

Χημικά Χρονικά

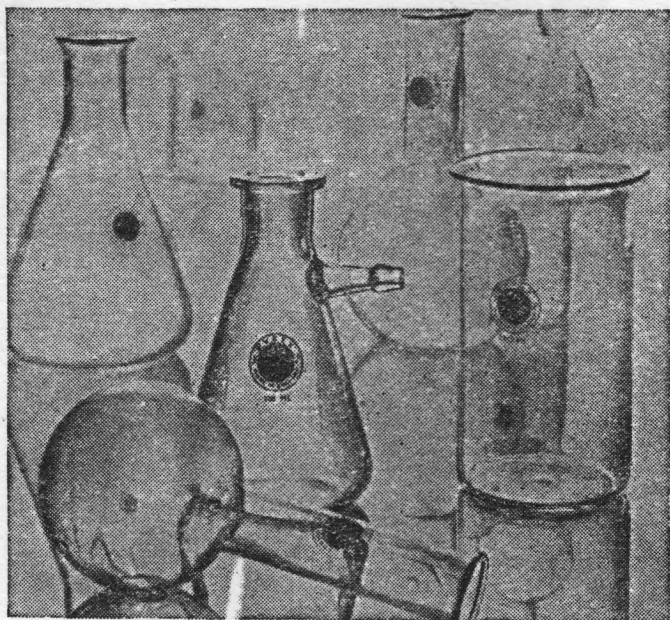
Chimika Chronika

Τόμος 28
Volume

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ
SEPTEMBER
1963

Αριθμός 9
Number

Μιά περιζήτητη βειρά όργάνων



Είς τὰ Ἐργοστάσια PYREX, ἓνα μηχανήμα ὀνομαζόμενον TURRET CHAIN (περιστρεφόμενη ἄλυσις) ἐκτελεῖ τὰ ἀκόλουθα:

Κατασκευάζει αὐτομάτως, πυράντοχα ὑάλινα ὄργανα, ὡς φιάλας, ποτήρια καὶ διαφόρους ἄλλους τύπους ἐργαστηριακῶν σκευῶν, εἰς ἓνα ὑψηλὸν ἐπίπεδον ἀκριβείας καὶ ὁμοιομορφίας.

Εἶναι τὸ μοναδικὸν εἰς τὸ εἶδος τοῦ μηχανήμα εἰς ὅλοκληρον τὴν Εὐρώπην. Τὸ γεγονός τοῦτο εἶναι μίᾳ ἀπόδειξις τοῦ ὅτι ἡ PYREX, ἡ πρώτη καὶ ἡ πλέον σημαντικὴ βιομηχανία ὄργάνων ἐκ βοριοπυριτικῆς ὑάλου, χρησιμοποιοῖ τὰς πλέον συγχρονισμένας μεθόδους κατασκευῆς. Ἡ PYREX, πάντοτε βελτιώνει τὰ συστήματα παραγωγῆς τῆς, ἐπιτυγχάνουσα τὴν καλύτεραν ποιότητα ὑαλίμων ὄργάνων. Οὕτω, οἱ ἐνδιαφερόμενοι δι' ὑάλινα ὄργανα ποιότητος εἰς ὅλον τὸν κόσμον, ἀναζητοῦν πάντοτε τὴν μάρκα PYREX.

Pyrex, ποτήρια ζέσεως καὶ φιάλαι

κατασκευάζονται εἰς ὅλα τὰ πρακτικὰ μεγέθη καὶ σχήματα, διὰ σπουδαστῶν καὶ τὴν ἐργασίαν ρουτίνας ἢ ἐρεῦνης τῶν Ἐργαστηρίων.

Ἐξαιρετικὰ χαμηλὸς συντελεστῆς διαστολῆς

ἀποκλείει κατὰ τὴν χρῆσιν, τὴν θραύσιν τῶν ὑαλίμων ὄργάνων, λόγω θερμικῶν shock ἐπιτρέπει περισσότερον ἰσχυρὰν κατασκευὴν δίδοντας συγχρόνως λίαν ἠύξημένην μηχανικὴν ἀντοχήν

Μεγάλῃ σταθερότητι

ἐναντι προσβολῶν ὕδατος καὶ ὀλων τῶν ὀξέων (ἐκτὸς ὑδροφθορικοῦ καὶ παγομόρφου φωσφορικοῦ ὀξέος).

Εἶναι, στερεά, ἀκριβῆ, οἰκονομικά, ἀξιόπιστα, εὐρέως χρησιμοποιούμενα.

PYREX

Regd Trade Mark

Α Γ Γ Λ Ι Α Σ



Ἐργαστηριακὰ
καὶ ἐπιστημονικὰ
ὑάλινα
ὄργανα

ΑΠΟΚΛΕΙΣΤΙΚΗ ΠΩΛΗΣΙΣ - ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΑ

Π. Μ Π Α Κ Α Κ Ο Σ

ΑΓΙΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ 3 (ΟΜΟΝΟΙΑ) ΤΗΛΕΦ. 532.631 - 6

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως :
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΙΑΒΗΣ

Γραμματεὺς :
ΠΑΥΛΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗΣ

Μέλη :

ΑΙΝΕΙΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗΣ
ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΒΟΥΓΑΡΗΣ
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΓΑΛΑΝΟΣ
ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΚΟΚΚΟΤΗ - ΚΩΤΑΚΗ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΣΑΝΔΡΗΣ
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΔΑ
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΣ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ

Ἐκ τοῦ Δ. Σ. Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν :
ΔΑΜΠΡΟΣ ΜΑΥΡΟΜΜΑΤΗΣ, Γ. Γραμματεὺς
ΙΩΑΝΝΗΣ ΧΑΤΖΗΣ, Ταμίας

★

Τὰ «Χημικὰ Χρονικὰ» ἐκδίδονται μηνιαίως ὡς ἐπίσημον ἐπιστημονικόν, ἐπαγγελματικόν καὶ εἰδησεογραφικόν ὄργανον τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν. Γραφεῖα : Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147). Τηλ. 621.524.

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

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

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

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

Διὰ πᾶσαν τυχόν ἀναδημοσίευσιν τῶν εἰς τὰ «Χημικὰ Χρονικὰ» δημοσιευομένων ἐργασιῶν δεόν ὅπως ζητῆται ἡ σχετικὴ ἄδεια παρὰ τῆς Σύντακτικῆς Ἐπιτροπῆς.

Ἡ ἐκδοσις τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» ἐνισχύεται οἰκονομικῶς ὑπὸ τοῦ Βασιλικοῦ Ἰδρύματος Ἑρευνῶν.

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.

Χημικὰ Χρονικὰ

Chimika Chronika

Σεπτέμβριος 1963

Τόμ. 28 - Ἀρ. 9

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

The Acidity of Diphenyl Hydroxyborane. By G. N. Chremos and H. K. Zimmerman	103
The precision of the quantitative determination of hyponitrous acid by the precipitation method. By C.N. Polydoropoulos and M. Pirinīs	107
Μοριακὰ Σύμπλοκα. Ὑπὸ Ν.Α. Κασιάνου	109
Περιλήψεις ἐργασιῶν ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου Ἑπιστημονικὰ καὶ τεχνικὰ νέα	119
ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΔΕΛΤΙΟΝ	
5ον Παγκόσμιον Συνέδριον Πετρελαίου. Ὑπὸ Στ. Κώνστα	75
6ον Εὐρωπαϊκὸν Συμπόσιον Χημείας Πεπτιδίων	77
2ον Διεθνὲς Θερινὸν Σεμινάριον Θεωρητικῆς Χημείας	78
Σκωτικὸν Συνέδριον	78
4ον Διεθνὲς Συνέδριον Ἐπιφανειακῶς Ἐνεργῶν Οὐσιῶν	79
Ἑπαγγελματικαὶ συζητήσεις κατὰ τὸ 13ον Συνέδριον Χημικῶν Μηχανικῶν εἰς Μόντρεαλ	79
Ἡ κίνησις τῆς Ε.Ε.Χ.	80
Ἡ κίνησις τῶν Κλαδικῶν Συλλόγων	80
Ἀποφάσεις Γ.Χ.Κ. καὶ Α.Χ.Σ.	81
Προκήρυξις Διαγωνισμῶν	81
Πένθη	81

Ἐπιμέλεια : Τυπογραφεῖον Γερασίμου Α. Γεωργιάδη — Ἀθήναι.

ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ

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

— Πᾶν εἶδος ἀποστελλομένης εἰς τὸ περιοδικὸν
ὕλης δὲν ἐπιστρέφεται.

— Πᾶν εἶδος πρὸς δημοσίευσιν ὕλης, δέον ὅπως
δακτυλογραφῆται εἰς διπλοῦν διάστημα κ.λ.π. (βλ.
λεπτομερεῖς ὁδηγίας) καὶ ἀποστέλληται εἰς τρία ἀντί-
τυπα πρὸς τὸν Διευθυντὴν τῆς Συντάξεως τῶν Χημι-
κῶν Χρονικῶν, ὁδὸς Κάνιγγος ἀρ. 27, Ἀθήναι (147).

— Εἰς τὰ Χημικὰ Χρονικὰ δημοσιεύονται ἔργα-
σία συντεταγμένα εἰς γλώσσαν, πλὴν τῆς Ἑλληνικῆς,
Ἀγγλικῆν, Γαλλικῆν ἢ Γερμανικῆν.

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

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

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

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

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

The Acidity of Diphenyl Hydroxyborane

By GEORGE N. CHREMOS and HOWARD K. ZIMMERMAN

Diphenyl hydroxyborane is unstable in aqueous solutions. It shows an ultraviolet absorption at 234 $m\mu$, with an extinction coefficient of 11,800 cm/M , which vanishes with time and is replaced by a weak absorption at 266 $m\mu$, which is shown to be caused by phenyl dihydroxyborane. Rate studies of the degradation of diphenyl hydroxyborane at 25° show that the reaction is first-order in both diphenyl hydroxyborane and water, and that the specific rate increases markedly with decreasing dielectric constant of the solvent, and decreases with increasing ionic strength in a manner suggesting that the rate-determining step occurs between univalent ions of opposite charges. A mechanism consistent with these facts is postulated, which leads to the successful prediction that aqueous solutions of diphenyl hydroxyborane can be stabilized by the addition of strong acid. Protolysis dissociation constants for diphenyl hydroxyborane are determined and yield the temperature-dependent function, $pK_a = 1.85 + 1293/T$, from which approximate thermodynamic functions for the protolysis have been derived. The change in entropy accompanying protolysis indicates that the acid is strongly solvated by water before the actual protolysis occurs.

Diphenyl hydroxyborane is unstable in aqueous solutions and in organic solvents which contain water (1). When it was desired to compare its acidity with the previously-known acidities of phenyl dihydroxyborane (2) and boric acid (3), it was necessary first to learn how to stabilize the compound in aqueous solutions. This, in turn, necessitated an examination of the aqueous degradation process, and the postulation of a possible mechanism for it.

When the present investigation began, the following facts were known. In the presence of amides, diphenyl hydroxyborane undergoes transformation to phenyl dihydroxyborane under reflux in toluene (4), but in the absence of amide a similar treatment yields only the unchanged starting material. Monocyclic boroxazolidines suffer very rapid hydrolysis in aqueous solution, giving an aminoalcohol and diphenyl hydroxyborane (5), and such hydrolyzed solutions show a strong ultraviolet absorption band at 234 $m\mu$ (6). The latter band is not attributable to phenyl dihydroxyborane, since an authentic sample of the latter compound shows only a weak absorption at 266 $m\mu$. This information suggests that diphenyl hydroxyborane undergoes oxidation to phenyl dihydroxyborane in the presence of weak oxygen-containing Lewis bases, at the same time that it casts doubt upon the assumption that atmospheric oxygen participates in the reaction.

Rate Determinations

In addition to the spectral data mentioned above, preliminary experiments on the titration curves of phenyl dihydroxyborane in water provided the results shown in Fig. 1, where it is

seen that a lapse of time leads to disappearance of the acid initially present, and its replacement

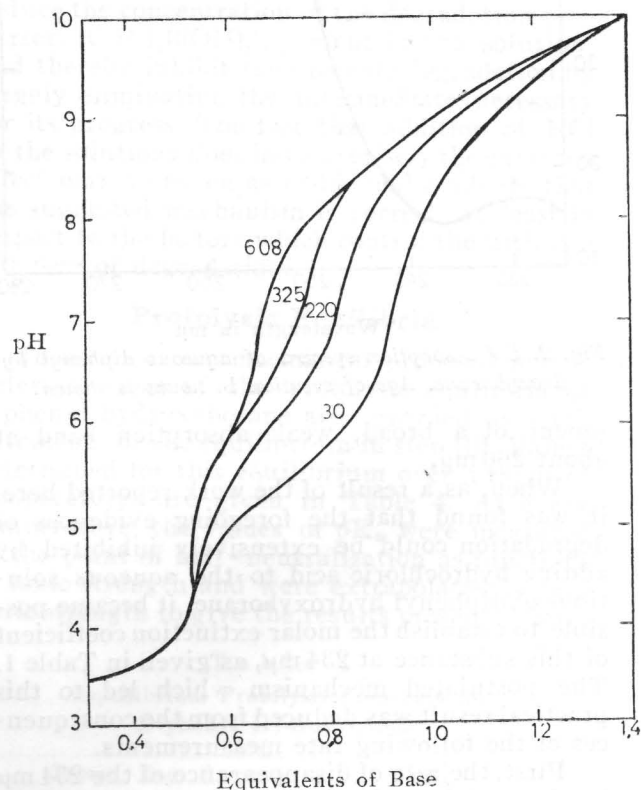


Fig. 1. Titration curves showing degradation of aqueous diphenyl hydroxyborane. Numbers above each curve show the age of the solution in minutes.

by a much weaker one. Observations of the stability of the spectra which have been mentioned

also showed a parallel decrease in the strong absorption at 234 m μ with age of the solution, as seen in Fig. 2, accompanied by the develop-

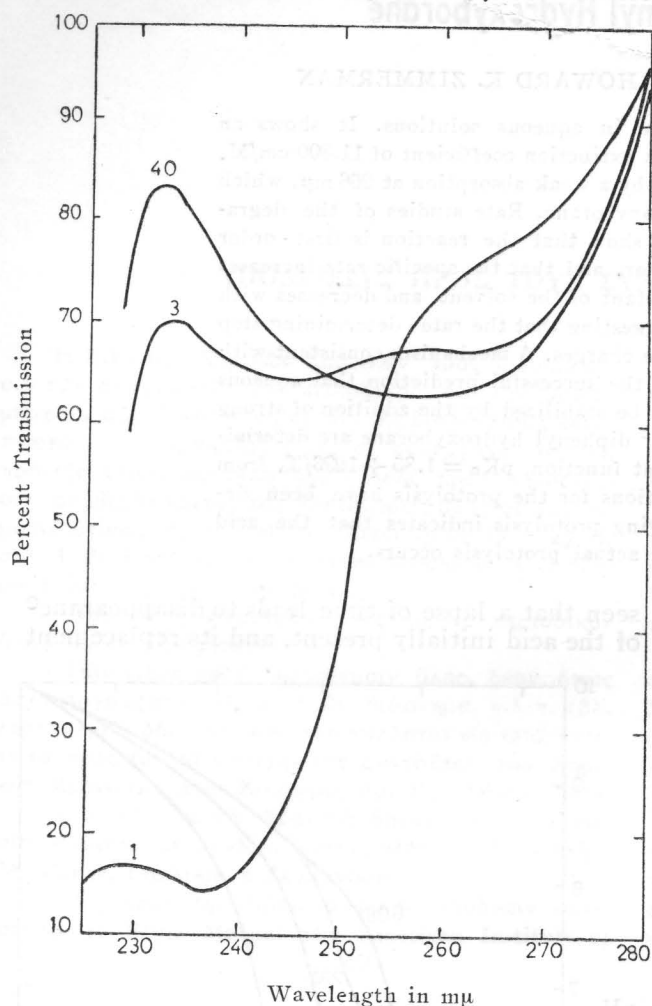


Fig. 2. UV absorption spectra of aqueous diphenyl hydroxyborane. Age of solution in hours is shown.

ment of a broad, weak absorption band at about 266 m μ .

When, as a result of the work reported here, it was found that the foregoing evidences of degradation could be extensively inhibited by adding hydrochloric acid to the aqueous solutions of diphenyl hydroxyborane, it became possible to establish the molar extinction coefficient of this substance at 234 m μ , as given in Table 1. The postulated mechanism which led to this practical result was deduced from the consequences of the following rate measurements.

First, the rate of disappearance of the 234 m μ band was followed at 25°, and a mean specific rate constant (first order in the hydroxyborane) was found with a value of 0.0267 min⁻¹. Since prior data tended to generate the suspicion that water is a participant in the degradation, specific rates were also determined spectropho-

Table 1
Extinction of Diphenyl Hydroxyborane in Aqueous Hydrochloric Acid at 234 m μ

Diphenyl Hydroxyborane Concn., mol/l.	Extinction Coefficient, Cm./M
3.508×10^{-5}	12.0×10^8
2.806 »	11.6 »
2.245 »	11.7 »
1.794 »	11.7 »
1.435 »	11.9 »
1.146 »	11.7 »
0.917 »	11.8 »
Mean Value: 11.8 ± 0.1	

Table 2
Rates of Degradation of Diphenyl Hydroxyborane at 25° in Dioxane Containing Water

Water Concn. mol/l.	Specific Rate with respect to Diphenyl Hydro- xyborane, Min. ⁻¹	Second - Order Specific Rate, Min. ⁻¹ M ⁻¹
0.278	0.0981	0.353
0.556	0.1758	0.316
1.67	0.647	0.388
Mean Value:		0.35 ± 0.024

Table 3
Specific Rates for the Degradation of Diphenyl Hydroxyborane in Aqueous Solution at 25° as a Function of Ionic Strength

Ionic Strength	Specific Rate, Min. ⁻¹	Log (k)
0.0095	0.0085	-2.070
0.019	0.0078	-2.109
0.028	0.0067	-2.174
0.038	0.0048	-2.318

metrically at 25° in dioxane solutions containing known concentrations of water. Table 2 presents the results of the latter observations, from which it appears that, at least in this medium, the degradation is second - order, with a mean specific rate of 0.35 ± 0.024 min⁻¹. M⁻¹. Thus, in addition to the expected dependence of rate on the water concentration in the dioxane solutions, it is also found that the similar second - order specific rate in water alone (4.81×10^{-4}) is smaller by a factor of about 730.

The final group of rate measurements dealt with the effect of ionic strength in water solutions. These data are shown in Table 3. It is clear that there is a definite and regular decrease in rate with increasing ionic strength.

Discussion of Rate Data

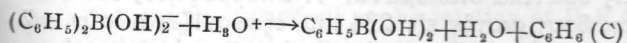
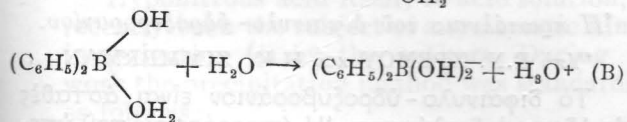
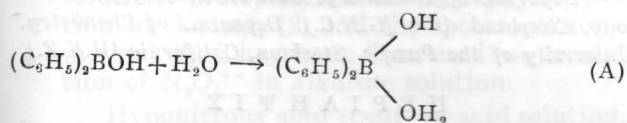
The data of Table 2, together with the specific rate found in water as sole solvent, unmistakably show that the second-order rate constant decreases markedly with increasing dielectric constant. Because of the known fact that the structure of water-dioxane mixtures varies in a complicated way with the proportions of water and dioxane (7), it is not possible to apply Scatchard's formula (8) for the variation of specific rate with dielectric constant of the medium in any precise way. Nevertheless, in an approximate sense, both the direction and the order of magnitude of the shift in specific rate with the dielectric constant of the solvent appear quite clearly to be analogous to the behavior predicted by the Scatchard formula and found (9) for the interaction between a positive and a negative ion.

The variation of specific rate with ionic strength shown in Table 3 also leaves no doubt that the rate constant decreases with increasing ionic strength. In the range of ionic strengths used, the relationship between these two quantities is obviously not linear. Nevertheless, the negative slope which is found in the plot of log *k* against *M*^{1/2} according to the well-known relation (10,11):

$$\log k = 1.02 z_A z_B M^{1/2} + \log k^0,$$

leaves no doubt that the rate-determining step in the degradation process involves a reaction between a positive and a negative ion. Moreover, in such a plot it is observed that, at the two lowest ionic strengths determined, the slope of the curve begins to approach unity. The latter fact suggests that the oppositely charged ions involved are both univalent.

Although it should not be imagined that the present data constitute a complete kinetic analysis, the following mechanism can be postulated as being consistent with the facts now known:



The suggested steps (A) and (B) are entirely consistent with the modern concept of the manner in which boron acids undergo protolysis (12). They are also consistent with the observed dependence of the degradation rate on the concentrations of both diphenyl hydroxyborane and water. In

step (C), the concentration of H₃O⁺ may also be replaced by its equivalent, C_{H₂O} / C_{OH⁻}, from the self-ionization constant of water, to give the same type of concentration dependence of the rate. If step (C) is regarded as the rate-determining one, it is then seen to be completely consistent with the observed ionic strength and dielectric constant effects. The formation of C₆H₅B(OH)₂ in step (C) is also supported by the observed ultraviolet spectrum of the degraded solutions.

Since our object in these rate studies was not a complete elucidation of the kinetics of diphenyl hydroxyborane degradation, but merely to develop a rationale for stabilizing aqueous solutions of the acid, there are numerous unresolved points in the mechanism suggested above which are too obvious to require specification. However, for our purposes, step (C) provided the idea that the addition of strong acid to the diphenyl hydroxyborane solutions should prevent, or at least markedly inhibit, the type of degradation illustrated in Fig. 1 and 2. Thus, an increase in H₃O⁺ concentration could be expected to drive step (B) strongly to the left in accordance with mass action considerations. This would greatly reduce the concentration of the degradation precursor, (C₆H₅)₂B(OH)₂⁻, present in the solution, and thereby inhibit the ultimate degradation by largely eliminating the intermediate necessary for its progress. The fact that addition of HCl to the solutions does have precisely the expected effect may be taken as additional evidence that the suggested mechanism is correct, at least in respect to the factors which control the ultimate outcome of degradation.

Protolysis Equilibria

In terms of the mechanism proposed above, determinations of the protolytic equilibria of diphenyl hydroxyborane are regarded as measurements of the equilibrium in step (B). Values determined for this equilibrium over a range of temperatures are given in Table 4. At every temperature, the values of p*K*_a were measured at the point of half-neutralization as functions of ionic strength and were extrapolated to zero ionic strength to give the results presented here.

Table 4
Equilibrium Protolysis Constants for
Diphenyl Hydroxyborane

Temp., Deg. C.	p <i>K</i> _a
15.0	6.3 ₅
25.0	6.2
35.0	6.0 ₅
45.0	5.9
55.0	5.8

In view of the problems involved in stabilizing the solutions, and the possibilities that, despite great care to avoid it, some residual degradation may still have occurred, these data are regarded as accurate to two figures only; the third figure, where given, is presented only to show the result obtained and is not to be considered accurate.

It is interesting to observe that the acidity of this compound is relatively close to that of water (i.e., it is unusually strong for a boron acid). This is in accord with the concept of step (B) that the actual protolysis is merely a modified water dissociation. Within the precision of the data, the temperature dependence of pK_a can be described by the formula,

$$pK_a = 1.85 + 1293/T,$$

where T is in degrees Kelvin. From this relationship, one can obtain the approximate thermodynamic potentials for the protolysis process. The values found for these potentials at 25° are given in Table 5

T a b l e 5

Approximate Thermodynamic Functions for the Protolysis of Diphenyl Hydroxyborane at 25°

Function	Value
ΔF^0	8 Kcal./mole
ΔH^0	6 Kcal./mole
ΔS^0	-9 Cal./deg. - mole

Of these values, that of ΔS^0 is of the greatest interest, since it can be calculated (13) that the entropy change accompanying protolysis of an acid of this charge type should be about -32 cal./deg. - mole, an expectation which has been confirmed for n-butyl and for phenyl dihydroxyboranes (2). In the present case, the markedly less negative entropy change can best be accounted for by supposing that the molecule is already solvated prior to the protolytic event. This is completely in accord with a mechanism wherein step (A) precedes step (B) as in the sequence of interactions postulated above.

Experimental

Materials: Standard stock solutions of AR-grade HCl and NaOH (approximately 0.1 normal) were prepared in CO₂-free distilled water, and potassium acid phthalate was used as the primary standard. Standard 0.2 M KCl solution was used to control ionic strengths by employing calculated amounts in making up the solutions for investigation from the stock solutions. Diphenyl hydroxyborane was prepared as previously described (1), and a fresh solution was prepared from bis (diphenyl - boron) oxide for each experiment. Absolute dioxane was prepared from reagent grade mate-

rial by allowing it to stand over solid KOH for two weeks, followed by treatment over sodium wire two weeks and distillation in the presence of CaH₂; the material was stored in the dark in individual, tightly closed brown 100-ml bottles. The water content of the dioxane solutions was governed by addition of a known weight of water to a known weight of absolute dioxane in each case where a specific water content was desired.

Methods: The ultraviolet spectra were measured by a Beckman DK-1 spectrophotometer located in an air-conditioned room which served as an air thermostat at 25°. The diphenyl hydroxyborane concentrations in the spectrophotometric rate runs were in the neighborhood of 0.25 millimolar.

In the experiments for following the degradation, as well as for determining the protolysis constants, by means of potentiometric titrations (Fig. 1), a Beckman Model H-2 glass electrode pH-meter was used. A diphenyl hydroxyborane solution (about 0.02 molar) was allowed to stand in a water bath at 25.0 ± 0.1° for the rate runs, and periodic aliquots were removed and discharged into a known excess of HCl solution. The titration by standard NaOH (approximately 0.1 N) was then performed in the usual manner.

For the determinations of pK_a , each solution under investigation was made up in an excess of HCl containing any additional standard KCl solution necessary to provide the required ionic strength, and, after equilibration to the desired temperature, the pH-titration curve was determined. Estimation of the half-neutralization point of the diphenyl hydroxyborane step on the titration curve then gave the apparent pK_a for the particular ionic strength employed. At each temperature, extrapolation of such data to zero ionic strength gave the results reported in Table 4. The effectiveness of the stabilization of the solutions achieved by use of HCl was verified both by the reproducibility of the titration curves and by the stability of the absorption spectrum at 234 mμ over a period of 24 hours, even while the solution involved was held at 55° during the entire time.

(*Deptm. of Chemistry, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio (G.N.C.). Deptm. of Chemistry, University of the Pacific, Stockton, California (H.K.Z.).*)

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

*Η πρωτόλυσις τοῦ διφαινυλο-ὑδροξυβορανίου.

*Υπὸ Γ.Ν. ΧΡΕΜΟΥ καὶ Η.Κ. ΖΙΜΜΕΡΜΑΝ

Τὸ διφαινυλο-ὑδροξυβορανίου εἶναι ἀσταθὲς εἰς ὕδατικά διαλύματα. Ἡ ἀπορρόφησις τοῦ ὑπεριώδους φωτὸς εἰς 234 μμ ἐξαφανίζεται σὺν τῷ χρόνῳ ἀντικαθιστάμενη ὑπὸ μίᾳ νέας τοιαύτης εἰς τὰ 266 μμ, ὀφειλομένης εἰς τὴν παρουσίαν φαινυλοδιυδροξυβορανίου.

Ἡ κινητικὴ τῆς ἀποικοδομήσεως τοῦ διφαινυλο-ὑδροξυβορανίου εἰς τοὺς 25°C δεῖκνυει ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως ὡς πρὸς τὸ διφαινυλο-ὑδροξυβορανίου καὶ τὸ ὕδωρ, καὶ ὅτι ἡ

ειδική ταχύτης αντίδρασεως αυξάνεται σημαντικώς μετά τῆς ἐλαττώσεως τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς τοῦ διαλύτου, καὶ ἐλαττοῦται μετά τῆς αὐξήσεως τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος, κατὰ τρόπον ὑποδηλοῦντα ὅτι ἡ ρυθμίζουσα τὴν ταχύτητα ἀντίδρασης λαμβάνει χώραν μεταξύ μονοσθενῶν ἰόντων ἀντιθέτου φορτίου.

