

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

3^{ον} Διεθνές Συνέδριον Χρωματογραφίας
E.E.X. και G.A.M.S.

Ἀθήναι 18-25 Σεπτεμβρίου 1965

Τόμος

30

Volume

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ

FEBRUARY

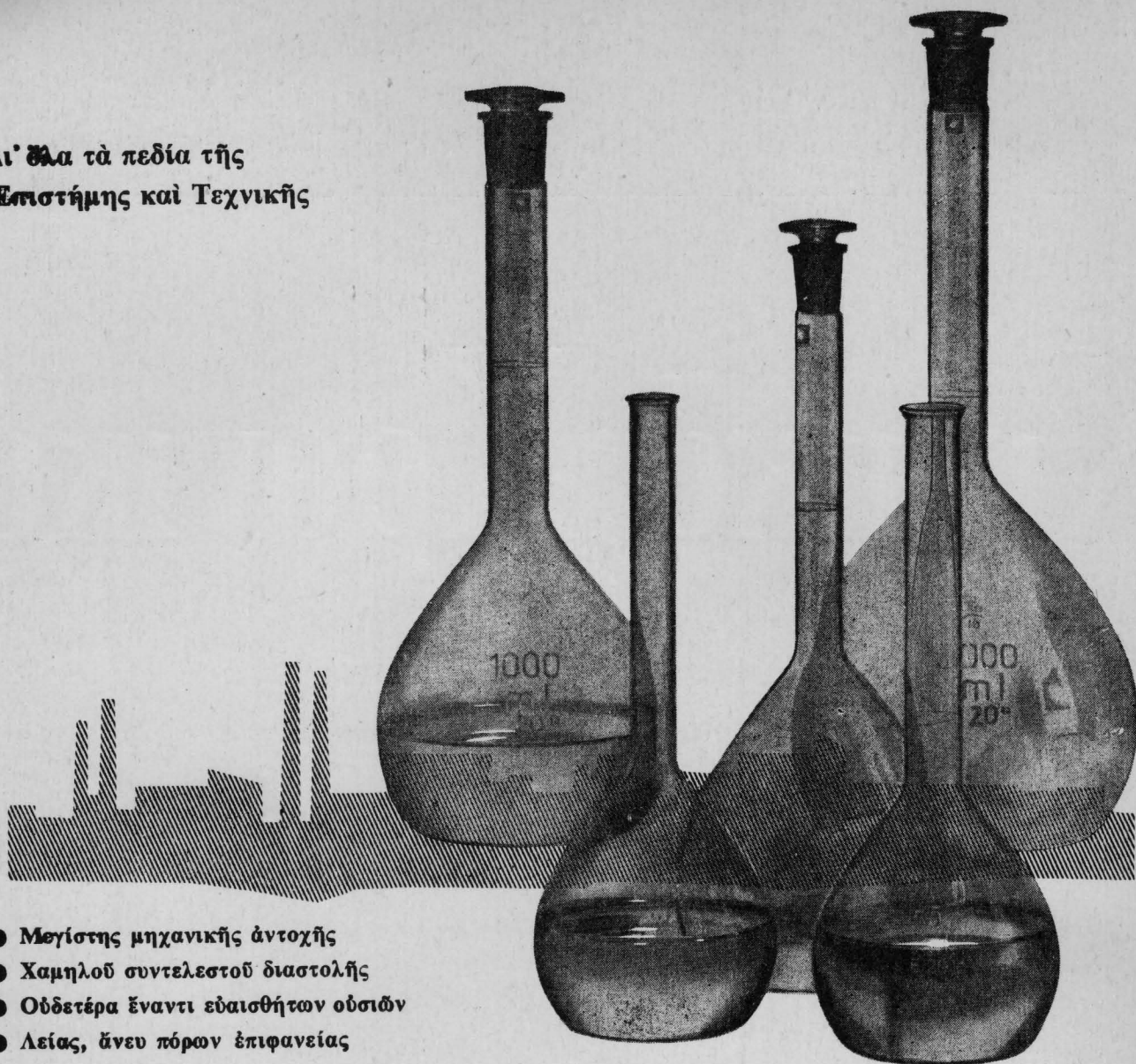
1965

Ἀριθμός

2

Number

Δι' όλα τὰ πεδία τῆς
Ἐπιστήμης καὶ Τεχνικῆς



- Μογίστης μηχανικῆς ἀντοχῆς
- Χαμηλοῦ συντελεστοῦ διαστολῆς
- Οὐδέτερα ἐναντι εὐαισθητῶν οὐσιῶν
- Λείας, ἄνευ πόρων ἐπιφανείας

JENA^{ER} GLAS[®]

DURAN 50 - GERÄTEGLAS 20

G 20A

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

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



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

Γενικοὶ Ἀντιπρόσωποι:
Δρ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ - ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙΑ
Νίκης 4 - Ἀθήναι - Τηλ. 223.307

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

ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως :
ΠΑΥΛΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗΣ

Γραμματεὺς :
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΤΑ

Μέλη :
ΑΙΝΕΙΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗΣ
ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΔΑΣΟΠΟΥΛΟΥ - ΝΟΜΠΕΛΗ
ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΚΟΚΚΟΤΗ - ΚΩΤΑΚΗ
ΘΕΜΙΣΤΟΚΛΗΣ ΚΟΥΡΚΟΥΛΑΣ
ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΕΑΣ
ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΑΝΤΖΟΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΙΑΒΗΣ
ΖΩΗ ΞΕΝΑΚΗ - ΒΑΡΛΑ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗΣ
ΙΩΑΝΝΗΣ ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΣ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ
ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΣ
ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΦΩΤΑΚΗΣ
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΧΟΥΛΗΣ

Ἐκ τοῦ Δ. Σ. Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν :
ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΡΝΗΣ, Γ. Γραμματεὺς
ΙΩΑΝΝΗΣ ΚΑΤΖΗΣ, Ταμίας

★

Τὰ «Χημικά Χρονικά» 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 «Χημικά Χρονικά» ἀποστέλλεται πρὸς τὸν Διευθυντὴν Συντάξεως, «Χημικά Χρονικά», Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147).

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

Εἰς περίπτωσιν ἀλλαγῆς τῆς διευθύνσεώς των οἱ κ.κ. συνδρομηταὶ παρακαλοῦνται νὰ καθίστοῦν ἐγκαίρως γνωστὴν τὴν νέαν των 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 «Χημικά Χρονικά» δημοσιευομένων ἐργασιῶν δέον ὅπως ζητῆται ἡ σχετικὴ ἄδεια παρὰ τῆς Συντακτικῆς Ἐπιτροπῆς.

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

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

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Φεβρουάριος 1965

Τόμ. 30 - Ἀρ. 2

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Charge-transfer Complexes of Oxalyl Chloride with Alkyl Substituted 1,3-Dioxolanes. By G. A. Varvoglis and N. A. Katsanos.	21
Πολυρογραφία εἰς ὄργανικά διαλυτικά μέσα καὶ εἰς μίγματα αὐτῶν μεθ' ὕδατος. Ὑπὸ Δημ. Γιαννακουδάκη.	28
Ἐπιστημονικά καὶ τεχνικά νέα.	36

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΔΕΛΤΙΟΝ

Πορίσματα τῆς Ἐπιτροπῆς Παιδείας τῆς Ε.Ε.Χ.	21
Στήλη Βιβλιοθήκης	27
Ἡ Κίνησις τῆς Ε.Ε.Χ.	28
Ἐπίσκεψις Βουλγάρων Ἀκαδημαϊκῶν Στέγη τοῦ Χημικοῦ Κυλικεῖον Ὁ Χορὸς τῶν Χημικῶν	29
Διάφορα.	29
Ἀπολογισμοὶ καὶ Προϋπολογισμοὶ τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ Χημ. Χρονικῶν	30
Πρόσκλησις Τακτικῆς Γενικῆς Συνελεύσεως Ε.Ε.Χ.	34

Ἐπιμέλεια : Τυπογραφεῖον Γερασίμου Α. Γεωργιάδη — Ἀθήναι.

Χημικά Χρονικά

Χημικά Χρονικά

ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΕΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ

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

— Πᾶν εἶδος ἀποστελλομένης εἰς τὸ περιοδικὸν
ὕλης δὲν ἐπιστρέφεται.

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

— Εἰς τὰ Χημικὰ Χρονικά δημοσιεύονται ἐργα-
σίαι συντεταγμέναι εἰς γλώσσαν, πλὴν τῆς Ἑλληνικῆς,
Ἀγγλικήν, Γαλλικὴν ἢ Γερμανικὴν.

— Ὡς πρὸς τὴν βιβλιογραφικὴν ἀπόδοσιν συ-
νιστᾶται τὸ Style Manual τῶν American Institute of

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

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

— Ὡς πρὸς τὸ λίαν δυσχερὲς θέμα τῆς ὁρολογίας
συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τῶν εἰς τὰς Ἀνωτάτας
Σχολὰς ἐν χρήσει ὄρων. Προκειμένου δὲ περὶ μὴ ἀπο-
δοθέντων εἰσέτι ὄρων, μία προσυνηννόησις 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.

chi
car
ge
chl
ple
Sin
oxa
bas
inte
clie
sim
ride
xola
stitt
Thi
effe
riou
ethe
tuen
thyl,
2-me
and
Nucle
The U
nic Cl
the Ro
sity of
Centre

Charge-transfer Complexes of Oxalyl Chloride with Alkyl Substituted 1,3-Dioxolanes*

By GEORGE A. VARVOGLIS** and NICHOLAS A. KATSANOS***

Molecular charge-transfer complexes of oxalyl chloride (acceptor) with alkyl-substituted 1,3-dioxolanes (n donors) were recognized and studied. Four of these complexes were isolated as crystalline solids, analysis of which showed an 1:1 molecular ratio of the components in all cases. They all have a low m.p. and are very sensitive to water, being decomposed even by air moisture. For seven of the eight dioxolanes studied spectrophotometric measurements on solutions of the two components in n-heptane showed the presence of characteristic absorption bands in the ultraviolet region. This was attributed to complex formation between the dioxolanes and the oxalyl chloride. For each complex the product $K\epsilon_c$ at 35.0° were determined from the spectra. The ionization potentials of the donors were calculated quantum mechanically, but these could not be correlated with $h\nu_{CT}$, owing probably to steric factors. These factors are operative at the 2-position but are of minor importance at positions 4 and 5 of the 1,3-dioxolane ring. For compounds substituted at these last positions, factors other than ionization potential and steric hindrance must be responsible for increased complex stability.

Introduction

It has been shown that some organic acid chlorides behave as electron acceptors and thus can interact with electron donors to form charge-transfer complexes. One of the few acid chlorides studied is oxalyl chloride, some complexes of which have been investigated (1-5). Since 1,4-dioxane is one of the donors with which oxalyl chloride forms 1:1 addition compounds based on charge-transfer bonds, it would be interesting to examine whether other heterocyclic ethers of the same type as 1,4-dioxane can similarly act as donors with respect to this chloride. A series of seven alkyl-substituted 1,3-dioxolanes was chosen for this purpose, the unsubstituted 1,3-dioxolane having also been studied. This series was chosen in order to ascertain the effect of some alkyl groups, substituted at various positions of the ring, on the ability of the ether to act as an electron donor. The substituent alkyl groups were: 2-methyl, 2,2-dimethyl, 2-methyl-2-ethyl, 2-methyl-2-isobutyl, 2-methyl-2-tert-butyl, 2,4,5-trimethyl-2-ethyl and 2,4,4,5,5-pentamethyl-2-ethyl.

One of the best criteria for complex formation between two species is the characteristic absorption bands which appear in the spectra of mixtures of the two components, but do not appear in the spectra of the isolated species. Benesi and Hildebrand (6) were the first to discover such an absorption band of high intensity, in the ultraviolet region ($\lambda_{max} = 290 \text{ m}\mu$), in the spectra of solutions of molecular iodine in benzene. Since this band does not appear in the spectra of solutions of iodine in n-heptane or carbon tetrachloride, it was ascribed to a complex formed between iodine and benzene. In the present work ultraviolet absorption spectra were employed in order to recognize and study any complex formation between the species previously mentioned. For a series of complexes of the same acceptor, various relations have been shown to exist between the energy of the absorption maxima and the ionization potential of the donors (7-10). Unfortunately the ionization potentials of the dioxolanes studied in the present work have not been measured. Hall (11), however, has developed a quantum mechanical treatment for calculation of ionization potentials of saturated hydrocarbons using the equivalent orbital representation, in which a linear combination of C-H and C-C σ -orbitals leads to a usual secular equation. Franklin (12) has applied a similar method, involving molecular orbitals, formed from group orbitals, not only to hydrocarbons but also to numerous functional derivatives. We have used the method of Franklin to calculate the ionization potentials of our donors quantum mechanically. These po-

* This work has been carried out partly at the Nuclear Research Centre «Democritus» and partly at The University of Thessaloniki, Department of Organic Chemistry, where it was supported by a grant of the Royal Hellenic Research Foundation.

** Department of Organic Chemistry, The University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece.

*** Department of Chemistry, Nuclear Research Centre «Democritus», Aghia Paraskevi Attikis, Greece.

tentials could then be correlated with the energy of the charge-transfer absorption band.

Finally we have tried to isolate the complexes formed and find the molecular ratio of their components by analysis.

Experimental

A. Materials and Apparatus

1. *Petroleum Ether*. A May-Baker product of b.p. below 40° was used.

2. *n-Heptane*. A Merck product for ultraviolet spectroscopy was used.

3. *Oxalyl Chloride*. This was obtained from Fluka (grade «purum») and was further purified by fractional distillation on a Vigreux column (30 × 1 cm). The fraction distilling at 64 to 64.5° was used.

4. *1,3-Dioxolane*. This was prepared by refluxing paraformaldehyde with ethylene glycol, in the presence of concentrated hydrochloric acid and *p*-toluenesulfonic acid (13). It was purified by fractional distillation on a column packed with glass helices (45 × 1 cm), the fraction passing at 76.0° being retained.

5. *2-Methyl-1,3-dioxolane*. It was prepared by refluxing acetaldehyde with ethylene glycol, in the presence of *p*-toluenesulfonic acid (13), and purified by two fractional distillations with a Vigreux column (30 × 1 cm). The b.p. of the product was 82-83°.

6. *2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane*. The preparation of this compound was again carried out by the method of Ref. (13), namely by condensing acetone with ethylene glycol in benzene solution using *p*-toluenesulfonic acid as a catalyst. The reaction was conducted in an assembly equipped with a modified Dean-Stark water separator (14,15).

7. *2-Methyl-2-ethyl-1,3-dioxolane*. A product of Fluka was twice fractionally distilled on a column packed with glass helices (45 × 1 cm), the fraction distilling at 116 to 117° being used.

