιομηχανία πού προκόβει, έπειδή έχει έμπιστοσύνη στό μέλλον της και στό μέλλον της χώρας.



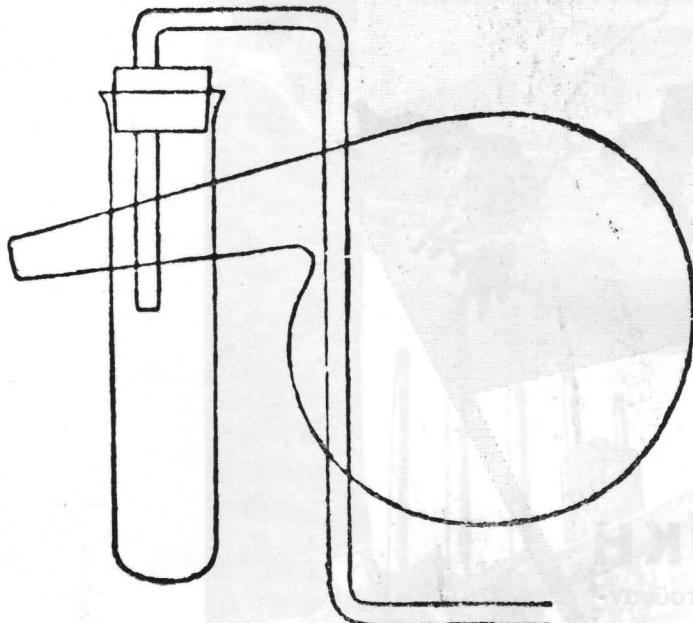
**ΠΕΙΡΑΪΚΗ-ΠΑΤΡΑΪΚΗ**

**ντύνει, βταλίζει, νοιυσματεύει!**

# Z. A. A. E.

ΕΤΟΣ ΙΔΡΥΣΕΩΣ 1926

‘Υπὸ τὸ ἄνω σῆμα διαθέτομεν εἰς τὴν κατανάλωσιν ἐξευγενισμένα καὶ ὑψηλῆς ὀξίας προϊόντα, ἃτινα ἔχουν ἐφαρμογὴν εἰς τὰς ἀνάγκας τῆς καθημερινῆς μας ζωῆς.



- ΖΥΜΗ ΝΩΠΗ ΑΡΤΟΠΟΙ·Γ·ΑΣ
- ΖΥΜΗ ΞΗΡΑ ΑΡΤΟΠΟΙ·Γ·ΑΣ
- ΑΜΥΛΟΝ
- CORN FLOUR
- ΑΜΥΛΟΣΑΚΧΑΡΟΝ (ΓΛΥΚΟΖΗ)
- ΦΡΟΥΚΤΟΛΙΝΗ: Ἐξευγενισμένον προϊόν περιεκτικότητος 75 % σάκχαρον ἐκ τοῦ ὅποιον 40 % καλαμοσάκχαρον.
- ΔΕΞΤΡΙΝΑΙ
- ΔΕΞΤΡΙΝΑΙ ΧΥΤΗΡΙΩΝ
- ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑΙ

## ΒΟΗΘΗΤΙΚΑ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

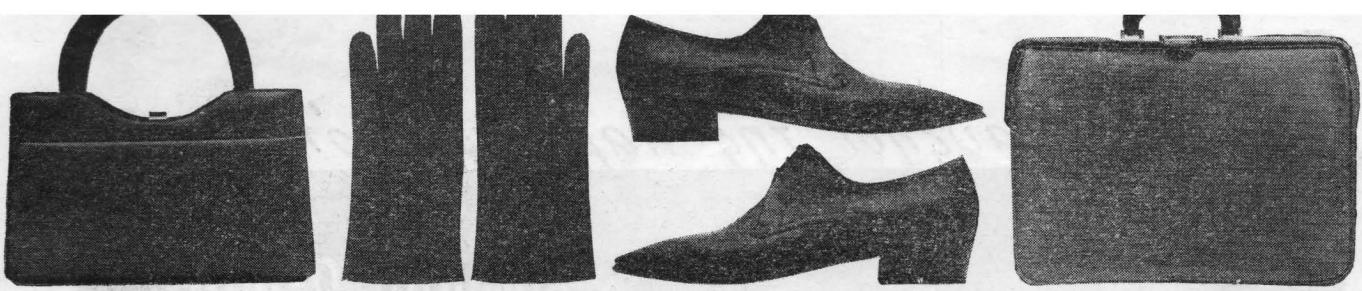
— ΑΜΥΛΟΝ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ  
— ΓΚΟΦΡΙΝΗ  
— ΑΠΠΡΕΤΙΝΗ