Εἷς μηχανισμὸς ἀντιδράσεως ἐν συναρτήσῃ μετὰ τῶν ὡς ἄνω πειραματικῶν δεδομένων θεωρεῖται ὡς πιθανός. Ὁ μηχανισμὸς οὗτος ὀδηγεῖ εἰς τὴν ἐπιτυχῆ πρόβλεψιν ὅτι ὑδατικά διαλύματα τοῦ διφαινυλο-ὑδροξυβορανίου δύνανται νὰ σταθεροποιηθοῦν διὰ τῆς προσθήκης ἰσχυροῦ ὀξέος.

Προσδιωρίσθησαν αἱ σταθεραὶ τῆς πρωτολυτικῆς διαστάσεως τοῦ διφαινυλοβορικοῦ ὀξέος, δίδουσαι τὴν μετὰ τῆς θερμοκρασίας μεταβαλλομένην συνάρτησιν: $pK_a = 1.85 + \frac{1293}{T}$, ἐκ τῆς ὁ-

ποίας ἐλήφθησαν αἱ θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις τῆς πρωτολύσεως. Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐντροπίας κατὰ τὴν πρωτόλυσιν δεικνύει ὅτι ἰσχυρὰ ἐπίδρασις τῶν μορίων τοῦ ὕδατος ἀσκεῖται ἐπὶ τοῦ ὀξέος πρὸ τῆς πρωτολύσεως.

REFERENCES

1. Chremos G. N., Weidmann H. and Zimmerman H.K.: *J. Org. Chem.*, **26**, 1683 (1961).
2. Chremos G.N. and Zimmerman H. K.: *Z. Physik. Chem., N.F.*, **28**, 1 (1961).
3. Manov G.G., De Lollis N.J. and Acree S.F.: *J. Research, Natl. Bur. Standards (U.S.)*, **33**, 287 (1944).
4. Zimmerman H.K.: *J. Org. Chem.*, **26**, 5214 (1961).
5. Zimmerman H.K., Mueller D.W. and Semmelrogge W.F.: *Ann.*, **655**, 54 (1962).
6. Chisholm A.: Private Communication.
7. Zimmerman H.K.: *Bull. soc. chim. Beograd*, **23/24**, 1 (1958-9).
8. Scatchard G.: *J. Chem. Phys.*, **7**, 657 (1939).
9. King C.V. and Josephs J.J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 767 (1944).
10. Brønsted J.N.: *Z. Physik. Chem.*, **102**, 169 (1922); **115**, 337 (1925).
11. Bjerrum N.: *Z. Physik. Chem.*, **108**, 82 (1924).
12. Torssell K.: *Svensk. Kem. Tidskr.*, **69**, 34 (1957).
13. Magee J.L., Ri T. and Eyring H.: *J. Chem. Phys.*, **9**, 419 (1941).

(Manuscript received July 7, 1963)

The precision of the quantitative determination of hyponitrous acid by the precipitation method.

By C. N. POLYDOROPOULOS and M. PIPINIS

The concentration of $H_2N_2O_2$ is determined by precipitation with $AgNO_3$ in a 100ml volumetric flask in weakly acid solution, and back titration of Ag^+ in the half of the filtrate. The mean, standard, and 90% - chance deviations of the method are found to be 2.15, 2.80, and 4.5×10^{-4} mole/l respectively.

Three methods are available for the quantitative determination of hyponitrites in aqueous solution: precipitation as $Ag_2N_2O_2$ (1), oxidation by $KMnO_4$ (2) and the spectrophotometric method (3). They have been used for determination of $N_2O_2^{2-}$ in alkaline solution.

Hyponitrous acid itself, in acid solution, has recently been the subject of a systematic kinetic investigation (4) by the authors. During this work the precipitation method was standardized as follows:

A sample (20-25ml) of the solution of $H_2N_2O_2$ is transferred to a 100 ml volumetric flask. Then an excess of a standard solution of $AgNO_3$ (20-25 ml, 0.1 N) is added and the mixture is, without undue delay, neutralized with 0.1 N NaOH up to the appearance of a brown precipitate (Ag_2O). The latter is redissolved with a few mls of 0.1 N CH_3COOH , and, finally, 5-10 ml of an acetate buffer solution (0.1 M CH_3COOH

and 0.1 M CH_3COONa) are added and the volume is brought to 100 ml. Thus a pH of about 4.5-5 is established, at which silver hyponitrite is practically insoluble (5) whereas silver oxide and carbonate are soluble.

The solution is next filtered through a dry hard filter paper into a dry conical flask. The first 1/3-1/4 of the filtrate is discarded. In 50 ml of the rest of the filtrate the excess of Ag^+ is titrated with 0.1N KSCN, after the addition of 10 ml 6N HNO_3 and 2 ml of a saturated solution of ferri-ammonium sulfate.

The results are not influenced by the order of mixing the solutions of $H_2N_2O_2$ and $AgNO_3$. The same results are also found if the solution of $H_2N_2O_2$ is first added dropwise to an excess of NaOH, and precipitation follows. But slow neutralization of $H_2N_2O_2$ up to pink phenolphthaleine prior to the addition of $AgNO_3$, as frequently recommended by early investigators

(6), should be avoided, because hyponitrites, as it has recently been shown (4,7), are much more unstable in neutral than in acid solution.

The precision of the method, as estimated below, is based on 37 sets of measurements each of which consisted of about 9 determinations. The concentration of $H_2N_2O_2$ varied in the range 0.005-0.060 mole/l.

Within each set of measurements the probable value of the concentration of $H_2N_2O_2$ was estimated by a least square method (8a), and the difference from the actually determined value was computed. The absolute value of this difference is referred to as Δ .

The mean value of Δ was 2.15×10^{-4} mole/l and the largest 9.8×10^{-4} mole/l. The standard deviation ($s = [\sum \Delta^2/n]^{1/2}$) is $s = 2.80 \times 10^{-4}$ mole/l.

The number of analyses whose Δ fell within a certain range is shown in Table I. The distri-

Table I. — Distribution of the deviations

$a < \Delta \times 10^4 < b$		n	$a < \Delta \times 10^4 < b$		n
a	b		a	b	
0.00	— 0.50	47	5.00	— 5.50	3
0.50	— 1.00	56	5.50	— 6.00	3
1.00	— 1.50	56	6.00	— 6.50	4
1.50	— 2.00	25	6.50	— 7.00	2
2.00	— 2.50	31	7.00	— 7.50	4
2.50	— 3.00	31	7.50	— 8.00	0
3.00	— 3.50	25	8.00	— 8.50	2
3.50	— 4.00	21	8.50	— 9.00	0
4.00	— 4.50	17	9.00	— 9.50	1
4.50	— 5.00	9	9.50	— 10.00	2
Total $n = 339$					

Δ in mole/l, n = number of determinations

bution of Δ is very nearly as expected theoretically (8b). This is better shown in Fig. 1, in which the curve is theoretical (for the present value of s) and the points express the results of Table I summed up successively and divided by 3.39.

The percent number of determinations whose Δ is less than $1s$, $2s$, and $3s$ is 68.7, 94.7, and 98.5% respectively, as compared to the theoretically expected (8b) values 68.27, 95.45, and 99.73%.

There is a 90% chance for the error to be less than 4.5×10^{-4} , i.e., about 1% for moderately concentrated solutions of $H_2N_2O_2$.

Ackn. We are indebted to Dr. Pand. Nikolaidis for her invaluable help in carrying out the computations, and to the Royal Hellenic Research Foundation for financial support.

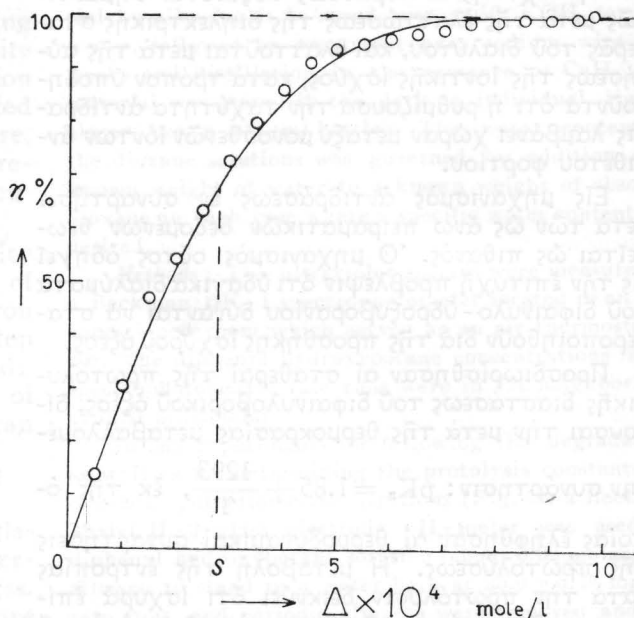


Fig. 1. Percent number of determinations having Δ less than the value shown on the abscissa.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Ἡ ἀκρίβεια τοῦ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ὑπονιτρῶδους ὀξέος διὰ τῆς μεθόδου τῆς κατακρημνίσεως.

Ὑπὸ Κ.Ν. ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ καὶ Μ. ΠΙΠΙΝΗ

Τὸ ὑπονιτρῶδες ὀξύ εἰς ἀσθενῶς ὀξινον διάλυμα προσδιορίζεται διὰ κατακρημνίσεως διὰ 0.1N $AgNO_3$ ἐντὸς ὀγκομετρικῆς φιάλης τῶν 100 ml, προσθήκης ὀξικοῦ ρυθμιστικοῦ καί, μετὰ διήθησιν, ὀπισθοογκομετρήσεως τῆς περισεύσεως τῶν Ag^+ εἰς τὸ ἥμισυ τοῦ διηθήματος. Ἡ ἀκρίβεια τῆς μεθόδου ὑπολογίζεται ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων 339 προσδιορισμῶν. Ἡ μεγίστη σημειωθείσα ἀπόκλισις ἦτο 9.8×10^{-4} mole/l καί, ἀντιστοίχως, ἡ μέση 2.15 καὶ ἡ πρότυπος (standard deviation) 2.80. Τὸ σφάλμα ἔχει πιθανότητα 90% νὰ μὴ ὑπερβαίῃ τὴν τιμὴν 4.5×10^{-4} mole/l, ἥτοι, διὰ μετρίως ἀραιὰ διαλύματα $H_2N_2O_2$, τὸ σφάλμα τῆς μεθόδου δὲν ὑπερβαίνει τὸ 1%.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν).

R E F E R E N C E S

- Oza T.M., Walawalkar B.R.: *J. Indian Chem. Soc., Ind. & News Ed.* **9**, 57 (1946).
- Abel E., Orlicek A., Proisl J.: *Wien. Monatsh.* **72**, 1 (1938).
- Addison C.C., Gamlen G.A., Thompson R.: *J. Chem. Soc.* **1952**, 338.
- Polydoropoulos C.N.: «*The hyponitrites: Kinetics and mechanism of the decomposition of hyponitrous acid and its salts*». Dissertation, University of Athens, 1963.

5. Polydoropoulos C.N., Yannakopoulos Th.: *Chimika Chronika* **26A**, 70 (1961).
 6. Zintl E., Baumbach H.: *Z. anorg. u. algem. Chem.* **198**, 88 (1931).

7. Hughes M.N., Stedman G.: *J. Chem. Soc.* **1963**, 1239.
 8. Spiegel M.R.: «*Statistics*». Schaum Publishing Co. N.Y., 1961. a) p.220. b) pp.69-72.

(Lab. of Physical Chemistry of the University of Athens. Solonos 104. Athens — 144).

(Manuscript received Aug. 8, 1963).

Μοριακά σύμπλοκα*

*Υπό ΝΙΚΟΛΑΟΥ Α. ΚΑΤΣΑΝΟΥ**

Είναι γνωστόν από πολλών ετών ότι σημαντικός αριθμός ενώσεων προσθήκης σχηματίζεται από δύο ενώσεις, έκαστη των οποίων θεωρείται χημικώς «κεκορεσμένη». Ήδη από της εμφάνισης του κλασσικού έργου του Pfeiffer «Organische Molekülverbindungen» (1) ήτο γνωστόν ότι μερικοί άρωματικοί ύδρογονάνθρακες και ώρισμένα ύποκατεστημένα παράγωγα αυτών σχηματίζουν ενώσεις προσθήκης με άλλας οργανικάς ενώσεις, όπως αι κινόναι, τὰ άρωματικά πολυνιτροπαράγωγα κ.ά., καθώς επίσης και με πολλές άνοργάνους τοιαύτας, όπως ο ύπερχλωρικός άργυρος, τὸ διοξειδίου του θείου κ. ά. Τούτο εύρίσκεται προφανώς εις πλήρη άσυμφωνίαν με τούς κανόνας, τούς διέποντας τὸν χημικὸν δεσμόν.

Εις ώρισμένας περιπτώσεις τὰ προϊόντα αυτά προσθήκης είναι στερεά και ή σύστασις των δύνανται νὰ άποδοθῆ με άπλῆς μοριακάς σχέσεις, συνήθως 1:1, των δύο συστατικῶν. Εις άλλας περιπτώσεις, όπου αι ενώσεις είναι άσταθεῖς, ο σχηματισμός των διαπιστοῦται δια μεταβολῶν εις τὸ χρώμα ή εις άλλας φυσικάς ιδιότητας, αι οποίαι συνοδεύουν τὴν ανάμιξιν των αντιδρώντων σωμάτων εις διαλύματα.

Αι ενώσεις αὐται άποδίδονται σήμερα δια των ὄρων «Μοριακά σύμπλοκα», «Μοριακαί ενώσεις», «Μοριακαί ενώσεις προσθήκης». Όλοι αὐτοί οί ὄροι είναι, κατά τὸ μάλλον ή ήττον, συνώνυμοι.

Εις τὰς άνωτέρω ενώσεις δέν περιλαμβάνονται αι «Ενώσεις έγκλείσεως», γνωσταί εις τὴν άγγλικήν ως clathrates και εις τὴν γερμανικήν ως Einschlussverbindungen, όπως αι ενώσεις τῆς ύδροκινόνης με μεθανόλην, εύγενῆ άέρια και άλλας ενώσεις μικροῦ μοριακοῦ βάρους. Εις τὰς ενώσεις αὐτάς κρυσταλλικοί κλωβοί του ένὸς συστατικοῦ περιβάλλουν τὸ ἕτερον (2).

*Από του 1950 και έντεῦθεν πολλὰ μονογρα-

* Τὸ ἄρθρον τούτο έχει βασισθῆ επί τῆς διδακτορικῆς εργασίας του συγγραφέως «Μοριακαί ενώσεις χλωριδίων οργανικῶν τινων ὀξέων μετά ἕτεροκυκλικῶν διαθερών», Ἄθηναι, 1963.

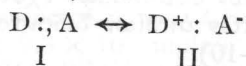
** Κέντρον Πυρηνικῶν Ἐρευνῶν «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», Τμήμα Χημείας.

φίαι επί μοριακῶν συμπλόκων έχουν δημοσιευθῆ, αι κυριώτεροι των ὀποίων δίδονται εις τὴν βιβλιογραφίαν (3-10).

Ὁ δεσμός μεταξύ των συστατικῶν του μοριακοῦ συμπλόκου

Δια τὴν εξήγησιν του δεσμοῦ μεταξύ των συστατικῶν του συμπλόκου ο Pfeiffer ὑπέθεσε τὴν ὑπαρξιν δευτερευουσῶν δυνάμεων σθένους εις τὸν άρωματικὸν πυρῆνα, αι ὀποῖαι δύνανται νὰ κορεσθοῦν δι' αντιδράσεως με κινόνας και διάφορα άλλα μόρια. Τὰ τελευταῖα ἔτη μελέται επί των φυσικῶν και χημικῶν ιδιοτήτων των μοριακῶν συμπλόκων ὠδήγησαν εις ακριβεστέραν περιγραφὴν των δυνάμεων αυτών. Διεπιστώθη δηλ. ὅτι τὸ εν από τὰ αντιδρώντα μόρια έχει τὴν τάσιν νὰ άποδίδῃ ήλεκτρόνια, είναι δηλ. βάση κατά Lewis, ενῶ τὸ ἕτερον των αντιδρώντων μορίων έχει τὴν τάσιν νὰ προσλαμβάνῃ ήλεκτρόνια, είναι δηλ. ὀξύ κατά Lewis. Ἐπειδή ὁμως αι λέξεις «βάσις» και «ὀξύ» χρησιμοποιοῦνται συνήθως με τὴν στενήν έννοιαν των ὄρων, ο Mulliken (11) προτείνει τὴν χρησιμοποίησιν των ὄρων του Sidgwick (12) «δότης» (donor) και «δέκτης» (acceptor) ήλεκτρονίων δια τὰς βάσεις και τὰ ὀξέα κατά Lewis, αντίστοιχως, με μόνην διαφορὰν ὅτι θὰ πρέπει νὰ συμπεριληφθοῦν τὰ αναγωγικά μέσα εις τὰ πρῶτα και τὰ ὀξειδωτικά μέσα εις τὰ δεύτερα. Συνεπῶς οί ὄροι δότης και δέκτης ήλεκτρονίων είναι οὐσιαστικῶς συνώνυμοι με τούς ὄρους του Ingold (13) «πυρηνόφιλον αντιδραστήριον» και «ήλεκτρονιόφιλον αντιδραστήριον», αντίστοιχως. Ὁ Mulliken (11) ὀρίζει περισσότερον έπακριβῶς τούς ὄρους ὡς ἐξῆς: ὡς δόται (ήλεκτρονίων) D και δέκται (ήλεκτρονίων) A ὀρίζονται ὅλα ἐκεῖνα τὰ χημικά είδη, εις τὰ ὀποῖα κατά τὴν ἀλληλεπίδρασιν ένὸς ἐξ αυτών ανήκοντος εις τὰ D και ένὸς ἐξ αυτών ανήκοντος εις τὰ A, λαμβάνει χώραν μεταφορὰ άρνητικοῦ φορτίου ἐκ του D εις τὸ A, με άποτέλεσμα τὸν σχηματισμόν ὡς τελικῶν προϊόντων είτε συνδυασμῶν προσθήκης, είτε νέων χημικῶν ειδῶν. Οἱ συνδυασμοί προσθήκης δύνανται νὰ είναι 1:1, m:1, 1:n ή γενικῶς m:n. Αι ενώσεις, αι ὀποῖαι σχηματίζονται μεταξύ δύο τοιούτων συστατικῶν, καλοῦνται ὅθεν συμπλοκα του τύπου δότου-δέκτου.

Ο Mulliken ολοκληρώνων κβαντομηχανικώς τὰς διαφόρους ἀπόψεις, αἱ ὁποῖαι διευτυπώθησαν διὰ τὴν ἐξήγησιν τοῦ δεσμοῦ εἰς τὰ μοριακὰ σύμπλοκα, ἀνέπτυξε μίαν θεωρίαν (11, 14, 15, 16), ἡ ὁποία φαίνεται νὰ εὐρίσκεται εἰς συμφωνίαν μετὰ τὰς γνωστὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς ιδιότητες τῶν συμπλόκων. Πρόδρομος τῆς θεωρίας αὐτῆς ὑπῆρξεν ἡ ὑπόθεσις τοῦ Brackmann (17) περὶ «μεσομερείας τοῦ συμπλόκου». Συμφώνως πρὸς τὴν ὑπόθεσιν αὐτὴν ὁ δότης μοιράζεται ἐν ἠλεκτρονικὸν ζεύγος μετὰ τοῦ δέκτη, κατὰ τρόπον συγκρινόμενον πρὸς τὴν ἀλληλεπίδρασιν μιᾶς βάσεως καὶ ἑνὸς ὀξέος κατὰ Lewis. Ἀλλὰ ἡ δομὴ τοῦ συμπλόκου ἀποδίδεται διὰ τῆς ὑποθέσεως μεσομερείας μεταξὺ τῶν δομῶν:



Ἐξ αὐτῶν ἡ I (no-bond structure) χαρακτηρίζει μίαν κατάστασιν ἄνευ δεσμοῦ, εἰς τὴν ὁποῖαν μόνον αἱ γενικαὶ δράσεις, αἱ ἀσκούμεναι μεταξὺ μορίων, ἐνεργοῦν. Ἡ II ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν μετατόπισιν ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἐκ τοῦ δότου εἰς τὸν δέκτην καὶ σχηματισμὸν «εἴδους» ἀτομικοῦ δεσμοῦ (dative structure).

Ὁ Brackmann τονίζει ἰδιαίτερος ὅτι αἱ ζῶναι ἀπορροφήσεως, αἱ ὁποῖαι ἐμφανίζονται εἰς τὰ φάσματα μιγμάτων τῶν δύο οὐσιῶν, ἀλλὰ δὲν ἐμφανίζονται εἰς τὰ φάσματα ἑνὸς ἑκάστου συστατικοῦ κεχωρισμένως, πρέπει νὰ ἀποδοθοῦν εἰς τὸν σχηματισμὸν μοριακῶν συμπλόκων μεταξὺ αὐτῶν καὶ ὅτι τὰ φάσματα αὐτὰ εἶναι χαρακτηριστικὰ αὐτῶν τούτων τῶν συμπλόκων. Τὴν ἄποψιν αὐτὴν συμερίζεται καὶ ὁ Mulliken (14), ἀποτελεῖ δὲ μίαν ἀπὸ τὰς βάσεις, εἰς τὰς ὁποίας ἐστηρίχθη ἡ θεωρία του διὰ τὸν δεσμὸν τῶν συμπλόκων. Εἰς τὴν πραγματικότητα ἡ θεωρία αὐτὴ εἶναι κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ἡ ἰδέα τῆς μεταφορᾶς ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἐκ τοῦ δότου εἰς τὸν δέκτην, ἐκφρασθεῖσα εἰς τὴν γλῶσσαν τῆς κβαντικῆς Χημείας.

Συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν αὐτὴν ἡ κυματικὴ συνάρτησις τῆς βασικῆς καταστάσεως, ψ_N , ἑνὸς 1:1 μοριακοῦ συμπλόκου μεταξὺ δύο οὐδετέρων καὶ με κλειστὰς στιβάδας μορίων, D καὶ A, δίδεται κατὰ προσέγγισιν ὑπὸ τῆς παραστάσεως:

$$\psi_N = a\psi_0(D,A) + b\psi_1(D^+ - A^-) \quad (1)$$

Δηλ. ἡ κυματικὴ συνάρτησις τῆς βασικῆς καταστάσεως ἄνευ δεσμοῦ, $\psi_0(D,A)$ καὶ ἡ κυματικὴ συνάρτησις τῆς πολικῆς καταστάσεως, $\psi_1(D^+ - A^-)$, διὰ συνδυασμοῦ παράγουν μίαν σταθεροποιημένην βασικὴν κατάστασιν, με συνάρτησιν ψ_N . Ἡ ἐξίσωσις (1) δύναται νὰ γενικευθῇ, ὥστε νὰ μὴ περιορίζεται εἰς εἶδη ἠλεκτρικῶς οὐδέτερα καὶ με κλειστὰς στιβάδας, με μόνον περιορισμὸν τὰ εἶδη αὐτὰ νὰ εὐρίσκονται ἀμφοτέρωθεν εἰς τὰς ὀλικῶς συμμετρικὰς βασικὰς καταστάσεις των.

Ἡ ἐξ. (1) περιγράφει μερικὴν μεταφορὰν ἠλεκτρονίου ἐκ τοῦ D εἰς τὸ A. Ἡ τιμὴ τοῦ λό-

γου b^2/a^2 δύναται νὰ κυμαίνεται μεταξὺ 0, δι' οὐδεμίαν μεταφορὰν φορτίου καὶ ∞ διὰ πλήρη μεταφορὰν τοῦ ἠλεκτρονίου. Συνήθως ἡ τιμὴ τοῦ λόγου αὐτοῦ διὰ τὰ μοριακὰ σύμπλοκα εἶναι μικρά, δηλ. εἰς τὴν βασικὴν κατάστασιν ἡ κυρία συνεισφορά εἰς τὴν κυματικὴν συνάρτησιν, ψ_N , προέρχεται ἐκ τῆς $\psi_0(D,A)$. Ἡ τελευταία συνάρτησις ἀντιστοιχεῖ εἰς δομὴν, ὅπου ἡ ἔνωσις τῶν δύο συστατικῶν D καὶ A ὀφείλεται εἰς τὰς κλασσικὰς μεταξὺ μορίων ἀσκούμενας δυνάμεις (ἰόντος-διπόλου, διπόλου-διπόλου, διπόλου-ἐπαγωγόμενου διπόλου κ.λ.π.) ἐπίσης εἰς γεφύρας ὑδρογόνου ἢ φαινόμενα διαταράξεως ἀνωτέρας τάξεως, ὅπως αἱ δυνάμεις London. Ἡ ψ_0 καλεῖται «κυματικὴ συνάρτησις ἄνευ δεσμοῦ» (no-bond wave function).

Ἡ $\psi_1(D^+ - A^-)$, καλουμένη «κυματικὴ συνάρτησις δεσμοῦ ἐκ μεταφορᾶς» (dative-bond wave function), ἀποδίδει δομὴν, εἰς τὴν ὁποῖαν ἐν ἠλεκτρονίον ἔχει μεταφερθῆ ἐκ τοῦ δότου εἰς τὸν δέκτην. Εἰς τὴν δομὴν αὐτὴν, ἐκτὸς τῶν ἀναφερθεισῶν δυνάμεων διὰ τὴν ψ_0 , δυνατὸν νὰ ἔχωμεν καὶ ἀσθενῆ χημικὸν δεσμὸν μεταξὺ τῶν μονήρων ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα τώρα εὐρίσκονται ἀνά ἐν εἰς τὰ δύο συστατικὰ τοῦ συμπλόκου. Ἐὰν τέλος τὰ A καὶ D εἶναι οὐδέτερα μόρια, μέγα μέρος τῆς ἐνεργείας συνδέσεως εἰς τὴν ψ_1 θὰ ὀφείλεται εἰς ἠλεκτροστατικὰς δυνάμεις ἰόντος-ἰόντος.

Ἡ ἐξ. (1) δὲν ἀπαιτεῖ ἀπαραιτήτως νὰ παραδεχθῶμεν ὅτι τὰ μόρια D καὶ A μοιράζονται ἐν ἠλεκτρονικὸν ζεύγος, οὔτε ὅτι τὸ μεταφερόμενον ἠλεκτρονίον μεταβιβάζεται ἀπὸ ἐν συγκεκριμένον ἄτομον τοῦ D εἰς ἐν συγκεκριμένον ἄτομον τοῦ A, χωρὶς νὰ ἀποκλείη τὰς εἰδικὰς αὐτὰς περιπτώσεις.

Ἡ σταθεροποίησις τῆς βασικῆς καταστάσεως, ψ_N , τοῦ συμπλόκου λόγω μεσομερείας γίνεται καταφανὴς ἐὰν ὑπολογισθῇ ἡ ἐνέργεια μεσομερείας ἢ ἐνέργεια συντονισμοῦ τοῦ συμπλόκου, διὰ τὴν βασικὴν του κατάστασιν. Ἡ ἐνέργεια αὕτη δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς ἐξ. (1) δι' ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου τῶν μεταβολῶν τοῦ Ritz, ἡ ὁποία περιγράφεται λεπτομερῶς ὑπὸ τοῦ Coulson (18). Ἡ ἐνέργεια E τοῦ συμπλόκου ὑπολογίζεται ἐκ τῆς χαρακτηριστικῆς ἐξίσωσεως (secular equation):

$$\begin{vmatrix} W_0 - E & H_{01} - ES \\ H_{10} - ES & W_1 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{ἢ } (W_0 - E)(W_1 - E) - (H_{01} - ES)^2 = 0 \quad (2)$$

ὅπου $W_0 = \int \psi_0 H \psi_0 dt$ εἶναι ἡ ἐνέργεια τῆς δομῆς D, A (H εἶναι ὁ τελεστής τοῦ Hamilton διὰ τὸ σύνολον τῶν πυρήνων καὶ ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα συνιστοῦν τὸ σύμπλοκον), $W_1 = \int \psi_1 H \psi_1 dt$ εἶναι ἡ ἐνέργεια τῆς δομῆς $D^+ - A^-$, $H_{01} = H_{10} = \int \psi_0 H \psi_1 dt$ εἶναι ἡ ἐνέργεια ἀλληλεπίδρασεως τῶν δύο δομῶν D, A καὶ $D^+ - A^-$ καὶ $S = \int \psi_1 \psi_0 dt$ τὸ ὀλοκλήρωμα ἀλληλεπικάλυψεως (overlap integral) τῶν δύο δομῶν.