8. *2-Methyl-2-isobutyl-1,3-dioxolane*. A mixture of methyl isobutyl ketone (200 g, 242 ml, 2 moles), ethylene glycol (124 g, 111 ml, 2 moles), *p*-toluenesulfonic acid (1 g) and benzene (200 ml) was refluxed in an apparatus connected with a Dean-Stark separator, until no more water was produced (ca. 40 ml, 2.2 moles, in ca. 30 hrs). The reaction product was neutralized with solid potassium carbonate and after standing for 24 hrs with excess of anhydrous potassium carbonate, it was filtered and then fractionally distilled with a column packed with glass helices (45 × 1 cm). The main fraction was collected at 151 to 153° (200 g, yield 76.5% of the theoretical amount). The results of analysis were: Calculated for C₈H₁₆O₃, C 66.63%, H 11.18%. Found C 66.70%, H 11.19%.

9. *2-Methyl-2-tert-butyl-1,3-dioxolane*. This was prepared by condensing pinacolone with ethylene glycol in benzene solution and in the presence of *p*-toluenesulfonic acid (16). The purification was made on a Vigreux column (30 × 1.5 cm), giving a product of b.p. 140-142°.

10. *2,4,5-Trimethyl-2-ethyl-1,3-dioxolane*. 2,3-Buta-

nediol was condensed with ethyl methyl ketone in benzene solution as before (17). Fractional distillation on a Vigreux column (35 × 1 cm) gave a product of b.p. 140-140.5°.

11. *2,4,4,5,5-Pentamethyl-2-ethyl-1,3-dioxolane*. Pinacol hydrate (142 g, 0.63 mole) was refluxed with benzene (150 ml) the water being collected in a Dean-Stark separator. When all the water was removed, ethyl methyl ketone (58 g, 72 ml, 0.8 mole) and *p*-toluenesulfonic acid (0.4 g) were added and the mixture was again refluxed until no more water was produced (13 ml, 0.72 mole in ca. 60 hrs). The reaction mixture was neutralized with anhydrous potassium carbonate and subjected to fractional distillation with a Vigreux column (35 × 1 cm). The main fraction distilled at 165.5 to 167.5° (yield 46.3% of the theoretical amount based on the pinacol). Analysis gave the following results: Calculated for C₁₀H₂₀O₃, C 69.72%, H 11.70%. Found C 69.70%, H 11.83%.

12. *Spectrophotometer*. Absorption spectra were taken with a Hilger-Watts H 700.308 spectrophotometer, equipped with a thermostatic system, by means of which the temperature of the cells could be kept constant to within ± 0.1°. Glass stoppered fused silica cells of 1.00 cm light path-length were used.

13. All flasks, pipettes etc. were thoroughly dried in the oven before use.

B. Preparation, Isolation and Analysis of the Complexes

The molecular complexes with oxalyl chloride of four substituted dioxolanes were isolated as colorless or pale yellow crystalline solids, which are rapidly decomposed when left in the open air. For the rest of the dioxolanes studied isolation was not possible, owing probably to the high solubility of the complexes in petroleum ether or in the excess of the dioxolanes, which in some cases were also used as the solvents. These supposedly very soluble complexes were recognized, however, spectroscopically, as it is later described.

1. *Complex of 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane*. 2.04 g (0.02 mole) of the dioxolane in 5 ml of petroleum ether were carefully mixed with 1.7 ml (2.54 g, 0.02 mole) of oxalyl chloride in 5 ml of *p*-ether, the two solutions being previously cooled at -17°. After 30 min standing at the same temperature the molecular complex of the two components crystallized from the mixture, in colorless crystals, having a m.p. below ambient temperature. The solid was removed from the solution by rapid filtration with suction through a porous porcelain filter cooled externally with an ice-salt mixture. Dry air was allowed to pass through the filter during this operation. The crystals were washed twice with cooled *p*-ether, transferred in a small glass stoppered weighing bottle and weighed. The yield of the complex was 21% of the theoretical amount. The molecular ratio of the two components in the complex was found by analysis using the technique described by Varvoglis (1). This consists in decomposing a preweighed amount of the compound with a known volume of N/4 sodium hydroxide solution in a glass stoppered

Erlenmeyer flask, and then titrating the excess of the alkali with N/4 solution of sulfuric acid, using phenolphthalein as indicator. In the neutralized solution the chloride ion was also titrated with N/10 silver nitrate solution.

2. *Complex of 2-Methyl-2-ethyl-1,3-dioxolane.* Solutions of the dioxolane (2.3 g, 0.02 mole) and oxalyl chloride (1.7 ml, 2.54 g, 0.02 mole) in p. ether (5 ml) were cooled and mixed as before. After 15 min the complex crystallized from the solution in colorless needles having a m.p. below room temperature. Filtration, washings and analysis were made in the same manner as in the previous complex. The yield of its formation was 20% of the theoretical amount. Both above complexes on standing are converted into yellow oily liquids which become eventually brown.

3. *Complex of 2-Methyl-2-tert-butyl-1,3-dioxolane.* This compound can be isolated only without p. ether as solvent by simply mixing equimolecular amounts of the two components and allowing the mixture to stand in a refrigerator at ca. -17° for 4-5 days. After filtering and washing there was left a yellowish solid, of apparently crystalline structure, mixed with a small amount of an oily substance. The yellow color was due to the latter. The solid had a m.p. above ambient temperature and was slowly decomposed on standing in the open air. It was also slowly decomposed by water, but faster by caustic alkalis giving a colorless solution. The yield of the formation of the complex was 90%. Analysis of the solid was carried out in the usual manner.

4. *Complex of 2,4,4,5,5-Pentamethyl-2-ethyl-1,3-dioxolane.* This can be isolated by the usual technique of mixing cooled solutions of the dioxolane (6.9 g, 0.04 mole) and oxalyl chloride (5.4 ml, 5.1 g, 0.04 mole) in p. ether (7 ml each). The mixture immediately turned yellow, and after 24 hrs standing in the refrigerator the complex crystallized from the solution in white prisms with a m.p. below ambient temperature. Since the crystals are decomposed at room temperature, extreme care should be taken to keep the temperature

low during all operations. This complex was prepared with a yield of only 2%.

C. Spectrophotometric Study of the Complexes

0.5 ml of oxalyl chloride solution in n-heptane (0.11723M) were mixed with 3 ml of each dioxolane and the absorption spectra of these mixtures were taken in the ultraviolet and visible regions at 35.0°. The final concentration of the chloride in all mixtures was 0.01675 M. A mixture of 0.5 ml of pure n-heptane and 3 ml of each dioxolane was used as blank. Optical density measurements commenced 1-2 min after the preparation of each mixture and it was observed that in the same wavelength the optical density increased with time, a constant value being obtained after 5-30 min. No change in the optical densities was observed during the subsequent time required for the whole spectrum to be taken (ca. 45 min). Each reading was taken twice or in some cases three times, the mean value of the readings being recorded. Optical densities were reproducible to within 1%, but they could not be reproduced after 24 hrs, all readings being higher after this period of standing. In many cases a shift of the absorption maximum was also observed. Optical transparency of the dioxolanes in the spectrum region used was high enough to permit accurate measurements of the optical density of oxalyl chloride.

Results

A. Molecular Ratio of the Components in the Complexes as Determined by Analysis

The determination of the molecular ratio of the complexes was based on both the estimation of the oxalyl chloride present (from the amount of the alkali used to cause complete decomposition), and the estimation of the chloride ion formed on decomposition (from the amount of silver nitrate used to precipitate the chloride ion). The results are collected in Table I.

Thus the ratio of the components is 1:1 in

Table I.—Results of Analysis of the Oxalyl Chloride Complexes with Substituted Dioxolanes.

D o n o r	Oxalyl Chloride %		Chloride Ion %	
	Calc. for mol. ratio 1:1	Found *	Calc. for mol. ratio 1:1	Found *
2,2 - Dimethyl - 1,3 - dioxolane	55.43	55.49	30.96	29.98
2 - Methyl - 2 - ethyl - 1,3 - dioxolane	52.22	52.19	29.17	28.01
2 - Methyl - 2 - tert - butyl - 1,3 - dioxolane	46.80	47.91	26.20	25.05
2, 4, 4, 5, 5 - Pentamethyl - 2 - ethyl - 1, 3 - dioxolane	42.40	41.00	23.75	22.51

* All results are mean values of two determinations.

all four complexes. Small deviations between the calculated values and those found are probably due to small decomposition of the chloride during the isolation process.

B. Absorption Spectra.

The absorption spectra of oxalyl chloride dissolved in pure n-heptane and in mixtures of n-heptane and each dioxolane (1 : 6 v/v) are shown in Figs 1-5. All spectra were taken at 35.0°.

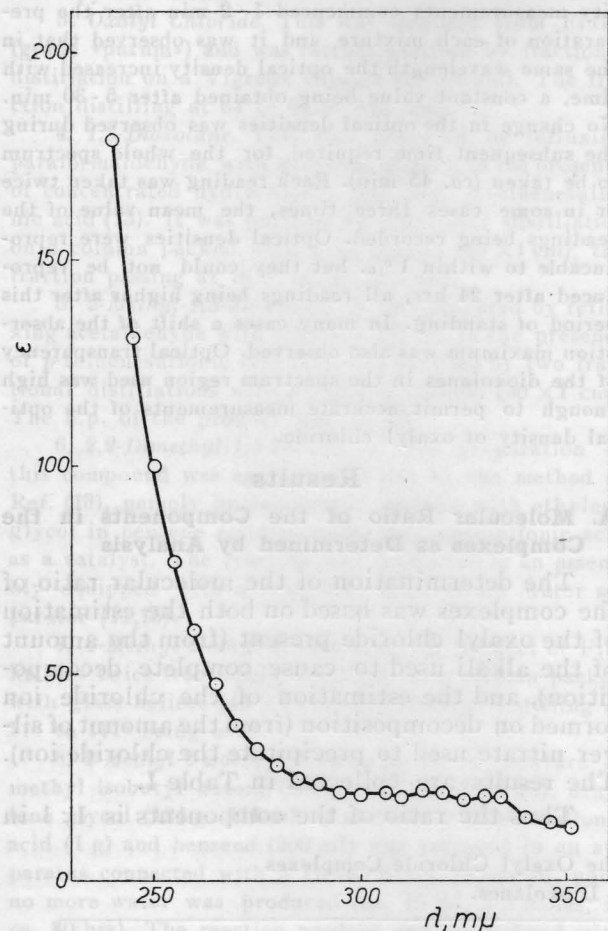


Fig. 1. Absorption spectrum of oxalyl chloride in pure n-heptane.

From these Figures it is clearly seen that characteristic absorption bands appear in the spectra of oxalyl chloride, when this is dissolved in n-heptane/dioxolane mixtures. These bands are not present in the spectrum of the compound in pure n-heptane and are therefore taken as evidence that charge-transfer complexes are formed between the chloride and the dioxolanes. No absorption maximum was detected with 1,3-dioxolane as solvent, but this cannot be taken as an indication that no complex is formed, since the spectrum differs significantly from that of the chloride in pure n-heptane, as regards the

values of the extinction coefficient at the same wavelengths.

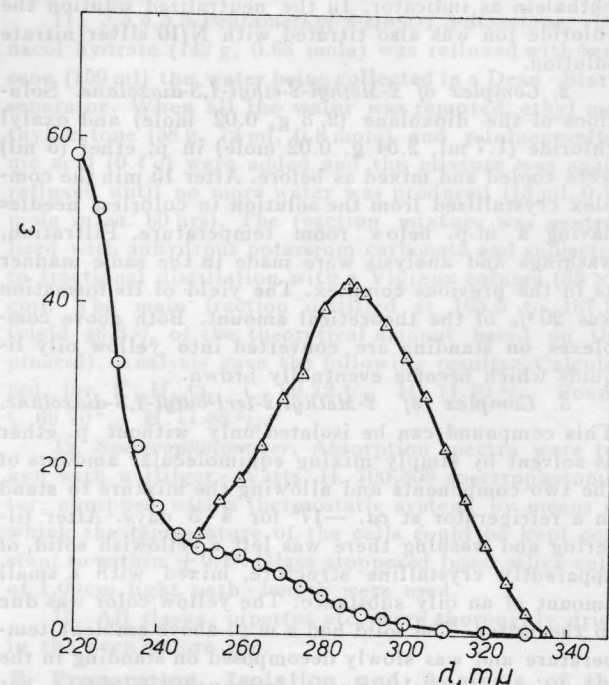


Fig. 2. Absorption spectra of oxalyl chloride in a mixture of: (a) n-heptane and 1,3-dioxolane O, (b) n-heptane and 2-methyl-1,3-dioxolane Δ.

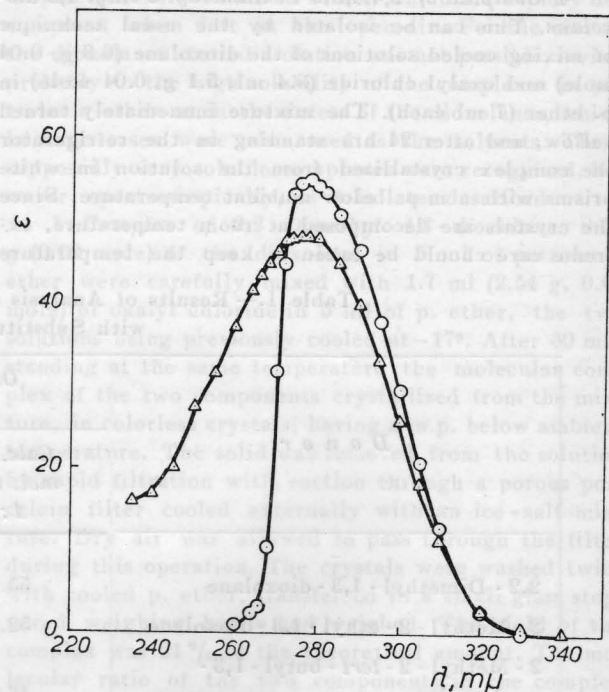


Fig. 3. Absorption spectra of oxalyl chloride in a mixture of: (a) n-heptane and 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane O, (b) n-heptane and 2-methyl-2-ethyl-1,3-dioxolane Δ.

The Benesi - Hildebrand method (6) could not

be applied in this work to evaluate equilibrium constants and molar extinction coefficients for the complexes. The reason is that when oxalyl chloride is dissolved in mixtures of varying pro-

portions of the same dioxolane and an inert non-complexing solvent, the solutions become cloudy, unless the volume of the inert solvent is small compared to the volume of the dioxolane. This limits the permitted variation in the concentration of the ether within a narrow region, thus resulting in a very unreliable evaluation of the slopes and intercepts of the Benesi-Hildebrand plots. n-Hexane, n-heptane and cyclohexane, among other inert solvents, have been tried without success. Carbon tetrachloride and chloroform on the other hand cannot be used, since they are not obviously inert toward dioxolanes as it is shown by the spectra of the latter in these solvents. When the concentration of the chloride is relatively high, the solutions are clear over a rather wide range of solvent proportions, but optical density measurements are impossible at such concentrations. The cause of this peculiar variation in the solubility of the complexes is not obvious to the authors.