— ΑΠΠΡΕΤΕΕ  
— ΔΕΞΤΡΙΝΗ ΛΕΥΚΗ  
— ΔΕΞΤΡΙΝΗ ΚΙΤΡΙΝΗ

Z. A. A. E.  
ΧΗΜΙΚΑ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΑ Α.Ε.

ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΙΩΣ  
ΟΔΟΣ ΔΗΜΟΣΘΕΝΟΥΣ ΟΜΗΡΙΔΟΥ ΣΚΥΛΙΤΣΗ 60

ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΟΔΟΣ ΜΟΝΑΣΤΗΡΙΟΥ 73



Tá προϊόντα BAYER διά τήν  
βυρσοδεψίαν έμπνεουν άσφαλειαν

Τά προϊόντα BAYER διά τήν βυρσοδεψίαν είναι έπιμελῶς  
δοκιμασμένα, πάντοτε δύοιού μορφαί επιτεύγματα κορυφῆς.

Από τό πρόγραμμά μας διά τήν βυρσοδεψίαν.

Θειούχον νάτριον είς λέπια – διαιλυτόν σέ κρύο νερό,  
πρακτικώς ἀπηλλαγμένον σιδήρου διάνοικτό χρωμα  
δέρματα.

◎ CHROMOSAL B καὶ SF – αύτοτελῆ διά δέψιν,  
κατάλληλα διά τήν μέθοδον ἀδιαιλύτου Χρωμοζάλ, δεψικά  
χρωμάτων.

◎ TANIGAN CU (είς κόνιν) – Μεταλλοσύμπλοκον  
ύλικόν διά πρόδεψιν – αύτόματος ρύθμισις δέξνεως –  
ἀνοικτός χρωματισμός, ηξεχμένη ἀπόδοσις.

◎ TANIGAN EXTRA MS (είς κόνιν) δεψικόν διά δέλας  
τάς χρήσεις – δέψις ήμισκληρη καὶ πολὺ ἀνοικτή, ἔξαρτετος  
καταμερισμός καὶ ἐπιτάχυνσις πλήρους δέψεως, κατάλληλον  
καὶ διά τήν μετάδεψιν δερμάτων χρωμάτων.

◎ TANIGAN EXTRA SPEZIAL RF (είς κόνιν)  
εἰδικόν δεψικόν ἐναλλαγῆς διά τήν ταχεῖαν δέψιν  
σολοδερμάτων καὶ κρουτῶν κατά τήν μέθοδον RFP.

◎ TANIGAN BL 22 (είς κόνιν) διά λεύκανσιν σολοδέρ-  
ματος ἴμάντων καὶ ὅλων δερμάτων φυτικῆς δέψεως.

◎ TANIGAN SPEZIAL P 2 (είς κόνιν) πολύμορφος  
χρῆσις διά μετάδεψιν καὶ γέμισμα δερμάτων χρωμάτων  
ἐλαχίστη στυπτικότης.

◎ RETINGAN R 6 (είς κόνιν) δεψικόν συνθετικῶν  
ρητινῶν διά ἐπανώδερμα χρωμάτων, ίσχυρὸν γέμισμα, εὐχέρεια  
τροχίσματος καὶ δύοιομορφία ἐπεξεργασίας (τελειώματος).

◎ RETINGAN R 7 (είς κόνιν) δεψικόν συνθετικῶν  
ρητινῶν διά ἐπανώδερμα χρωμάτων μέλεπτόν συνεκτικόν  
πρόσωπον, καλό γέμισμα καὶ ἀπαλή ἀφή.  
Παρακαλοῦμεν ἀποταθῆτε είς τήν ἀντιπροσωπείαν μας ὑπό<sup>τα</sup>  
τά στοιχεῖα τῶν ἄνω προϊόντων ἐάν ἐπίδυμῆτε λεπτομε-  
ρεστέρας πληροφορίας.