Εάν αι τιμαί τών W_0, W_1, H_{01} και S ήσαν γνωσταί, ή ώς πρός E δευτέρου βαθμού εξίσωσις (2) λυομένη θα έδιδε δύο τιμάς διά τήν E , εκ τών οποίων ή μικροτέρα τιμή E_N αντιστοιχεί εις τήν ενέργειαν τής βασικής καταστάσεως, ή δέ μεγαλύτερα E_E εις τήν ενέργειαν τής διηγεργμένης καταστάσεως του συμπλόκου. Έπειδή όμως αι άνωτέρω αναφερθείσαι ποσότητες είναι δύσκολον, αν όχι αδύνατον, να υπολογισθούν, περιοριζόμεθα εις τήν εξαγωγήν εκ τής εξ. (2) ώρισμένων άπλών συμπερασμάτων.

Το πρώτον συμπέρασμα εξάγεται εάν υποθέσωμεν ότι ή ενέργεια E_N τής βασικής καταστάσεως δεν διαφέρει πολύ τής W_0 . Εάν λοιπόν εις τήν εξ. (2) αντικαταστήσωμεν το E διά του W_0 , εκτός τής πρώτης παρενθέσεως, εις τήν οποίαν θέτομεν το E_N αντί του E , λαμβάνομεν :

$$(W_0 - E_N)(W_1 - W_0) = (H_{01} - W_0 S)^2$$

$$\eta E_N = W_0 - \frac{(H_{01} - W_0 S)^2}{W_1 - W_0} \quad (3)$$

Αφού το κλάσμα του δευτέρου μέλους τής εξ. (3) είναι πάντοτε θετικόν, θα έχωμεν $E_N < W_0$, δηλ. ή ενέργεια τής βασικής καταστάσεως του συμπλόκου είναι πάντοτε μικροτέρα τής ενεργείας τής δομής άνευ δεσμού D, A . Έχομεν λοιπόν σταθεροποίησην τής βασικής καταστάσεως. Η διαφορά $W_0 - E_N$ είναι ακριβώς ή ενέργεια μεσομερείας τής βασικής καταστάσεως.

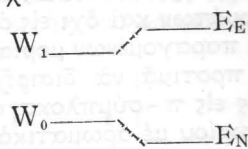
Το δεύτερον συμπέρασμα έχει σχέσιν με τήν διηγεργμένην κατάστασιν και εξάγεται εάν υποθέσωμεν ότι ή ενέργεια τής διηγεργμένης καταστάσεως του συμπλόκου, E_E , δεν διαφέρει πολύ τής W_1 . Αντικαθιστώντες εις τήν εξ. (2) το E διά του W_1 , εκτός τής δευτέρας παρενθέσεως, εις τήν οποίαν θέτομεν το E_E αντί του E , λαμβάνομεν :

$$(W_0 - W_1)(W_1 - E_E) = (H_{01} - W_1 S)^2$$

$$\eta E_E = W_1 + \frac{(H_{01} - W_1 S)^2}{W_1 - W_0} \quad (4)$$

Έκ τής εξ. (4) φαίνεται ότι $E_E > W_1$, δηλ. ή μεσομέρεια ηύξησε τήν ενέργειαν τής διηγεργμένης καταστάσεως και συνεπώς είχεν ώς αποτέλεσμα τήν αποσταθεροποίησην ταύτης. Η ενέργεια μεσομερείας εις τήν διηγεργμένην κατάστασιν θα είναι λοιπόν $W_1 - E_E$.

Τα συμπεράσματα αυτά παρίστανται σχηματικώς εις το σχ. 1.



Σχήμα 1

Μεσομέρεια μεταξύ τής δομής D, A (ενεργείας W_0) και τής δομής $D^+ - A^-$ (ενεργείας W_1). E_N είναι ή ενέργεια τής βασικής καταστάσεως του συμπλόκου και E_E ή ενέργεια τής διηγεργμένης καταστάσεως αυτού. $W_0 - E_N$ είναι ή ενέργεια μεσομερείας τής βασικής καταστάσεως και $W_1 - E_E$ ή τοιαύτη τής διηγεργμένης.

Η κυματική συνάρτησις τής βασικής καταστάσεως δίδεται, όπως άνεφέρθη, υπό τής εξ. (1). Η κυματική συνάρτησις τής διηγεργμένης καταστάσεως δίδεται υπό τής εξίσώσεως :

$$\psi_E = a^* \psi_1(D^+ - A^-) - b^* \psi_0(D, A) \quad (5)$$

με $a^* \approx a$ και $b^* \approx b$. Εάν λοιπόν ή βασική κατάσταση έχει κυρίως δομήν άνευ δεσμού, ($a^2 \gg b^2$), πράγμα το όποιον συμβαίνει εις τα άσθενή συμπλοκα, ή διηγεργμένη κατάσταση θα έχει δομήν κυρίως ιονικήν.

Όπως φαίνεται από τας σχέσεις (3) και (4), βασική προϋπόθεσις διά τήν ύπαρξιν μεσομερείας μεταξύ τών δύο δομών είναι τα S και H_{01} να έχουν τιμάς διαφόρους του μηδενός. Αφού ο τελεστής (operator) H παριστά τήν ολικήν συμμετρίαν του συμπλόκου, διά να συμβή τοϋτο είναι απαραίτητον όπως αι ψ_0 και ψ_1 ανήκουν από άπόψεως ήλεκτρονικών τροχιών εις τήν ίδιαν συμμετρικήν παράστασιν τής ομάδος σημείων, τής όριζομένης υπό του συμπλόκου και β) είναι του αυτού τύπου spin.

Δύναται να δειχθή ότι :

$$S = \sqrt{2} S_{DA} / (1 + S_{DA}^2)^{1/2} \text{ όπου } S_{DA} = \int \psi_D \psi_A dt$$

Το S_{DA} είναι το ολοκλήρωμα άλληλεπικαλύψεως τής ύψηλοτέρας κατειλημμένης τροχιάς του δότου, ψ_D , με τήν χαμηλοτέραν κενήν τροχίαν του δέκτου, ψ_A . Η ψ_D είναι ακριβώς ή τροχιά του δότου εκ τής οποίας μεταφέρεται το ήλεκτρόνιον και ψ_A ή τροχιά του δέκτου, εις τήν οποίαν μεταφέρεται το ήλεκτρόνιον.

Τέλος αναφέρομεν τήν βασικής σημασίας «άρχην τής άλληλεπικαλύψεως και προσανατολισμού» (overlap and orientation principle), συμφώνως προς τήν οποίαν τα δύο συστατικά του συμπλόκου τείνουν να λάβουν τοιαύτην σχετικήν θέσιν, ώστε να καταστήσουν το S (ή το S_{DA}) μέγιστον. Εάν ή σχετική των θέσις καθιστά το $S_{DA} = 0$, τότε και το b εις τήν εξίσωσιν (1) γίνεται 0 και ή άλληλεπίδρασις εκ μεταφοράς φορτίου εξαφανίζεται.

Φάσματα εκ μεταφοράς φορτίου. Λόγω τής ύπαρξεως μιās βασικής και μιās διηγεργμένης καταστάσεως, ή θεωρία προβλέπει ότι το φάσμα άπορροφήσεως του συμπλόκου, εκτός από τα επί μέρους φάσματα τών δύο συστατικών D και A (κάπως τροποποιημένα εκ τής άλληλεπίδρασεως), θα πρέπει να περιέχει ιδιαίτεραν ζώνην άπορροφήσεως (κανονικώς εις το όρατόν ή το έγγυς υπεριώδες), ή οποία να αντιστοιχίη εις τήν μετάπτωσιν $\psi_N \rightarrow \psi_E$. Έπειδή $a^2 \gg b^2$ ή μετάπτωσις αυτή δύναται να θεωρηθή ότι κατά το μάλλον ή ήττον προκαλεί τήν μεταπήδησιν ενός ήλεκτρονίου εκ του D εις το A . Διά τοϋτο καλείται «μετάπτωσις εκ μεταφοράς φορτίου» (charge transfer transition) ή άπλως μετάπτωσις CT. Αφού ή μετάπτωσις αυτή άπαιτεί τήν συμμετοχήν άμφότερων τών D και A , είναι χαρακτηριστική μόνον

αυτοῦ τούτου τοῦ συμπλόκου. Ἡ συχνότης εἰς τὴν ὁποίαν συμβαίνει ἡ ἀπαρρόφησης θὰ εἶναι $\nu = (E_E - E_N)/h$ ὅπου h ἡ σταθερὰ τοῦ Planck. Γενικῶς τὰ φάσματα αὐτὰ καλοῦνται «διαμοριακὰ φάσματα ἐκ μεταφορᾶς φορτίου» (intermolecular charge transfer spectra). Τοιαῦτα φάσματα παρατηροῦνται πράγματι πειραματικῶς καὶ λαμβάνονται σήμερον ὡς ἡ κυριωτέρα ἔνδειξις σχηματισμοῦ μοριακῶν συμπλόκων εἰς διαλύματα.

Τὸ γνωστὸν φαινόμενον τῶν διαλυμάτων τοῦ ἰωδίου, τὰ ὁποῖα εἰς ὠρισμένους διαλύτας, ὅπως οἱ ἀλειφατικοὶ ὑδρογονάνθρακες, ὁ τετραχλωράνθραξ, τὸ χλωροφόρμιον κ.ἄ. εἶναι ἰώδη, ὅπως οἱ ἀτμοὶ τοῦ ἰωδίου, ἐνῶ εἰς ἄλλους, ὅπως ἡ ἀκετόνη, ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη, ὁ αἰθέρ, αἱ ἀμίνοι εἶναι καστανόχροα ἢ καστανέρυθρα, ἀποδίδεται εἰς μοριακὰ σύμπλοκα μεταξὺ ἰωδίου καὶ τῶν διαλυτῶν τῆς δευτέρας κατηγορίας. Ἐκτὸς τῆς ἐνδείξεως αὐτῆς οἱ Benesi καὶ Hildebrand (19) ἀνεκάλυψαν μίαν μεγάλην ἐντάσεως ζώνην ἀπορροφῆσεως εἰς τὸ ὑπεριώδες ($\lambda_{\max} = 290$ μμ) μὲ διαλύματα ἰωδίου εἰς βενζόλιον, ἡ ὁποία δὲν ἐμφανίζεται μὲ διαλύματα ἰωδίου εἰς τετραχλωράνθρακα ἢ ἐπτάνιον καὶ ἡ ὁποία ἐθεωρήθη χαρακτηριστικὴ τοῦ συμπλόκου ἰωδίου-βενζολίου.

Ἡ ἐνέργεια τῆς μεταπτώσεως CΤ δίδεται εἰς πρώτην προσέγγισιν (6) ἀπὸ τὴν σχέσιν:

$$h\nu = I_D - E_A - C \quad (6)$$

ὅπου I_D τὸ δυναμικὸν ἰονισμοῦ τοῦ δότου, E_A ἡ ἠλεκτροσυγγένεια τοῦ δέκτου καὶ C ἡ ἠλεκτροστατικὴ ἐνέργεια Coulomb εἰς τὸ $D^+ - A^-$, ἡ ὀφειλομένη εἰς τὴν μεταβίβασιν τοῦ φορτίου ἐκ τοῦ D εἰς τὸ A. Ἡ σχέσις (6) εἶναι μόνον μία πρώτη προσέγγισις τῆς ἐνεργείας τῆς μεταπτώσεως CΤ, τῆς αὐτῆς τάξεως προσέγγισις ὡς ἐὰν εἴπωμεν ὅτι αἱ ψ_0 καὶ ψ_1 παριστοῦν τὴν βασικὴν καὶ τὴν διηγευμένην κατάστασιν τοῦ συμπλόκου, ἀντιστοιχῶς. Ὅπως ὁμοίως εἶδομεν, ἡ μεσομέρεια μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν δομῶν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν σταθεροποίησιν τῆς βασικῆς καὶ ἀποσταθεροποίησιν τῆς διηγευμένης καταστάσεως. Ἀμφότερα αὐξάνουν τὴν ἐνέργειαν τῆς μεταπτώσεως (βλ. σχ. 1).

Διὰ σειρὰν μοριακῶν συμπλόκων μὲ τὸν αὐτὸν δέκτην, ἀλλὰ διαφόρους δότας, ἔχει δειχθῆ (20, 21) ὅτι ὑφίσταται ἰκανοποιητικὴ γραμμικὴ σχέσις μεταξὺ δυναμικοῦ ἰονισμοῦ τοῦ δότου καὶ συχνότητος τῆς ζώνης ἀπορροφῆσεως, ὅπως προβλέπεται ὑπὸ τῆς ἐξ. (6).

Ἐὰν ἐλθωμεν τώρα εἰς τὴν ἔντασιν τῆς ζώνης ἀπορροφῆσεως. Ἐχει δειχθῆ (22) ὅτι εἰς τὴν περίπτωσην δοτῶν ὠνίου (ἀμίνοι, ἀλκοόλαι, αἰθέρες κ.ἄ.) μὲ ἰώδιον ὡς δέκτην, ἡ ἔντασις τῆς ζώνης ἀπορροφῆσεως αὐξάνει μὲ αὐξανομένην ἔντασιν ἀλληλεπιδράσεως τῶν δύο συστατικῶν τοῦ συμπλόκου. Ἡ σχέσις αὕτη ὁμοίως δὲν ἰσχύει πάντοτε διὰ τὸν μέγιστον μοριακὸν συντελεστὴν ἀποσβέσεως, ϵ_{\max} , ἀλλὰ ἰσχύει διὰ τὴν ὠλοκληρω-

μένην ἔντασιν μοριακῆς ἀπορροφῆσεως ἢ ἰσχυρὴν ταλαντωτοῦ, f , ἡ ὁποία ὑπολογίζεται πειραματικῶς ἐκ τῆς σχέσεως:

$$f = 4,32 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu = 4,32 \times 10^{-9} \epsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2}$$

ὅπου ν ἡ συχνότης εἰς cm^{-1} καὶ $\Delta\nu_{1/2}$ τὸ πλάτος εἰς cm^{-1} τῆς ζώνης ἀπορροφῆσεως εἰς τὸ ἥμισυ τῆς μεγίστης ἐντάσεως. Τὸ f εἶναι τὸ μέτρον τῆς ἐντάσεως ἀπορροφῆσεως, τὸ ὁποῖον ἔχει θεωρητικὴν σημασίαν. Καὶ τοῦτο διότι δύναται νὰ ὑπολογισθῆ καὶ θεωρητικῶς ἐκ τῆς σχέσεως:

$$f = 4,704 \times 10^{-7} \nu_{\max} \mu^2 \epsilon_{EN}$$

ὅπου μ_{EN} εἶναι ἡ διπολικὴ ροπή τῆς μεταπτώσεως, ἴση πρὸς: $-e \int \psi_E \Sigma_i \psi_N dt$, e εἶναι τὸ ἠλεκτρονικὸν φορτίον καὶ t_i τὸ διάνυσμα θέσεως τοῦ i ἠλεκτρονίου.

Ὁ Mulliken (15) δίδει διαφόρους σχέσεις προσεγγίσεως τοῦ τελευταίου ὀλοκληρώματος, ἐκ τῶν ὁποίων ὑπολογίζεται θεωρητικῶς τὸ μ_{EN} καὶ ἐξ αὐτοῦ τὸ f . Εἰς πολλὰς περιπτώσεις αἱ θεωρητικαὶ τιμαὶ τοῦ f συμφωνοῦν μὲ τὰς πειραματικὰς εὐρισκομένας, π.χ. εἰς τὰ ἰσχυρὰ σύμπλοκα μὲ δότας ὠνίου. Εἰς ἄλλας ὁμοίως ὑπάρχει μεγάλη ἀπόκλισις τῶν πειραματικῶν ἀπὸ τὰς θεωρητικὰς τιμὰς, π.χ. εἰς τὰ ἀσθενῆ σύμπλοκα ἀρωματικῶν ἐνώσεων μὲ ἰώδιον. Ὁ Mulliken (10) ἀποδίδει τὴν ἀσυμφωνίαν αὕτην ἀφ' ἐνὸς μὲν εἰς τὸ ὅτι ἡ γεωμετρικὴ κατασκευὴ τῶν συμπλόκων αὐτῶν δὲν εἶναι ἀκριβῶς γνωστὴ, ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὸ μέγαλον πειραματικὸν σφάλμα κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ϵ_{\max} τῶν ἀσθενῶν συμπλόκων.

Τύποι δοτῶν καὶ δεκτῶν. Ὁ Mulliken (11) κατατάσσει τοὺς δότας εἰς δότας ὠνίου (ἀμίνοι, ἀλκοόλαι, αἰθέρες κ. ἄ.), π-δότας (ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες, ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες κ. ἄ.), σ-δότας (ἀλκυλαλογονίδια, ἀρυλαλογονίδια κ. ἄ.) καὶ πολλὰς ἄλλας κατηγορίας. Ὁμοίως κατατάσσει τοὺς δέκτας εἰς δέκτας μὲ κενὰς τροχιάς ($B\bar{F}_3$, $SnCl_4$ κ. ἄ.), π-δέκτας (τρινιτροβενζόλια κ. ἄ.), σ-δέκτας (NH_4^+ κ. ἄ.) καὶ ἄλλας κατηγορίας. Ἀναλόγως τοῦ τύπου τοῦ δότου καὶ δέκτου κατατάσσει ὁμοίως τὰ σύμπλοκα εἰς πολλὰς κατηγορίας.

Ἡ ὀρολογία ὁμοίως αὕτη δὲν ἔχει γίνεαι ἀκόμη εὐρέως ἀποδεκτὴ, λόγῳ τοῦ ὅτι εἶναι πολύπλοκος καὶ στήριζεται εἰς ὑποθετικὰς διαφορὰς τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων καὶ ὄχι εἰς ἀναλογίας καὶ ὁμοιότητος τῶν παραγομένων μοριακῶν συμπλόκων. Ὁ Brown προτιμᾷ νὰ διαιρῆ τὰ μοριακὰ σύμπλοκα ἀπλῶς εἰς π-σύμπλοκα, ὅπως αἱ ἐνώσεις τοῦ ὑδροχλωρίου μὲ ἀρωματικὰ συστήματα, καὶ σ-σύμπλοκα, ὅπως αἱ ἐνώσεις τοῦ τύπου $HCl \cdot AlCl_3$ καὶ τὰ διάφορα καρβωνιακὰ ἄλατα ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων μὲ ἰσχυρὰ ὀξέα, π.χ. θεικὸν ὀξύ. Τὰ πρῶτα εἶναι συνήθως ἀσταθῆ καὶ τὸ μόριον τοῦ δέκτου δὲν ἐνοῦται προφανῶς μὲ ἓν ὠρισμένον ἄτομον τοῦ δότου διὰ κανονικοῦ σ-δεσμοῦ, ἀλλὰ ἐπηρεάζεται ἀπὸ ὀλοκλη-

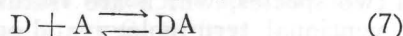
ρον τὸ π-ἠλεκτρονικὸν σύστημα τούτου. Τὰ δεύτερα εἶναι συνήθως πολὺ σταθερότερα καὶ ὁ δεσμὸς μεταξύ τῶν δύο συστατικῶν εἶναι κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον σ-δεσμὸς.

Πειραματικὰ μέθοδοι διὰ τὴν διαπίστωσιν τοῦ σχηματισμοῦ μοριακῶν συμπλόκων καὶ τὴν μέτρησιν τῆς σταθερότητος αὐτῶν

Τὰ περισσότερα σύμπλοκα διασπῶνται τὸσον ταχέως εἰς τὰ συστατικά των ὥστε δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ ἀπομόνωσις των εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Ἡ ὑπαρξίς των ἀνεγνωρίσθη μόνον διὰ τῆς μελέτης διὰ φυσικῶν μεθόδων τῶν μιγμάτων τῶν δύο συστατικῶν ἢ διαλυμάτων αὐτῶν. Αἱ σπουδαιότεραι μέθοδοι, αἱ ὁποῖαι ἐχρησιμοποιήθησαν εἶναι μετρήσεις διαλυτότητος, μελέται κατανομῆς, μετρήσεις τῆς τάσεως ἀτμῶν, διαγράμματα σημείου τήξεως, μετρήσεις διπολικῆς ροπῆς, μετρήσεις ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος, κρυσταλλογραφικὰ μελέται δι' ἀκτίνων Χ, κυρίως ὁμως φασματοσκοπικὰ μέθοδοι. Αἱ τελευταῖαι ὄχι μόνον εἶναι πολὺ εὐαίσθητοι διὰ τὴν ἀνίχνευσιν μοριακῶν συμπλόκων ἀλλὰ καὶ ἐπιτρέπουν, εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων, τὸν προσδιορισμὸν σταθερῶν χημικῆς ἰσορροπίας καὶ ἐξ αὐτῶν θερμοδυναμικῶν δεδομένων διὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν μοριακῶν συμπλόκων. Διὰ τοῦτο δίδεται κατωτέρω σύντομος περιγραφή τῆς σπουδαιότερας ἐξ αὐτῶν.

Ἡ μέθοδος ἀνεπτύχθη ὑπὸ τῶν Benesi καὶ Hildebrand (19) διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς ἀναφερθείσης ἐνώσεως βενζολίου - ἰωδίου, εὐρέθη ὁμως ὅτι ἰσχύει διὰ τὰ πλείστα τῶν μοριακῶν συμπλόκων, τὰ ὁποῖα ἐμελετήθησαν μέχρι σήμερον, ἀρκεῖ σημαντικὸν κλάσμα τοῦ ἐνὸς συστατικοῦ νὰ εὐρίσκεται ὑπὸ μορφῆν συμπλόκου εἰς διαλύματα.

Ἐστω ὅτι ἡ ἀντίδρασις τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου ἀποδίδεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσεως:



ὅπου D ὁ δότης καὶ A ὁ δέκτης ἠλεκτρονίων, με συγκεντρώσεις C_D καὶ C_A , ἀντιστοίχως. Ἐὰν $C_D \gg C_A$ καὶ ἡ συγκέντρωσις τοῦ συμπλόκου δύναται νὰ θεωρηθῆ ἀμελητέα, συγκρινομένη πρὸς τὴν C_D , καὶ ἐὰν τέλος ἡ ὀπτική ἀπορρόφηση τοῦ μὴ συνεζευγμένου δέκτου, εἰς τὴν χρησιμοποιουμένην περιοχὴν τοῦ φάσματος, εἶναι ἀμελητέα, ἐξάγεται ὅτι:

$$\frac{1}{\epsilon_i} = \frac{1}{\epsilon_c} + \frac{1}{\epsilon_c K_c} \cdot \frac{1}{C_D} \quad (8)$$

ὅπου K_c ἡ σταθερὰ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου, ϵ_c ὁ μοριακὸς συντελεστὴς ἀποσβέσεως αὐτοῦ καὶ ϵ_i ὁ φαινόμενος μοριακὸς συντελεστὴς ἀποσβέσεως τοῦ δέκτου, εἰς διάλυμα τοῦ δότου, ἴσος πρὸς $d/1C_A$. Ὁ ὅρος d εἶναι ἡ μετρηθεῖσα ὀπτική πυκνότης καὶ l τὸ πάχος τοῦ διαλύματος εἰς cm. Ἡ ἐξίσωσις (8) εἶναι γνωστὴ ὡς ἐξίσωσις Benesi - Hildebrand

καὶ ἐὰν ληφθοῦν ὡς μεταβλητὰ τὰ $1/\epsilon_i$ καὶ $1/C_D$, αὕτη παριστᾷ τὴν ἐξίσωσιν εὐθείας γραμμῆς τῆς μορφῆς $y=a+bx$, ὅπου b ἡ κλίσις τῆς εὐθείας καὶ a ἡ τεταγμένη τοῦ σημείου τομῆς μετὸν ἄξονα τῶν y . Ἐὰν λοιπὸν παρασκευασθοῦν διαλύματα διαφόρων C_D , μετρηθοῦν αἱ ὀπτικά των πυκνότητες καὶ ὑπολογισθῆ δι' ἕκαστον ἡ ποσότης $1/\epsilon_i$, τότε τοποθετοῦντες ὡς πρὸς σύστημα ὀρθογωνίων συντεταγμένων τὰς τιμὰς $1/\epsilon_i$ ἐναντι τῶν τοιούτων τοῦ $1/C_D$ καὶ χαράσσοντες τὴν ἀντίστοιχον καμπύλην, θὰ πρέπει νὰ λάβωμεν εὐθεῖαν, τῆς ὁποίας ἡ κλίσις θὰ εἶναι $1/\epsilon_c K_c$ καὶ ἡ τεταγμένη τοῦ σημείου τομῆς μετὸν ἄξονα τῶν y $1/\epsilon_c$. Ἐκ τῶν δύο αὐτῶν ὑπολογίζονται εὐκόλως αἱ τιμαὶ τῶν ϵ_c καὶ K_c .

Ἡ συγκέντρωσις C_D δύναται νὰ ἀντικατασταθῆ ἀπὸ τὸ μοριακὸν κλάσμα τοῦ δότου $x_D = C_D/n$ (n = ὀλικὸς ἀριθμὸς mol ἀνά λίτρον διαλύματος), με μόνην συνέπειαν τὴν μεταβολὴν τοῦ K εἰς $Kx = nK_c$.

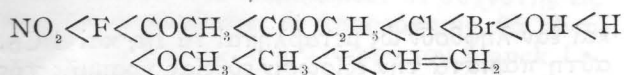
Τὰ μειονεκτήματα τῆς μεθόδου εἶναι κυρίως δύο: α) Ὅτι αἱ τιμαὶ $1/\epsilon_c$ εἶναι συνήθως πολὺ μικραὶ καὶ τὸ σφάλμα κατὰ τὴν ἐκτίμησιν των συνήθως ἀρκετὰ μεγάλον. β) Δὲν γίνεται καμμία διόρθωσις διὰ τὴν ἀπορρόφησην, τὴν ὀφειλομένην εἰς τὸν μὴ συνεζευγμένον δέκτην, ἡ ὁποία λαμβάνεται ὡς ἀμελητέα. Ὑπάρχουν περιπτώσεις ἐν τούτοις, εἰς τὰς ὁποίας ἡ ἀπορρόφησης αὕτη δὲν δύναται νὰ θεωρηθῆ ἀμελητέα. Μία ἀκριβεστέρα ἐξίσωσις, ἡ ὁποία λαμβάνει ὑπ' ὄψιν καὶ τὴν ἀπορρόφησην αὐτὴν, ἀνεπτύχθη ὑπὸ τοῦ Kete-laar κ. ἄ. (23).