Michaelis and Granick (18) have used the product $K\epsilon_c$ as a measure of the relative stability of various complexes. This product can be calculated from the relation:

$$K\epsilon_c = \frac{d_{\max}}{C_D C_A l} \quad (1)$$

where K is the equilibrium constant, ϵ_c the maximum molar extinction coefficient of the complex, d_{\max} the measured maximum optical density (corrected for the absorption of the two components), l the light path-length and C_D , C_A the concentrations of the donor and acceptor, respectively. The above authors stress, however, that this comparison is based on the assumption that ϵ_c values do not differ much from one complex to the other. This assumption, even as a first approximation, is justified only when the various complexes have similar structure. Since in our case the acceptor is always the same and the various donors belong to the same class of compounds, it is not unreasonable to take the product $K\epsilon_c$ as a measure of the relative stability of our complexes. The values of $K\epsilon_c$ were calculated by using Eq. (1), the only difference being that the molar fraction of the donor, x_D , was used in place of C_D . These values are listed in Table II, and are all referred at 35.0°. Since shift of the absorption maximum toward longer wavelengths is generally taken as an indication of increased complex stability, the wavelengths of maximum absorption, λ_{\max} , for each complex is also included in Table II. No $K\epsilon_c$ or λ_{\max} values are given for 1,3-dioxolane, since no peak is present in its spectrum.

C. Calculation of the Ionization Potentials of Dioxolanes

The simple quantum mechanical method

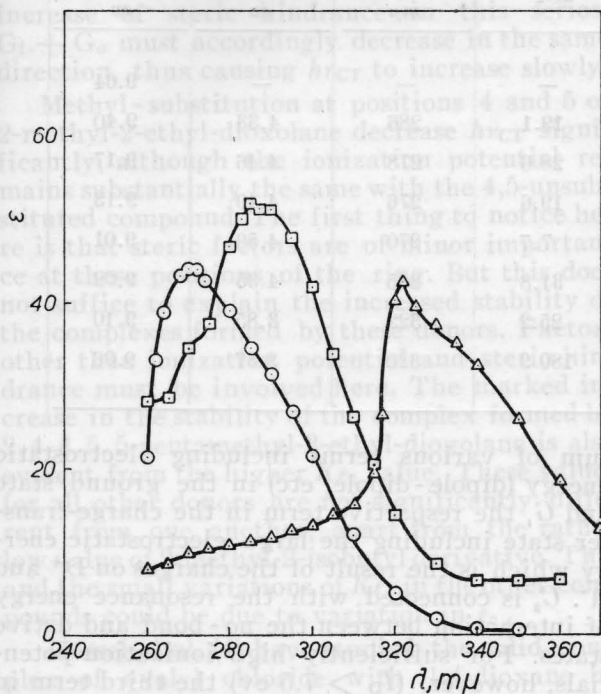


Fig. 4. Absorption spectra of oxalyl chloride in a mixture of: (a) n-heptane and 2-methyl-2-isobutyl-1,3-dioxolane O, (b) n-heptane and 2-methyl-2-tert-butyl-1,3-dioxolane □, (c) n-heptane and 2,4,5-trimethyl-2-ethyl-1,3-dioxolane Δ

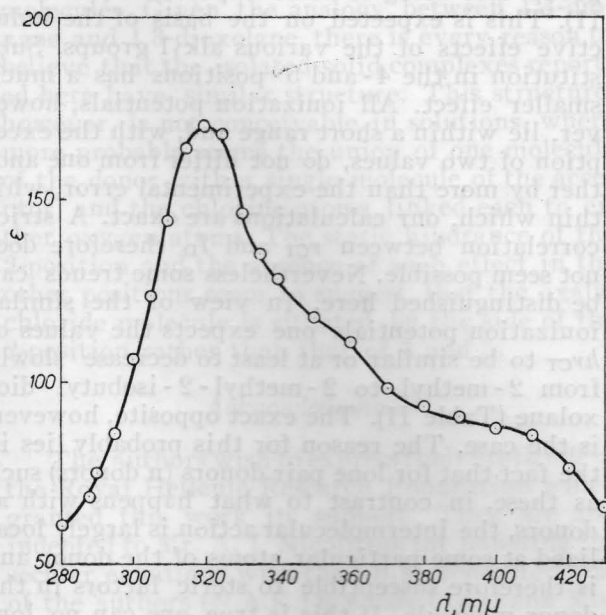


Fig. 5. Absorption spectrum of oxalyl chloride in a mixture of n-heptane and 2,4,4,5,5-pentamethyl-2-ethyl-1,3-dioxolane.

mix-
epta-

a mix-
dioxolane
olane Δ.
uld not

Table II.— K_{sc} Values and Energies of the Charge-transfer Transition for Oxalyl Chloride Complexes of Alkyl-substituted 1,3-Dioxolanes. Ionization Potentials of the Dioxolanes.

Donor	K_{sc}	λ_{max} $m\mu$	$h\nu_{CT}$ ev	I_D ev
1,3-Dioxolane	—	—	—	9.64
2-Methyl-1,3-dioxolane	19.1	286	4.33	9.40
2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane	28.6	278	4.46	9.17
2-Methyl-2-ethyl-1,3-dioxolane	19.6	276	4.49	9.13
2-Methyl-2-isobutyl-1,3-dioxolane	7.7	270	4.59	9.01
2-Methyl-2-tert-butyl-1,3-dioxolane	31.8	285	4.35	9.02
2,4,5-Trimethyl-2-ethyl-1,3-dioxolane	25.2	322	3.85	9.10
2,4,4,5,5-Pentamethyl-2-ethyl-1,3-dioxolane	180.9	320	3.87	9.06

developed by Franklin (12) has been employed for this calculation. The values of the parameters used were those given in Ref. (12) for alcohols and ethers, namely $e = 13.31$, $b = 1.55$, $f = 12.76$ and $c = 2.06$ ev. The various secular equations were solved with an I. B. M. 1620 computer. Ionization potentials, I_D , calculated in this way are listed in Table II.

It is true that the requirement of planarity cannot be fulfilled in most of our molecules. Franklin (12), however, has shown that the great majority of nonplanar molecules show agreement of calculated and measured ionization potentials within the accuracy of the measurements, but he admits that if very exact agreement is desired, the requirement of planarity could be important. We may therefore assume that our calculated ionization potentials are exact within the accuracy of the experimentally measured values, i. e. 0.1-0.2 ev.

Discussion

It has been found empirically that for the same acceptor a plot of the frequency ν_{CT} of the charge-transfer band versus the ionization potential of the donor, I_D , gives a straight line. In many cases, however, this relation is not exactly linear, and a more accurate equation has been chosen by Briegleb (9) to represent the data for each acceptor. This equation is:

$$h\nu_{CT} = I_D - C_1 + \frac{C_2}{I_D - C_1} \quad (2)$$

where C_1 and C_2 are constants for the same acceptor. The theoretical significance of C_1 and C_2 has once more been discussed by Mulliken and Person (10). C_1 is equal to $E_A + G_1 + G_0$, where E_A is the electron affinity of the acceptor, G_0 the

sum of various terms including electrostatic energy (dipole-dipole, etc) in the ground state and G_1 , the respective term in the charge-transfer state including the large electrostatic energy which is the result of the charges on D^+ and A^- . C_2 is connected with the resonance energy of interaction between the no-bond and dative states. For sufficiently high ionization potentials, however, ($I_D > 7.5$ ev) the third term in Eq. (2) can be neglected, thus leading to a linear relation between ν_{CT} and I_D .

Our calculated ionization potentials decrease as substitution in the 2-position of the 1,3-dioxolane ring increases, the size of the substituent group also being of some importance (cf. Table II). This is expected on the basis of the inductive effects of the various alkyl groups. Substitution in the 4- and 5-positions has a much smaller effect. All ionization potentials, however, lie within a short range and, with the exception of two values, do not differ from one another by more than the experimental error, within which, our calculations are exact. A strict correlation between ν_{CT} and I_D therefore does not seem possible. Nevertheless some trends can be distinguished here. In view of the similar ionization potentials one expects the values of $h\nu_{CT}$ to be similar or at least to decrease slowly from 2-methyl- to 2-methyl-2-isobutyl-dioxolane (Table II). The exact opposite, however, is the case. The reason for this probably lies in the fact that for lone pair donors (n donors) such as these, in contrast to what happens with π -donors, the intermolecular action is largely localized at some particular atoms of the donor and is therefore susceptible to steric factors in the donor molecule. If this is true one can no longer expect C_1 to remain constant for all donors, in spite of the fact that E_A is the same, since

$G_1 + G_0$ should vary with the distance of the two interacting species. In the above mentioned series of four dioxolanes the 2-position is increasingly crowded with alkyl groups (Me, 2Me, Me-Et, Me-*i*-Bu) and, owing to a continuous increase of steric hindrance in this series, $G_1 + G_0$ must accordingly decrease in the same direction, thus causing $h\nu_{CT}$ to increase slowly.

Methyl-substitution at positions 4 and 5 of 2-methyl-2-ethyl-dioxolane decrease $h\nu_{CT}$ significantly, although the ionization potential remains substantially the same with the 4,5-unsubstituted compound. The first thing to notice here is that steric factors are of minor importance at these positions of the ring. But this does not suffice to explain the increased stability of the complexes formed by these donors. Factors other than ionization potential and steric hindrance must be involved here. The marked increase in the stability of the complex formed by 2,4,4,5,5-pentamethyl-2-ethyl-dioxolane is also evident from the higher K_{ϵ_c} value. These values for all other donors are not significantly different from one another, apart from the rather low value of 2-methyl-2-isobutyl derivative. This and the small variations of K_{ϵ_c} in the other compounds could be due to variation in ϵ_c .

Hassel *et al.* (4) have studied the solid complex of oxalyl chloride with 1,4-dioxane by X-ray techniques and found that the arrangement C-Cl...O is linear and that both halogen atoms belonging to a particular chloride molecule are linked to either oxygens of dioxane neighbours. This results in formation of infinite chains of alternating dioxane and chloride molecules. Given the analogy between 1,4-dioxane and 1,3-dioxolane, there is every reason to believe that the isolated solid complexes reported here have similar structure. This structure, however, is not conceivable in solutions, where more probable seems the union of one molecule of the donor with a single molecule of the acceptor, and the chlorine atoms linked each to either oxygen atoms. The steric hindrance of the 2-position and the absence of such effect in the other positions seem to suggest that the oxalyl chloride molecule is situated by the side of the 2-position rather than that of 4 and 5.

Acknowledgments

The authors wish to express their gratitude to the Royal Hellenic Research Foundation which granted this work its support. They are also indebted to Mr. A. J. Nicolitsas for handling the secular equations with the I.B.M. computer. One of the authors (N.A.K.) is pleased to thank Miss Anna Vassilaki for her valuable help.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Σύμπλοκα εκ μεταφοράς φορτίου του δξαλυλοχλωριδίου μετά αλκυλο-υποκατεστημένων 1,3-διοξολανίων

Υπό ΓΕΩΡΓΙΟΥ Α. ΒΑΡΒΟΓΛΗ* και ΝΙΚΟΛΑΟΥ Α. ΚΑΤΣΑΝΟΥ**

Ανεγνώρισθησαν και έμελετήθησαν μοριακά σύμπλοκα εκ μεταφοράς φορτίου του δξαλυλοχλωριδίου μετά 1,3-διοξολανίου και υποκατεστημένων παραγώγων αυτού, ήτοι: του 2-μεθυλο-1,3-διοξολανίου, 2,2-διμεθυλο-1,3-διοξολανίου, 2-μεθυλο-2-αιθυλο-1,3-διοξολανίου, 2-μεθυλο-2-ισοβουτυλο-1,3-διοξολανίου, 2-μεθυλο-2-τρι-βουτυλο-1,3-διοξολανίου, 2,4,5-τριμεθυλο-2-αιθυλο-1,3-διοξολανίου και 2,4,4,5,5-πενταμεθυλο-2-αιθυλο-1,3-διοξολανίου.

Τέσσερα εκ των συμπλόκων τούτων άπεμονώθησαν ως κρυσταλλικά σώματα, ή δε άναλύσις αυτών έδειξε ότι ή μοριακή άναλογία των συστατικών είναι πάντοτε 1:1. Και τα τέσσερα άπομονωθέντα σύμπλοκα έχουν χαμηλόν σ.τ. (τά τρία χαμηλότερον της συνήθους θερμοκρασίας) και είναι λίαν ευαίσθητα εις την επίδρασιν του ύδατος, άποσυντιθέμενα άκόμη και υπό της ύγρασίας του άέρος.

Η φασματοφωτομετρική μελέτη διαλυμάτων εκάστου διοξολανίου και δξαλυλοχλωριδίου εις κ-έπτάνιον απέδειξε την παρουσίαν χαρακτηριστικών ζωνών άπορροφήσεως εις τό υπεριώδες δι' έπτά εκ των όκτώ μελετηθέντων σωμάτων. Καθώς αί ζώναι αυται δέν εμφανίζονται εις τά φάσματα των καθαρών συστατικών κεχωρισμένων, άπεδόθησαν εις τον σχηματισμόν μοριακών συμπλόκων μεταξύ των διοξολανίων και του δξαλυλοχλωριδίου. Έκ των φασμάτων υπελογίσθησαν δι' εκάστον σύμπλοκον αί τιμαί του γινομένου K_{ϵ_c} εις 35.0°, όπου K ή σταθερά χημικής ίσορροπίας και ϵ_c ό μέγιστος μοριακός συντελεστής άποσβέσεως του συμπλόκου. Έπειδή ό δέκτης είναι ό αυτός δι' όλα τά σύμπλοκα, οι δε δόται άνήκουν εις την αυτην τάξιν συγγενών σωμάτων, είναι λογικόν νά θεωρήσωμεν ότι αί τιμαί του ανωτέρω γινομένου μετρούν την σχετικήν σταθερότητα των συμπλόκων (18).

Τά δυναμικά ίονισμού των όκτώ διοξολανίων υπελογίσθησαν κβαντομηχανικώς δια της μεθόδου του Franklin (12). Αν και ηύξημένη υποκατάστασις εις την θέσιν-2 του διοξολανικού δακτυλίου προκαλεί μικράν έλάττωσιν του δυναμικού ίονισμού, έν τούτοις δέν δύναται νά γίνη αυστηρά συσχετίσις του τελευταίου με την ένέρ-

* Έργαστήριον Όργανικής Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

** Κέντρον Πυρηνικών Έρευνών «Δημόκριτος», Τμήμα Χημείας.

γειαν τῆς ἐκ μεταφορᾶς φορτίου μεταπτώσεως, *иγст*. Τοῦτο πιθανῶς ὀφείλεται εἰς στερεοχημικήν παρεμπόδισιν τῆς θέσεως-2. Ἡ παρεμπόδισις τῶν θέσεων 4 καὶ 5 ἀντιθέτως ἀποδεικνύεται ἀμελητέα, ἢ ἠὺξημένη ὁμως σταθερότης τῶν συμπλόκων μὲ 4,5-ὑποκατεστημένα διοξολάνια πρέπει νὰ ἀποδοθῆ καὶ εἰς ἄλλους παράγοντας ἐκτὸς τοῦ δυναμικοῦ ἰονισμοῦ καὶ τῆς ἐλλείψεως στερεοχημικῆς παρεμπόδισεως.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν γεωμετρικὴν κατασκευὴν τῶν συμπλόκων εἰς διαλύματα, διατυπῶνται ἡ ὑπόθεσις ὅτι ἐν μόριον δέκτου ἐνοῦται μὲ ἐν μόνον μόριον δότου, τὰ δὲ ἄτομα τοῦ χλωρίου τοῦ δέκτου ἐνοῦνται ἀνὰ ἐν μὲ ἕκαστον ἄτομον ὀξυγόνου τοῦ αἰθέρος. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω φαινομένων παρεμποδίσεως ἐξάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ μόριον τοῦ χλωριδίου κείται πρὸς τὴν πλευρὰν τῆς θέσεως-2 μᾶλλον παρὰ πρὸς τὴν πλευρὰν τῶν θέσεων 4 καὶ 5.