BAYER — LEVERKUSEN — ΓΕΡΜΑΝΙΑ  
Γεν. Ἀντιπρόσωποι ἐν Ἑλλάδι:

»Δρ Δημ. Α. Δελῆς« A. E.  
Αθῆναι — Αγ. Φιλοθέης 17

Γιά τήν αὐξήσοι τής παραγωρικότητος

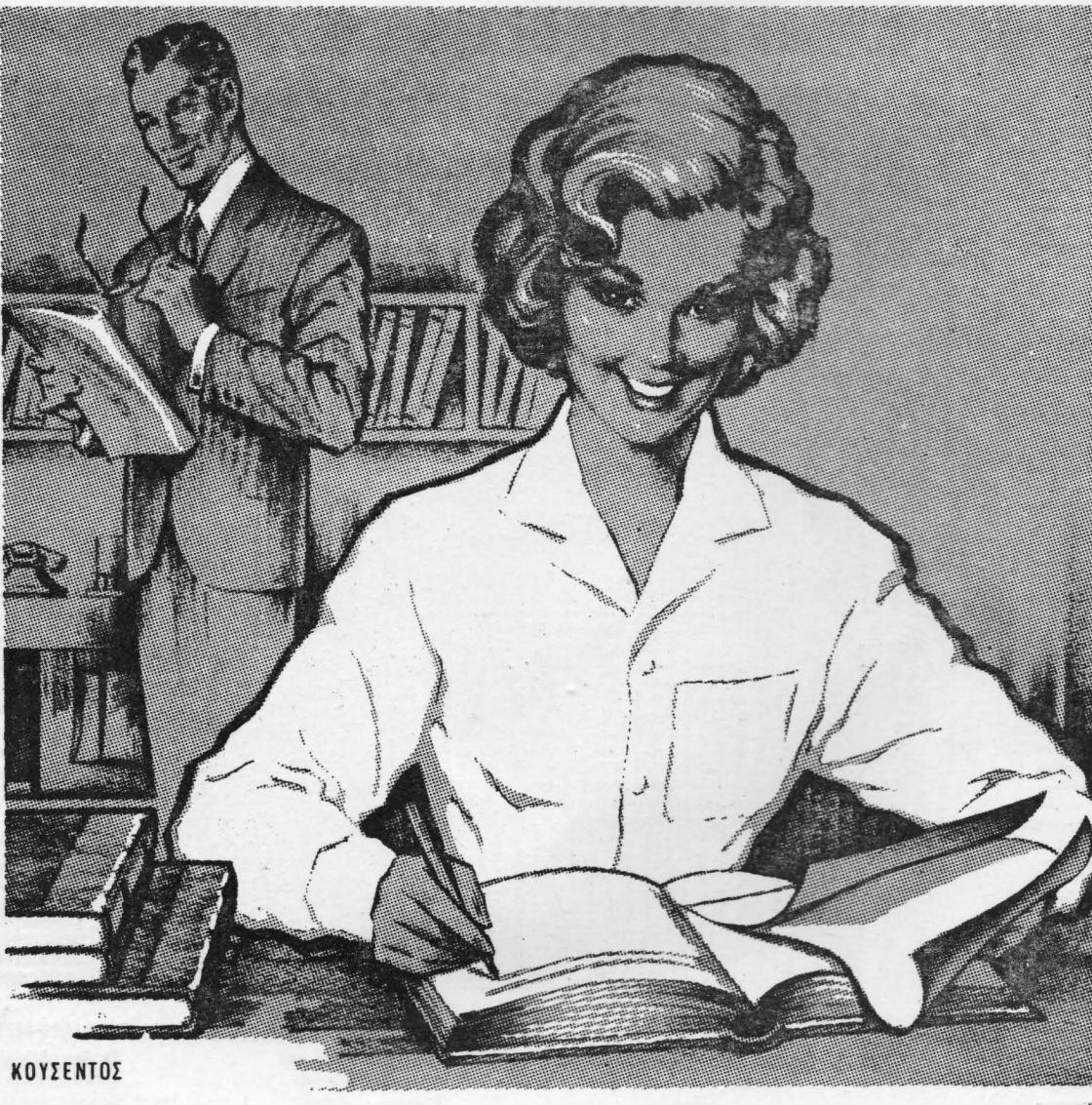
Χρώματα Όξυμαχα

και ψιά

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ



ΕΛΛΗΝΙΚΑΝ ΔΙΣΤΡΙΒΥΤΟΡΙΑ ΣΕ ΕΛΛΑΣ  
Ελληνική Κάτινας Αγρίπης Λεωφόρος 100  
11111 Αθηναία Ελλάς  