Ἐπίδρασις τῆς συντάξεως τοῦ δότου καὶ δέκτου ἐπὶ τῆς σταθερότητος τῶν μοριακῶν συμπλόκων

Αἱ εὐρισκόμεναι διὰ τῆς μεθόδου Benesi - Hildebrand, ὡς καὶ δι' ἄλλων μεθόδων, σταθεραὶ χημικῆς ἰσορροπίας χρησιμεύουν κυρίως διὰ τὴν σύγκρισιν τῆς σταθερότητος διαφόρων συμπλόκων καὶ τὴν ἐξαγωγήν συμπερασμάτων, σχετικῶς μετὸν ἐπίδρασιν διαφόρων συντάξεων ἐπὶ τῆς σταθερότητος τῶν συμπλόκων. Συστηματικὰ συγκριτικὰ μελέται ἐν τούτοις ἔχουν γίνε μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν, ὅπου ὁ δότης ἢ ὁ δέκτης ἀνήκουν εἰς τὰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις. Μερικὰ ἀπὸ τὰ συμπεράσματα ἐκτίθενται κατωτέρω.

Ἐπίδρασις τῆς συντάξεως τοῦ δότου. Γενικῶς εἰσαγωγή εἰς τὸν ἀρωματικὸν πυρῆνα ὑποκαταστατῶν, οἱ ὁποῖοι αὐξάνουν τὴν ἠλεκτρονικὴν του πυκνότητα, αὐξάνει τὴν σταθερότητα τοῦ παραγομένου συμπλόκου μετὰ ἕνα ὀρισμένον δέκτην. Εἰς πολλὰς ἐν τούτοις περιπτώσεις τοιαῦται εὐνοϊκὰ ἠλεκτρονικὰ ἐπίδρασις ἐπισκιαίζονται ἀπὸ δυσμενεῖς στερεοχημικὰς ἐπίδρασις.

Ἡ σχετικὴ σταθερότης τῶν συμπλόκων μονοὑποκατεστημένων παραγῶγων τοῦ βενζολίου με ἰόντα ἀργύρου, εἰς ὕδατικά διαλύματα (24, 25, 26) αὐξάνει, ἀναλόγως τοῦ ὑποκαταστάτου, κατὰ τὴν ἀκόλουθον σειρὰν:



Με εξαίρεσιν τῶν δύο τελευταίων, ἡ σειρά αὕτη βραίνει παραλλήλως πρὸς τὴν ἰκανότητα τῶν ομάδων ἢ ἀτόμων αὐτῶν νὰ αὐξάνουν τὴν ἠλεκτρονικὴν πυκνότητα τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος. Ἡ θέσις τοῦ ἰωδίου καὶ τοῦ βινυλίου εἰς τὴν σειράν αὐτὴν ἀπεδόθη εἰς τὸν σχηματισμὸν ἐνώσεων, εἰς τὰς ὁποίας τὸ ἰόν τοῦ ἀργύρου ἐνοῦται μὲ τὸ ἄτομον τοῦ ἰωδίου καὶ τὴν ρίζαν τοῦ βινυλίου μᾶλλον, παρὰ μὲ τὸν ἀρωματικὸν πυρῆνα. Ἡ αὕτη περίπου σειρά παρατηρεῖται καὶ μὲ ἄλλους δέκτας, ὅπως βρώμιον, μονοχλωριοῦχον ἰώδιον, διοξειδίου τοῦ θείου καὶ ὑδροχλωρίον.

Ἀξιοσημείωτος εἶναι ἐπίσης ἡ σειρά:



ἡ ὁποία παρατηρήθη εἰς ἀλκυλοβενζόλια μὲ τοὺς ἀνωτέρω ὑποκαταστάτας καὶ μὲ δέκτην ἄνδρον ὑδροχλωρίον (27).

Ἐκ τῶν πολυαλκυλιωμένων παραγῶγων τοῦ βενζολίου ἐξάγονται ἐπίσης ὠρισμένα ἐνδιαφέροντα συμπεράσματα, σχετικῶς μὲ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀριθμοῦ καὶ τοῦ εἴδους τῶν ἀλκυλίων ἐπὶ τῆς σταθερότητος τῶν συμπλόκων μὲ διαφόρους δέκτας. Μὲ ὅλους τοὺς μελετηθέντας δέκτας (Br, I, ICl, SO₂, τετρανιτρομεθάνιον, πικρικὸν ὄξύ, HCl, HF, HF - BF₃) ἡ σειρά σταθερότητος εὐρίσκεται: τολουόλιον < ξυλόλια < μεσιτυλένιον < ἐξαμεθυλο-βενζόλιον.

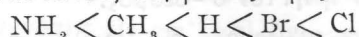
Ἡ σειρά αὕτη ὅθεν ἀντικατοπτρίζει τὴν ἰκανότητα τοῦ μεθυλίου νὰ αὐξάνῃ τὴν ἠλεκτρονικὴν πυκνότητα τοῦ δακτυλίου εἴτε λόγω ἐπαγωγικῶν φαινομένων, εἴτε λόγω ὑπερσυζυγίας (3).

Παράγοντες στερεοχημικῆς παρεμποδίσσεως εὐρέθη ὅτι παίζουν σημαντικὸν ρόλον, εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις. Οὕτω π.χ. ἐξηγήθη ἡ σειρά: μεσιτυλένιον < δουρόλιον < βενζόλιον < τολουόλιον < ξυλόλια μὲ δέκτην ἰόντα ἀργύρου, εἰς ὑδατικά διαλύματα (3).

Σχετικῶς μὲ τὰ πολυπυρηνικά παράγωγα ἔχει παρατηρηθῆ, ὅτι ἀπουσία στερεοχημικῶν παρεμποδίσσεων, ἡ σταθερότης τῶν συμπλόκων διὰ δοθέντα δέκτην αὐξάνει μὲ αὐξανόμενον ἀριθμὸν βενζολικῶν δακτυλίων εἰς τὸ μόριον τοῦ δότου.

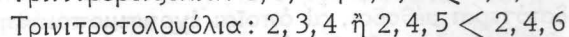
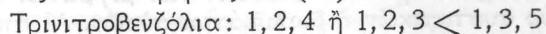
Ἐπίδρασις τῆς συντάξεως τοῦ δέκτου. Ὁ γενικὸς κανὼν εἶναι ὅτι ἡ δρασὶς ὠρισμένων ὑποκαταστατῶν εἰς τὸ μόριον τοῦ δέκτου εἶναι ἀκριβῶς ἀντίθετος ἀπὸ τὴν δρασὶν τῶν αὐτῶν ὑποκαταστατῶν εἰς τὸ μόριον τοῦ δότου. Διότι εἰς τὸν δέκτην διὰ τὴν αὐξήσιν τῆς σταθερότητος ἀπαιτεῖται ἠϋξημένη ἠλεκτροσυγγένεια, συνεπῶς ὑποκαταστάται, οἱ ὁποῖοι αὐξάνουν τὸν βασικὸν χαρακτήρα τοῦ δότου, φυσικὸν εἶναι νὰ ἐλαττώνουν τὸν ὀξινον χαρακτήρα τοῦ δέκτου καὶ ἀντιστρόφως. Ἐν παράδειγμα εἶναι ἡ σειρά σταθερότητος τῶν συμπλόκων ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι λαμβάνονται μὲ δέκτας ὠρισμένας κινόνας (28): δουροκινόνη < ξυλοκινόνη < τολουκινόνη < βενζοκινόνη < χλωροκινόνη.

Ἐν ἄλλο παράδειγμα εἶναι τὰ σύμπλοκα μὲ δέκτην 4-ὑποκατεστημένα-1,3-δινιτροβενζόλια (29). Ἡ ἰσχὺς τοῦ δέκτου αὐξάνει, ἀναλόγως τοῦ 4-ὑποκαταστάτου, συμφῶνως πρὸς τὴν σειράν:



Αἱ σειραὶ αὗται ἀντιπροσωπεύουν τὴν τάσιν τῶν ὑποκαταστατῶν νὰ ἀπομακρύνουν ἠλεκτρόνια ἐκ τοῦ πυρῆνος.

Παράγοντες στερεοχημικῆς παρεμποδίσσεως παίζουν καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ δέκτου πολυάκτις σημαντικὸν ρόλον, ὅπως φαίνεται ἀπὸ τὰς κατωτέρω σειράς σταθερότητος συμπλόκων μὲ δέκτας πολυνιτροβενζόλια (30):



Ἴσως μεγίστη σταθερότης ἐπιτυγχάνεται, ὅταν ἡ νιτρομάς εὐρίσκεται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου μὲ τὸν βενζολικὸν πυρῆνα. Παρουσία ἄλλης νιτρομάδος εἰς ο-θέσιν, τοῦτο προφανῶς εἶναι δύσκολον νὰ συμβῇ.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΑΙ

Θερμαὶ εὐχαρισταὶ ἐκφράζονται πρὸς τὸν Καθηγητὴν τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης κ. Γ. Α. Βάρβογλην, διὰ τὴν ἀνάγνωσιν τοῦ ἀρθρου ὡς καὶ πολυτίμους παρατηρήσεις.

SUMMARY

Molecular complexes

By NICHOLAS A. KATSANOS*

The main points of the field of molecular complexes are reviewed from the viewpoint of energetics, experimental methods for detection and measurement of the stability of the complexes, as well as the influence of the structure of the components on their stability.

The term molecular complexes is used today to denote addition compounds formed between two species, which are «saturated» in the conventional terminology and one of which is an electron donor, while the other is an electron acceptor. Various types of donors and acceptors are mentioned.

The forces between these two components, as well as the characteristic properties of the complexes, are well understood today on the basis of Mulliken's theory (11, 14, 15, 16) of charge-transfer interaction. The main points of this theory are presented in a rather simple way, without going into the details of the calculations. The role of the resonance between a no-bond structure and a dative-structure is particularly emphasized. The characteristic charge transfer spectra are also described in the light of Mulliken's theory.

Regarding experimental methods used in the

* Nuclear Research Center «Democritus», Aghia Paraskevi Attikis, Greece.

study of the complexes, the most important of them are mentioned, spectrophotometric ones being emphasized. In particular the Benesi-Hildebrand method (19) is described in some detail, and its drawbacks are mentioned.

Finally the influence of the structure of the donor and acceptor upon the stability of the molecular complexes are summarized in the light of the present knowledge.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Pfeiffer P.: «*Organische Molekülverbindungen*». 2. Auflage, F. Enke, Stuttgart, 1927.
- Cramer F.: *Angew. Chem.* **64**, 337 (1952).
- Andrews L. J.: *Chem. Revs.* **54**, 713 (1954).
- Hassel O. and Römmling C.: *Quart. Rev.* **16**, 1 (1962).
- McGlynn S. P.: *Chem. Revs.* **58**, 1113 (1958).
- Murrell J. N.: *Quart. Rev.* **15**, 191 (1961).
- Briegleb G.: «*Electronen - Donator - Acceptor - Komplexe*». Springer - Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1961.
- Briegleb G. and Czekalla J.: *Angew. Chem.* **72**, 401 (1960).
- Andrews L. J. and Keefer R. M.: *Advances Inorg. Chem. Radiochem.* **3**, 91 (1961).
- Mulliken R. S. and Person W. B.: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **13**, 107 (1962).
- Mulliken R. S.: *J. Phys. Chem.* **56**, 801 (1952).
- Sidgwick N. W.: «*The Electronic Theory of Valency*». The Clarendon Press, Oxford, 1929, p. 116.
- Ingold C. K.: *Chem. Revs.* **15**, 225 (1934); *J. Chem. Soc.* 1120 (1933).
- Mulliken R. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 600 (1950).
- Mulliken R. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 811 (1952).
- Mulliken R. S.: *Rec. trav. chim.* **75**, 845 (1956).
- Brackmann W.: *Rec. trav. chim.* **68**, 147 (1949).
- Coulson C. A.: «*Valence*». The Clarendon Press, Oxford, 1952.
- Benesi H. and Hildebrand G. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2832 (1948); *ibid.* **71**, 2703 (1949).
- McConnell H., Ham J. S. and Platt J. R.: *J. Chem. Phys.* **21**, 66 (1953).
- Hastings S. H., Franklin J. L., Schiller J. C. and Matsen F. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2900 (1953).
- Tsubomura H. and Lang R.: *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2085 (1961).
- Ketelaar J. A. A., van de Stolpe C., Goudsmit A. and Dzcubas W.: *Rec. trav. chim.* **71**, 1104 (1952).
- Andrews L. J. and Keefer R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3644 (1949).
- Andrews L. J. and Keefer R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3113 (1950).
- Andrews L. J. and Keefer R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5034 (1950).
- Brown H. C. and Brady G. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3573 (1949); *ibid.* **74**, 3570 (1952).
- Hunter H. W. and Northey E. H.: *J. Phys. Chem.* **37**, 875 (1933).
- Buehler C. A., Hisey A. and Wood J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1939 (1930).
- Sinomiya T.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **15**, 92, 137, 281, 409 (1940); *Chem. Abstr.* **34**, 5834, 5835, 7801 (1940); *ibid.* **35**, 1047 (1941).

(Εισήχθη τη 13η Αυγούστου 1963).

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

Φασματοφωτομετρική μελέτη της δι' αμινών εκχυλίσεως αλογονούχων συμπλόκων ιόντων τών μετάλλων μεταπτώσεως. S. Lindenbaum και G. E. Boyd. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1238 (1963).— Έκχυλίζονται ύδατικά διαλύματα χλωριδίων και βρωμιδίων τών Fe (III), Co (II), Cu (II), Mn (II) και Ni (II) δι' οργανικών αμινών και μελετώνται τὰ φάσματα εις άμφοτέρας τās φάσεις. Τό μόνον έκάστοτε παρατηρούμενον είδος εις την όργανικήν φάσιν ήτο τό σύμπλοκον ίόν με άρ. μορ. συντάξεως 4. Εις πολλάς περιπτώσεις (Fe, Co, Cu και Ni) άκόμη και όταν ή έκχύλις ειγίνετο έξ ύδατικών διαλυμάτων τὰ φάσματα τών όποιών έδεικνυον παντελή άπουσίαν τετραεδρικού συμπλόκου, τὰ φάσματα τής όργανικής φάσεως συμφωνούν με τὰ θεωρούμενα ως αντιπροσωπευτικά τών ίόντων MCl_4^{2-} και MCl_4^- . Δέν κατωρθώθη ή παρασκευή ύδατικού διαλύματος Ni (II) δεικνύοντος φάσμα χαρακτηριστικόν του ίόντος $NiCl_4^{2-}$. Έν τούτοις τό φάσμα νικελίου, εκχυλισθέντος έκ διαλύματος 13 M LiCl δια τολουολικού διαλύματος ύδροχλωρικού άλατος τριτοταγούς αμίνης, ήτο ταυτόσημον με τὰ φάσματα ένώσεων περιεχουσών $NiCl_4^{2-}$.

K. Πολυδωρόπουλος

Άγωγιμότητες τεταρτοταγών τινων χλωριδίων και βρωμιδίων του άμμωνίου εις νιτρομεθάνιον. A. K. R. Unni, L. Elias και H. I. Schiff. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1216 (1963).— Έμετρήθη ή άγωγιμότης τών R_4NCl και R_4NBr (όπου R είναι μεθύλιον, αιθύλιον, προπύλιον και βουτύλιον) έντός νιτρομεθανίου, εις 25° C και εις την περιοχήν συγκεντρώσεων 0.0001 έως 0.01 N. Τά χρησιμοποιηθέντα αντίδραστήρια ειχον καθαρισθή επιμελώς. Δια προεκβολής (εις C=O) τών διαγραμμάτων μοριακή άγωγιμότης— \sqrt{C} εύρίσκειται ή Λ_0 . Αί ούτως ύπολογισθεΐσαι Λ_0 άνταποκρίνονται εις τόν κανόνα τής άνεξαρτησίας τών ίοντικών εύκνησιών. Αί άποκλίσεις από την έξίσωσιν Onsager αύξάνουν κατά την σειράν $Bu_4NX < Pr_4NX < Et_4NX < Me_4NX$ δηλ. δι' έλαττώσεως του μεγέθους του ίόντος. Έν τούτοις τὰ χλωρίδια φαίνονται περισσότερο προσεταιρισμένα τών βρωμιδίων, άν και έκ τών Λ_0 τό Cl^- έν διαλύματι φαίνεται όλίγον μεγαλύτερον του Br^- . Εις τούς ήλεκτρολύτας αυτούς δέν έπαληθεύεται ή έξίσωσις Robinson-Stokes.

K. Πολυδωρόπουλος

Περί τής άνασταλτικής δράσεως επιφανειακώς ενεργών ουσιών επί τής πολυαρογραφικής συμπεριφοράς τών

νιτροναφθολών. I. Holleck και Δ. Γιαννακουδάκης. *Z. Naturforschung*, **18 b**, 439 (1963).—Μελετάται η πολαρογραφική συμπεριφορά νιτροναφθολών (1—νιτρο—2—ναφθόλη και 2—νιτρο—1—ναφθόλη) καθώς και η επίδρασις επιφανειακώς ενεργών ουσιών (καμφορά, τυλόζη, ναφθόλη, τριφαινυλφωσφινοξειδίου) επί των πολαρογραφικών καμπυλών τάσεως-έντάσεως. Η αναγωγή (πάντοτε κατά 6 ηλεκτρόνια) δίδει—χωρίς ανασταλτικές προσθήκας—δι' άμφότερα τά ίσομερή και εις δολόκληρον τήν έρευνηθείσαν περιοχήν pH (1-13) μίαν εϋθύγραμμον έξάρτησιν των δυναμικών ήμίσεος κύματος έκ του pH, με κλίσιν -0.063 V. Τήν ίσχυροτέραν ανασταλτικήν επίδρασιν παρουσιάζει, τόσον εις δεξιόν όσον και εις αλκαλικόν περιβάλλον, τó τριφαινυλφωσφινοξειδίου. Η μεγάλη μετατόπισις των δυναμικών αναγωγής πρòς άρνητικώτερας τιμάς καθώς και ή διαμόρφωσις και ή θέσις διπλών βαθμίδων αύξανου

μένου του pH—δηλ. διάστασις του άποπολωτου—χρησιμοποιούνται πρòς έξήγησιν των διεργασιών άναστολής και άναγωγής.
Αίν. Βασιλειάδης

Η επίδρασις ύπερχλωρικού, χλωριούχου και βρωμιούχου λιθίου επί τής πολαρογραφικής συμπεριφορής και του υπεριώδους φάσματος τρισθενούς πρoσεοδυμίου εις αιθανόλην. S. H. Cohen, R. T. Iwanoto και J. Kleinberg. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1275 (1963).—Πολαρογραφική και φασματοφωτομετρική μελέτη αιθανολικών διαλυμάτων πρoσεοδυμίου (III) περιεχόντων ClO_4^- , Br^- και Cl^- , παρουσία και άπουσία ύδατος, παρέχει ίσχυράς ένδειξεις ότι τά άνιόντα ταύτα και τó τρισθενές κατιόν του λανθανιδίου σχηματίζουν ζεύγη ίόντων. Αύτά τά ζεύγη ίόντων άνάγονται εύκολώτερον του ίόντος Pr^{+++} επιδιαλυτωμένου δι' αιθανόλης ή συνδυασμών αιθανόλης-ύδατος.
Κ. Πολυδωρόπουλος

Άνόργανος Χημεία και Άνόργανος Βιομηχανική Χημεία

Νέος τύπος έτεροκυκλικής ένώσεως βορίου και άζώτου. R. M. Adams και F. D. Poholsky. *Inorg. Chem.*, **2**, 640, (1963).—Οί συγγραφείς έπέτυχον τήν σύνθεσιν διά βρασμού υπό κάθετον ψυκτήρα διμεθυλαλλυλαμίνης και τριμεθυλαμινοβορανίου εις τολουόλιον, ένφω προγενέστεραι προσπάθειαι διά τήν σύνθεσιν έτεροκυκλικής ένώσεως πενταμελούς δακτυλίου περιεχούσης έν άτομον βορίου και έν άτομον άζώτου είχαν οδηγεί εις σχηματισμόν προϊόντων πολυμερισμού. Τó τολουόλιον άπεμακρύνθη εις άτμοσφαιρικήν πίεσιν και τó έναπομείναν υπόλειμμα άπειστάχθη υπό κενόν. Τó συλλεγέν κλάσμα μεταξύ 80 και 100° εις πίεσιν 25mm έπαναπειστάχθη και έδωσε με μίαν άπόδοσιν 25% τήν σχηματισθείσαν ένωσιν του 1,1-διμεθυλο-1,2-άζαβορολιδίνης ή κυκλο-(N-B)-διμεθυλαμινοπροπυλοβοράνιον σημ. ζέσεως 85° (25 mm). Τó προϊόν είναι άχρουν ύγρον με σημείον ζέσεως 185° εις 745 mm. Η έξέτασις του φάσματος εις τó υπέρερυθρον δεικνύει δεσμόν N-B και άπουσίαν διπλών δεσμών C—C. Τó σημείον πήξεως είναι περίπου -25°. Άναμιγνύεται μετ' αιθέρος και τολουολίου και ούχι μεθ' ύδατος.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Κρυσταλλικόν λιθιομεθυλοτριμεθυλοσιλάνιον και μερικοί έκ των ιδιοτήτων του. J. W. Connolly και G. Urry. *Inorg. Chem.*, **2**, 645 (1963).—Οί συγγραφείς άπεμόνωσαν και έχαρακτήρισαν τήν άνωτέρω άναφερομένην ένωσιν. Η ένωσις αύτη έπετεύχθη εις τήν ίκανοποιητικήν άπόδοσιν των 60% δι' αντιδράσεως μεταλλικού λιθίου και διαλύσεως χλωρομεθυλοτριμεθυλοσιλάνιου εις 2-μεθυλοπεντάνιον. Σημαντικός παράγων είναι ή ίσχυρά άνάδευσις κατά τήν διάρκειαν τής αντιδράσεως, ώστε να έλαττωθοϋν αί άνεπιθύμητοι

συζεύξεις του άλκυλολιθίου με τó αρχικόν προϊόν τής αντιδράσεως, δηλαδή τó χλωρομεθυλοτριμεθυλοσιλάνιον. Όταν συμπληρωθή ή αντίδρασις, μετá 12ωρον περίπου άνάδευσιν εις θερμοκρασίαν δωματίου, τó μίγμα τής αντιδράσεως διηθείται διά τήν άπομάκρυνσιν του καταβυθισθέντος χλωριούχου λιθίου και του άναλλοιώτου μεταλλικού λιθίου. Ο διαλύτης άπομακρύνεται δι' άποστάξεως έν κενφω και λαμβάνεται ή ένωσις ως λευκή στερεά ούσία, ήτις έξαχνουμένη εις 100° υπό πίεσιν 10³ mm διδει καθαρούς λευκούς κρυστάλλους, σημ. τήξεως 112°. Άνω των 130° άποσυντίθεται βραδέως πρòς τετραμεθυλοσιλάνιον.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Παρασκευή χλωροδιφθοροαμίνης, NF₂Cl. T. A. Austin και R. W. Mason. *Inorg. Chem.*, **2**, 646 (1963).—Οί συγγραφείς άναφέρουν νέαν μέθοδον παρασκευής τής άνωτέρω ένώσεως δι' αντιδράσεως αέριου F₂ επί μίγματος NaN₃ και NaCl. Έκ τής αντιδράσεως ταύτης σχηματίζονται δύο προϊόντα, ή NF₂Cl και τó ClN₃. Έν τούτοις δι' έλέγχου τής θερμοκρασίας είναι δυνατός ό περιορισμός του σχηματισμού του ClN₃. Όταν ό αντιδραστήρ ό περιέχων τó μίγμα των αλάτων άφέθη να μείνη εις τήν συνήθη θερμοκρασίαν κατά τήν διέλευσιν του αέριου φθορίου ήρχισε να θερμαίνεται βραδέως από 20° έως 43° περίπου. Τó αέριον προϊόν περιείχεν όλίγον NF₂Cl, αλλά επίσης μεγάλην ποσότητα ClN₃, τó όποιον έπιστοποιήθη έκ του υπέρερυθρου φάσματος αυτού. Όταν όμως ή αντίδρασις έξετελέσθη εις 0°, τó κύριον προϊόν τής αντιδράσεως ήτο ή NF₂Cl. Η ένωσις αύτη είναι επίσης τó κύριον προϊόν εις τούς -60°.
Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Όργανική Χημεία και Όργανική Βιομηχανική Χημεία

Άλκυλίωσις των κιναζολινοθειολών—4. I. Legrand και N. Lozac'h. *Bull. Soc. Chim.*, 1161 (1963).—Περιγράφεται ή παρασκευή νέων άλκυλο-θειο-4-κιναζολινικών δι' άλκυλίωσεως κιναζολινοθειολών-4. Υπό τήν

επίδρασιν άλκυλικών αλάτων αύται αί άλκυλοθειοκιναζολίνας μετατρέπονται εις άλκοοξυ-4-κιναζολίνας κατά κάποιαν αντίδρασιν άνάλογον πρòς τήν μετεστεροποίησην των ίμιδοεστέρων. Τó γεγονός τουτο άπο-

τελεί ενδιαφέρουσαν μέθοδο συνθέσεως τῶν ἀλκοοξυ-4-κινολινολίων διότι ἡ παρασκευὴ τῶν δι' ἀλκυλιώσεως τῶν κινολινολίων-4 ἐμποδίζεται ἀπὸ τὸν σύγχρονον σχηματισμὸν παραγῶγων ἀλκυλιωμένων εἰς τὸ ἄζωτον.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Ἐπίδρασις τοῦ χλωρίου καὶ τοῦ βρωμίου ἐπὶ τινῶν ἀρυλ-5-διθειολο-1,2-θειονῶν-3. H. Quiniou καὶ N. Lozac'h. *Bull. Soc. Chim.*, 1167 (1963).— Ἡ ἐπίδρασις τοῦ χλωρίου ἐπὶ τῶν ἀρυλ-5-διθειολο-1,2-θειονῶν-3 εὐρισκομένων ἐν διαλύσει ἐντὸς ζέοντος ὕδατιοῦ διαλύματος ὀξεικοῦ ὀξέος ὀδηγεῖ κυρίως εἰς τὸν σχηματισμὸν ἀρυλ-5-διθειολο-1,2-ονῶν-3 (ἀπόδοσις ἀπὸ 30 ἕως 45%). Ἡ ἀντίδρασις ὑποκαταστάσεως τοῦ χλωρίου ἐπὶ τοῦ διθειολικοῦ πυρήνος φαίνεται βραδεία καὶ περιορισμένη. Αἱ ἀποδόσεις εἰς χλωρο-4-διθειολόνας παραμένουν μικραὶ. Ἐκτελώντας τὴν χλωρίωσιν ἐντὸς καθαρῶ ὀξεικοῦ ὀξέος ἢ ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου, ἐπιτυγχάνεται γενικῶς μία ἀρυλ-5-χλωρο-4-διθειολο-1,2-ονῶν-3 (ἀποδόσεις ἀπὸ 35 ἕως 45%). Ἐν τούτοις τὸ βρώμιον εἰς τὴν θέσιν 4 ἐπὶ τοῦ βενζολικοῦ πυρήνος φαίνεται νὰ ἀδρανοποιῆ ἔπαρκῶς τὸν διθειολικὸν πυρήνα διὰ νὰ εἶναι μετὰ χρόνον ἀντιδράσεως 45 λεπτῶν ἢ διθειολόνη σχεδόν εἰς διπλασίαν ποσότητα τῆς ἀντιστοίχου χλωρο-4-διθειολόνης. Τὸ βρώμιον ἀντιδρᾷ ὡς τὸ χλώριον ἀλλὰ ὀλιγώτερον ἐντόνως. Αἱ ἀποδόσεις εἰς βρωμο-4-

διθειολόνας εἶναι χαμηλότεραι τῶν χλωριωμένων ὁμολόγων αὐτῶν. Περιγράφονται ὀκτὼ νέα ἀλογονο-4-διθειολο-1,2-ονῶν. Ἡ ἐπίδρασις τοῦ πενταθειοῦ φοσφόρου ἐπ' αὐτῶν ἐπιτρέπει τὴν παρασκευὴν τῶν ἀλογονο-4-διθειολο-1,2-θειονῶν-3, αἵτινες δὲν ἔχουσι περιγραφῆ μέχρι σήμερον.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Ἰδιότητες τῶν ἀλκυλοφαινολοπολυγλυκολικῶν αἰθέρων μὲ μὴ διακλαδουμένην ἄλυσον. W. Denk καὶ W. Frank. *Fette Seifen Anstr.*, 65, 46 (1963).— Αἱ ιδιότητες τεχνικῆς χρήσεως τῶν ἀλκυλοφαινολοπολυγλυκολικῶν αἰθέρων μὲ μὴ διακλαδουμένην ἄλυσον προσδιορίζονται, οὐχὶ μόνον ἐκ τοῦ μήκους τῆς ἄλυσου τοῦ ὑπολοίπου ἀλκυλίου καὶ ἐκ τοῦ μήκους τῆς ἄλυσου τοῦ πολυγλυκολικοῦ αἰθέρος ἀλλὰ ἐπίσης καὶ ἐκ τῆς θέσεως τοῦ ὑπολοίπου ἀλκυλίου εἰς τὸν φαινολικὸν πυρήνα.