REFERENCES

- G. A. Varvoglis: *Ber.* **71**, 32 (1938); *Proc. Acad. Athens* **13**, 641 (1938).
- B. D. Saksena and R. E. Kagarise: *J. Chem. Phys.* **19**, 994 (1951).
- R. Kuhn and T. Wagner - Jauregg: *Helv. Chim. Acta* **13**, 9 (1930).
- T. Bjorvatten, O. Hassel, and C. Römning: *Nature* **189**, 137 (1961).
- O. Hassel: *Tidsskr. Kjemi Bergvesen Met.*, **21**, 60 (1961).
- H. Benesi and J. H. Hildebrand: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2832 (1948); *ibid* **71**, 2703 (1949).
- H. McConnell, J. S. Ham, and J. R. Platt: *J. Chem. Phys.* **21**, 66 (1953).
- S. H. Hastings, J. L. Franklin, J. C. Schiller, and F. A. Matsen: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2900 (1953).
- G. Briegleb: «*Electronen - Donator - Acceptor - Komplexe*», Springer - Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1961.
- R. S. Mulliken and W. B. Person: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **13**, 107 (1962).
- G. G. Hall: *Proc. Roy. Soc.* **A205**, 541 (1951).
- J. L. Franklin: *J. Chem. Phys.* **22**, 1304 (1954).
- H. J. Dauben, B. Löcken, and H. J. Ringold: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1362 (1954).
- E. W. Dean and D. D. Stark: *Ind. Eng. Chem.* **12**, 486 (1920).
- S. N. Natelson, and S. Gottfried: *Org. Syntheses, Coll. Vol. 3*, 381 (1955).
- M. Astie, J. Zaslowsky, and P. Lafyatis: *Ind. Eng. Chem.* **46**, 787 (1954).
- A. Neish, and F. Macdonald: *Can. J. Research* **25B**, 70 (1947).
- L. Michaelis and C. Granick: *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1023 (1944).

(Εἰσῆχθη τῆ 2α Ἰανουαρίου 1965)

Πολαρογραφία εἰς ὀργανικὰ διαλυτικά μέσα καὶ εἰς μίγματα αὐτῶν μεθ' ὕδατος

*Υπὸ ΔΗΜ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ

Αἱ περισσότεραι πολαρογραφικαὶ ἔρευναι, αἱ ὁποῖαι ἐγένοντο μέχρι σήμερον, ἀναφέρονται εἰς ὕδατικά διαλύματα. Τελευταίως ὁμως ἀπέκτησεν μεγάλην σημασίαν ἡ μελέτη τῆς πολαρογραφικῆς συμπεριφορᾶς τῶν ἀνοργάνων καὶ ἰδίως τῶν ὀργανικῶν ἀποπολωτῶν εἰς ὀργανικὰ πρωτικά καὶ ἀπρωτικά διαλυτικά μέσα, ὡς καὶ εἰς μίγματα αὐτῶν μεθ' ὕδατος.

Ἡ συμπεριφορὰ τῶν ἰόντων εἰς τὰ πολικά ἀπρωτικά μέσα εἶναι διάφορος τῆς τοιαύτης εἰς τὸ ὕδωρ. Τὰ ἀνιόντα π. χ. εἶναι εἰς τὰ πολικά ἀπρωτικά μέσα πολὺ ὀλιγώτερον ἐπιδιαλυτωμένα ἀπὸ ὅ,τι εἰς τὰ πρωτικά (1). Ὡς πρωτικά διαλυτικά μέσα χαρακτηρίζονται ἐκεῖνα, τὰ ὁποῖα δύνανται σχετικῶς εὐκόλα νὰ δώσουν πρωτόνια, π. χ. ὕδωρ, ἄλκοόλαι, φορμαμίδιον κλπ., ἐνῶ ὡς πολικά ἀπρωτικά, ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα ἔχουν διηλεκτρικὴν σταθερὰν μεγάλην ($\epsilon > 15$) καὶ οὐδόλως ἢ δυσκόλως παρέχουν πρωτόνια. Συνήθη πολικά ἀπρωτικά μέσα εἶναι: τὸ διμεθυλοφορμαμίδιον, μὲ διπολικὴν ροπὴν $\mu = 3,82$ D (2), τὸ διμεθυλοσουλφοξείδιον, $\mu = 4,3$ D (3), τὸ διμεθυλακε-

ταμίδιον, $\mu = 3,79$ D (2), τὸ ἀκετονιτρίλιον, $\mu = 3,37$ D (4), ἡ σουλφολάνη (τετραῦδροθειοφαινοδιοξειδίον), $\mu = 4,69$ D (5).

Τὰ διαλυτικά αὐτὰ μέσα ἔχουν τὸ πλεονέκτημα ὅτι διαλύουν σημαντικῶς τὰ περισσότερα τῶν συνήθων τεταρτοταγῶν ἀμμωνιοαλάτων (R_4NX), τὰ ὁποῖα ὡς ἐκ τούτου δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς ἀριστοὶ φέροντες ἠλεκτρολύται. Τὸ δυναμικὸν ἀποθέσεως τῶν ἀλάτων αὐτῶν εὐρίσκεται εἰς σημαντικῶς ἀρνητικὰς τιμάς, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ προσφέρωνται, ἀπὸ ἀπόψεως δυναμικοῦ, διὰ μίαν εὐρύτεραν περιοχὴν χρησιμοποίησεως τῆς πολαρογραφικῆς μεθόδου, χωρὶς νὰ ὑπεισέρχεται ἡ ἀπόθεσις τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου.

Κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῶν νέων αὐτῶν διαλυτικῶν μέσων ἐπέρχονται σημαντικαὶ μεταβολαὶ εἰς τὰ πολαρογραφικὰ δεδομένα, ἰδίως εἰς τὸ δυναμικὸν ἡμίσεος κύματος καὶ τὴν ὀρικήν ἔντασιν τοῦ ρεύματος διαχύσεως. Αἱ λαμβανόμεναι νέαι τιμαὶ διαφέρουν αἰσθητῶς ἐκείνων, αἱ ὁποῖαι λαμβάνονται διὰ χρησιμοποίησεως (ἀπλῶν) ὕδα-

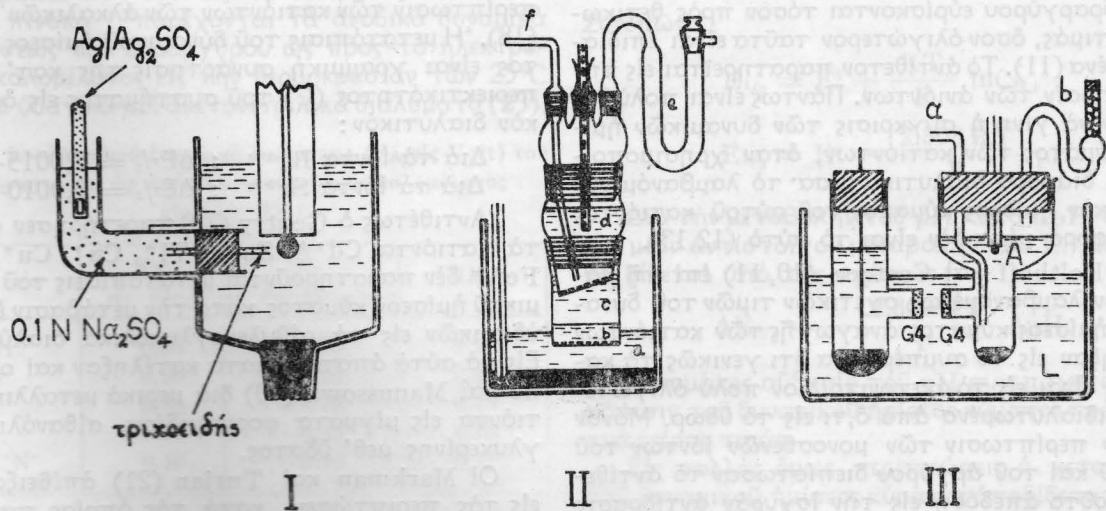
τικών διαλυμάτων. Είς πολλές περιπτώσεις ή σειρά τών δυναμικών ήμισεος κύματος αναγωγής τών κατιόντων είς τὰ οργανικά διαλυτικά μέσα δύναται νά είναι διάφορος τής τοιαύτης είς τὰ ύδατικά διαλύματα, ώς τοῦτο διεπιστώθη π. χ. είς τήν περίπτωσιν τών κατιόντων τών αλκαλικών γαιών είς όξικόν άνυδρίτην (6). Ἡ άντικατάστασις τοῦ ύδατος ύπό οργανικών διαλυτικών μέσων συνεπάγεται άκόμη είς ώρισμένες περιπτώσεις, μεταβολάς είς τήν κινητικήν και τόν μηχανισμόν τών ηλεκτροδιακών δράσεων.

Είς τās πολαρογραφικάς έργασίας με οργανικά διαλυτικά μέσα δύναται κατά κανόνα νά χρησιμοποιηθῆ ή αύτή τεχνική ώς και είς τήν περίπτωσιν τών ύδατικών διαλυμάτων. Είς τὰ έλεύθερα όμως ύδατος οργανικά διαλυτικά μέσα οί ηλεκτρολύται παρουσιάζουν μικρότεραν διάστασιν και μεγαλύτερον βαθμόν έταιρισμού (σχηματισμού ζευγών ίόντων) άπό ό,τι είς τό ύδωρ, λόγω μικρότερας τιμής διηλεκτρικής σταθεράς τοῦ μέσου. Ὡς εκ τούτου πρέπει νά αναμένωμεν μικρότεραν άγωγιμότητα, με άποτέλεσμα μίαν πτώσιν τοῦ δυναμικοῦ έντός τοῦ διαλύματος, ή όποία άνέρχεται συνήθως είς 50 mV. Διά τόν άκριβή προσδιορισμόν τοῦ δυναμικοῦ ήμισεος κύματος πρέπει είς τās περιπτώσεις αύτās νά χρησιμοποιηθοῦν βοηθητικά ηλεκτρόδια.

Είς τό σχῆμα 1, I παρέχεται ή προτεινομένη ύπό τοῦ Hahn διάταξις (7), ή όποία έχρησιμοποιήθη ύπ' αύτοῦ επιτυχώς κατά τήν μελέτην άνοργάνων και οργανικών άποπολωτῶν έντός έλευθέρων ύδατος άλκοολών και διοξανίου. Ὁ πλευρικός βραχίον άποτελεί τό βοηθητικόν ηλεκτρόδιον, τό όποίον συνίσταται έξ ένός ήμιστοιχείου δευτέρου είδους π. χ. Ag/Ag₂SO₄, Ag/AgCl, Hg/Hg₂Cl₂.

τῶν παραγῶγων τοῦ νιτροβενζολίου είς άκετονι- τρίλιον και διμεθυλοφορμαμίδιον. Δι' αύτῆς επι- τυγχάνεται πολαρογραφική μελέτη άπουσία όξυ- γόνου και ύδρατμῶν τοῦ άτμοσφαιρικοῦ άέρος. Μία γέφυρα c συνδέει τό δοχεῖον άναλύσεως d μετὰ τοῦ ήλεκτροδίου άναφοράς, τό όποίον συνί- σταται έξ ένός ήμιστοιχείου καλομέλανος a. Τό κάτω μέρος τῆς γεφύρας κλείεται δι' ένός φίλτρου G₄. Τό έν τρίτον αύτῆς πληροῦται διά κεκορεσμέ- νου διαλύματος χλωριούχου καλίου είς άγάρ - άγάρ b. Ὑπεράνω αύτοῦ τίθεται τό διάλυμα τοῦ όργα- νικοῦ διαλυτικοῦ μέσου μετὰ τοῦ φέροντος ήλε- κτρολύτου. Τό δοχεῖον άναλύσεως d, τό όποίον είς τό κάτω μέρος φέρει και πάλιν φίλτρον G₄, περιέχει τό πρὸς μελέτην σύστημα, ήτοι τό διά- λυμα τοῦ άποπολωτοῦ και τοῦ φέροντος ήλε- κτρολύτου έντός τοῦ όργανικοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Διά τοῦ σωλήνος f διαβιβάζεται ύδρογόνον ή άζωτον διά τήν άπομάκρυνσιν τοῦ έντός τοῦ πρὸς μελέτην διαλύματος εύρισκομένου όξυγόνου. Ὁ σωλήν e περιέχει χλωριούχον άσβέστιον και χρη- σιμεύει διά τήν προστασίαν τοῦ πρὸς πολαρο- γραφίαν διαλύματος εκ τῆς ύγρασίας τῆς άτμο- σφαιράς.

Ἀνάλογος διάταξις, σχῆμα 1, III, έχρησιμο- ποιήθη και ύφ' ήμῶν κατά τήν πολαρογραφικήν μελέτην τοῦ νιτροναφθαλινίου και τῶν νιτρονα- φθολῶν είς διμεθυλοφορμαμιδικά και ύδατο - διμε- θυλοφορμαμιδικά διαλύματα (9). Τό διάλυμα L τοῦ φέροντος ήλεκτρολύτου είς τόν όργανικόν διαλύτην ή είς τὰ μίγματα αύτοῦ μετ' ύδατος συνδέει ήλεκτρικῶς τό δοχεῖον άναλύσεως A μετὰ τοῦ ήλεκτροδίου άναφοράς, τό όποίον συνίστα- ται έξ ένός κεκορεσμένου ήμιστοιχείου καλομέλα- νος. Τό δοχεῖον άναλύσεως και τό ήλεκτρόδιον άναφοράς κλείονται διά συντετηγμένου φίλτρου



Σχ. 1. Πολαρογραφικά κυψέλια χρησιμοποιούμενα είς τήν πολαρογραφίαν με οργανικά διαλυτικά μέσα.