Τηλέφωνο: 010 951728



ΚΟΥΣΕΝΤΟΣ

## Μπράβο **ROL**! αύτό είναι λευκό!..

...Έσεις και τό **ROL**

κερδίσατε αύτή τήν ώραία στιγμή!...

Κάθε φορά πού τήν ζήτε τήν χαίρεστε ...

Χαίρεστε τό λευκό πού μόνον τό **ROL** χαρίζει στά ροῦχα σας!.

Χαίρεστε τό λεπτό ἄρωμά του, τό ἄρωμα τοῦ **ROL**...

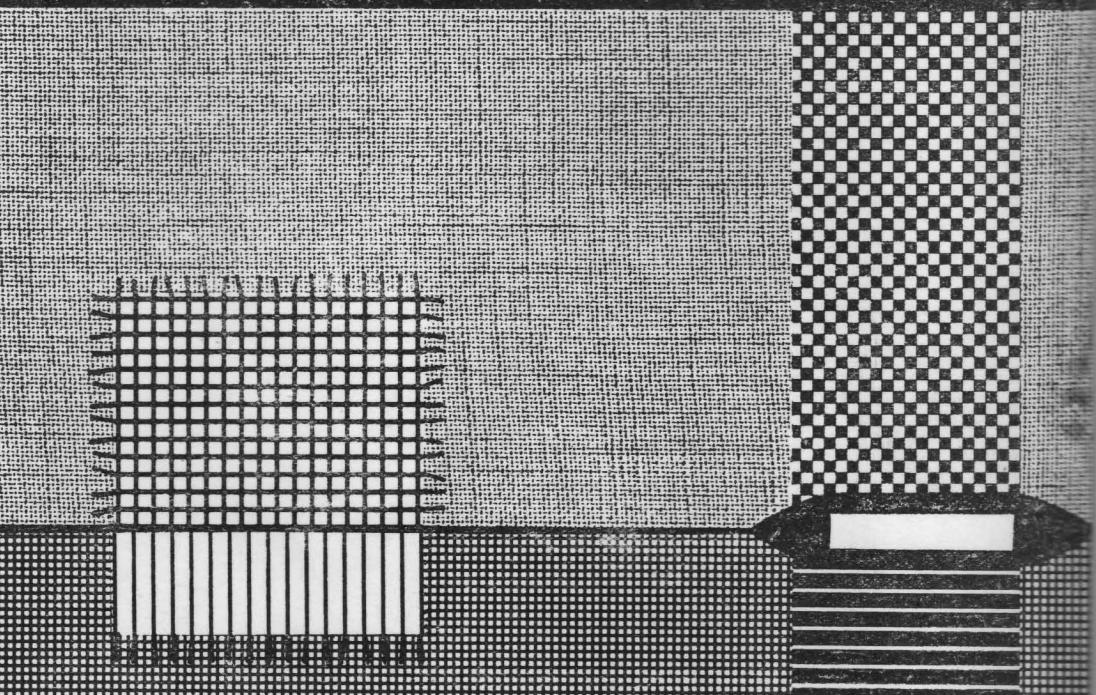
Χαίρεστε χέρια βελούδινα!...