Τὰ ἀλκύλια τοποθετούμενα εἰς θέσιν ὀρθο- προκαλοῦν φαινομενικὴν αὐξησιν τοῦ ὕδροφόβου τμήματος τοῦ μορίου, γεγονός τὸ ὁποῖον γίνεται καταφανές εἰδικῶς εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σημείου θωλώσεως τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων. Ἡ διαφορὰ μεταξύ τῆς θέσεως ὀρθο- καὶ παρα- τοῦ ἀλκυλίου ἐντὸς τοῦ φαινολικοῦ πυρήνος παρατηρεῖται ἐπίσης εἰς τὴν ἰκανότητα διαβροχῆς, ἀπορρυπάνσεως, ἀφρισμοῦ καὶ ἀπολιπάνσεως.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Χημεία Τροφίμων καὶ Φαρμακευτικὴ Χημεία

Δευτερογενὴς ἀνάπτυξις τῶν ἐστέρων τῶν αὐτοοξειδομένων λιπαρῶν ὀξέων. K. Taufel καὶ συν. *Fette Seif. Anstr.*, 65, 6 (1963).— Μελετᾶται ἡ ἐπίδρασις μερικῶν βαρέων μετάλλων καὶ ὀξέων ἐπὶ τῶν ἐστέρων τῶν αὐτοοξειδουμένων λιπαρῶν ὀξέων. Ἡ διάσπασις τῶν συγκεντρουμένων προϊόντων τῶν ὕδροὑπεροξειδίων τοῦ μεθυλικοῦ ἐστέρος τοῦ ἐλαϊκοῦ ὑπὸ τοῦ ἰόντος τοῦ δισθενοῦς χαλκοῦ εἶναι ἰσχυρότερα ἀπὸ τοῦ ἰόντος τοῦ δισθενοῦς σιδήρου. Τοῦτο φαίνεται ὁμοίως εἰς τὴν ἐλάττωσιν τῆς ὀπτικῆς ἀπορροφήσεως εἰς 232 μμ. Τὰ ἀνόργανα ὀξέα καὶ ἐν τινὶ μέτρῳ τὰ ὀργανικά τοιαῦτα ἀποσυνθέτουν ἐν θερμῷ τὰ ὕδρο-ὑπεροξειδία εἰς μίγματα λιπαρῶν ὀξέων-μεθυλικῶν ἐστέρων, μὲ μεταβολὴν τῆς χροιάς αὐτῶν. Ἡ ἐλάττωσις τοῦ δείκτου ὑπεροξειδίων, ἢ πτώσις ἀπορροφήσεως εἰς τὰ 232 μμ καὶ ἡ αὐξησις τῆς ἐντάσεως τοῦ χρώματος παρουσιάζει παραλληλισμὸν τινα μὲ τὴν ἰσχὴν καὶ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀνοργάνων ὀξέων.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Πρώται ὕλαι διὰ τὴν παρασκευὴν μαργαρίνης. I. Φυσικὰ λίπη καὶ ἔλαια. II. Τὰ ὑδρογονωμένα λίπη καὶ νέα μέθοδος συνεχοῦς ὑδρογονώσεως τῶν λιπῶν. H. P. Kaufmann. *Fette Seif. Anstr.*, 64, 1168 (1962).— Ὁ συγγραφεὺς προτείνει διαφόρους πρώτας ὕλαις διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς μαργαρίνης, ὅπως τὴν σόγια, τὴν ἀραχίδα, τὸν βάμβακα, τὸν ἥλιανθον κ.λ.τ. Ἐλαιοῦχα φυτὰ, καθὼς ἐπίσης τὸ λίπος τῆς φολαίνης, τὰ ἰχθυέλ-

λαια, τὸ στέαρ, τὸ χοίρειον λίπος, τὸ λίπος τῶν ὀστῶν καὶ τὸ βούτυρον. Ὑπογραμμίζει τὴν ἀνάγκην τοῦ ἐξευγενισμοῦ (ραφινάρισματος) αὐτῶν καὶ καταλήγει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ὑπὸ τὸν ὄρον τῆς καλῆς βιομηχανικῆς ἐπεξεργασίας αὐτῶν αἱ ὕλαι αὐταὶ οὐδὲν τὸ ἐπιλήψιμον ἔχουν ἀπὸ πλευρᾶς φυσιολογικῆς διατροφῆς. Μετὰ ταῦτα ὁ συγγραφεὺς χειρίζεται τὸ πρόβλημα τῆς ὑδρογονώσεως καὶ παίρνει θέσιν διὰ μίαν νέαν μέθοδον ὑδρογονώσεως.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Μελέτη ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως τῶν εἰς ἴχνη παραμενόντων μετάλλων ἐντὸς τῶν τροφίμων. R. Tarjan. *Nahrung*, 7, 21 (1963).— Ὁ συγγραφεὺς μελετᾷ τὰ ἴχνη τῶν μετάλλων τῶν εὐρισκομένων ἐντὸς τῶν τροφίμων λόγω αὐξησεως τῆς βιομηχανοποιήσεως εἰς τὴν παρασκευὴν αὐτῶν. Δοκιμαὶ γενόμεναι ἐπὶ μυῶν παραμενόντων ἐντὸς ὑαλίνων κλωβῶν ἢ ἐντὸς κλωβῶν ἐπενδεδυμένων διὰ φύλλων ψευδαργύρου δεικνύουσιν ὅτι αἱ βλάβαι τοῦ ἥπατος αἰ ὀφειλόμεναι εἰς τὸ τετραχλωρομεθάνιον εἶναι σαφῶς ἐντονώτεραι διὰ τὰ ζῶα τὰ ἐγκεκλεισμένα ἐντὸς τῶν μεταλλίνων κλωβῶν. Αἱ περιεκτικότητες εἰς χαλκὸν τοῦ ἥπατος τῶν μυῶν τῶν ἐγκεκλεισμένων ἐντὸς τῶν ὑαλίνων κλωβῶν, εἰς τοὺς ὁποίους ἐχορηγεῖτο καρωτένιον καὶ 15 mg χαλκοῦ ἡμερησίως, ἠὲξήθησαν, ἐνῶ τὸ ποσὸν τῆς βιταμίνης Α ἠλαττώθη. Ἡ ἰστολογικὴ ἐξέτασις δὲν ἀπέδειξεν ἥπατικὴν βλάβην.

Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Βιολογικὴ Χημεία

Ἐπὶ τῆς παρουσίας σκουαλενίου εἰς τὰ φύλλα τῆς ἐλαίας. A. Vasquez Roncero καὶ I. Janer. *Gaceta y A-*

noticia, 13, 242 (1962).— Διὰ νὰ ἀποδείξουν τὴν ὑπαρξίν σκουαλενίου ἐντὸς τῶν φύλλων τῆς ἐλαίας, οἱ ἄ-

νωτέρω συγγραφείς εξετέλεσαν δοκιμές επί έκχυλισμάτων των φύλλων εις ξέξιον. Τα έκχυλίσματα ταύτα εξητάσθησαν χρωματογραφικώς επί λεπτού στρώματος όξειδίου του πυριτίου.

Μεταξύ της ταινίας της αντιστοιχούσης εις τους κεκορεσμένους ύδρογονάνθρακας και αύτης των καρωτινοειδών παρατηρήθη μίαν ενδιάμεσος ταινία, ήτις έμφανίζεται εύκόλως με άτμους ίωδίου. 'Η συμπεριφορά της εναντι του ίωδίου και ή θέσις αύτης, άφήνουν να ύποτεθη ότι πρόκειται δι' ένα πολυακόρεστον ύδρογονάνθρακα του τύπου σκουαλενίου. Διά χρωματογραφίας επί στήλης όξειδίου του πυριτίου ή του άργιλίου έπετεύχθησαν μικραί ποσότητες εκ του άκορεστού τούτου προϊόντος. 'Ως τελευταίαν άπόδειξιν της παρουσίας σκουαλενίου, συνέκριναν χρωματογραφικώς τó λαμβανόμενον προϊόν με σκουαλένιον άπομονωθέν εκ του έλαιολάδου. Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

Χημικά, φυσικά, και ένζυματικά ιδιότητες πολλών ριβονουκλεασών άνθρωπίνης προελεύσεως. R. Delaney. *Biochem.*, **2**, 438 (1963).— Δύο καλώς καθαρθείσαι ριβονουκλεάσαι άπεμονώθησαν εκ των ούρων άνδρών και μία τρίτη εκ του σπληνός. Αί εκ των ούρων ριβονουκλεάσαι Ρ και Υ διελύθησαν επί στηλών IRC-50 εις pH 5,8 έντός ρυθμιστικού διαλύματος όξικου - φωσφορικού. 'Η ριβονουκλεάση Ρ, ήτις κατεβυθίσθη δι' άντιορού προς βοείαν παγκρεατικήν ριβονουκλεάσην Α, προηγήθη της ριβονουκλεάσης Υ, ήτις δέν κατεβυθίσθη δι' άντιορού προς ριβονουκλεάσην Α, εκ της στήλης. Εις τας φυσικάς, χημικάς και ένζυματικάς ιδιότητας, ή ριβονουκλεάση Ρ είναι ίδια με την ριβονουκλεάσην Α εκτός της εις άζωτον περιεκτικότητας. 'Αντιθέτως ή ριβονουκλεάση Υ διαφέρει των ριβονουκλεασών Α και Ρ εις έκαστην εκ των μελετουμένων ιδιοτήτων. 'Η ριβονουκλεάση του σπληνός, ήτις κέκτηται την χρωματογραφικήν συμπεριφοράν της ριβονουκλεάσης Υ επί στηλών φωσφορυλωμένης κυτταρίνης, διαφέρει έλαφρώς μόνον της ριβονουκλεάσης Υ εις τó φαινομενικόν μοριακόν βάρος και εις την σύνθεσιν των άμινοξέων. Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

'Αναστολή της δράσεως της λυσοζύμης υπό τινων συμπολυμερών των άμινοξέων. M. Sela και L. A. Steiner. *Biochem.*, **2**, 416 (1963).— Συμπολυμερή του γλου-

ταμινικού όξέος και της τυροσίνης, της φαινυλαλανίνης ή λευκίνης, είναι ισχυροί άνασφάλται της ένζυματικής δράσεως της λυσοζύμης. Τó όμοπολυμερές, πολυγλουταμινικόν όξύ είναι μικροτέρας δραστικότητας άνασφάλτης από τά συμπολυμερή. 'Η άνασταλτική δράσις, ήτις είναι ειδικώς ηύξημένη εις τιμάς pH χαμηλοτέρας του 6 και εις μικράς συγκεντρώσεις άλάτων, δύναται να άναστραφή υπό της πολυλυσίνης και φαίνεται να έξαρτάται κατά ένα μέρος εκ της ήλεκτροστατικής ένδοενεργείας μεταξύ του βασικού ένζυμου και του όξίνου συμπολυμερούς. 'Η ηύξημένη ικανότης άνασταλτικής δράσεως έπιτυχανομένη διά της έγκλείσεως έντός του άνασφάλτου ώρισμένων μη φορτισμένων άμινοξέων δεικνύει, ότι μη ίονικοί δεσμοί λαμβάνουν επίσης μέρος εις την ένδοενέργειαν. 'Η άνασταλτική δράσις άναστρέφεται εις πυκνά διαλύματα ούριας. Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

'Η χρήση άμινών εις τας έκχυλίσεις ύγρου δι' ύγρου των νουκλεϊνικών όξέων και άναλόγων ένώσεων. J. X. Klym. *Biochem.*, **2**, 401 (1961).— 'Ανεπτύχθησαν και έδοκιμάσθησαν αί μέθοδοι άνταλλαγής ύγρων άνιόντων ως μέθοδος έρεύνης των νουκλεϊνικών όξέων και ένώσεων μικροτέρου μοριακού βάρους, αίτινες συνυπάρχουσι μετ' αυτών. Οί ύγροι άνταλλάκται είναι έλατα άμινών ύψηλου μοριακού βάρους διαλυόμενα εις διαλύτας μη άναμιγνυομένους μεθ' ύδατος. Δι' έπαφής με ύδατικήν διάλυσιν έλατος, τά άνιόντα της όργανικής φάσεως δύναται να άντικατασταθοϋν εκ των τοιούτων των εύρισκομένων εν τη ύδατική φάσει. Φωσφορυλωμένα δι-, τρι- και τετρανουκλεοσίδια, RNA, DNA, και όλιγονουκλεοτίδια χαμηλοτέρου βάρους έκχυλίσθησαν εύκόλως έξ άραιων ρυθμιστικών διαλυμάτων όξικών ή μυρμηκικών και έπανεκτήθησαν εκ των όργανικών φάσεων δι' αύξήσεως της συγκεντρώσεως της ύδατικής ρυθμιστικής διαλύσεως ή διά χρησιμοποίησης άραιων διαλυμάτων άλκαλίων, άτινα έξουδετεροϋν τας άμινας και έπιτρέπουν την έπανεμφάνισιν των έκχυλισθέντων ένώσεων εις την ύδατικήν φάσιν. Αί ύφιστάμεναι διαφοραί εις τούς συντελεστάς έκχυλίσεως δεδομένων σειρών ένώσεων δεικνύουν ότι ή τεχνική αύτη δύναται να χρησιμοποιηθή διά πρακτικούς διαχωρισμούς. Ε. Κοκκότη - Κωτάκη

'Αναλυτική Χημεία

Ποιοτικός προσδιορισμός άπορρυπαντικών διά χρωματογραφίας χάρτου. J. Drewry. *Analyst.*, **88**, 225 (1963).— Περιγράφεται τεχνική άποχωρισμού και άνιχνεύσεως των κυρίων όργανικών συστατικών των άπορρυπαντικών. 'Ο χάρτης πλένεται πρό της χρήσεως διά 0,2N HCl, άπεσταγμένου ύδατος και άλκοόλης 50%. Τó άπορρυπαντικόν, υπό μορφήν άλκοολικού διαλύματος, χρωματογραφείται συγχρόνως (επί του αύτου χάρτου) μετá καθαρών δραστικών ούσιων, ώστε ό έλεγχος να καθίσταται εύχερέστερος. Τó χρωματογράφημα άναπτύσσεται διά μίγματος t-βουτανόλης-άμμωνίας-ύδατος και έξετάζεται διά διαδοχικών ψεκασμών διά διαφόρων άντιδραστηρίων, ως ίωδίου, θειοκυανικού κοβαλτίου, π-διμεθυλαμινοβενζαλδεύδης, Ροδαμί-

νης Β, Πρασίνου Βρωμοκρεζόλης και Κιτρίνου Πινάκρουπτόλης. 'Η παρουσία μεταλλικών κατιόντων δύναται επίσης να έξακριβωθή, αλλά διά την άνίχνευσιν των άπαιτείται δεύτερον χρωματογράφημα.

Α. Βασιλειάδης

Συστηματική άνίχνευσις άζωχρωμάτων. J. M. Pla-Delfina. *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **13**, 214 (1962).— Περιγράφεται άπλή, συστηματική μέθοδος άποχωρισμού και άνιχνεύσεως διά χρωματογραφίας χάρτου όλων των ύδατοδιαλυτών μονοάζωχρωμάτων των καταλλήλων διά την βαφήν τροφών, φαρμάκων και καλλυντικών. Δίδεται σχετικός πίναξ και 25 παραπομπάι.

Αίν. Βασιλειάδης

Φασματοφωτομετρικά δεδομένα χρωμάτων τροφίμων.
R. T. C. Puche. *J. Soc. Dyers Col.*, **79**, 351 (1963).—
Δίδονται τὰ μέγιστα καί ἐλάχιστα ἀπορροφήσεως 13
χρωμάτων τροφίμων. **Αίν. Βασιλειάδης**

Προσδιορισμός τῆς τιμῆς διογκώσεως τῶν ὑφανσίμων.
Text.-Rund., **18**, 140 (1963).—Περιγράφεται ἡ ἐπίση-
μος ἐλβετική μέθοδος προσδιορισμοῦ (SNV 96 5 92).
Αίνεας Βασιλειάδης

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

**Νέα μέθοδος προστασίας τοῦ νάυλον ἐκ τῆς καταστρε-
πτικῆς ἐπιδράσεως ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν.**—Ἡ χρησιμο-
ποίησις τοῦ νάυλον εἰς τὴν βιομηχανίαν, καθίσταται
δυσχερῆς ὅταν ἡ ἐργασία περιλαμβάνη στάδια, κατὰ
τὴν διάρκειαν τῶν ὁποίων ἡ θερμοκρασία πρέπει νὰ
διατηρῆται εἰς ὑψηλὰ ἐπίπεδα, ὡς π. χ. εἰς τὴν κατα-
σκευὴν ἐλαστικῶν αὐτοκινήτων. Διότι τότε ὄχι μόνον
μειοῦται εἰς σημαντικὸν βαθμὸν ἡ ἀντοχή ἀλλὰ ἐπη-
ρεάζονται καὶ αἱ λοιπαὶ ιδιότητες τῆς ἰνός. Διὰ τὴν
αὔξησιν τῆς θερμικῆς σταθερότητος τοῦ νάυλον ἡ Ἔ-
ταιρεία British Nylon Spinners Ltd προτείνει τὴν
χρησιμοποίησιν μεταλλικοῦ χαλκοῦ ἢ ἐνώσεων αὐτοῦ
ἐν συνδυασμῷ μετὰ μεταλλικοῦ ἰωδίου προστιθεμένων
εἰς τὸ πολυμερὲς πρὸ τῆς νηματοποιήσεως (Βρετ. Διπλ.
Εὑρεσιτεχνίας 924,629 τοῦ 1963).

Ἡ χρησιμοποίησις χαλκοῦ πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν
εἶχεν ἤδη προταθῆ ἀπὸ τοῦ 1945 (I. G., Γαλ. Διπλ.
Εὑρεσιτεχνίας 906,893). Τὸ 1951 ἐπίσης ἡ I.C.I. προέ-
τεινε τὴν ἀντικατάστασιν τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ καὶ
τῶν ἀνοργάνων ἐνώσεων αὐτοῦ δι' ὄργανικῶν τοιού-
των (Βρετ. Διπλ. Εὑρεσιτεχνίας 625,947). Τέλος ἡ Ἔ-
ταιρεία Dupont προέτεινε τὴν χρησιμοποίησιν ἰωδιού-
χων ἀλάτων διὰ τὴν προστασίαν τοῦ νάυλον ἐκ τῆς
θερμότητος καὶ τοῦ ὀξυγόνου (Βρετ. Διπλ. Εὑρεσιτε-
χνίας 722,724 τοῦ 1955). Οἱ ἐμπνευσταὶ τῆς νέας μεθό-
δου ἰσχυρίζονται ὅτι δι' αὐτῆς ἀποφεύγονται ὀρισμέ-
να μειονεκτήματα τῶν παλαιότερων μεθόδων.

Αίνεας Βασιλειάδης

Μελέτη πολυμερῶν μικροραδιογραφικῶς. *Text. Ma-*
nuf., **89**, 338 (1963).—Περιγράφεται ἡ μέθοδος «ση-
μειακῆς προβολῆς» (point projection), τῇ βοηθεῖα τῆς
ὁποίας ἀποκαλύπτονται λεπτομέρειαι, αἱ ὁποιαὶ εἶναι
δύσκολον ἢ ἀδύνατον νὰ ληφθοῦν δι' ἄλλων μεθόδων.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν τὸ δειγμα ἐξετάζεται ὑπὸ
ἀκτίνων X, καταλλήλου μήκους, προερχομένων ἐκ ση-
μειακῆς πηγῆς καὶ λαμβανομένων π. χ. ἐκ μικροσκο-
πίου ἀκτίνων X. Ἡ μέθοδος ἔχει τὸ μειονέκτημα ὅτι
δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ εὐκόλως διὰ τὴν ἀκρι-
βῆ μέτρησιν διαστάσεων. **Αίνεας Βασιλειάδης**

Μῆτραι ἐκ νικελιούχου σιδήρου. *Nickel*, **5**, 5 (1963).—
Γαλλικὴ Ἑταιρεία κατασκευῆς χαλυβδίνων σωλῶνων
ἀνευ ραφῆς, ἤρχισεν χρησιμοποιοῦσα μῆτρας ἐκ νικε-
λιούχου χυτοσιδήρου πολλαπλασίας ἀντοχῆς τῶν συ-
νήθων. Δεδομένου ὅτι τὸ κόστος τοῦ νικελιούχου χυ-
τοσιδήρου δὲν εἶναι πολὺ ὑψηλότερον τῶν χρησιμοποι-
ουμένων ὕλικῶν ἢ ἐπιτυχανομένη οἰκονομία εἶναι ση-
μαντικῆ. **Α. Βασιλειάδης**

**Στατιστικὰ στοιχεῖα ἐπὶ τῆς παγκοσμίου παραγωγῆς
βάμβακος.**—Τὸ ἀμερικανικὸν ὑπουργεῖον Γεωργίας ὑπο-
λογίζει ὅτι ἡ παραγωγή βάμβακος τῆς περιόδου 1962—63
θὰ ἀνέλθῃ εἰς 48,3 ἑκατομμύρια μπάλες, θὰ εἶναι δηλ.

κατὰ 5% περίπου ὑψηλότερα τῆς περυσινῆς καὶ κατὰ
9% ὑψηλότερα τοῦ μέσου ὅρου τῶν ἐτῶν 1955—59. Ἐφ'
ὅσον ἡ ὑπολογιζομένη παραγωγή πραγματοποιηθῆ θὰ
εἶναι ἡ μεγαλύτερα ἐπιτευχθεῖσα ἀπὸ τῆς ἐποχῆς
ποῦ κρατοῦνται στατιστικὰ στοιχεῖα. Ἡ συνολικῶς
καλλιεργηθεῖσα ἔκτασις ἀνῆλθεν εἰς 33 ἑκατομμύρια
ἑκτάρια ἦτο δηλ. κατὰ 1% περίπου μεγαλύτερα τῆς
τῆς περιόδου 1961—62. Ἡ ἐξαιρετικῶς μεγάλη ἀπόδοσις
κατὰ τὴν ἐφετεινὴν περίοδον εἰς τὰς Ἠνωμένας Πολι-
τείας, τὸ Μεξικόν, τὴν Κεντρικὴν Ἀμερικὴν, τὴν Αἴγυ-
πτον καὶ τὴν Οὐγκάνταν ὄχι μόνον ἐκάλυψαν τὴν μι-
κροτέραν ἀπόδοσιν εἰς τὴν Βραζιλιάν, τὴν Ρωσίαν, τὸ
Σουδῶν καὶ τὴν Περσίαν, ἀλλὰ καὶ ἐπέτρεψαν τὴν αὔ-
ξησιν τῆς παραγωγῆς κατὰ ποσοστὸν μεγαλύτερον τῆς
αὐξήσεως τῆς καλλιεργησίμου ἐκτάσεως.

Αίνεας Βασιλειάδης

Ἐκσκαφεὺς βάρους 8.000 τόννων.—Ἀμερικανικὴ Ἑ-
ταιρεία (Peabody Coal Company) ἤρχισε χρησιμοποιοῦ-
σα τὸν μεγαλύτερον ἐκσκαφέα τοῦ κόσμου διὰ τὴν ἐξό-
ρυξιν ἀνθρακος ἐξ ὄρυχείων ἐπιφανείας, φαίνεται δὲ
ὅτι ἡ ἀπόδοσις του εἶναι ἱκανοποιητικῆ, δικαιολογοῦ-
σα τὸ τεράστιον κόστος τῆς μηχανῆς.

Διὰ νὰ λάβῃ κανεὶς μίαν ἰδέαν τοῦ μεγέθους τῆς
μηχανῆς ἀρκεῖ νὰ ἀναφερθῆ ὅτι διὰ τὴν σχεδιάσιν καὶ
κατασκευὴν τῆς ἐχρειάσθησαν δύο ἔτη καὶ διὰ τὴν με-
ταφορὰν τῆς 300 σιδηροδρομικὰ βαγόνια, ὁ ἐκσκαφεὺς
δὲ δύναται διὰ μιᾶς μόνον κινήσεως διαρκούσης ἐν πε-
ρίπου λεπτὸν νὰ ἐξορύξῃ φορτίον 175 τόννων. Διὰ τὴν
κατασκευὴν τῆς μηχανῆς, βάρους 8.000 τόννων, ἐρη-
σιμοποιήθη κυρίως νικελιοῦχος χάλυψ διαφόρων περιε-
κτικότητων εἰς νικέλιον ἀναλόγως τῆς περιπτώσεως.

Ἡ μηχανὴ ἐπίσης ἔχει 52 ἠλεκτρικοὺς κινητήρας
ἰσχύος ἀπὸ 0,25 ἕως 3.000 ἀτμοῖππων, τὸ καταναλι-
σκόμενον δὲ ρεῦμα διὰ τὴν λειτουργίαν τῆς εἶναι πε-
ρίπου τὸ ἀπαιτούμενον διὰ πόλιν 15.000 κατοικῶν.

Α. Βασιλειάδης

Ἀπορροπαντικὰ βιολογικῶς ἀποικοδομήσιμα. *Chem.*
Eng. News, **41 (7)**, 49 (1963).—Ἡ Ἑταιρεία Zimmer
Verfahrenstechnik κατασκεύασε μὴ ἰοντικὰ ἀπορροπαν-
τικὰ, ὀλίγον ἀφρίζοντα ἀλλὰ 100% βιολογικῶς ἀποι-
κοδομήσιμα. Ἡ ἀπορροπαντικὴ ἱκανότης τῶν νέων
ἀπορροπαντικῶν, τὰ ὁποῖα ἀπὸ χημικῆς πλευρᾶς εἶ-
ναι ἐστέρες τῆς σακχαρόζης μεθ' ὕδροξυλιωμένων λι-
παρῶν ὀξέων, ὡς π. χ. ρικινολεικοῦ ὀξέος, εἶναι ἐξ
ἴσου καλὴ μὲ τὴν τοῦ σουλφωνομένου δωδεκυλοβεν-
ζολίου. **Γ. Κωτάκης**

**Νέα μέθοδος ξηράσεως νημάτων ἐκ ραγιτών (rayon-
cakes).**—Διὰ τῆς νέας μεθόδου, καλουμένης «διηλεκτρι-
κὸν σύστημα ξηράσεως» καὶ προστατευομένης ὑπὸ
διπλωμάτων εὑρεσιτεχνίας τῆς Ἑταιρείας Dupont, ἐπι-
τυγχάνεται ξηράσεις δι' ὑψισύχων κυμάτων 20 - 50 φο-
ρὲς ταχύτερα ἢ διὰ μεθόδων χρησιμοποιουσῶν ἀτμόν.

Επίσης επειδή η εξάτμισις της υγρασίας είναι όμοιος μορφος εξ όλων των στρωμάτων, τα νήματα παραμένουν συνεχώς εις τας θέσεις των και το ξετύλιγμα γίνεται ομαλότερον.