Είς τό σχῆμα 1, II παρέχεται ή ύπό τῶν Holleck και Becher προτεινομένη διάταξις (8), ή όποία έχρησιμοποιήθη ύπ' αύτῶν είς τήν μελέτην

G₄. Διά τοῦ σωλήνος α διοχετεύεται τό άδρανές άέριον πρὸς εκδίωξιν τοῦ όξυγόνου. Ἡ προστα- σία τοῦ πρὸς μελέτην συστήματος εκ τοῦ όξυγό-

νου και της ύγρασίας του ατμοσφαιρικού αέρος γίνεται τη βοήθεια του σωλήνος ή περιέχοντος χλωριοϋχον ασβέστιον. Η όλη ηλεκτρολυτική διάταξις έμβραπτίζεται εις δοχείον, δια του οποίου κυκλοφορεί ύδωρ προερχόμενον εκ θερμοστάτου, διατηρουμένης ούτω της θερμοκρασίας σταθεράς.

Επίδρασις του διαλυτικού μέσου επί του δυναμικού ήμισεος κύματος

Εις την περίπτωσιν της αναγωγής μεταλλικών ιόντων εις το σταγονικόν ηλεκτρόδιον του υδραργύρου εις οργανικά διαλυτικά μέσα παρατηρούνται σημαντικά μετατοπίσεις του δυναμικού ήμισεος κύματος, ως προς το τοιοούτον εις ύδατικά διαλύματα. Η φορά της μετατοπίσεως εξαρτάται από την φύσιν του ιόντος και του διαλυτικού μέσου. Αι μετατοπίσεις αύται οφείλονται κυρίως εις τον σχηματισμόν συμπλόκων μεταξύ του αποπολωτου και του οργανικού μέσου, ως και εις τον διάφορον βαθμόν της επιδιαλυτώσεως των ιόντων. Επίσης το οργανικόν διαλυτικόν μέσον επηρεάζει την αντιστρεπτότητα της αντιστοίχου ηλεκτροδιακής δράσεως. Ούτως οι Kolthoff και Coetzee (10) κατά την μελέτην των εις ελεύθερον ύδατος άκετονιτρίλιον εϋρον ότι το δυναμικόν ήμισεος κύματος των δισθενών κατιόντων του νικελίου, κοβαλτίου και μαγγανίου είναι αντιστρεπτόν, ένϋ εις τα ύδατικά διαλύματα αυτών δέν είναι αντιστρεπτόν. Ούτοι εξήγησαν το φαινόμενον αυτό δια του γεγονότος ότι τα έν λόγω ιόντα δέν είναι εις το άκετονιτρίλιον επιδιαλυτωμένα, ένϋ εις τα ύδατικά διαλύματα παρουσιάζουν ισχυράν έφυδάτωσιν.

Γενικώς εις την περίπτωσιν των κατιόντων έχει παρατηρηθή ότι τα δυναμικά ήμισεος κύματος αναγωγής αυτών εις το σταγονικόν ηλεκτρόδιον του υδραργύρου εύρίσκονται τόσον προς θετικωτέρας τιμάς, όσον όλιγώτερον ταύτα είναι επιδιαλυτωμένα (11). Το αντίθετον παρατηρείται εις την περίπτωσιν των ανιόντων. Πάντως είναι πολύ δύσκολον να γίνη ή σύγκρισις των δυναμικών ήμισεος κύματος των κατιόντων, όταν χρησιμοποιούνται διάφορα διαλυτικά μέσα· το λαμβανόμενον δυναμικόν ήμισεος κύματος του αυτού κατιόντος εις διάφορα μέσα δέν είναι το αυτό (12,13).

Οι Kolthoff και Coetzee (10, 11) επί τη βάσει των λαμβανομένων σχετικών τιμών του δυναμικού ήμισεος κύματος αναγωγής των κατιόντων κατέληξαν εις το συμπέρασμα ότι γενικώς τα κατιόντα είναι εις το άκετονιτρίλιον πολύ όλιγώτερον επιδιαλυτωμένα από ό,τι εις το ύδωρ. Μόνον εις την περίπτωσιν των μονοσθενών ιόντων του χαλκού και του άργύρου διεπίστωσαν το αντίθετον. Τοϋτο άπεδόθη εις την ισχυράν αντίδρασιν των ιόντων αυτών μετά των μορίων του άκετονιτρίλιου. Πολύ μικροτέραν επιδιαλύτωσιν εις το άκετονιτρίλιον παρουσιάζουν επίσης και τα ιόντα υδρογόνου. Έπομένως πρέπει να αναμένωμεν ότι ή ενεργότης των ιόντων υδρογόνου εις το άκετο-

νιτρίλιον θα είναι πολύ μεγαλυτέρα από ό,τι εις το ύδωρ (14).

Έξ άλλου αι τιμαί του δυναμικού ήμισεος κύματος των άπλων κατιόντων εις το διμεθυλοφορμαμίδιον έδειξαν ότι ταύτα είναι εις το διμεθυλοφορμαμίδιον πολύ περισσότερον επιδιαλυτωμένα από ό,τι εις το άκετονιτρίλιον (13).

Πολλά άκόμη συμπεράσματα δύνανται να προκύψουν εκ της μετρήσεως του δυναμικού ήμισεος κύματος των διαφόρων ιόντων εις τα διάφορα διαλυτικά μέσα, εις ό,τι άφορᾷ το φαινόμενον της επιδιαλυτώσεως. Γενικώς ή πολαρογραφική μέθοδος προσφέρεται σήμερα ως άριστον μέσον δια την μελέτην της επιδιαλυτώσεως των ιόντων (15). Οί Pinfold και Sebba (16) εργαζόμενοι εις ελεύθερον ύδατος μυρμηκικόν όξύ απέδειξαν ότι και οι φέροντες ηλεκτρολύται άσκοϋν σημαντικήν επίδρασιν επί της αντιστρεπτότητος και του δυναμικού ήμισεος κύματος αναγωγής των κατιόντων. Εις ώρισμένας περιπτώσεις παρετηρήθη ότι εμφανίζονται εις τας πολαρογραφικάς καμπύλας έντάσεως - τάσεως, εις μεγάλην έκτασιν, μέγιστα, τα όποια δέν δύνανται να έξαλειφθούν, με άποτέλεσμα να καθίσταται προβληματική ή εκτίμησις του δυναμικού ήμισεος κύματος και της όρικής έντάσεως του ρεύματος διαχύσεως. Η συμπεριφορά αυτή παρετηρήθη ιδιαιτέρως υπό των Brown και Al-Urfali (13) κατά την πολαρογραφικήν μελέτην των κατιόντων των άλκαλικών γαιών και των μεταβατικών μετάλλων εις διμεθυλοφορμαμίδιον.

Οι Zlotowski και Kolthoff (17) διεπίστωσαν επίσης ότι τα δυναμικά ήμισεος κύματος των κατιόντων των άλκαλίων εις τα ύδατικά διαλύματα μετατοπίζονται προς θετικωτέρας τιμάς δυναμικού κατά την προσθήκην εις το σύστημα αιθυλικής άλκοόλης. Τοϋτο παρετήρησαν επίσης εις την περίπτωσιν των κατιόντων των άλκαλικών γαιών (18). Η μετατόπισις του δυναμικού ήμισεος κύματος είναι γραμμική συνάρτησις της κατ' όγκον περιεκτικότητος (C) του συστήματος εις οργανικόν διαλυτικόν:

$$\text{Δια τα ιόντα Ba}^{++} : \Delta E_{1/2} = 0,0015 \cdot C.$$

$$\text{Δια τα ιόντα Sr}^{++} : \Delta E_{1/2} = 0,0010 \cdot C.$$

Αντιθέτως ό Gentry (19) παρετήρησεν ότι εις τα κατιόντα Cd⁺⁺, Zn⁺⁺, Tl⁺, Cu⁺, Cu⁺⁺ και Fe⁺⁺ δέν παρατηρούνται μετατοπίσεις του δυναμικού ήμισεος κύματος κατά την μετάβασιν εκ των ύδατικών εις τα αιθυλενογλυκολικά διαλύματα. Εις τα αυτά άποτελέσματα κατέληξαν και οι Sanku και Manussowa (20) δια μερικά μεταλλικά κατιόντα εις μίγματα φορμαμίδιου, αιθανόλης και γλυκερίνης μεθ' ύδατος.

Οι Markman και Turjan (21) απέδειξαν ότι εις τας περιπτώσεις, κατά τας όποιās παρατηρούνται μετατοπίσεις του δυναμικού ήμισεος κύματος, ή φορά και το μέγεθος αυτών εξαρτώνται και εκ των χρησιμοποιουμένων φερόντων ηλεκτρολυτών. Εις τα κατιόντα Cd⁺⁺, Pb⁺⁺, Tl⁺ δια φέροντας ηλεκτρολύτας το NH₄ Cl και το KJ ή προσ-

θήκη αΐθυλικής αλκοόλης εις τὸ σύστημα συνεπάγεται μετατόπισιν τοῦ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος πρὸς ἀρνητικώτερας τιμὰς, ἐνῶ διὰ φέροντα ἠλεκτρολύτην τὸ NH₄NO₃, πρὸς θετικώτερας τιμὰς. Τὴν μετατόπισιν πρὸς ἀρνητικώτερας τιμὰς ἀπέδωσαν οἱ ἀνωτέρω ἐρευνηταὶ εἰς τὸν σχηματισμὸν συμπλόκων, τὰ ὁποῖα σταθεροποιῦνται μὲ τὴν προσθήκην τοῦ ὀργανικοῦ διαλυτικοῦ μέσου, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἐπέρχεται ἡ ἀναγωγὴ εἰς τὸ σταγονικὸν ἠλεκτρόδιον εἰς ἀρνητικώτερας τιμὰς δυναμικοῦ.

Σημαντικὸν ἀκόμη ρόλον εἰς τὴν μετατόπισιν τοῦ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος τῶν κατιόντων παίζει καὶ ἡ μεταβολὴ τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως τοῦ ὕδατος ὑπὸ ὀργανικῶν διαλυτικῶν μέσων. Οἱ Bruss καὶ De Vries (22) διεπίστωσαν κατὰ τὴν πολαρογραφικὴν μελέτην τῶν κατιόντων Bi⁺⁺⁺, Cd⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Co⁺⁺, Fe⁺⁺, Mn⁺⁺ καὶ Ni⁺⁺ εἰς ἐλεύθερα ὕδατος διαλυτικὰ μέσα (φορμαμίδιον, αἰθανόλη, προπανόλη, ἰσοπροπανόλη, βουτανόλη καὶ πεντανόλη), μὲ 0,2 M LiCl ὡς φέροντα ἠλεκτρολύτην, ὅτι παρατηρεῖται τὸσον μεγαλύτερα μετατόπισις τοῦ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος πρὸς θετικώτερας τιμὰς, ὅσον μικροτέρα εἶναι ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ μέσου.

Πάντως μέχρι σήμερον τὸ πρόβλημα τῆς ἐπιδράσεως τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἐπὶ τοῦ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος ἀναγωγῆς τῶν κατιόντων δὲν ἔχει ἐπαρκῶς λυθῆ καὶ ἀπαιτοῦνται πολλὰ ἀκόμη πειραματικὰ δεδομένα διὰ τὴν ἐξαγωγήν πληρεστέρων συμπερασμάτων.

Σημαντικὴ ἐπίσης ἐπίδρασις τοῦ διαλυτικοῦ μέσου παρατηρεῖται καὶ εἰς τὰ ἀνοδικὰ δυναμικὰ διαλύσεως τοῦ ὕδραργύρου. Οἱ Kolthoff καὶ Coetzee (10) μελετώντες τὰ ἀνοδικὰ δυναμικὰ διαλύσεως τοῦ ὕδραργύρου ἔδειξαν ὅτι τὰ ἀνιόντα εἶναι πολὺ ὀλιγώτερον ἐπιδιαλυτωμένα εἰς τὸ ἀκετονιτρίλιον ἀπὸ ὅ,τι εἰς τὸ ὕδωρ. Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα I παρέχονται τὰ ἀνοδικὰ δυναμικὰ διαλύσεως τοῦ ὕδραργύρου ὡς πρὸς τὸ ἠλεκτρόδιον καλομέλανος εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 25°C διὰ τὰ ὕδατικά καὶ ἀκετονιτριλικά διαλύματα (23).

Πίναξ I.—'Ανοδικὰ δυναμικὰ διαλύσεως (E_A εἰς Volt) τοῦ ὕδραργύρου ὡς πρὸς τὸ ἠλεκτρόδιον καλομέλανος εἰς τοὺς 25°C.

Ἀνιόν	E _A εἰς ὕδωρ	E _A εἰς ἀκετονιτρίλιον	ΔE _A
OH ⁻	0,00	-0,90	0,90
Cl ⁻	0,20	-0,25	0,45
Br ⁻	0,10	-0,35	0,45
J ⁻	-0,10	-0,45	0,35
SCN ⁻	0,10	-0,10	0,20

Ἡ διαφορὰ τοῦ ἀνοδικοῦ δυναμικοῦ διαλύσεως τοῦ ὕδραργύρου εἰς ὕδωρ καὶ ἀκετονιτρίλιον εἶναι μεγαλύτερα εἰς τὰ μικρὰ καὶ εὐκόλως πολούμενα ἀνιόντα. Τὰ ὕδροξυλιόντα ἔχουν πολὺ μεγαλύτε-

ραν ἐνεργότητα (δηλαδὴ εἶναι πολὺ ὀλιγώτερον ἐπιδιαλυτωμένα) εἰς τὸ ἀκετονιτρίλιον ἀπὸ ὅ,τι εἰς τὸ ὕδωρ. Ὡς ἐκ τούτου ἡ διαφορὰ εἰς τὰ ἀνοδικὰ δυναμικὰ διαλύσεως τοῦ ὕδραργύρου εἶναι διὰ τὰ ἰόντα αὐτὰ πολὺ μεγαλύτερα τῆς τῶν ἄλλων ἀνιόντων (ὑπερδιπλασία).

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὀργανικῶν ἀποπολωτῶν παρατηρεῖται κατὰ κανόνα μετατόπισις τοῦ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος ἀναγωγῆς πρὸς ἀρνητικώτερας τιμὰς κατὰ τὴν ἀντικατάστασιν τοῦ ὕδατος ὑπὸ τῶν ὀργανικῶν διαλυτικῶν μέσων.

Ἐπειδὴ κατὰ τὴν ἀναγωγήν τῶν ὀργανικῶν ἀποπολωτῶν συνήθως λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν ἠλεκτροχημικὴν δρᾶσιν καὶ κατιόντα ὕδρογόνου, τὸ δυναμικὸν ἡμίσεος κύματος ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος. Εἰς τὰς περισσοτέρας περιπτώσεις ἡ προσθήκη τοῦ ὀργανικοῦ μέσου συνεπάγεται αὐξησιν τοῦ pH τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ συστήματος.