Κάθε λεπτό ιφθεμα, άπο ποπλίνα ή κοττονάντ, χρειάζεται ξεγωριστή περιποίησι. Χρειάζεται τόν πλούσιον άφρο τοῦ **ROL**! Προσέξτε δύος μερικές λεπτομέρειες: "Απλώστε στήν σκιά τό φέρμα -σέ κρεμάστρα- κάπως φορμαρισμένο. Αότο βοηθά στό σιδέρωμά του. Ταλέστε το μετά, λίγο νωτό, σέ χνουδό-το πετσέτα. Άφηστε το έτοι λίγη ώρα και σιδερώστε το, στήν σανίδα τοῦ σιδερώματος, ώς έχη: Γυρίστε το άπο τήν δύναποδη. Άνοιξτε και στρώστε, πρώτα, ραφές και στριφόματα. Τελειώστε τήν φούστα και, μετά τό άνο μέρος, χρησιμοποιώντας γιά τούς ώμους και τά μανικιά τά γνωστά ειδικά μαξιλαράσκιο. "Ενα έλασφρο κολλάρισμα είναι καμπιά φορά αναγκαίο.

**ROL**  
Mé  
**07**

# ΒΟΗΘΗΤΙΚΑ ΓΛΙΚΑ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΓΡΓΙΑΣ



TH13-Gr

## ®APPRETAN-MARKEN

Φινιρίσματα με βάσιν συνθετικάς  
ργτίνας

## BLEICHHILFSMITTEL HV

Βοηθητικόν διά τήν λεύκανσιν  
διά Natriumchlorit

## ®DISPERSOGEN AZ

Βοηθητικόν όλικόν βαφής

## ®EGANAL ON

Βοηθητικόν όλικόν στρωσίματος  
και διεισδυτικόν βαφής

## ®GENOPUR-MARKEN

Διαβρεκτικόν-πλυντικόν  
ἀπορρυπαντικόν και βοηθητικόν  
όλικόν βαφής

## ®HOSTAPAL-MARKEN

Μή ιονογόνα πλυντικά  
ἀπορρυπαντικά διεισδυτικά και  
βοηθητικά προϊόντα βαφής καθώς  
επίσης διά τοπικόν καθάρισμα

## ®HOSTAPON A-

και T-MARKEN

Άνιονικώς ένεργά πλυντικά  
διαβρεκτικά και βοηθητικά  
βαφής χρωμάτων

## ®LANIGAN-MARKEN

Τλικά πλυντικά και  
νεροτριβής διά τήν  
Έριοβορηχανίαν

## ®LANIGAN-SCHMÄLZEN

Διπάντικά διά τήν  
Έριοβορηχανίαν

## ®LEOMIN-MARKEN

Τλικά έξευγενισμού  
πάσης φύσεως ίνῶν

## ®LEONIL-MARKEN

Διαβρεκτικά και πλυντικά  
όλικά

## ®MEDIALAN A-MARKEN

Πλυντικά και μαλακωτικά  
όλικά

## NATRIUMCHLORIT »HOECHST«

Τλικόν λευκάνσεως φυτικής  
και συνθετικής προελέύσεως  
ίνῶν ένέχον προστατευτικόν  
άντιδιαβρωτικόν

## ®PRIMENIT VS

Άνθεκτικόν εις τό πλύσιμον  
μαλακωτικόν όλικόν, μέ  
δροφόρους ίδιότητας, και  
κατάλληλον διάπεζεργασίας κατά  
το διαλακόματος.

## ®REMOL-MARKEN

Βοηθητικά όλικά διά τάς βαφάς

## ®SERVITAL-MARKEN

Τλικά λιπάνσεως διά τάς  
Έριοβορηχανίας

## ®SOLEGAL A

Βοηθητικόν όλικόν διά τήν  
βαφήν

## ®VELUSTROL HSP, HW

Μαλακωτικόν όλικόν διά τήν  
κόλλαν στήμονος και τά  
φινιρίσματα

## ®VINAROL-MARKEN

Ύδατοδιαλυταί κόλλαι στήμονος  
και Φινιρίσματα

FARBWERKE HOECHST AG. *ormalis Meister Lucius & Brüning*

FRANKFURT (M)-HOECHST  
GERMANIA

Αντιπροσωπεία διά τήν Ελλάδα: «ΦΑΡΜΑΧΡΩΜ» Ε.Π.Ε. - Αθήνα - Λεωφ. Αμαλίας 26α

1863  
ΕΚΑΤΟ ΧΡΟΝΙΑ ΞΕΧΣΤ  
1963