Ειρήνη Τσαγκαράκη

Νέα συνθετική ις εκ πολυπροπυλενίου. Η Έταιρεία U. S. Rubber Co ανέκοίνωσεν ότι κατόπιν επιτυχών προσπαθειών κατεσκεύασε και θα φέρη συντόμως εις το εμπόριον νέαν συνθετικήν Ινα εκ πολυπροπυλενίου κατάλληλον διά τάπητας. Η νέα ις κατά τους κατασκευαστάς βάφεται κατά τους κλασσικούς τρόπους διά χρωμάτων χρησιμοποιουμένων σήμερον διά την βαφήν του νάυλον, δέν απαιτεί δηλ. νέας μηχανάς, ούτε παρίσταται ανάγκη βαφής εις την μάζαν, ώς συμβαίνει με τας συνήθεις εκ πολυπροπυλενίου συνθετικής Ινας. Κατά τον τρόπον αυτόν παρέχεται μεγαλύτερα ευελιξία εις τον ταπητουργόν διά την βαφήν εις τας ζητουμένας αποχρώσεις εντός μικρού χρονικού διαστήματος. Η νέα ις πλεονεκτεί ακόμη διότι δέν καίγεται εύκόλως, λερώνει δυσκόλως, δέν προσβάλλεται υπό μικροοργανισμών και έχει μεγάλην άντοχήν, ώστε οί εξ αυτής κατασκευαζόμενοι τάπητες να έχουν μακροτάτην ζωήν, κ.τ.λ.

Α. Βασιλειάδης

Καθαρισμός των ακαθάρτων υδάτων της έριοβιομηχανίας.— Ως γνωστόν το μεγαλύτερον μέρος των ακαθάρτων υδάτων της έριοβιομηχανίας προέρχεται εκ του βαφείου και της πλύσεως του έριου. Τα εκ της τελευταίας έργασίας υγρά περιέχουν σάπωνα, άνθρακικόν νάτριον, μικρόν ποσόν πρωτεϊνών, το λίπος του έριου, χρώμα και ακαθαρσίας, διά τον καθαρισμόν των δε πρό της απομακρύνσεως των εκ του έργοστασίου εφαρμόζονται διάφοροι μέθοδοι, κυρίως όμως η δι' όξινίσεως κατεργασία.

Μία νέα μέθοδος στηρίζεται εις την κατεργασίαν των ακαθάρτων υγρών διά χλωριούχου άσβεστιού προς καταβύθισιν τόσον του σάπωνος όσον και του άνθρακικού νατρίου. Η κατεργασία αυτή διασπά το γαλά-

κτωμα, το ίζημα δέ, το όποιον συμπαρασύρει και τα υπόλοιπα στερεά, απομακρύνεται διά διηθήσεως δι' ειδικών κυλινδρικών περιστρεφομένων φίλτρων λειτουργούντων υπό κενόν. Το χρησιμοποιούμενον υλικόν διά την κατασκευήν των φίλτρων είναι γή διατόμων ή πυριτικών άργίλιον. Τα στερεά — μετά λεπτοϋ στρώματος του φίλτρου — αποξέονται εκ των τοιχωμάτων διά καταλλήλου λεπίδος και μεταφέρονται δι' ίμάντος άπ' ευθείας εις φορτηγόν αυτοκίνητον ή άλλον χώρον, προς απομάκρυνσιν εκ του έργοστασίου.

Εις τον κατωτέρω πίνακα δίδεται η σύστασις των υγρών πρό της κατεργασίας και μετ' αυτήν διά της νέας μεθόδου και δι' όξινίσεως.

	Ακάθαρτον υγρόν	Υγρόν καθαρισθέν δι' όξινίσεως	Υγρόν καθαρισθέν διά της νέας μεθόδου
Βιολογικώς απαιτούμενον όξυγόνον	15 - 30 %/00	8,5 %/00	2,7 - 3,8 %/00
Τιμή υπεργαγανικού καλίου	2 - 3 %/00	2 %/00	0,65 - 1 %/00
Αιωρούμενα στερεά	20 - 32 %/00	6,5 %/00	< 1 %/00
Λίπος	17 - 20 %/00	4,5 %/00	< 0,05 %/00
pH	9 - 10	3,95	7 - 7,8

Α. Βασιλειάδης

5^{ON} ΠΑΓΚΟΣΜΙΟΝ ΣΥΝΕΔΡΙΟΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

ὑπό ΣΤΕΦΑΝΟΥ Α. ΚΩΝΣΤΑ

Ἄνω τοῦ ἑνὸς δισ. τόννων πετρελαίου παρήχθησαν τὸ 1962, ἔναντι μόλις 20 ἑκατομ. τὸ 1900.

Τὸ πετρέλαιον καλύπτει 50% τοῦ συνόλου τῶν ἐνεργειακῶν μας ἀναγκῶν, ἔναντι τοῦ 15% ποῦ ἐκάλυπτεν τὸ 1920.

150 ἑκατ. αὐτοκίνητα κυκλοφοροῦν σήμερον εἰς τὸν κόσμον καὶ τὰ 95% τῶν πλοίων κινοῦνται μὲ πετρέλαιον.

Ἀπὸ τὸ 1860 μέχρι σήμερον παρήχθησαν 15 δισ. τόννοι ἀργοῦ πετρελαίου.

Ἴση ποσότης θὰ καταναλωθῇ κατὰ τὰ προσεχῆ 10 ἔτη.

Τὰ ἐξηκριβωμένα παγκόσμια ἀποθέματα πετρελαίου ἀνέρχονται εἰς 40 δισ. τόννους καὶ τὰ πιθανὰ εἰς 500 δισ. Πολλαπλάσια αὐτῶν εἶναι τὰ ποσὰ ὑδρογονανθράκων ποῦ εὑρίσκονται ὑπὸ τὴν μορφήν ἐλαιούχων ἄμμων καὶ πισσοσχιστολίθων καὶ τῶν ὁποίων μελετᾶται ἡ ἐκμετάλλευσις.

Τὰ ἀνωτέρω γεγονότα καθιστοῦν σαφές ὅτι τὸ ἐνδιαφέρον διὰ τὰ λαμβάνοντα χώραν εἰς ἓνα διεθνές συνέδριον μὲ θέμα τὸ πετρέλαιον δὲν περιορίζεται μόνον μετὰξὺ τῶν μελῶν του.

Τὴν 19ην τοῦ παρελθόντος Ἰουνίου συνηντήθησαν εἰς τὴν Φραγκφούρτην ἐπιστήμονες, βιομηχανοὶ καὶ ἔμποροι, ἀσχολούμενοι μὲ τὴν ἀνεύρεσιν, ἐπεξεργασίαν καὶ ἔμπορίαν τοῦ πετρελαίου καὶ τῶν παραπροϊόντων αὐτοῦ. Οἱ κατωτέρω ἀριθμοὶ ἐξηγοῦν διατι ἐδόθη εἰς τὴν συνάντησιν αὐτὴν ὁ χαρακτηρισμὸς «Συνέδριον τοῦ ὑπερθετικοῦ βαθμοῦ».

Ἐκπροσωποῦμεναι χῶραι 62. Συμμετέχοντες περὶπου 6.000. Συνοδὰ πρόσωπα περὶ τὰς 3.000. (Τὸ μεγαλύτερον συνέδριον εἰς τὴν ἱστορίαν τῆς Δυτικῆς Γερμανίας). Διαλέξεις γενικοῦ ἐνδιαφέροντος καὶ εἰσαγωγικοῦ χαρακτῆρος 7. Ἀνακωνώσεις πρωτοτύπων ἐργασιῶν 254 ἀπὸ ἀντιπροσώπους 31 χωρῶν συνολικῆς διαρκείας 185 ὥρων. Αἱ ἐργασίαι αὐταὶ διηρέθησαν εἰς 8 τμήματα καὶ ἡ ἀνάγνωσις ἔγινε παραλλήλως εἰς 10 αἰθούσας.

Συγχρόνως μὲ τὸ συνέδριον ἔλαβε χώραν ἡ διεθνῆς ἐκθεσις βιομηχανίας τοῦ πετρελαίου interoil. Ἀριθμὸς ἐκθετῶν 547. Ἀπασχοληθέντα άτομα 2.500. Ἐπιφάνεια ἐκθέσεως 70.000 τ.μ.

Ἡ ἐναρκτήριος συνεδρίασις εἶχεν ἐξαιρετικῶς ἐπίσημον χαρακτῆρα. Παρέστησαν πολυάριθμοι ὑπουργοὶ μὲ ἐπὶ κεφαλῆς τὸν ἀντικαγκελάριον καθηγητὴν κ. Ἐρχαρτ, πρεσβευταὶ καὶ ἄλλοι ἐπίσημοι.

Πρῶτος ἔλαβε τὸν λόγον ὁ πρόεδρος τοῦ συνεδρίου κ. Ε. Bockelmann, ὁ ὁποῖος, ἀφοῦ ἐτραπέτησεν τοὺς παρισταμένους, ἀνεφέρθη δι' ἄλλων εἰς τὴν ἱστορίαν καὶ σημασίαν τοῦ πετρελαίου καὶ εἰλασε τὸν λόγον του μὲ τὴν φράσιν τοῦ Γαλιλαίου «ἡ ἐπιστήμη καὶ ἡ τέχνη ἀνήκουν εἰς ὅλον τὸν κόσμον καὶ ἐνώπιόν των ἔξαφανίζονται οἱ φραγμοὶ τῆς ἐθνικότητος».

Ἀκολούθως ὁ δήμαρχος τῆς πόλεως καλωσῶρισε τὰ μέλη τοῦ Συνεδρίου καὶ ἐν συνεχείᾳ ὠμίλησεν ὁ κ. Ἐρχαρτ, ἀναφερθεὶς εἰς τὸν ρόλον ποῦ παίζει τὸ πετρέλαιον εἰς τὴν σημερινὴν Δυτικὴν Γερμανίαν, ὡς καὶ εἰς τὰ προβλήματα ποῦ ἀνακύπτουν λόγω τοῦ ἀνταγωνισμοῦ μετὰξὺ τοῦ πετρελαίου (τὸ ὁποῖον κατὰ μέγιστον ποσοστὸν εἰσάγεται) καὶ τοῦ γαιάνθρακος, τοῦ ὁποίου ἡ ἐγγώριος παραγωγή διέρχεται ὀξεῖαν κρίσιν.

Τὴν συνεδρίασιν ἔκλεισεν διάλεξις τοῦ κ. M. J. Rathbone, προέδρου τῆς μεγαλυτέρας ἐταιρείας πετρελαίου τοῦ κόσμου, τῆς Standard Oil Company (New Jersey), μὲ θέμα «τὸ πετρέλαιον εἰς τὴν ὑπηρεσίαν τῆς ἀνθρωπότητος».

Ὁ κ. Rathbone ἀνέφερεν ὅτι τὸ πετρέλαιον καλύπτει σήμερον τὸ 9% τοῦ διεθνούς ἐμπορίου καὶ ὅτι ἡ σχετικὴ μὲ τὸ πετρέλαιον βιομηχανία κατέχει διεθνῶς τὴν πρώτην θέσιν. Διὰ τὴν σύνθεσιν τροφῆς ἀπὸ τὸ πετρέλαιον εἶπεν ὅτι, ἐὰν τὰ θετικὰ ἀποτελέσματα τῶν πειραμάτων βιοσυνθέσεως ἐφαρμοσθοῦν εἰς τὴν πράξιν, τότε θὰ ἀρκέσῃ ποσοστὸν ὀλίγον μεγαλύτερον τοῦ 1% τῆς παγκοσμίου καταναλώσεως, διὰ νὰ προμηθεύσῃ τὰς ἀναγκαίας πρωτεΐνας διὰ τοὺς ὑποσιτιζομένους λαούς.

Τὰς ἐπομένας ἡμέρας ἔλαβον χώραν ἄλλαι δύο γενικοῦ ἐνδιαφέροντος διαλέξεις: τοῦ κ. J. H. London τῆς Royal Dutch Shell περὶ τῆς «ἐπιταχύνσεως τοῦ ρυθμοῦ τῆς τεχνικῆς ἐξελιξέως» καὶ τοῦ κ. A. Giraud τοῦ Γαλλικοῦ Ἰνστιτούτου Πετρελαίου περὶ τῆς «ἐπισημονικῆς προόδου καὶ βιομηχανικῆς ἐξελιξέως εἰς τὸν τομέα τοῦ πετρελαίου».

Αἱ 4 εἰσαγωγικαὶ διαλέξεις εἶχον τὰ ἐξῆς θέματα:

α) Έρευνα διὰ πετρέλαια, β) Γεώτρησης και άντλησις, γ) Κατεργασία του πετρελαίου και πετροχημεία, δ) Η χρησιμοποίησις των προϊόντων του πετρελαίου.

Αί 254 πρωτότυποι ανακοινώσεις ήσαν κατανεμημένα εις τας ακόλουθους 8 κατηγορίας:

I. Γεωφυσική και Γεωλογία. (51 ανακοινώσεις).

Μέρος των ανακοινώσεων περιέγραφε τὰ αποτελέσματα των έρευνών προς άνεύρεσιν πετρελαίου εις διάφορα σημεία της γής. Τὰ περι των εν Έλλάδι έρευνών ξετεθήσαν εις ανακοίνωσιν του διευθυντού του Έλληνικού Ίνστιτούτου Γεωλογίας και Έρευνών Υπεδάφους κ. Κ. Ζάχου μετά συνεργατών του.

Περιεγράφησαν επίσης νεώτεροι μέθοδοι έρεύνης, ως ή μαγνητική διερεύνησις από αεροπλάνου, πρόοδοι εις τον τομέα των σεισμολογικών έρευνών κλπ. Άνεπτύχθησαν επίσης τὰ συμπεράσματα των τελευταίων έρευνών σχετικώς με την γένεσιν των υδρογονανθράκων επί της γής, ως και επί των ουρανίων σωμάτων.

II. Γεώτρησης και Παραγωγή. (39 ανακοινώσεις).

Αί ανακοινώσεις περιλαμβάνουν περιγραφάς γεωτροήσεων εις την ξηράν, υπό την θάλασσαν, εις την άρκτικήν ζώνην κλπ., ως και νέων τύπων γεωτροπάνων.

Ίδιαίτερον ενδιαφέρον παρουσίασαν αί νέα μέθοδοι διὰ την καλύτεραν εκμετάλλευσιν των κοιτασμάτων, δοθέντος ότι διὰ της κλασσικής μεθόδου της άντλήσεως, ποσοστόν μόνον άνέρχεται εις την επιφάνειαν, ενώ τὸ υπόλοιπον, περίπου τὰ 2/3, παραμένει άπορροφημένον εις τὰ πετρώματα. Συμφώνως προς τὰ εκτεθέντα, σήμεραν υπάρχει ή δυνατότης σχεδόν ολοσχεροῦς εξαntλήσεως του κοιτάσματος (κυρίως δι' εκτοπίσεως του πετρελαίου με νερό ή με άέρια υπό πίεσιν), ή εφαρμογή και άπόδοσις όμως των μεθόδων αυτών έξαρτάται από τας τοπικὰς γεωλογικὰς, καθώς και οικονομικὰς συνθήκας.

III. Έπεξεργασία και Έξευγενισμός Πετρελαίου και Φυσικών Αερίων. (25 ανακοινώσεις).

Εις τας εργασίας αυτὰς περιγράφονται τὰ αποτελέσματα των έρευνών διὰ την βελτίωσιν των διαφόρων μεθόδων έξευγενισμού των κλασμάτων του πετρελαίου και διαγράφονται αί προοπτικὰ της μελλοντικής των εξέλιξεως.

Έξετάζονται μέθοδοι διαχωρισμού ώρισμένων κατηγοριών ενώσεων δι' εκχυλίσεως, σχηματισμού συμπλόκων και «μοριακής διηθήσεως» (molecular sieve).

Άναφέρονται μέθοδοι ίσομεριώσεως παραφινικών υδρογονανθράκων. Προτείνονται τρόποι καταπολεμήσεως της μόλυνσεως της ατμοσφαιρας και των υδάτων δι' ειδικής κατεργασίας των αερίων και των άπονέρων. Δύο εργασίαι άσχολούνται με την πλήρη αυτόματοποίησιν, με την βοήθειαν ηλεκτρονικού έγκεφάλου, των έγκαταστάσεων.

Έκείνο τὸ όποιον καθίσταται ιδιαίτερος έμφανές είναι ή συνεχώς αύξανουσα σημασία του υδρογόνου εις την βιομηχανίαν του πετρελαίου. 12 ανακοινώσεις εκ των 25 άσχολούνται με την παραγωγήν υδρογόνου και την χρησιμοποίησιν του διὰ την υδροί-

σομερίωσιν, την υδροπυρόλυσιν, υδροαποθείωσιν (άπόδοσις εις την έλληνικήν των όρων hydroisomerization, hydrocracking, hydrodesulfurization, όπου τὸ «hydro» σημαίνει παρουσία υδρογόνου) και γενικώς την βελτίωσιν των ιδιοτήτων των προϊόντων. Άναφερομεν ως παράδειγμα μίαν των τελευταίων κατακτήσεων προς την κατεύθυνσιν αυτήν. Πρόκειται διὰ τον έξευγενισμόν των λιπαντικών ελαίων δι' υδρογόνωσης, ό όποιος συντελείται με πολὺ καλύτερας άποδόσεις και άποδίδει καλύτερας ποιότητος έλαια από την παλαιάν κατεργασίαν με θεικόν δξύ και άποχρωστικήν γήν.

IV. Πρώται ύλαι διὰ την χημικήν βιομηχανίαν από τὸ πετρέλαιον και τὰ φυσικά άέρια. (41 ανακοινώσεις).

Τὸ πετρέλαιον αποτελεί σήμεραν την σημαντικώτεραν πηγήν πρώτων ύλων της χημικής βιομηχανίας. Εις τας ανακοινώσεις του τμήματος αυτού περιγράφονται τρόποι παραγωγής ενώσεων ή κατηγοριών ενώσεων από τὸ πετρέλαιον, ό καθαρισμός των και ή παρασκευή έξ αυτών νέων παραγώγων.

Αί σημαντικώτεροι πρώται ύλαι είναι τὸ άκετυλένιον και τὸ αϊθυλένιον, τὰ όποια παράγονται κυρίως διὰ πυρολύσεως διαφόρων κλασμάτων του πετρελαίου, ενώ τὸ ποσοστόν του άκετυλενίου που παράγεται από άνθρακασβέστιον, έλαττοῦται συνεχῶς. Σημαντικός αριθμός εργασιών ήσχολεῖτο με την υπό καλύτεραν άπόδοσιν και από ευθηνότερας πρώτας ύλας παραγωγήν των αερίων αυτών, ως και με την ρύθμισιν της μεταξύ των σχέσεως εις τὰ προϊόντα διὰ μεταβολής των συνθηκών της αντιδράσεως.

Ίδιαίτερος ενδιαφέρουσα είναι μία εργασία, άναφερομένη εις τον τομέα παραγωγής τροφής από τὸ πετρέλαιον. Περιγράφεται μία μέθοδος μικροβιολογικής άποπαραφινώσεως του πετρελαίου, κατά την όποιαν αί παραφίνα μετατρέπονται σχεδόν ποσοτικώς εις προϊόντα άφομοιώσιμα από τον ανθρώπινον όργανισμόν.

V. Σύνθεσις, Άνάλυσις, Δοκιμασίαι. (23 ανακοινώσεις).

Αί νέα φυσικὰ μέθοδοι ανάλυσεως έχουν καταστήσει δυνατόν τον πλήρη διαχωρισμόν ίσομερών ενώσεων και τον άκριβή προσδιορισμόν των άκόμη και αν εύρίσκονται εις ποσοστόν μετρούμενον εις μέρος ή ανά εκατομμύριον εις τὸ μίγμα.

Περιγράφονται εφαρμογαί της φωτομετρίας, χρωματογραφίας (κυρίως εις άέριον φάσιν), υπερκλασματώσεως, φασματογραφίας μάζης, μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού, ραδιοχημείας και ήλεκτρονικής μικροανάλυσεως διὰ την εύρεσιν της συνθέσεως του πετρελαίου, και των παραγώγων αυτού, ως επίσης και διὰ τον προσδιορισμόν και έλεγchon των προσθέτων (additives) εις τὰ όρυκτέλαια.

VI. Χρησιμοποίησις των Προϊόντων εκ του Πετρελαίου και των Φυσικών Αερίων. (28 ανακοινώσεις).

Εις αυτὰς αναφέρονται τὰ τελευταία συμπεράσματα των έρευνών διὰ την βελτίωσιν των ιδιοτή-

των και επέκτασιν τῶν ἐφαρμογῶν τῶν πετρελαιοειδῶν καὶ τῶν ἐξ αὐτῶν προϊόντων.

Ἐκτίθενται νέα ἐφαρμογαὶ τῶν ὑγρῶν καυσίμων, λιπαντικῶν, κηρῶν καὶ ἀσφάλτων, πρῶδοι εἰς τὸν τομέα τῶν προσθέτων πρὸς βελτίωσιν ὀρισμένων ιδιοτήτων κλπ. Ἀναφέρομεν ὡς ἰδιαίτερος ἐνδιαφερούσας ἢ ἐπικαίρους, μέθοδον στεγανοποιήσεως τῶν ἀρδευτικῶν ἀλάτων διὰ προσθήκης ἐνὸς γαλακτώματος εἰς τὸ ὕδωρ, μέθοδον συγκρατήσεως τῶν ἀμμοδῶν ἐδαφῶν πρὸς καλλιέργειαν δι' ἐπικαλύψεως αὐτῶν μὲ ὄργανικὸν φίλμ, παραγωγὴν ἐντομοκτόνων, ὡς καὶ τὴν χρῆσιν ὑγρῶν καυσίμων εἰς ὑψικαμίους.

VII. *Τεχνικὴ Μελέτη (καὶ ὕλικὰ κατασκευῆς), Μεταφορὰ.* (31 ἀνακοινώσεις).

Ἀναλύονται οἱ διάφοροι οἰκονομικοὶ καὶ τεχνικοὶ παράγοντες οἱ ὅποιοι πρέπει νὰ λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν κατὰ τὴν ἴδρυσιν τῶν βιομηχανιῶν.

Ἐξετάζονται διάφορα προβλήματα διαβρώσεως καὶ προτείνονται τὰ κατάλληλα ὕλικὰ διὰ διαφόρους χρήσεις.

Μελετῶνται τὰ προβλήματα μεταφορᾶς τῶν πετρελαιοειδῶν καὶ ἰδιαίτερος τῶν ὑδροποιημένων ἀερίων πετρελαίου.

VIII. *Στατιστικὴ καὶ Ἐκπαίδευσις.* (21 ἀνακοινώσεις).

Σειρὰ ἀνακοινώσεων πραγματεύεται τὴν ἐκπαίδευσιν προσωπικοῦ διὰ τὴν κάλυψιν τῶν συνεχῶς αὐξανόμενων ἀναγκῶν τῆς βιομηχανίας τοῦ πετρελαίου.

Μέρος τῶν ἐργασιῶν ἀσχολεῖται μὲ τὴν ἐφαρμογὴν τῶν ἠλεκτρονικῶν ὑπολογιστῶν διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς λειτουργίας τῶν ἐργοστασίων καὶ τὴν μελέτην τῶν τεχνικῶν καὶ ἐμπορικῶν προβλημάτων.

Νέοι τρόποι ἐργασίας προτείνονται διὰ τὴν ἐκτίμησιν τῆς περιεκτικότητος καὶ τὴν ἐκμετάλλευσιν τῶν κοιτασμάτων. Τέλος μελετῶνται αἱ διεθνεῖς ἀνάγκαι εἰς πετρέλαιον καὶ γίνεται μία ἐκτίμησις τῶν παγκοσμίων ἀποθεμάτων πετρελαίου καὶ φυσικῶν ἀερίων.

Ἐκεῖναι ἐκ τῶν 254 ἀνακοινώσεων αἱ ὁποῖαι παρουσιάζον γενικότερον ἐνδιαφέρον κατενεμήθησαν εἰς 14 ὁμάδας καὶ ἀνεγνώσθησαν εἰς εἰδικὰς συνεδριάσεις ὅπου ἐγένετο καὶ συζήτησις ἐπὶ ἐκάστου θέματος μὲ σκοπὸν τὴν ἀνταλλαγὴν ἀπόψεων καὶ τῆς κτηφείσεως πείρας. Τὰ πλήρη πρακτικὰ τοῦ συνεδρίου εἰς 8 τόμους θὰ κυκλοφορήσουν κατὰ τὰς ἀρχὰς τοῦ 1964. Τιμὴ ἀνὰ τόμον 340 δρ. διὰ τὰ μέλη τοῦ συνεδρίου καὶ 450 δρ. διὰ τὰ μὴ μέλη.

Εἰς τὰ πλαίσια τοῦ Συνεδρίου, τοῦ ὁποίου ἡ ὄργανώσις ἐσημείωσεν πλήρη ἐπιτυχίαν, ἐγένοντο συνεστιάσεις, ἐπισκέψεις ἐργοστασίων καὶ ἐκδρομαί. Ὑπῆρχεν εἰδικὸν πρόγραμμα διὰ τὰς συζύγους τῶν παρισταμένων.

ΕΚΤΟΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΝ ΣΥΜΠΟΣΙΟΝ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΕΠΤΙΔΙΩΝ

Ἀθῆναι, Σεπτέμβριος 1963

Κατὰ τὸ διάστημα 15-20 Σεπτεμβρίου 1963 συνήλθεν εἰς Ἀθήνας τὸ Ἐκτον Εὐρωπαϊκὸν Συμπόσιον Χημείας Πεπτιδίων. Ἡ ὄργανώσις τοῦ Συμποσίου ἐγένετο ὑπὸ τοῦ Ἐργαστηρίου Ὄργανικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

Εἰς τὰς ἐργασίας τούτου συμμετέσχον ἐπιστήμονες ἐξ ἔνδεκα εὐρωπαϊκῶν χωρῶν (Ἀγγλία, Αὐστρία, Γαλλία, Δ. Γερμανία, Ἑλβετία, Ἰταλία, Ὀλλανδία, Οὐγγαρία, Ρωσία, Τσεχοσλοβακία καὶ Ἑλλάς), παρευρέθησαν δὲ προσκληθέντες καὶ ἐπιστήμονες ἐξ Η.Π.Α. καὶ Ἰσραήλ. Οὕτω ἐξ Ἀγγλίας προσῆλθον οἱ καθηγηταὶ κ.κ. Rydon, Kenner κ.ἄ., ἐκ τῆς Δ. Γερμανίας οἱ καθηγηταὶ κ.κ. Wieland, Weygand κ.ἄ., ἐξ Ἑλβετίας οἱ καθηγηταὶ κ.κ. Brenner καὶ Schwyzer κ.ἄ., ἐκ τῆς Γαλλίας ὁ καθηγητὴς κ. Lederer καὶ ὁ κ. Μπρίκας, ἐκ τῆς Ρωσίας ὁ καθηγητὴς κ. Shemyakin κ.ἄ., ἐκ τῆς Τσεχοσλοβακίας ὁ κ. Rudinger κ.ἄ., ἐξ Η.Π.Α. ὁ κ. Sheehan, ὁ κ. Craig κ.ἄ. Ἐξ ἐλληνικῆς πλευρᾶς ἔλαβον μέρος ὁ καθηγητὴς κ. Λ. Ζέρβας ὡς καὶ οἱ Ἰ. Φωτάκη, Δ. Θεοδωρόπουλος, Γ. Στελακάτος, Χ. Ζιούδρου, Ἀ. Κοσμάτος, Β. Μπέζα, Ἰ. Σουχλέρη, Ν. Γκέλης κ.ἄ.

Ὁ κ. Ζέρβας ἀφοῦ προσεφώνησε συντόμως τοὺς συνέδρους παρεκάλεσεν ἀκολούθως τὸν καθηγητὴν κ. Brenner νὰ προεδρεύσῃ τοῦ Συμποσίου.

Αἱ ἀνακοινώσεις εἶχον κατανεμηθῆ εἰς ἑπτὰ κατηγορίας, ἀναλόγως τοῦ περιεχομένου των, ὡς ἑξῆς:

α) Μέθοδοι συνθέσεως.