Ἐστω τὸ ὀξειδοαναγωγικὸν σύστημα:



ὅπου Ox = συστατικὸν τοῦ συστήματος εἰς κατὰστάσιν ὀξειδώσεως,

Red = συστατικὸν τοῦ συστήματος εἰς κατὰστάσιν ἀναγωγῆς,

n = ἀριθμὸς ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα προσλαμβάνονται ὑφ' ἐκάστου μορίου τοῦ Ox κατὰ τὴν ἀναγωγήν αὐτοῦ.

Διὰ τὴν ἠλεκτροχημικὴν αὐτὴν ἀντίδρασιν θὰ ἔχωμεν:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Red}^0}{C_{Ox}^0 C_{H^+}^n}.$$

Διὰ τὴν θέσιν τοῦ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος θὰ εἶναι:

$$E = E_{1/2}, \quad C_{Red}^0 = C_{Ox}^0.$$

Συνεπῶς:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+},$$

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{2,303 RT}{F} pH.$$

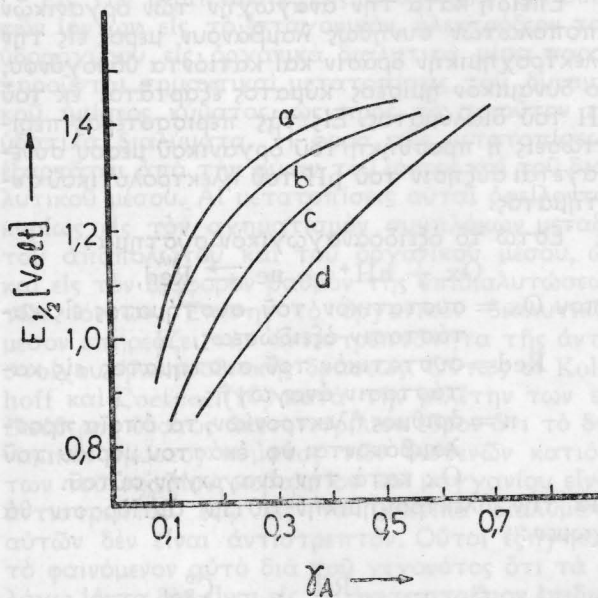
Διὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ pH κατὰ ΔpH θὰ ἔχωμεν μίαν ἀντίστοιχον μεταβολὴν τοῦ E_{1/2}, ἡ ὁποία θὰ δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{2,303 RT}{F} \Delta pH.$$

Ἐπομένως αὐξησις τοῦ pH συνεπάγεται μετατόπισιν τοῦ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος πρὸς ἀρνητικώτερας τιμὰς.

Εἰς πολλὰς ὁμως περιπτώσεις ἡ μετατόπισις τοῦ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος ἀποδίδεται εἰς τὴν προσρόφησιν τοῦ ὀργανικοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδραργύρου, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν παρεμπόδισιν τῆς ἠλεκτροχημικῆς δράσεως. Τυπικὸν παράδειγμα τοιαύτης δράσεως ἀποτελεῖ

ή αναγωγή του εξαχλωροκυκλοεξανίου προς βενζόλιον εις μίγματα διαφόρων μονοσθενών αλκοολών μεθ' ύδατος (24, 25, 26, 27). Η μετατόπισις του δυναμικού ήμισεος κύματος είναι τόσον μεγαλύτερα, όσον μεγαλύτερα ή περιεκτικότης του συστήματος εις αλκοόλην. Εις τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 2 παρέχεται ἡ ἐξάρτησις τοῦ δυναμικοῦ ήμισεος κύματος ἀναγωγῆς τοῦ εξαχλωροκυκλοεξανίου ἐκ τοῦ μοριακοῦ κλάσματος (γ_A) τοῦ ὀργανικοῦ διαλυτικοῦ μέσου εις τὸ σύστημα (27).



Σχ. 2. Ἐξάρτησις τοῦ δυναμικοῦ ήμισεος κύματος ἀναγωγῆς τοῦ εξαχλωροκυκλοεξανίου ἐκ τῆς συστάσεως τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. (a = προπανόλη, b = ἰσοπροπανόλη, c = αἰθανόλη, d = μεθανόλη),

Οἱ Holleck καὶ Becher (8) κατὰ τὴν μελέτην των ἐπὶ τῆς πολαρογραφικῆς συμπεριφορᾶς τῶν παραγῶγων τοῦ νιτροβενζολίου εις ἀκετονιτρίλιον καὶ διμεθυλοφορμαμίδιον με φέροντας ἠλεκτρολύτας τὸ LiCl , NaJ , NaClO_4 , CsJ καὶ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ διεπίστωσαν ὅτι ἡ μετατόπισις τοῦ δυναμικοῦ ήμισεος κύματος ἀναγωγῆς ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ κατιόντος τοῦ χρησιμοποιουμένου φέροντος ἠλεκτρολύτου. Εὔρον δὲ ὅτι ἡ μετατόπισις εἶναι τόσον μεγαλύτερα, ὅσον μεγαλύτερον τὸ μέγεθος τοῦ κατιόντος.

Ἐπίδρασις τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἐπὶ τοῦ ὕψους τῶν πολαρογραφικῶν κυμάτων.

Τὸ ὕψος τῶν πολαρογραφικῶν κυμάτων ἐξαρτᾶται καὶ αὐτὸ σημαντικῶς ἐκ τῆς φύσεως τοῦ χρησιμοποιουμένου διαλυτικοῦ μέσου. Ἡ μεταβολὴ τοῦ ὕψους τῶν κυμάτων ἀπὸ μέσου εις μέσον ἀποδίδεται κυρίως εις τὴν διάφορον τιμὴν τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

Ὡς εἶναι γνωστὸν ἡ ὀρική ἐντάσις τοῦ ρεύ-

ματος διαχύσεως παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως τοῦ Ilkovic:

$$i_d = 60,7 D^{1/2} n m^{2/3} C t^{1/6},$$

ὅπου i = ὀρική ἐντάσις τοῦ ρεύματος διαχύσεως,
 D = συντελεστὴς διαχύσεως τοῦ ἀποπολωτοῦ,
 n = ἀριθμὸς ἠλεκτρονίων,
 m = μᾶζα τοῦ ἐκρέοντος Hg ἀνὰ sec,
 C = συγκέντρωσις τοῦ ἀποπολωτοῦ,
 t = χρόνος σχηματισμοῦ σταγόνος.

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς βλέπομεν ὅτι δι' ὠρισμένον ἀποπολωτὴν καὶ ὠρισμένα δεδομένα τοῦ σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου ἡ ὀρική ἐντάσις τοῦ ρεύματος διαχύσεως εἶναι ἀνάλογος τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τοῦ συντελεστοῦ διαχύσεως εις ἓν μέσον. Συμφώνως δὲ πρὸς τὴν ἐξίσωσιν τῶν Stokes - Einstein:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta}$$

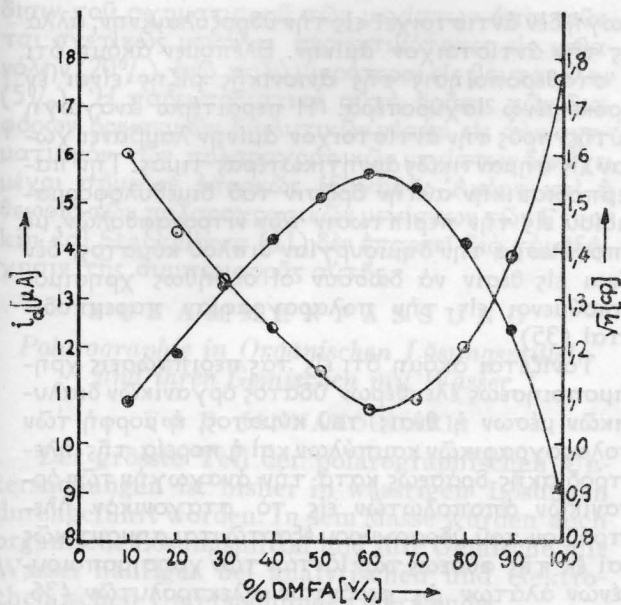
ὁ συντελεστὴς διαχύσεως μιᾶς οὐσίας εις ἓν διάλυμα εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

Ἐπομένως ἡ ὀρική ἐντάσις τοῦ ρεύματος διαχύσεως θὰ εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους.

Συνεπῶς ἡ προσθήκη τοῦ ὀργανικοῦ διαλυτικοῦ μέσου εις τὸ σύστημα, ἐφ' ὅσον προκαλεῖ κανονικὴν αὐξησιν τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους θὰ συνεπάγεται ἐλάττωσιν τῆς ὀρικῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος διαχύσεως. Εἰς περιπτώσεις ὅμως, εις τὰς ὁποίας παρατηρεῖται μέγιστον τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους διὰ τῆς προσθήκης εις τὸ σύστημα τοῦ ὀργανικοῦ μέσου, θὰ πρέπει νὰ ἀναμένωμεν ἐλάχιστον εις τὴν ὀρικήν ἐντάσιν τοῦ ρεύματος διαχύσεως. Πράγματι τοῦτο παρατηρήθη χαρακτηριστικῶς κατὰ τὴν μελέτην τῆς πολαρογραφικῆς συμπεριφορᾶς τῶν νιτροναφθαλινίων καὶ τῶν νιτροναφθολῶν εις ὕδατο-διμεθυλοφορμαμίδικα διαλύματα (9). Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 3 παρέχεται ὡς παράδειγμα ἡ ἐξάρτησις τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους καὶ τῆς ὀρικῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος διαχύσεως ἐκ τῆς περιεκτικότητος (κατ' ὄγκον) τοῦ συστήματος εις διμεθυλοφορμαμίδιον διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς ἠλεκτροχημικῆς ἀναγωγῆς τῆς 1-νιτρο-2-ναφθόλης με φέροντα ἠλεκτρολύτην τὸ τετρααιθυλαμμωνιοῖωδιδιον.

Εἰς τὸ μέγιστον τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους τοῦ συστήματος ἀντιστοιχεῖ ἀκριβῶς τὸ ἐλάχιστον τῆς ὀρικῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος διαχύσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν διεπιστώθη ὅτι τὸ γινόμενον $i_d V_n^-$ εἶναι ἱκανοποιητικῶς σταθερόν.

Σταθερότης εις τὸ γινόμενον αὐτὸ παρατηρήθη καὶ εις περιπτώσεις μεταβολῆς τοῦ ἰξώδους ὕδατικῶν διαλυμάτων με τὴν προσθήκην διαφόρων ἀλάτων (28, 29). Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως τῆς ἠλεκτροχημικῆς ἀναγωγῆς τῶν μεταλλικῶν κατιόντων παρατηροῦνται κατὰ κανόνα μικραὶ αὐξήσεις εις τὸ γινόμενον $i_d V_n^-$ με τὴν αὐξησιν τοῦ



Σχ. 3. Έξαρσις τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους καὶ τῆς ὀρικῆς ἐπιτάσεως τοῦ ρεύματος διαχύσεως ἐκ τῆς περιεκτικότητος τοῦ συστήματος εἰς διμεθυλοφορμαμίδιον. Ἀποπολωτῆς 1-νιτρο-2-ναφθόλη, φέρων ἠλεκτρολύτης $(C_2H_5)_4NJ$. (O = i_d , ● = V_p).

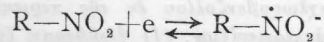
συντελεστοῦ ἰξώδους. Οὕτως ὁ Vavtuch (30) παρετήρησεν ὅτι μὲ τὴν προσθήκην σακχαρόζης εἰς ὕδατικά διαλύματα 0,1 M NaCl, $NaNO_3$, K_2SO_4 ὡς φερόντων ἠλεκτρολυτῶν, ἐπέρχεται σημαντικὴ αὐξησης εἰς τὸ γινόμενον τοῦτο. Τὸ αὐτὸ παρετηρήθη ὑπὸ τοῦ Matsuyama (31) εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὕδατοαλκοολικῶν διαλυμάτων κατὰ τὴν ἀναγωγὴν διαφόρων κατιόντων. Μὲ τὴν αὐξησην τῆς περιεκτικότητος τοῦ συστήματος εἰς ἀλκοόλην ἐπέρχεται κανονικὴ αὐξησης εἰς τὸ γινόμενον $i_d V_p$. Αὐξησης τοῦ γινομένου αὐτοῦ παρατηρεῖται καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις τῶν ἀντιστρεπτῶν ἀναγωγικῶν δράσεων διαφόρων χρωστικῶν οὐσιῶν (32, 33). Αἱ μεταβολαὶ αὗται ἀποδίδονται κυρίως εἰς τὴν ἀμοιβαίαν δρᾶσιν τοῦ ἀποπολωτοῦ καὶ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, ἢ ὁποῖα μεταβάλλεται μετὰ τῆς περιεκτικότητος τοῦ τελευταίου. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν μεταλλικῶν ἰόντων αἱ ἀποκλίσεις ἀποδίδονται εἰς τὸν διάφορον βαθμὸν τῆς ἐπιδιαλυτώσεως αὐτῶν. Ἀλλὰ καὶ τὰ φαινόμενα προσροφήσεως ἐπὶ τῶν σταγόνων τοῦ ὕδραργύρου εἶναι ὑπεύθυνα διὰ τὰς παρατηρουμένας ἀποκλίσεις.

Εἰς τὰς περιπτώσεις τῶν ὀργανικῶν ἀποπολωτῶν ἢ μὴ σταθερότης τοῦ γινομένου $i_d V_p$ ὀφείλεται καὶ εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς διεπιφανειακῆς τάσεως τοῦ ὕδραργύρου μὲ τὴν αὐξησην τῆς περιεκτικότητος εἰς ὀργανικὸν μέσον καὶ μὲ τὴν αὐξησην τοῦ δυναμικοῦ τῆς καθόδου. Ἡ μεταβολὴ τῆς διεπιφανειακῆς τάσεως τοῦ ὕδραργύρου συνεπάγεται μεταβολὴν εἰς τὸν χρόνον πτώσεως τῶν σταγόνων καὶ τὴν μᾶζαν τοῦ ἐκρέοντος, ἀνά μονάδα χρόνου, ὕδραργύρου. Συνεπῶς προκειμένου

νὰ ληφθοῦν ἀκριβεῖς τιμαὶ τοῦ γινομένου $i_d V_p$ εἰς τὰ διάφορα διαλυτικά μέσα, πρέπει νὰ λαμβάνεται ὁπωσδήποτε ὑπ' ὄψιν ἡ μεταβολὴ τοῦ χρόνου σχηματισμοῦ τῶν σταγόνων.

Ἐπίδρασις τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἐπὶ τῆς πορείας τῆς ἀναγωγικῆς δράσεως.

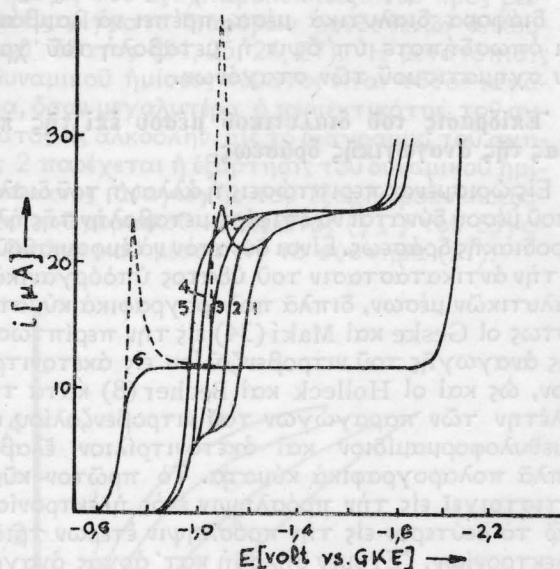
Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις ἡ ἀλλαγὴ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου δύναται νὰ ἐπιφέρει μεταβολὴν τῆς ἠλεκτροδιακῆς δράσεως. Εἶναι δυνατόν νὰ ἐμφανισθοῦν, μὲ τὴν ἀντικατάστασιν τοῦ ὕδατος ὑπόῤργανικῶν διαλυτικῶν μέσων, διπλᾶ πολαρογραφικὰ κύματα. Οὕτως οἱ Geske καὶ Maki (34) εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀναγωγῆς τοῦ νιτροβενζολίου εἰς ἀκετονιτρίλιον, ὡς καὶ οἱ Holleck καὶ Becher (8) κατὰ τὴν μελέτην τῶν παραγῶγων τοῦ νιτροβενζολίου εἰς διμεθυλοφορμαμίδιον καὶ ἀκετονιτρίλιον ἔλαβον διπλᾶ πολαρογραφικὰ κύματα. Τὸ πρῶτον κύμα ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν πρόσληψιν ἑνὸς ἠλεκτρονίου, ἐνῶ τὸ δεύτερον εἰς τὴν πρόσληψιν ἐτέρων τριῶν ἠλεκτρονίων. Ἐχομεν δηλαδὴ κατ' ἀρχὰς ἀναγωγὴν πρὸς τὴν ἀντίστοιχον ἀνιονικὴν ρίζαν κατὰ τὸ σχῆμα:



Ἡ ἀνιονικὴ αὕτη ρίζα ἀνάγεται περαιτέρω, εἰς ἀρνητικώτερας τιμὰς δυναμικοῦ, πρὸς τὴν ἀντίστοιχον ὕδροξυλαμίνην. Ἡ σταθεροποίησις τῆς ἀνιονικῆς αὐτῆς ρίζης εἶναι τόσο ἰσχυρὰ, ὥστε νὰ δύνανται νὰ γίνουν μελέται, σχετιζόμεναι μὲ τὴν φύσιν αὐτῆς, διὰ φασμάτων συντονισμοῦ ἠλεκτρονικοῦ Spin (ESR) (34).

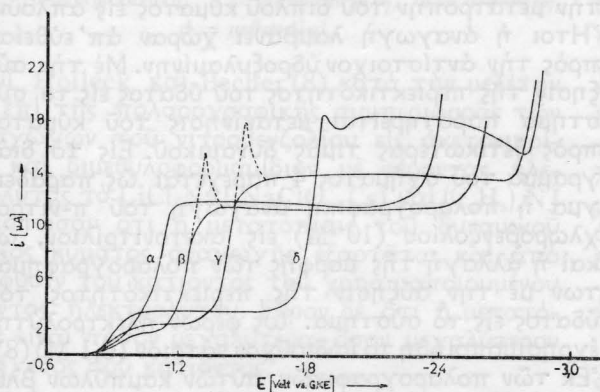
Οἱ Holleck καὶ Becher ἀπέδειξαν ἐπίσης ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς χρησιμοποίησεως ὡς διαλυτικοῦ μέσου ἀκετονιτρίλιου ἐλάχισται ποσότητες ὕδατος εἰς τὸ σύστημα, ἔχουν ὡς συνέπειαν τὴν μετατροπὴν τοῦ διπλοῦ κύματος εἰς ἀπλοῦν. Ἦτοι ἡ ἀναγωγὴ λαμβάνει χώραν ἀπ' εὐθείας πρὸς τὴν ἀντίστοιχον ὕδροξυλαμίνην. Μὲ τὴν αὐξησην τῆς περιεκτικότητος τοῦ ὕδατος εἰς τὸ σύστημα παρατηρεῖται μετακίνησις τοῦ κύματος πρὸς θετικώτερας τιμὰς δυναμικοῦ. Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 4 παρέχεται ὡς παράδειγμα ἡ πολαρογραφικὴ ἀναγωγὴ τοῦ π-νιτροχλωροβενζολίου ($10^{-3}M$) εἰς ἀκετονιτρίλιον, ὡς καὶ ἡ ἀλλαγὴ τῆς μορφῆς τῶν πολαρογραφημάτων μὲ τὴν αὐξησην τῆς περιεκτικότητος τοῦ ὕδατος εἰς τὸ σύστημα. Ὡς φέρων ἠλεκτρολύτης ἐχρησιμοποίηθη τὸ ἰωδιοῦχον νάτριον (0,1 M) (8). Ἐκ τῶν πολαρογραφικῶν αὐτῶν καμπύλων βλέπομεν ὅτι τὸ διπλοῦν κύμα ἐξαφανίζεται διὰ περιεκτικότητος μεγαλυτέρας τῶν 0,25% εἰς ὕδωρ.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ὁμως τῆς χρησιμοποίησεως ὡς διαλυτικοῦ μέσου διμεθυλοφορμαμίδιον, τὸ διπλοῦν κύμα ὑφίσταται καὶ εἰς πολὺ μεγαλυτέρας περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ. Οὕτω κατὰ τὴν μελέτην τοῦ νιτροναφθαλινίου καὶ τῶν νιτροναφθολῶν εὐρέθη ὅτι διὰ τὰς νιτροναφθόλας ἡ ἀναγωγὴ εἰς δύο κύματα λαμβάνει χώραν ἀκόμη καὶ μέχρι περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ 35% (9).



Σχ. 4. Έξαρσις τῆς πορείας τῆς πολαρογραφικῆς ἀναγωγῆς τοῦ π-νιτροχλωροβενζολίου ἐκ τῆς περιεκτικότητος τοῦ ὕδατος εἰς τὸ ἀκετονιτρίλιον, (1) ἐλεύθερον ὕδατος, (2) μὲ 0,05% H_2O , (3) μὲ 0,10% H_2O , (4) μὲ 0,25% H_2O , (5) μὲ 1% H_2O , (6) 100% H_2O .

Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 5 παρέχονται ὡς παράδειγμα μερικά καμπύλαι τῆς 2-νιτρο-1-ναφθόλης εἰς ὕδατο-διμεθυλοφορμαμιδικὰ διαλύματα διαφόρου περιεκτικότητος εἰς διμεθυλοφορμαμίδιον. Αὗται ἀντιστοιχοῦν εἰς συγκέντρωσιν τοῦ ἀποπολωτοῦ 10^{-3} M καὶ εἰς συγκέντρωσιν φέροντος ἠλεκτρολύτου 10^{-1} M (τετρααιθυλαμμωνιοῖδιον).



Σχ. 5. Πολαρογραφικαὶ καμπύλαι ἐντάσεως-τάσεως τῆς 2-νιτρο-1-ναφθόλης εἰς ὕδατο-διμεθυλοφορμαμιδικὰ διαλύματα: α=50%, β=70%, γ=85%, δ=100% εἰς DMFA.

Ἡ πρώτη βαθμὶς τῶν διπλῶν πολαρογραφικῶν κυμάτων ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν πρόσληψιν ἑνὸς ἠλεκτρονίου, ἔχομεν δηλαδὴ ἀναγωγὴν πρὸς τὴν ἀνιονικὴν ρίζαν. Ἡ δευτέρα βαθμὶς ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν πρόσληψιν ἑτέρων πέντε ἠλεκτρονίων. Εἰς τὴν προκειμένην δηλαδὴ περίπτωσιν ἡ τελικὴ ἀνα-

γωγὴ δὲν ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ὑδροξυλαμίνην, ἀλλὰ εἰς τὴν ἀντίστοιχον ἀμίνην. Βλέπομεν ἀκόμη ὅτι ἡ σταθεροποίησις τῆς ἀνιονικῆς ρίζης εἶναι ἐν προκειμένῳ ἰσχυροτέρα. Ἡ περαιτέρω ἀναγωγὴ αὐτῆς πρὸς τὴν ἀντίστοιχον ἀμίνην λαμβάνει χώραν εἰς σημαντικῶς ἀρνητικώτερας τιμὰς. Τὴν παρεμποδιστικὴν αὐτὴν δρᾶσιν τοῦ διμεθυλοφορμαμίδιου εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν νιτροαφθολῶν, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν δημιουργίαν διπλοῦ κύματος, δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ δώσῃ οἱ συνήθως χρησιμοποιούμενοι εἰς τὴν πολαρογραφίαν παρεμποδιστὰι (35).

Τονίζεται ἀκόμη ὅτι εἰς τὰς περιπτώσεις χρησιμοποίησεως ἐλευθέρων ὕδατος ὀργανικῶν διαλυτικῶν μέσων ἢ θέσις τοῦ κύματος, ἡ μορφή τῶν πολαρογραφικῶν καμπύλων καὶ ἡ πορεία τῆς ἠλεκτροδιακῆς δράσεως κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν ὀργανικῶν ἀποπολωτῶν εἰς τὸ σταγονικὸν ἠλεκτρόδιον τοῦ ὑδραργύρου ἐξαρτῶνται σημαντικῶς καὶ ἐκ τῆς φύσεως τῶν ἰόντων τῶν χρησιμοποιουμένων ἀλάτων ὡς φερόντων ἠλεκτρολυτῶν (36, 37, 38). Εἰς τὰ ὕδατικά διαλύματα ἢ φύσις τῶν ἰόντων τῶν φερόντων ἠλεκτρολυτῶν δὲν ἐπιφέρει αἰσθητῶς τὴν θέσιν καὶ τὴν μορφήν τῶν πολαρογραφικῶν κυμάτων. Τοῦτο ἰσχύει φυσικὰ ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι δὲν ἐπέρχεται σημαντικὴ ἀλλαγὴ εἰς τὴν ἰονικὴν ἰσχύν τοῦ πρὸς μελέτην συστήματος.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι ἡ μελέτη τῆς πολαρογραφικῆς συμπεριφορᾶς τῶν ὀργανικῶν ἀποπολωτῶν εἰς διάφορα ὀργανικὰ μέσα εἶναι δυνατὸν νὰ μᾶς δώσῃ πολύτιμα συμπεράσματα σχετικῶς μὲ τὸν μηχανισμόν τῶν τελουμένων ἠλεκτροδιακῶν δράσεων.

Ἐπίδρασις τοῦ ὀργανικοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἐπὶ τῶν πολαρογραφικῶν μεγίστων.

Εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἔχει παρατηρηθῆ ὅτι τὰ πολαρογραφικὰ μέγιστα πρώτου εἶδους, τὰ ὁποῖα παρατηροῦνται εἰς τὰς πολαρογραφικὰς καμπύλας, ἐξαφανίζονται μὲ τὴν προσθήκην εἰς τὸ σύστημα μικρῶν ποσοτήτων ὀργανικοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Τοῦτο ἐξηγεῖται συνήθως διὰ τῆς προσροφήσεως τοῦ ὀργανικοῦ μέσου ἐπὶ τῶν σταγόνων τοῦ ὑδραργύρου, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ παρεμποδίζεται ὁ σχηματισμὸς τῶν πολαρογραφικῶν μεγίστων. Αὐτὸ πράγματι διεπιστώθη ὑπὸ τῶν Wiele καὶ Nerlich (39) διὰ τὸ πολαρογραφικὸν μέγιστον τοῦ κοβαλτίου κατὰ τὴν προσθήκην εἰς τὸ σύστημα μονοσθενῶν ἀλκοολῶν. Ὁ Mai (40) ἐμελέτησεν συστηματικῶς τὴν παρεμπόδισιν σχηματισμοῦ τῶν πολαρογραφικῶν μεγίστων τοῦ δξυγόνου, τῶν ἰόντων νικελίου καὶ τῶν ἰόντων τοῦ μονοσθενοῦς ὑδραργύρου μὲ τὴν προσθήκην εἰς τὸ σύστημα μεθανόλης, αἰθανόλης ἰσοπροπανόλης, προπανόλης, ἰσοβουτανόλης καὶ βουτανόλης. Διεπίστωσε δὲ ὅτι ἡ παρεμποδιστικὴ δρᾶσις κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν μεγίστων βαίνει ἀξαναμνην ἀπὸ τῆς μεθανόλης πρὸς τὴν βουτανόλην κατὰ τὴν ὡς ἄνω δοθεῖσαν σειρὰν. Διὰ τὴν παρεμπό-

δισιν τοῦ σχηματισμοῦ τῶν μεγίστων ἀπαιτοῦνται σχετικῶς μεγάλαι περιεκτικότητες εἰς μεθανόλην (20%), ἐνῶ πολὺ μικρότεροι εἰς βουτανόλην (5%). Ἡ παρεμποδιστικὴ αὐτὴ δρᾶσις τῶν διαφόρων ὀργανικῶν διαλυτικῶν μέσων εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν πολαρογραφικῶν μεγίστων δὲν ἔχει μέχρι σήμερον ἐπαρκῶς ἐξηγηθῆ. Ἀκόμη καὶ ἡ θεωρία τῶν πολαρογραφικῶν μεγίστων τῶν Frun-kin καὶ Stackelberg (41) δὲν ἐπαρκεῖ διὰ τὴν ἐξήγησιν τῆς συμπεριφορᾶς αὐτῆς.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Polarographie in Organischen Lösungsmitteln und ihren Gemischen mit Wasser

Von D. JANNAKOUDAKIS

Der grösste Teil der polarographischen Untersuchungen ist bisher in wässrigen Lösungen durchgeführt worden. In dem Masse wurden auch organische Lösungsmittel und ihre Gemische mit Wasser häufiger bei analytischen und elektrochemischen Untersuchungen verwendet.

Das polarographische Verhalten anorganischer und organischer Depolarisatoren wird beim Ersatz des Wassers durch organische Lösungsmittel sowohl hinsichtlich Halbstufenpotential wie in Bezug auf die Stufenhöhe und Form beträchtlich beeinflusst.

Das Halbstufenpotential wird sowohl nach positiven wie nach negativen Werten verschoben. Als vorläufige Ursachen dafür lassen sich Änderungen der Aktivität des Depolarisatorions, Veränderung des pH-Wertes und Adsorption des Lösungsmittels an der Hg-Oberfläche erkennen.

Die Wirkung des Lösungsmittels auf den Diffusionsstrom ist auf die Veränderungen der Viskosität zurückzuführen. Entsprechend der Ilkovic-Gleichung und der Stokes-Einstein'schen Beziehung sollte der Diffusionsstrom bei sonst konstanten Bedingungen der Wurzel aus der Viskosität umgekehrt proportional sein. Neben der Veränderung der Viskosität müssen noch andere Faktoren, z.B. Solvation und Adsorption auf die Stufenhöhe einwirken.