β) Ρακεμίωσις.

γ) Ἀποικοδόμησις πεπτιδικῶν ἀλύσεων.

δ) Σύνθεσις φυσικῶν πολυπεπτιδίων καὶ ἀναλόγων. Χημικὴ δομὴ καὶ βιολογικὴ δράσις.

ε) Σύνθεσις καὶ ἰδιότητες εἰδικῶν τινῶν πεπτιδίων. στ) Εἰδικὰ προβλήματα σχετιζόμενα πρὸς τὰ μὴ συνῆθη ἀμινοξέα. Μὴ κανονικὰ πεπτιδία, καὶ

ζ) Χημικαὶ καὶ φυσικαὶ ἰδιότητες τῶν πεπτιδίων.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ Συμποσίου ἐγένοντο τεσσαράκοντα ἐξ ἑξῶν ἀνεκκοινώσεως ἀνακοινώσεις. Οὕτω ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Schwyzer ἀνεκοινώθη ἡ ὀλικὴ σύνθεσις τῆς ὁρμόνης ACTH. Ὁ κ. Craig ἀνεκοίνωσεν ἐργασίαν ὑπὸ τὸν τίτλον The characterization of peptides by diffusion through membranes, ὁ καθηγητὴς κ. Wieland ἐργασίαν τοῦ ὑπὸ τὸν τίτλον Cyclisierung von Peptiden, Besonders an Thioäthern, ὁ καθηγητὴς κ. Weygand ἐργασίαν τοῦ ὑπὸ τὸν τίτλον Über Gaschromatographie in der Peptid-Chemie, ὁ καθηγητὴς κ. Rydon ἐργασίαν ὑπὸ τὸν τίτλον The synthesis and polymerization of peptides containing lysine and glutamic acid residues, ὁ καθηγητὴς κ. Shemyakin ἐργασίαν ὑπὸ τὸν τίτλον Activation of peptide bonds by acylation, καὶ ὁ καθηγητὴς κ. Lederer ἐργασίαν ὑπὸ τὸν τίτλον Structure de quelques peptidolipides des mycobactéries et Nocardia, ὁ κ. Μπρίκας ἐργασίαν ὑπὸ τὸν τίτλον Synthèse des peptides non-symétriques de l'acide α, α-diaminopimélique.

Ἀπὸ ἐλληνικῆς πλευρᾶς ὁ κ. Γ. Στελακάτος ἀνε-

κοίνωσεν εργασία των Ε. Γαζή, Δ. Μποροβά, Χ. Χαμαλίδη, Γ. Στελακάτου και Λ. Ζέρβα υπό τον τίτλον *New methods in peptide synthesis*, ο δε κ. Α. Κοσμάτος ανέκοίνωσεν εργασία των Α. Κοσμάτου, Ι. Φωτάκη και Λ. Ζέρβα υπό τον τίτλον *The synthesis of an oxytocin type fragment of insulin*. Αί τελευταίαι αὐταί ἀνακινώσεις ἐγένοντο ἐπὶ τῇ βάσει ἐρευνητικῶν ἐργασιῶν διεξαχθεισῶν ἐν τῷ Ἐργαστηρίῳ Ὄργανικῆς Χημείας τοῦ Παν/μίου Ἀθηνῶν. Ἐπίσης ἡ κ. Φωτάκη ἀνεκοίνωσεν εργασία της ἐκπονηθεῖσαν εἰς τὸ Ἐργαστήριον Βιοχημείας τοῦ Παν/μίου Cornell μετὰ τοῦ καθηγητοῦ κ. V. Du Vigneaud, ὑπὸ τὸν τίτλον *Synthesis and some biological properties of 4-deamido oxytocin (4-glutamic acid oxytocin)*. Ὁ κ. Δ. Θεοδωρόπουλος ἀνεκοίνωσεν εργασία του μετὰ τῆς δίδος Ι. Σουχλέρη ὑπὸ τὸν τίτλον *Studies with synthetic phosphopeptides by counter-current distribution*. Ἡ εργασία αὕτη ἐξεπονήθη εἰς τὸ Ἐργαστήριον Ὄργανικῆς Χημείας τοῦ Ε.Μ.Π. Ἡ δὲ Ζιούδρου ἀνεκοίνωσεν εργασία της μετὰ τοῦ κ. G. L. Schmir ἐκπονηθεῖσαν εἰς τὸ Ἐργαστήριον Βιοχημείας τοῦ

Πανεπιστημίου Yale ὑπὸ τὸν τίτλον *The participation of the amide (peptide) function in the solvolysis of phosphotriesters derived from serine and ethanolamine*.

Ἀπὸ πλευρᾶς κοινωνικῶν ἐκδηλώσεων, τὸ Πανεπιστήμιον Ἀθηνῶν ἐδεξιώθη τοὺς συνέδρους τὴν ἐσπέραν τῆς 15/9. Τὴν 18/9 οἱ σύεδροι ἐξέδραμον εἰς Δελφοὺς ὡς προσκεκλημένοι τοῦ διοργανώσαντος τὸ Συμπόσιον Ἐργαστηρίου Ὄργανικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν, τὴν δὲ 19/9 παρετέθη δείπνον πρὸς τιμὴν τῶν συνέδρων εἰς τὸ ξενοδοχεῖον King George.

Εἰς τὰς δαπάνας διὰ τὸ ὡς ἄνω Συμπόσιον συμμετέσχον οἱ Ciba S. A., Basle, Industrie - Produkte Handels AG., Zürich (Dr. C. Gherstos und Th. Gherstos), Χρωματουργεῖα Πειραιῶς, Δ. Δελῆς, Α.Ε. Adello, Π. Μπακάκος Α.Ε., Ι. Κωνσταντάτος καὶ Υἱοί, Κ. Α. Κανάρογλου, Ἰ. Νειάδας καὶ Υἱοί, Κ. Α. Δαμβέργης Α.Ε., Ε.Μ. Πολυτεχνεῖον καὶ Πανεπιστήμιον Ἀθηνῶν.

Ἀπεφασίσθη ὅπως τὸ ἐπόμενον Συμπόσιον λάβη χώραν εἰς Βουδαπέστην. Δ. Χούλης

2ον Διεθνὲς Θερινὸν Σεμινάριον Θεωρητικῆς Χημείας

Κωνσταντία, Σεπτέμβριος 1963

Τὸ Πανεπιστήμιον τῆς Φραγκφούρτης, διὰ τοῦ Διευθυντοῦ τοῦ Ἰνστιτούτου Φυσικοχημείας αὐτοῦ Καθ. κ. Η. Hartmann, διοργανώνει κατ' ἔτος διεθνή θερινὰ σεμινάρια ἐπὶ θεμάτων Θεωρητικῆς Χημείας εἰς Κωνσταντίαν ἐπὶ τῆς λίμνης Bodensee.

Τὸ ἐφετεινὸν σεμινάριον ἔλαβεν χώραν ἀπὸ 2 ἕως 20 Σεπτεμβρίου καὶ εἶχεν ὡς θέμα τὴν Θεωρίαν τῶν συστημάτων π-ἠλεκτρονίων. Συμμετέσχον 182 ἐπιστήμονες ἐκ διαφόρων χωρῶν. Τὰ κυριώτερα ἐκ τῶν ἀναπτυχθέντων ζητημάτων ἦσαν :

1) Εἰσαγωγή εἰς τὴν Κβαντομηχανικὴν, ὑπὸ Καθ. Η. Hartmann (Φραγκφούρτη).

2) Ἡ μέθοδος τῶν γραμμικῶν συνδυασμῶν ἀτομικῶν ἰδιοσυναρτήσεων, ὑπὸ Δρος Η. Preuss (Μόναχον).

3) Ἡ στοιχειώδης Θεωρία Hückel, ὑπὸ Καθ. Ε. Heilbronner (Ζυρίχη).

4) Ἐπέκτασις τῆς Θεωρίας Hückel, ὑπὸ Καθ. Ε. Ruch (Μόναχον).

5) Ἀπλὴ ἐπέκτασις τῆς Θεωρίας Hückel ὥστε νὰ περιλαμβάνη τὰς ἀπωθήσεις ἠλεκτρονίων, ὑπὸ Καθ. R. G. Parr (Βαλτιμόρη).

6) Ἡ μέθοδος τοῦ ἠλεκτρονικοῦ ἀερίου, ὑπὸ Καθ. Η. Kuhn (Marburg).

7) Προσεγγιστικαὶ μέθοδοι εἰς τὴν Κβαντομηχανικὴν, ὑπὸ Καθ. R. McWeeny (Keele, Ἀγγλ.).

8) Ἡ ἱκανότης ὀργανικῶν ἐνώσεων πρὸς ἀντίδρασιν, ὑπὸ Καθ. Ε. Heilbronner, Καθ. Μ. Simonetta, (Μιλάνον) καὶ Καθ. Κ. Fukui (Kyoto, Ἰαπ.).

9) Θεμελίωσις τῆς Θεωρίας ἐπὶ φασματοσκοπικῶν δεδομένων, ὑπὸ Καθ. G. Scheibe (Μόναχον), Δρος G. Hohlneicher (Μόναχον), Δρος F. Dörr (Μόναχον), Καθ. G. J. Hoijtink (Amsterdam) κ.λ.π.

Ἐξ ἄλλου τῶν ἀπογευματινῶν ἀσκήσεων ἐπεμειλήθη ἱκανὸν ἐπιτελεῖον κυρίως ἐκ τῶν βοηθῶν τοῦ Καθ. κ. Η. Hartmann.

Ζωηρὸν ἐνδιαφέρον ἐπίσης προεκάλεσαν αἱ συζητήσεις ἐπὶ τῶν πλεονεκτημάτων καὶ μειονεκτημάτων τῶν διαφόρων προσεγγιστικῶν μεθόδων ὑπολογισμοῦ.

Τὰ σεμινάρια ταῦτα ὑποστηρίζονται ὑπὸ τῆς Ἐπιτροπικῆς Ἐπιτροπῆς τοῦ NATO. Θέμα τῆς συναντήσεως τοῦ 1964 θὰ ἀποτελέσῃ, πιθανῶς, ἡ Θεωρία τῶν Ταχυτήτων Ἀντιδράσεων. Κ. Πολυδωρόπουλος

Σκοτικὸν Συνέδριον

Ἐδιμβούργον, 25 - 27/9/63

Πρόκειται δι' ἔθνικὸν Συνέδριον ὀργανούμενον ἐν συνεργασίᾳ πρὸς τὸ ἴδρυμα Χημικῶν Μηχανικῶν. Περιλαμβάνει :

1. Συμπόσιον «Χημικῆς Μηχανικῆς εἰς τὰς μεταλλουργικὰς βιομηχανίας» καὶ

2. Συμπόσιον «Χημικομηχανικαὶ ἀπόψεις ἠλεκτροχημικῶν κατεργασιῶν».

Ὁ συμμετέχων εἰς τὸ συνέδριον θὰ δικαιούται νὰ ἐπισκεφθῇ διάφορα ἐργοστάσια.

Εἰς τὸ πρῶτον Συμπόσιον ἡ ἔμφασις εἶναι μᾶλλον εἰς τὴν πρᾶξιν παρὰ εἰς τὴν θεωρίαν με συμβολὴν ἀντιπροσώπων τεσσάρων ἐταιρειῶν χάλυβος, τεσσάρων ἐργοστασιαρχῶν μὴ σιδηρούχων μετάλλων, τριῶν πανεπιστημιακῶν σχολῶν, καὶ δύο βιομηχανῶν.

Κατά την πρώτην συνεδρίασιν θά εξετασθώσι αι μεταλλουργικαί κατεργασίαι ώς πρός τας χημικοτεχνικές των απόψεις, περιλαμβανομένων χημικών και φυσικών φαινομένων, ώς ή απομάκρυνσις εξωθέρμων προσμίξεων, συσπείρωσις λεπτών ύλικών, εξισώσεις θερμικής μεταφοράς εις σιτβαγμένους σωρούς, άπ' ευθείας άναγωγή όξειδίων του σιδήρου δι' αερίων και στερεών καυσίμων, άποθήκευσις και έμπορία ύγρου και αερίου όξυγόνου.

Κατά την δευτέραν συνεδρίασιν ή έμφασις θά εύρίσκειται εις μεταφοράν θερμότητος και μάξης και ροήν ύγρων εις τυπικάς κατεργασίας μη σιδηρούχων μετάλλων. Αι δύο άρχικαί άνακοινώσεις άφορουν χημικοτεχνικές απόψεις τής κατεργασίας Bayer διά παραγωγήν όξειδίων του άργιλίου και προβλήματα σχεδιάσεως καμίνων δι' ηλεκτρολυτικήν παραγωγήν άργιλίου. Άκολουθοϋν άνακοινώσεις άφορώσαι μεταφοράν θερμότητος και μάξης εις στατικούς σωρούς άντιδρώντων στερεών και ίδίως την έπίτηξιν (sintering) θειούχου ψευδαργύρου· τά χαρακτηριστικά ροής τετηκότος μολύβδου και την έπίδρασιν των ώς πρός την σχεδίασιν φραγμάτων, άντλιών και άναμικτήρων· μεταφοράν μάξης εις μεσοεπιφανείας ύγρου-ύγρου μεταλλουργικής σπουδαιότητος και άνάλυσιν τής ροής θερμότητος εις συνεχή χύτευσιν.

Είναί βέβαιον, ότι ή άνάλυσις και σχεδίασις μεταλλουργικών κατεργασιών εις όρους βασικών άρχών μηχανικών κατεργασιών θά άναπτυχθί ίσχυρώς εις

την έρχομένην δεκαετίαν. Το συνέδριον παρέχει την εύκαιρίαν εις χημικούς μηχανικούς και μεταλλουργούς ν' άνταλλάξουν απόψεις έπ' αυτού του ένδιαφέροντος πεδίου.

Τό δεύτερον συμπόσιον περιλαμβάνει τρεις άνακοινώσεις κατεργαστών ηλεκτροχημικών έργοστασιών, δύο άνακοινώσεις Πανεπιστημίων, μίαν χημικού κατεργαστοϋ, μίαν κατεργαστοϋ μη σιδηρούχων μετάλλων και μίαν αύθεντίας άτομικής ένεργείας.

Τά πρός συζήτησιν θέματα περιλαμβάνουν ηλεκτρολυτικήν διάλυσιν μετάλλων, προσδιορισμόν τών θερμοδυναμικών στοιχείων διαφόρων άντιδράσεων και ύλικών χρησιμοποιουμένων κατά τόν μετασχηματισμόν και την άναγωγήν του ούραίου, συνθήκας διά την έπιτυχή χρήσιν ηλεκτροχημικών άνόδων τιτανίου, μηχανικά προβλήματα σχεδιάσεως συσκευής ηλεκτρολύσεως διά παραγωγήν όξυγόνου και ύδρογόνου ύψηλης πιέσεως, τας σπουδαιότερας παραμέτρους, χαρακτηριστικάς άποδόσεις και κόστος σχεδίου κατά την σχεδίασιν έργοστασιών ηλεκτροδιαλύσεως, την έπιρροήν καθαρότητος τής άλμης εις subsidiary κατεργασίας ηλεκτροδίου με συνέπειαν άπωλείας εις την άπόδοσιν του ηλεκτρικού ρεύματος έν τή στήλη του ύδραργύρου και την σχεδίασιν και την κατασκευήν αύτομάτων έργοστασιών γαλβανώσεως.

Περαιτέρω πληροφορία: The Institution of Chemical Engineers, 16, Belgrave Square, London, S.W. 1.

4ον Διεθνές Συνέδριον 'Επιφανειακώς 'Ενεργών Ουσιών

Βουξέλλαι, 7-12/9/1964

Αί Εύρωπαϊκαί 'Επιτροπαί, μέλη τής Διεθνούς 'Επιτροπής τών έπιφανειακώς ενεργών ουσιών, θά όργανώσουν τό ώς άνω συνέδριον έπί τών νεωτέρων προόδων έρεΰνης και χρήσεως τών έπιφανειακώς ενεργών ουσιών.

'Η έπιτροπή όργανώσεως του συνεδρίου με Πρόεδρον τόν Dr. W. Hagge (Γερμανία), Άντιπρόεδρον τόν κ. E. Mayolle (Γαλλία) και πρόεδρον τής έπιστημονικής έπιτροπής τόν καθηγητήν J. T. Davies (Μεγάλη Βρεταννία), άπέστειλε την έγκύκλιον άρ. 2 με πρόσκλησιν συμμετοχής εις τό Συνέδριον. 'Εκτός τών γενικών πληροφοριών ώς πρός την έγγραφήν, τό δικαίωμα συμμετοχής κ.λ.π., ή έγκύκλιος καθορίζει τό έπιστημονικόν πρόγραμμα, τό όποιον περιλαμβάνει 3 τομείς, ύποδιαιρουμένους εις 17 ομάδας. Περιέχει έπίσης τούς κανονισμούς του Συνεδρίου και τας άναγκαίας ύποδείξεις διά την έγγραφήν άνακοινώσεως.

Τομής Α ύπό την διεύθυνσιν του καθηγ. F. Asinger (Γερμανία), άφορᾷ εις την χημείαν.

Τομής Β ύπό την διεύθυνσιν του καθηγ. J. Th. Overbeek (Κάτω Χώραι) άφορᾷ εις την φυσικήν.

Τομής C ύπό την διεύθυνσιν του καθηγ. C. Raquet (Γαλλία) άφορᾷ εις τας τεχνικάς έφαρμογὰς τών έπιφανειακώς ενεργών ουσιών.

'Η έγγραφη άνακοινώσεως δέον νά γίνη μέχρι 1ης 'Οκτωβρίου 1963 και ή παράδοσις του πρωτοτύπου κειμένου μέχρι 1ης Μαρτίου 1964 εις την γενικήν γραμματεΐαν.

Οί άναγνώσται του παρόντος και ένδιαφερόμενοι διά τό Συνέδριον δύναται νά λάβουν την έγκύκλιον άρ. 2 και τὰ έντυπα έγγραφής άπευθυνόμενοι εις Secretariat Général du IVme Congrès International de la Détérgence, 49, Square Marie - Louise, Bruxelles 4, Belgique.

'Επαγγελματικά συζητήσεις κατά τό 13ον Συνέδριον Χημικών Μηχανικών εις Μόντρεαλ

Θά γίνουν άπό 19-23/10/63 εις τό Queen Elizabeth Hotel, Montreal. Θά άφορουν εις τὰ άκόλουθα θέματα:

1. Πρακτικά όδηγία πρός μέτρησιν τής διαβρώσεως εις χημικά έργοστάσια.

2. 'Εκπαιδευσις του προσωπικοϋ έποπτείας εις χημικά έργοστάσια.

3. 'Απόψεις έπί τής χημικής βιομηχανίας ύπό άντιπροσώπων έργοστασιών κυτταρίνης και χάρτου, χρωμάτων, ελαστικών, σάπωνος και μεταλλείων.

Πληροφορία: D.R. Cooke, C.T.I., P.O. Box 10 Montreal, Quebec, Canada.

Η ΚΙΝΗΣΙΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Ἡ Ἐνωσίς μας ἐγκατεστάθη ἤδη εἰς τὸν ἰδιόκτη-
τόν της ὄροφον (6ον) τοῦ ἐπὶ τῶν ὁδῶν Κάνιγγος 27
καὶ Καποδιστρίου κτιρίου τὴν 20 τ. μ. Εἰς τὴν μεγά-
λην αἴθουσαν τῶν νέων της Γραφείων ἔλαβε χώραν
καὶ ἡ Γενικὴ Συνέλευσις τῶν μελῶν της τὴν 25ην Σε-
πτεμβρίου.

Οἱ συνάδελφοι θὰ πρέπει νὰ ἐπισκέπτονται τὰ νέα
Γραφεῖα τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ διὰ νὰ τὰ γνωρίσουν, ἀλλὰ
καὶ νὰ δίδουν τὰς γνώμας των διὰ τὴν ἐπίπλωσιν
των, ὡς καὶ διὰ τὸ κυλικεῖον, τὰς βιβλιοθήκας, τὸν
φωτισμὸν κλπ., λαμβάνοντες γνώσιν καὶ τῶν σχεδίων,
τῶν καταρτισθέντων ὑπὸ τοῦ Ἀρχιτέκτονος. Αἱ ἐπι-
σκέψεις αὗται θὰ βοηθήσουν πολὺ εἰς τὸν σχηματισμὸν
κοινῆς γνώμης διὰ τὰς δημιουργηθείσας νέας ἐπιβα-
ρύνσεις, ὥστε νὰ γίνουσι κήρυκες εἰς τὸν κόσμον τῶν
Χημικῶν τῆς ἐπιτακτικῆς ἀνάγκης τῆς ἐπιτυχίας τοῦ
προγραμματιζομένου Ἐράνου μεταξὺ τῶν συναδέλφων,
διὰ τὴν κάλυψιν τῶν ἀναγκῶν τούτων, ὡς καὶ τῆς ἐξο-
φλήσεως τοῦ δανείου τῶν 650.000 δραχμῶν, τοῦ συνα-
φθέντος διὰ τὴν ἐξόφλησιν τῆς ἀξίας τοῦ ὁρόφου.

Ὑπενθυμίζομεν καὶ πάλιν εἰς τοὺς συναδέλφους,
ὅτι ἐκάστην πρώτην Παρασκευὴν τοῦ μηνὸς γίνονται
αἱ συγκεντρώσεις, καθ' ἃς οὗτοι ἔρχονται εἰς ἐπαφὴν
μὲ τὸ Δ.Σ., λαμβάνουν γνώσιν τῶν ἐνεργειῶν του, ἐκ-

φράζουσι τὰς γνώμας των καὶ θέτουσι προτάσεις καὶ
θέματα εἰς τὸ Δ.Σ.

Συστάσεις γίνονται καὶ πρὸς ἐπαγγελματικούς καὶ
τοπικούς Συλλόγους τῶν Χημικῶν, ὅπως ἔρχονται εἰς
ἐπαφὴν μὲ τὸ Δ.Σ., θέτοντες τὰ ζητήματά των καὶ ἰδίως
ἐκεῖνα, τὰ ὁποῖα δὲν κατάρθωσαν νὰ ἐπιλύσουν μόνοι
τῶν καὶ εἶναι ἀπαραίτητος καὶ ἡ βοήθεια τοῦ Δ.Σ. τῆς
Ε.Ε.Χ.

Ὑπενθυμίζεται εἰς τοὺς συναδέλφους νὰ ἐπισπεύ-
σουν τὰς δηλώσεις των διὰ τὴν συμμετοχὴν των εἰς
τὰς προγραμματισθείσας ὑπὸ τοῦ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ. Ἐπι-
τροπὰς, αἵτινες περιγράφονται εἰς τὴν ἐγκύκλιον 308,
τὴν δημοσιευθεῖσαν εἰς τὸ τεύχος Ἰουλίου ἐ.ἔ. τῶν Χη-
μικῶν Χρονικῶν.

Ὑπενθυμίζεται ἀκόμη εἰς τοὺς συναδέλφους, ὅτι
λειτούργει παρὰ τῆ Ε.Ε.Χ. Γραφεῖον εὑρέσεως ἐργα-
σίας διὰ τοὺς ἀνέργους χημικούς καὶ οἱ ἔχοντες ἀνάγκη
νὰ ἀπευθύνονται εἰς αὐτό. Μέχρι τοῦδε ἐξευ-
ρέθη ἐργασία εἰς πολλοὺς συναδέλφους καὶ αἱ προσ-
φοραὶ ἐργασίας ὑπὸ τῶν ἐνδιαφερομένων ἐργοδοτῶν
συνεχίζονται. Ἐπειδὴ αἱ προσφερόμεναι ἐργασίαι πολ-
λάκις ἀπαιτοῦν καὶ εἰδικὰ προσόντα, εἶναι σκόπιμον
νὰ ἐνημερώνεται σχετικῶς τὸ Γραφεῖον, ὥστε καὶ ἡ
προσπάθειά του νὰ ἔξη μεγαλύτερας ἐπιτυχίας.

Η ΚΙΝΗΣΙΣ ΤΩΝ ΚΛΑΔΙΚΩΝ ΣΥΛΛΟΓΩΝ

Εὐρεία σύσκεψις Χημικῶν Β. Ἑλλάδος

Τὴν 18/9/63 ἐπραγματοποιήθη εἰς τὸ ἐντευκτήριον
τοῦ Συνδέσμου Χημικῶν Βορείου Ἑλλάδος κοινὴ εὐ-
ρεία σύσκεψις τῶν διοικητικῶν συμβουλίων τῆς Ἐνώ-
σεως Ἑλλήνων Χημικῶν καὶ τοῦ Συνδέσμου Χημικῶν
Βορείου Ἑλλάδος, εἰς ἣν μετέσχον καὶ ἕτεροι Ἀθη-
ναῖοι καὶ Θεσσαλονικεῖς χημικοί.

Κατὰ τὴν σύσκεψιν, ὁ Πρόεδρος τῆς Ἐνώσεως Ἑλ-
λήνων Χημικῶν κ. Γ. Τερμεντζῆς καὶ ὁ σύμβουλος αὐ-
τῆς κ. Νικ. Καρνῆς, ἀνεκοίνωσαν διεξοδικῶς τὸ πρό-
γραμμα καὶ τὰς πρώτας ἐπιτεύξεις τοῦ νεοσυσταθέν-
τος διοικητικοῦ συμβουλίου, εἰς ὃ,τι ἀφορᾷ τὴν ἀπό-
κτησιν μεγάλου καὶ πολυτελοῦς ἐντευκτηρίου τῆς Ἐ-
νώσεως εἰς Ἀθήνας, τὴν σύσφιξιν τῶν σχέσεων μετ'
ἄλλων ἐπιστημονικῶν καὶ ἐπαγγελματικῶν ὀργανισμῶν,
τὴν ἔντονον προβολὴν τοῦ κλάδου, τὴν οὐσιώδη βελ-
τίωσιν τῶν συλλογικῶν συμβάσεων, τὴν ἐπὶ νέων βά-
σεων διαμόρφωσιν τοῦ περιοδικοῦ «Χημικὰ Χρονικά»,
τὴν ἐνεργὸν καὶ συστηματικὴν συμμετοχὴν τῆς Ἐνώ-
σεως εἰς διεθνεῖς ἐπιστημονικὰς ἐκδηλώσεις, συνέδρια,
ἐκθέσεις κ.ἄ.

Ἐπηκολούθησεν συζήτησις καὶ ἀντηλλάγησαν ἀ-
πόψεις τὸσον ἐπὶ τῶν συζητηθέντων, ὅσον καὶ ἄλλων
βασικῶν θεμάτων τοῦ κλάδου.

Εἰδικώτερον ἐτονίσθη ἡ ἀνάλογη ἀνάγκη θεσπί-

σεως καὶ συστάσεως τοῦ Χημικοῦ Ἐπιμελητηρίου τῆς
Ἑλλάδος, συμφώνως πρὸς τὰς ἀποφάσεις τῶν τελευ-
ταίων πανελληνίων χημικῶν συνεδρίων, τὸσον πρὸς εὐ-
ρυτέραν ἀξιοποίησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τῆς χώ-
ρας, ὅσον καὶ πρὸς ἀνύψωσιν τοῦ τεχνικοῦ, ἐπιστημο-
νικοῦ καὶ οἰκονομικοῦ τῆς ἐπιπέδου, σήμερον μὲ τὴν
εἰσδοχὴν τῆς Ἑλλάδος εἰς τὴν ΕΟΚ.

Συνεζητήθη ἐπίσης ἡ σύστασις ἐπιτροπῶν μελετῶν
καὶ ἐρευνῶν, καθὼς καὶ ἡ ὀργάνωσις τῆς «Ἐβδομά-
δος τῆς Χημείας».

Ἐνωσις Χημικῶν Βιολόγων

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ἐνώσεως Χημι-
κῶν Βιολόγων, καθιστᾷ γνωστὸν εἰς τὰ μέλη της ὅτι
συνεδριάζει ἀνὰ δεκαπενθήμερον καὶ ἡμέραν Τρίτην
ὥρα 8 μ.μ. ἀντὶ τῆς Πέμπτης, ὡς πρότερον εἶχεν ἀνα-
κοινωθῆ, ἀρχῆς γενομένης ἀπὸ τῆς 8/10/63. Κατὰ τὴν
ἐν λόγῳ ἡμέραν παρέχονται πληροφορίαι πρὸς πάντα
ἐνδιαφερόμενον.

Ἐπίσης τὸ Δ.Σ. καλεῖ τοὺς βιοχημικούς συναδέλ-
φους, ὅπως προσέλθουν εἰς τὰ νέα γραφεῖα τῆς Ε.Ε.Χ.
Κάνιγγος 27 τὴν 26ην Νοεμβρίου ἡμέραν Τρίτην καὶ
ὥρα 7.30 μ.μ. διὰ τὴν ἀπὸ κοινοῦ συζήτησιν θεμά-
των ἀφορῶντων εἰς τὸν κλάδον καὶ ἀνταλλαγὴν γνω-
μῶν ἐπ' αὐτῶν.

ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ Γ. Χ. Κ. ΚΑΙ Α. Χ. Σ.

Περὶ ἐγκρίσεως παρασκευῆς καὶ κυκλοφορίας παρασκευάσματος ὑπὸ τὴν ἐπωνυμίαν «ΓΑΛΑ-ΣΟΚΟΛΑΤΑ»

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟΝ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ
ΓΕΝΙΚΟΝ ΧΗΜΕΙΟΝ ΤΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ
ΑΝΩΤΑΤΟΝ ΧΗΜΙΚΟΝ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΝ

Ἐχοντες ὑπ' ὄψιν 1) τὸ 27530/63 ἔγγραφο τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους, δι' οὗ διαβιβάζεται ἡ ἀπὸ 22-6-1963 αἰτησις τῆς Α. Ε. ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧ. ΓΑΛΑΚΤΟΣ περὶ ἐγκρίσεως κυκλοφορίας παρασκευάσματος ὑπὸ τὴν ἐπωνυμίαν «ΓΑΛΑ-ΣΟΚΟΛΑΤΑ», 2) τὸ ἐδάφιον δ' τῆς παραγράφου 8 τοῦ ἄρθρου 6 τοῦ Νόμου 4328/1929 «περὶ συστάσεως Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους», 3) τὸ ἄρθρον 4 τοῦ Διατάγματος τῆς 31ης Ὀκτωβρίου 1929 «περὶ κανονισμοῦ τῆς λειτουργίας καὶ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Ἀνωτάτου Χημικοῦ Συμβουλίου» καὶ λαβόντες ὑπ' ὄψιν τὰ ὑπὸ κρίσιν ἡμῶν τεθέντα στοιχεῖα.

Ἀποφαινόμεθα

Ἐγκρίνομεν τὴν παρασκευὴν καὶ κυκλοφορίαν παρασκευάσματος, συγκειμένου ἐκ νωποῦ γάλακτος παστεριωμένου, σοκολάτας καὶ σακχάρους ὑπὸ τὴν ὀνομασίαν «ΓΑΛΑ-ΣΟΚΟΛΑΤΑ», περιεκτικότητος εἰς λίπος τουλάχιστον 3,30 % καὶ σακχάρου (ὕπολογιζομένου εἰς καλαμοσάκχαρον) 8, — %.

Τὰ χρησιμοποιηθησόμενα πρὸς παρασκευὴν νωπὸν γάλα καὶ σοκολάτα, δεόν ὅπως πληρῶσι τοὺς ὅρους τῶν κειμένων διατάξεων τοῦ Κώδικος Τροφίμων καὶ ποτῶν καὶ τῶν σχετικῶν ἀποφάσεων τοῦ Α.Χ.Σ.

Τὸ παρασκεύασμα θὰ φέρεται εἰς τὴν κατανάλωσιν ἐντὸς δοχείων ἐκ πλαστικῆς ὕλης μετὰ καλύμματος (πώματος), ὡσαύτως ἐκ πλαστικῆς ὕλης, προσκεκολλημένου ὕδατοστεγῶς.

Ἐν Ἀθήναις τῆ 23ῃ Ἰουλίου 1963

ΠΡΟΚΗΡΥΞΙΣ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΩΝ

ΤΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΑΤΙΚΩΝ ΥΠΟΤΡΟΦΙΩΝ δέχεται δηλώσεις ἐνδιαφέροντος 1) δι' ὑποτροφίας μετεκπαιδεύσεως ἐν Ἑλλάδι διαρκείας μέχρι δύο ἐτῶν, καὶ 2) δι' ὑποτροφίας μετεκπαιδεύσεως εἰς τὴν ἀλλοδαπὴν, αἵτινες ἀποβλέπουσιν εἰς συστηματικὰς μακρὰς ἀνωτάτας σπουδὰς πρὸς ἀπόκτησιν εἰδικότητος καὶ οὐχὶ εἰς βραχείας ἀποστολὰς εἰδικῶν πρὸς ἐνημέρωσιν τῶν ἐπὶ τῶν προσφάτων ἐπιτεύξεων εἰς τὸν κλάδον τῶν. Αἱ δηλώσεις πρέπει νὰ ληφθοῦν μέχρι τῆς 30ῆς Νοεμβρίου 1963 διὰ νὰ καταστήθῃ δυνατὸν νὰ τεθοῦν ὑπ' ὄψιν τῶν οἰκείων Ἐπιτροπῶν κατὰ τὸ καταρτισμὸν τοῦ προσεχοῦς προγράμματος, ἄλλως θὰ τοποθετηθοῦν εἰς τὸν φάκελλον τῶν μεθεπομένων προγραμμάτων. Δηλώσεις πρὸς συμπλήρωσιν τῶν ἐνδιαφερομένων συναδέλφων ὑπάρχουν εἰς τὰ Γραφεῖα τῆς Ε. Ε. Χ. Διευθύνσις Ι. Κ. Υ., Λυσικράτους 14, Τ. Τ. 119, τηλέφ. 235.580, 230.274.

Ἡ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ προκηρύσσει διαγωνισμὸν διὰ τὴν πρόσληψιν ὑποτρόφων ἐσωτερικοῦ εἰς τὰ τμήματα τοῦ Κέντρου Πυρηνικῶν Ἐρευνῶν «Δημόκριτος».

Ὁ διαγωνισμὸς θὰ διεξαχθῆ ἀπὸ 16-21 Δεκεμβρίου 1963 καὶ δύνανται νὰ λάβουν μέρος χημικοί, ἀπόφοιτοι χημικοῦ τμήματος Φυσικομαθηματικῆς Σχολῆς Πανεπιστημίου καὶ Σχολῆς Χημικῶν - Μηχανικῶν τοῦ Ε. Μ. Π., ἡλικίας μέχρι 30 ἐτῶν, καὶ διὰ τὰ τμήματα: 1) Χημείας καὶ Τεχνολογίας Ἀκτινοβολιῶν, καὶ 2) Βιολογίας. Αἰτήσεις συμμετοχῆς δεόν ὅπως ὑποβληθοῦν μέχρι τῆς 5ῆς Δεκεμβρίου 1963 εἰς τὰ γραφεῖα τῆς Ε. Ε. Α. Ε., Μέρλιν 5, Ἀθήναι.

Συμπληρωματικαὶ πληροφορίες παρέχονται εἰς τὰ τμήματα τοῦ Κέντρου Πυρηνικῶν Ἐρευνῶν «Δημόκριτος», Ἀγ. Παρασκευῆ.

ΠΕΝΘΗ

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν συνελθὼν ἐκτάκτως ἐπὶ τῷ θλιβερῷ ἀγγέλματι τοῦ θανάτου τοῦ

Χαριλάου Ἀθ. Στεριοπούλου

μέλους ἐπιλέκτου τῆς Ἐνώσεως, διατελέσαντος συμβούλου αὐτῆς, ἀκοῦσαν τὸν κοσμήτορα, ἐξάραντα τὰς ἀρετὰς τοῦ θανόντος, ὡς καὶ τὰς προσφερθείσας παρ' αὐτοῦ ὑπηρεσίας εἰς τὴν Ε.Ε.Χ.

Λυπεῖται διότι δὲν ἔλαβε γνῶσιν τοῦ θανάτου τοῦ ἀγαπητοῦ συναδέλφου ἐγκαιρῶς, ὥστε νὰ ἀνταποκριθῆ πληρέστερον εἰς τὰ ἐπιβαλλόμενα καθήκοντά του καὶ

ΨΗΦΙΖΕΙ:

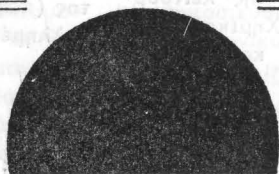
- 1) Νὰ ἀναρτηθῆ μεσίστιος ἢ σημαία εἰς τὰ Γραφεῖα τῆς Ἐνώσεως ἐπὶ τριήμερον.
- 2) Νὰ ἐκφρασθῶσι τὰ συλλυπητήρια τοῦ Δ.Σ. πρὸς τὴν οἰκογένειάν του.
- 3) Νὰ διατεθῆ ποσὸν 500 δραχμῶν ὑπὲρ τοῦ Ταμείου Ἀλληλοβοηθείας Χημικῶν.
- 4) Νὰ δημοσιευθῆ τὸ παρὸν διὰ τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν».

Ἐν Ἀθήναις τῆ 11ῃ Ὀκτωβρίου 1963

Ὁ Πρόεδρος
Γεώργιος Τερμεντζῆς

Ὁ Γεν. Γραμματεὺς
Λάμπρος Μαυρομάτης

S



WACKER *Silicone*

ΠΟΛΥΤΙΜΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

SILICON - Έλαια

Δι' υδραυλικά συστήματα, αντιπροσφυτικά εις την κατεργασία των πλαστικών ύλων και ελαστικού, θερμοαγωγά μέσα κ.λ.π.

SILICON - Πάσται

Δι' ηλεκτρικές μονώσεις

SILICON - Λιπαντικά

Δι' ένοσφίρους τριβείς και κουζινέττα εις ύψηλās και χαμηλās θερμοκρασίας

SILICON - Άντιαφριστικά

Δι' την έξουδετέρωσιν του άφρου εις ύδαρη και μη ύδαρη μέσσω

SILICON - Υλικά άδιαβροχοποιήσεως

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

SILICON - Ρητίνα

Δι' χρώματα άνθεκτικά εις ύψηλās θερμοκρασίας, δι' την βελτίωσιν των ιδιοτήτων χρωμάτων φούρνου ALKYL, EPOXY κ.λ.π. δι' βερνίκια ηλεκτρομονωτικά τής κατηγορίας E & H.

SILICON - Καουτσούκ

Θερμού βουλκανισμού. Δι' ηλεκτρικά καλώδια, σωλήνας, μονώσεις και πάσης φύσεως μορφοποιημένα είδη έξ ελαστικού

SILICON - Καουτσούκ

Ψυχρού βουλκανισμού. Δι' την κατασκευήν έκτύπων, δι' μονώσεις ηλεκτρικών, ηλεκτρονικών συσκευών και όργάνων

WACKER-CHEMIE GMBH-MÜNCHEN 22

POSTFACH 1

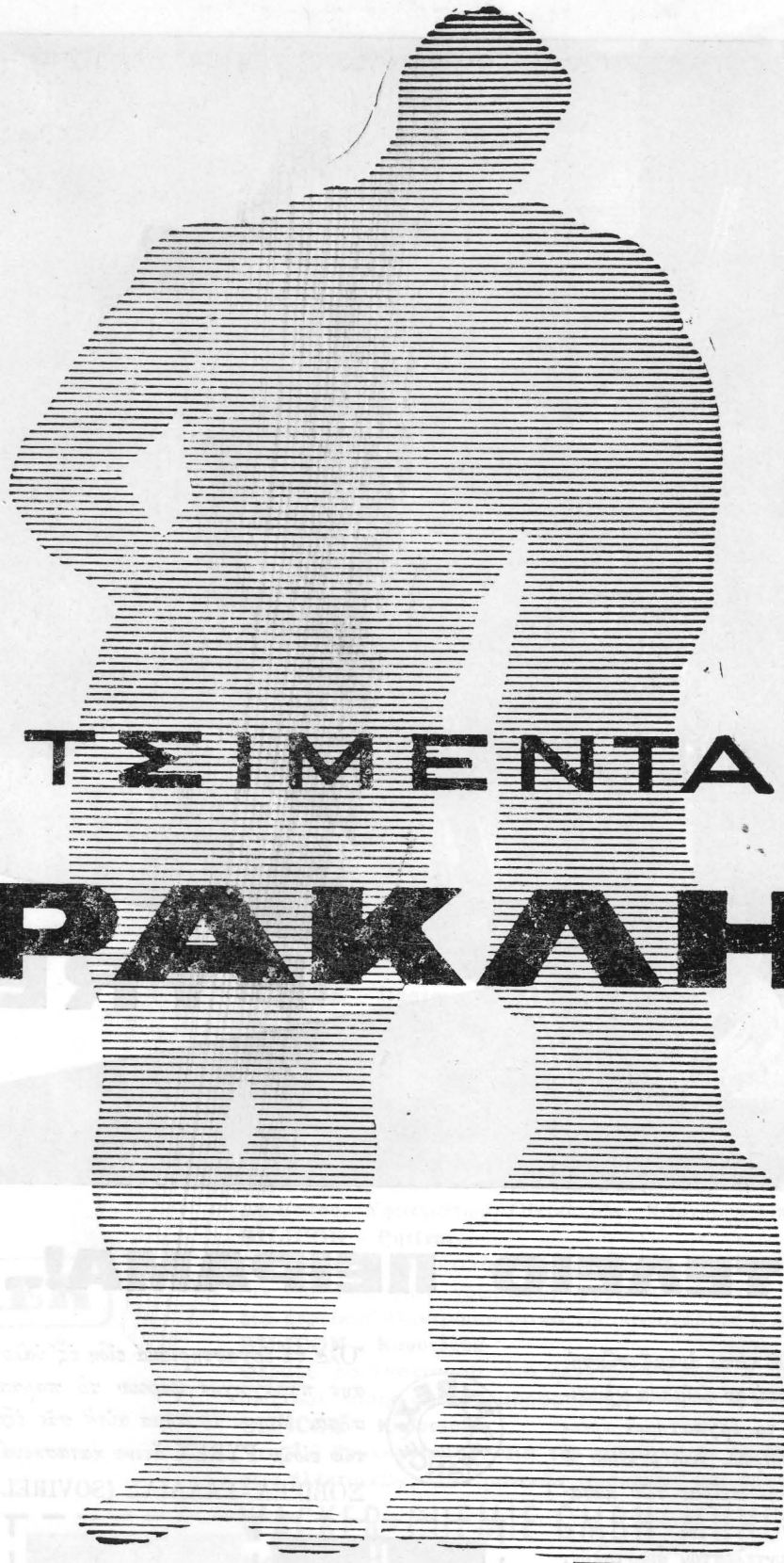
Δι' περισσότεράς πληροφορίας παρακαλούμεν όπως άποταθήτε εις την άντίπροσωπείαν μας

WACKER

ΦΑΡΜΑΧΡΩΜ Ε.Π.Ε.

ΑΜΑΛΙΑΣ 26 Α, ΤΗΛ. 238-671-75

ΕΝΤΑΥΘΑ



ΤΣΙΜΕΝΤΑ

Η ΠΡΑΚΛΗΣ

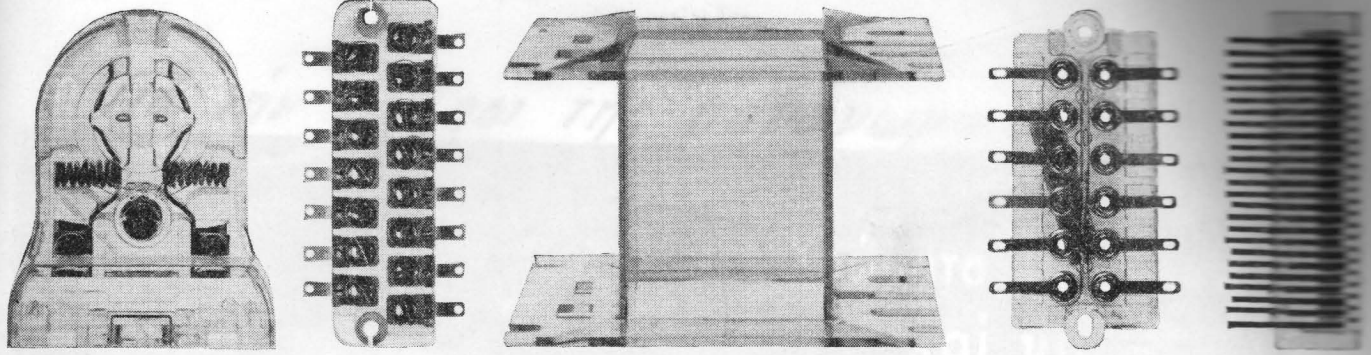
ΑΝΩΝΥΜΟΣ ΓΕΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ

ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΠΡΑΚΛΗΣ ΟΛΥΜΠΟΣ

ΟΔΟΣ ΔΡΑΓΑΤΣΑΝΙΟΥ 8 ΑΘΗΝΑΙ ΤΗΛΕΦ. 233-381

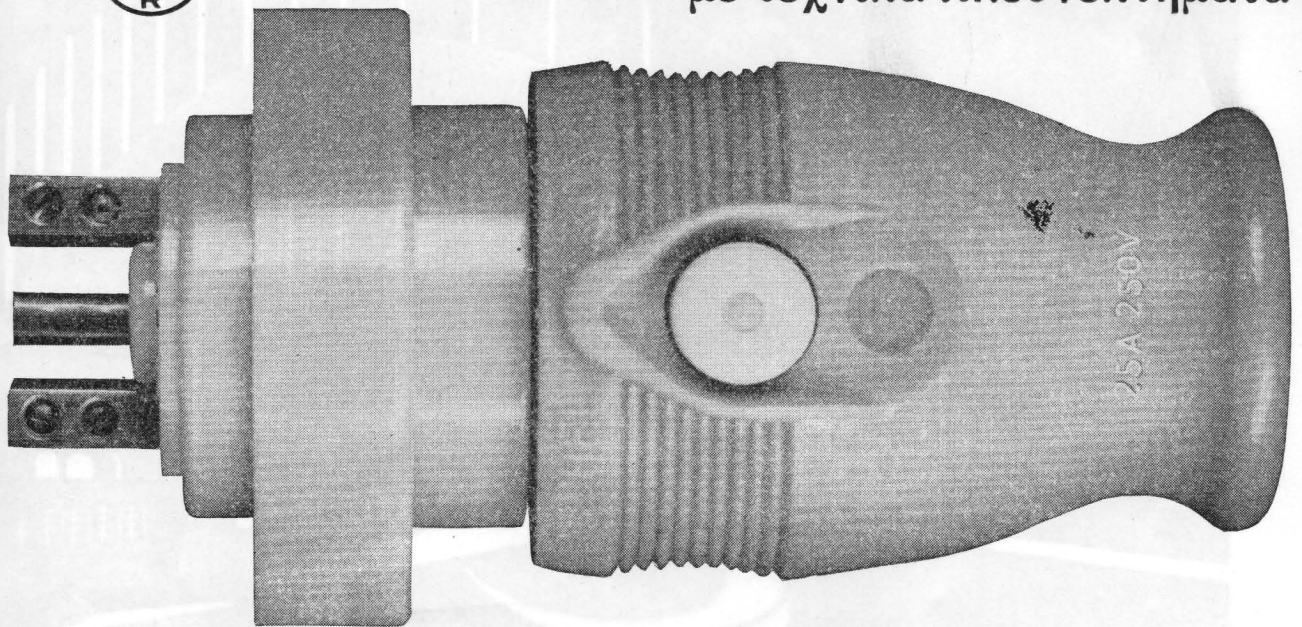
FRANCE 27, RUE DE LA MICHODIÈRE-PARIS 2

α
τ
σ
μ
θ
έν
τό
είδ
ύπ
σα
υάι
άπ
'Ε
καί
μέχ
—
Δια
συσ
άντε
Δια
0,36



1863 **BAYER** 1963

ΒΙΟΜΗΧΑ
Μία πολύτιμος ύλη
μέ τεχνικά πλεονεκτήματα



2528

αυτό είναι τό ΜΑΚΡΟΛΟΝ, Πολυκαρβονικός εστήρ του Οίκου ΒΑΥΕΡ. Τό ΜΑΚΡΟΛΟΝ έχει ένα σύνολον καλών ιδιοτήτων, πού συγκεντρούνται εις ένα και μόνον προϊόν και τάς όποίας δέν παρουσιάζει ούδέν άλλο θερμοπλαστικόν ύλικόν. Αυτό είναι τό βασικόν αίτιον ένεκα του όποίου τό ΜΑΚΡΟΛΟΝ χρησιμοποιεΐται μέ τόσον καλά άποτελέσματα εις τήν Βιομηχανίαν ηλεκτρικών ειδών. Τά πολλά μικρά άντικείμενα όπως σώματα πηνίων, ύποδοχαί ηλεκτρικών έπαφών, πλαισίων δι' ηλεκτρονόμους, σωμάτων διακοπών και άκροφυσίων έπαφών κατασκευάζονται εις τόν κλάδον τής Ραδιοφωνίας και Τηλεοράσεως από ΜΑΚΡΟΛΟΝ.

Έκτός των έξαιρετικών μηχανικών άντοχών εις ύψηλάς και χαμηλάς θερμοκρασίας — άντοχήν εις τήν θερμοκρασίαν μέχρι + 135°C, άντοχήν εις τό ψύχος μέχρι κάτω των — 100°C — και μέ τήν ασυνήθη σταθερότητα εις τάς Διαστάσεις του (χαμηλόν και όμοιόμορφον συντελεστήν συστολής-διαστολής), έχει τό ΜΑΚΡΟΛΟΝ έξαιρετικές άντοχάς εις τάς έξωτερικάς έπιδράσεις, εις τό φώς, Διαφάνειαν και χαμηλήν άπορρόφησην ύδατος τό μέγιστον 0,36%. Αί καλάί ηλεκτρικάί ιδιότητες παραμένουν μέχρι

περίπου τούς 140°C σταθεραί. Όλα αυτά τά πλεονεκτήματα κάμνουν αυτό τό ύλικόν ιδιαίτερος πολύτιμον διά προστατευτικάς ηλεκτρικάς μονώσεις.

Μίαν ιδέαν των έπιτευγμάτων του οίκου μας δύνασθα νά έχετε έπισκεπτόμενοι τήν έκθεση Πλαστικών 'Υλών εις τήν πόλιν DUESSELDORF από 12-20 'Οκτωβρίου 1963. Εις τό ύπόστεγον Ε/ισόγειον ή εις τόν ελεύθερον χώρον πρό του ύποστέγου τούτου θά έχετε τήν ευκαιρίαν νά συζητήσετε μέ τούς τεχνικούς μας διάφορα θέματα σχετικώς μέ τά Πλαστικά. Εις τό ύπόστεγον F I παρέχομεν πληροφορίας διά τό συνθετικόν ελαστικόν. 'Αξίζει τόν κόπον νά μάς έπισκεφθήτε. Σας αναμένομεν.

BAYER — LEVERKUSEN — ΓΕΡΜΑΝΙΑ

Γεν. Άντιπρόσωποι έν 'Ελλάδι:

»Δρ Δημ. Α. Δελής» **Α.Ε.**

'Αθήναι — 'Αγ. Φιλοθέης 17



Για την αύξηση της παραγωγικότητας

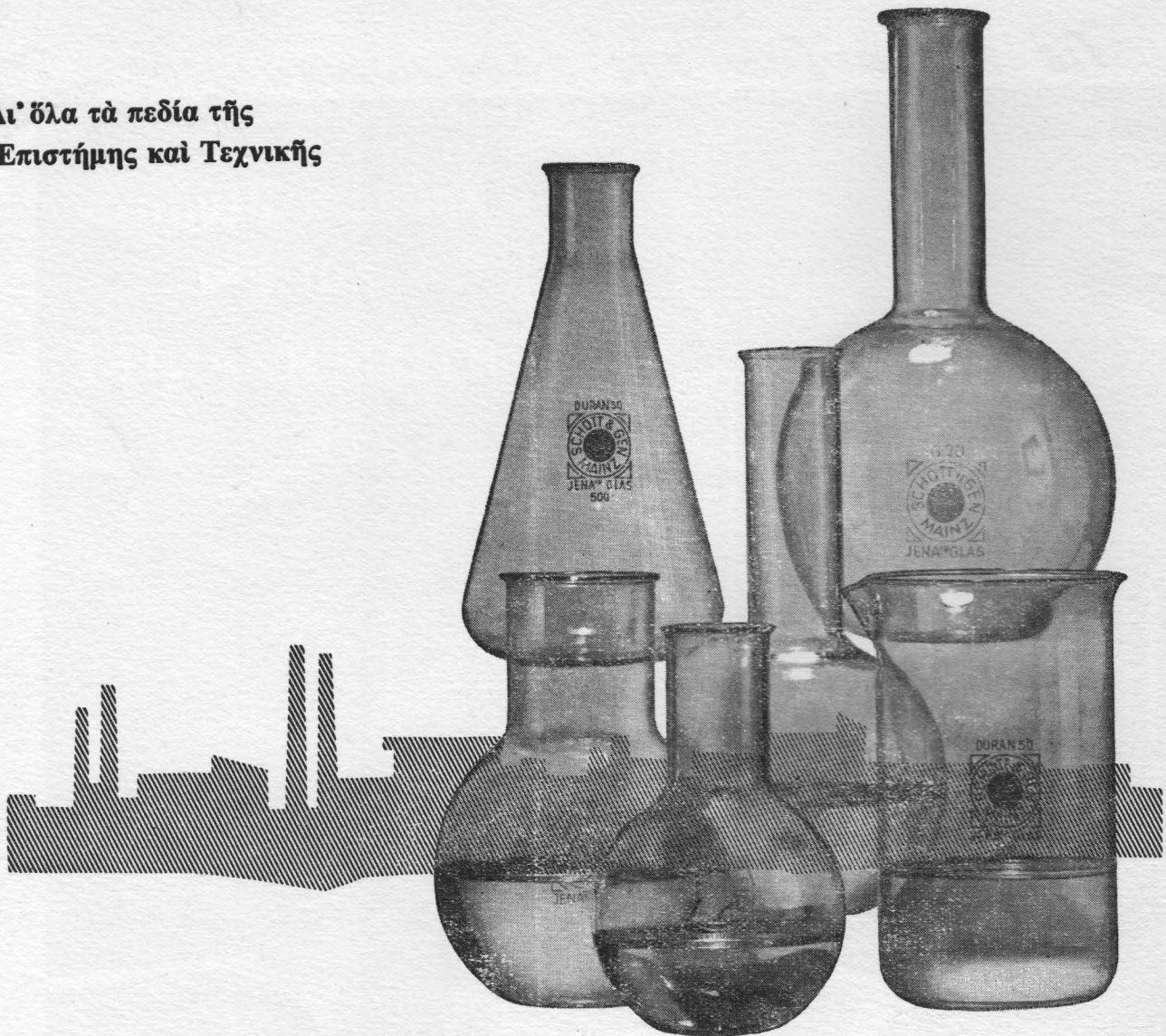
Χρώματα Όξυμαχα
και για

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ



Χρωτέχ

Δι' ὅλα τὰ πεδία τῆς
Ἐπιστήμης καὶ Τεχνικῆς



- Μείστης μηχανικῆς ἀντοχῆς
- Χαμηλοῦ συντελεστοῦ διαστολῆς
- Οὐδετέρᾳ ἔναντι εὐαισθητῶν οὐσιῶν
- Λείας, ἄνευ πόρων ἐπιφανείας

JENA^{ER} GLAS[®]

DURAN 50 · GERÄTEGLAS 20

G 23A

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



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