Während in wässrigen Lösungen die Potentiallage polarographischer Stufen organischer Depolarisatoren durch die Natur der Leitsalzionen in der Regel keine bemerkenswerte Beeinflussung erfährt, liegen Hinweise vor, dass in nichtwässrigen Lösungen die Stufenlage und der Verlauf der Stromspannungskurven durch die Art der Leitsalzionen stärker beeinflussbar sind.

(Physikalisch - Chemisches Laboratorium der Universität Thessaloniki)

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Miller J., Parker A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 117 (1961).
2. «A Review of Catalytic and Synthetic Applications

- for DMF and DMAC» E.I. du Pont de Nemours and Co, Wilmington 98, Delaware, (1959).
3. Schläfer H. L., Schaffernicht W.: *Angew. Chem.*, **72**, 618 (1960).
4. Weissberger A.: «Organic Solvents», Interscience Publ. Inc. New York, (1955).
5. Burwell R., Langford C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3799 (1959).
6. Gutmann V., Nedbalek E.: *Monatsh. Chem.*, **89**, 203 (1958).
7. Hahn W.: Diplomarbeit, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie, TH Dresden, (1958).
8. Holleck L., Becher D.: *J. Electroanal. Chem.*, **4**, 321 (1962).
9. Jannakoudakis D., Stalidis G.: *Chimika Chronika*, **29A**, 248 (1964).
10. Kolthoff I., Coetzee J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 840, 1852 (1957).
11. Kolthoff I., Coetzee J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 870 (1957).
12. Popov A., Geske D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2074 (1957).
13. Brown G., Al-Urfali R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2113 (1958).
14. Kolthoff I., Coetzee J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6110 (1957).
15. Zaugg H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2903 (1960).
16. Pinfold T., Sebba F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2095, 5193 (1956).
17. Zlotowski I., Kolthoff I.: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1297 (1942).
18. Zlotowski I., Kolthoff I.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1431 (1944).
19. Gentry C. H. R.: *Nature*, **157**, 479 (1946).
20. Sanko A., Manussowa F.: *Zhur. Obshchei Khim.*, **10**, 1171 (1940).
21. Markman A., Turjan Ja.: *Zhur. Obshchei Khim.*, **22**, 1715 (1952).
22. Bruss D., de Vries Th.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 733 (1956).
23. Parker A.: *Quarterly Reviews*, **XVI** No 2, 169 (1962).
24. Schwabe K.: «Prace Konferencji Polarograficznej», Warszawa, 1956. Polska Academia Nauk (1956).
25. Schwabe K.: *Z. Elektrochem.*, **61**, 309 (1957).
26. Trobisch K. H.: Dissertation. Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie, TH Dresden, (1956).
27. Schwabe K.: «Progress in Polarography». Edited by P. Zuman and I. M. Kolthoff p. 350 (1962).
28. Force E.: *Polarographischen Studien*. Dissertation, Leipzig (1938).
29. Gockstein Ja. P.: *Zhur. Obshchei Khim.*, **7**, 789 (1938).
30. Vavruch I.: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **12**, 429 (1947).
31. Matsuyama G.: *Ph. D. Thesis.*, University of Minnesota (1948).
32. Spauszus S.: Dissertation. Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie, TH Dresden (1956).
33. Ludewig B.: Dissertation. Institut für Elektroche-

- mie und physikalische Chemie, TH Dresden (1955).
34. Geske D., Maki A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2671 (1960), *J. Chem. Phys.*, **33**, 825 (1960), *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1852 (1961).
35. Holleck L., Jannakoudakis D.: *Z. Naturforsch.*, **18B**, 439 (1963).
36. Wawzonek S., Blaha E., Berkey R., Runner M.: *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 235 (1955).
37. Given P., Pover M., Schoen J.: *J. Chem. Soc.*, 2674 (1958).
38. Larson R., Iwamoto R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3239,3526 (1960).
39. Wiele H., Nerlich G.: *Z. Elektrochem.*, **57**, 351 (1953).
40. Mai V.: Diplomarbeit. Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie, TH Dresden (1958).
41. Longmuir I.: «*Advances in Polarography*», p. 68 (1960).

(^οΕκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

(Εισήχθη τῆ 2α Ἰανουαρίου 1965)

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

Ραδιοϊσότοπα διὰ τὴν ἀνακάλυψιν διαφυγῆς ἀερίου. (Πληροφοριακὴ ἡμερὶς ἐπὶ τῆς χρήσεως τῶν ραδιοϊσοτόπων. *Τουρίνον*, 1964). Τὸ γραφεῖον Eurisotop τῆς Euratom, ἐπιφορτισμένον μὲ τὴν βιομηχανικὴν χρῆσιν τῶν ραδιοϊσοτόπων, ὠργάνωσεν εἰς τὸ Τουρίνον πληροφορικὴν ἡμερίδα ἐπὶ τῆς νέας μεθόδου ἀνακαλύψεως ὑπογείου διαφυγῆς ἀερίου βασιζομένης ἐπὶ τῆς χρήσεως ραδιοϊσοτόπων.

Ἡ μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν πλήρωσιν τῶν σωληνώσεων δι' ἀερίου ἐπισημασμένου διὰ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου. Ὡς ραδιοϊσότοπον ἐχρησιμοποιήθη ὑπὸ τῆς Eurisotop τὸ Βρώμιον-82, τὸ ὁποῖον προσετέθη εἰς φωταέριον ὑπὸ μορφὴν μεθυλοβρωμιδίου. Τὸ ραδιενεργὸν αὐτὸ μεθυλοβρωμίδιον, πού διαφεύγει μετὰ τοῦ φωταερίου ἀπὸ τὰ σημεῖα διαφυγῆς, ἀπορροφᾶ-

ται ἀπὸ τὸ ὑλικὸν πού εὑρίσκεται περίξ τῶν σωληνώσεων (γῆ, ἄσφαλτος κ.λ.π.). Μετὰ τὴν κένωσιν τῶν σωληνώσεων καὶ ἐκ νέου πλήρωσιν τῶν μὲ τὸ κοινόν, μὴ ραδιενεργόν, φωταέριον, δὲν παραμένουν ἴχνη ραδιενεργείας παρὰ μόνον εἰς τὰ σημεῖα τὰ γεινιάζοντα μὲ τὴν βλάβην. Λόγω τῆς διαπερατότητος τῆς ραδιενεργοῦ ἀκτινοβολίας, τὰ σημεῖα διαφυγῆς μποροῦν νὰ ἐντοπισθοῦν διὰ μετρητοῦ ἀκτινοβολιῶν ἐκ τῆς ἐπιφανείας, χωρὶς νὰ χρειασθῆ νὰ ἀνασκαφῆ ὅλον τὸ μήκος τῶν σωληνώσεων. Ἡ ἡμιπερίοδος ζωῆς τοῦ βρωμίου-82 εἶναι μόνον 36 ὥραι, ὅποτε ἐπιτυχᾶνε-ται ταχεῖα ἀπολύμανσις τῆς περιοχῆς. Ἡ μέθοδος αὕτη κυρίως ἐνδείκνυται ὅταν αἱ σωληνώσεις εἶναι ὑπόγειοι καὶ καλύπτονται ὑπὸ ἀσφάλτου ἢ πέτρας.

Φ. Ν.

Ἡ Συντακτικὴ Ἐπιτροπὴ τῶν Χημικῶν Χρονικῶν θεωρεῖ ὑποχρέωσιν τῆς νὰ ἐξάγῃ τὴν ὀποθενδήποτε παρεχομένην πρὸς τὸ Περιοδικὸν ἀρωγὴν, ἥτις καὶ συμβάλλει εἰς τὴν κάλυψιν τῶν δαπανῶν ἐκδόσεώς του. Πρὸς τούτοις εὐχαριστεῖ ὅλως ἰδιαιτέρως τὸ Βασιλικὸν Ἰδρυμα Ἐρευνῶν (B.I.E.), τὸ ὁποῖον ἐπιχορηγεῖ τὸ Περιοδικὸν ἐπὶ σειρὰν ἐτῶν, ὡς ἐπίσης καὶ τοὺς παρέχοντας καταχωρήσεις διαφημίσεων καὶ ἀγγελιῶν καὶ τοὺς συνδρομητὰς μὴ μέλη.

ΠΟΡΙΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΤΗΣ Ε.Ε.Χ.

Τὸ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ. γνωστοποιεῖ τὴν δευτέραν μελέτην τῆς Ἐπιτροπῆς ἣ ὁποία ἀφορᾷ εἰς τὴν ἰδρυσιν μέσης Ἐπαγγελματικῆς Σχολῆς Ἐργοδηγῶν Χημικῆς Βιομηχανίας.

Εἰσηγητικὴ Ἐκθεσις περὶ ἰδρύσεως Μέσης Ἐπαγγελματικῆς Σχολῆς Ἐργοδηγῶν Χημικῆς Βιομηχανίας

Σκοπὸς ἰδρύσεως.

Πλεῖστοι βιομηχαναὶ ἤρχισαν, ὡς γνωστόν, τὸν ἐκουγχρονισμόν τῶν ἐγκαταστάσεων τῶν καὶ νέαι ἰδρύονται μετὰ συγχρόνους μηχανικὰς ἐγκαταστάσεις, κατ' ἀκολουθίαν τῆς ἀλματώδους ἐξελίξεως τῆς Ἐπιστήμης καὶ τῆς Τεχνολογίας καὶ μετὰ τὴν σύνδεσιν τῆς Ἑλλάδος μετὰ τὴν Ε.Ο.Κ.

Αἱ νέαι ἐγκαταστάσεις πρέπει νὰ πλαισιώνωνται μετὰ Τεχνικὸν προσωπικὸν ἀρτίας θεωρητικῆς καὶ πρακτικῆς μορφώσεως.

Πλὴν τοῦ ἀνωτέρου Ἐπιστημονικοῦ προσωπικοῦ, χρειάζονται καὶ Τεχνικοὶ Ἐργοδηγοὶ μέσης ἐπαγγελματικῆς ἐκπαιδεύσεως, οἱ ὅποιοι θὰ εἶναι ἱκανοὶ νὰ συμπληρώσουν μετὰ ἄμεσον ἀπόδοσιν τὰ ὑπάρχοντα σήμερον κενὰ εἰς ἐγγραμμάτους Ἐργοδηγούς.

Οἱ ἀπασχολούμενοι σήμερον Ἐργοδηγοὶ ἔχουν ἐμπειρικὴν μόνον κατάρτισιν καὶ κατὰ τὸ πλεῖστον δὲν εἶναι ἱκανοὶ νὰ παρακολουθήσουν τὴν ἐφαρμογὴν τῶν νέων βιομηχανικῶν μεθόδων τῶν βασιζομένων εἰς τὸν αὐτοματισμόν καὶ εἰς τὰ ὄργανα μετρήσεως καὶ ρυθμίσεως.

Ἡ προτεινομένη πρὸς ἰδρυσιν Σχολὴ θὰ εἶναι ἡ πρώτη εἰς τὸ εἶδος τῆς, ἣ ὁποία θὰ μορφώσῃ Ἐργοδηγούς τῆς Χημικῆς Βιομηχανίας. Οἱ Ἐργοδηγοὶ θὰ εἶναι Ἐπόπται ἐφαρμογῆς, ἐργαζόμενοι εἴτε αὐτοτελῶς, εἴτε ἐπὶ κεφαλῆς ομάδος ἐργατῶν (βάρδια).

Ἡ ἱεραρχικὴ τῶν τοποθέτησις θὰ εἶναι μεταξὺ ἐργατῶν καὶ Χημικῶν. Τὸ καθεστῶς αὐτὸ ἔχει διαμορφωθῆ ἀπὸ 10ετηρίδων εἰς τὰς Βιομηχανίας, ὅπου ἐπιλέγονται συνήθως οἱ ἱκανώτεροι ἐργάται καὶ τοποθετοῦνται ὡς Ἐργοδηγοὶ τῶν τμημάτων τῆς παραγωγικῆς διαδικασίας. Ἀλλὰ ἡ πλειονότης αὐτῶν ἔχει μετρίαν γραμματικὰς γνώσεις καὶ οὐδεμίαν εἰδικὴν προπαίδευσιν. Τὸ μειονέκτημα αὐτὸ :

α) ἐπιβάλλει μακροχρόνιον ἄσκησιν αὐτῶν, ἀρχικῶς ὡς ἐργατῶν μετὰ ὡς δοκίμων Βοηθῶν. Ἡ ἐξειδίκευσις αὐτῆ διὰ τῆς ἐμπειρίας κοστίζει ἀρκετὰ εἰς τὰς Ἐπιχειρήσεις. Ἀντιθέτως οἱ ἀπόφοιτοι τῆς Σχολῆς, μετὰ σύντομον κατατόπισιν εἰς τὰ Τμήματα, θὰ δύνανται νὰ ἀποδώσουν θετικὰς ὑπηρεσίας εἰς τὸν τομέα τῆς ἀπασχολήσεώς των.

β) ἀναγκάζει τοὺς Χημικοὺς νὰ διαθέτουν συνεχῶς σημαντικὸν χρόνον διὰ νὰ ἐξηγούν ἐκτενέστερον τὰς ὁδηγίας τῆς ἐργασίας, τὰς ὁποίας ὁ Ἐργοδηγὸς θὰ ἀντιλαμβάνεται ταχύτερον, ἐὰν εἶχε ἀποκτήσει τὸ ὑπό-

βαθρον τῶν γραμματικῶν καὶ τεχνικῶν γνώσεων, πρὸ τῆς προσλήψεώς του εἰς τὸ Ἐργοστάσιον.

γ) καθιστᾷ μειονεκτικούς τοὺς ἐργοδηγούς ἐναντι ἐκείνων ἐκ τῶν ὑφισταμένων των, οἱ ὅποιοι τυχόν ἔχουν μεγαλυτέρας γραμματικὰς γνώσεις, μετὰ συνέπειαν νὰ μειοῦται τὸ κύρος ἐπιβολῆς των ἐπὶ τῆς ομάδος τῶν ἐργατῶν.

δ) τοὺς ἐμποδίζει νὰ ἀναλάβουν ὑπευθύνως τὴν ἐπιτήρησιν ἢ τὴν διεκπεραίωσιν τῆς γραφικῆς ὑπηρεσίας τῶν τμημάτων (δελτία, στατιστικά, σχέδια κλπ.) καὶ τοποθετοῦνται πρὸς τοῦτο ἄλλοι γραφεῖς.

Παρόμοιοι Σχολαὶ ὑπάρχουν εἰς ὅλας τὰς Χώρας τῆς Εὐρώπης καὶ ἰδιαίτερος εἰς τὴν Γαλλίαν καὶ εἰς τὴν Δ. Γερμανίαν 31 Σχολαί. Εἰς τὴν Ἰταλίαν ὑπάρχει μία Σχολὴ μετὰ πολλὰ χωριστὰ Τμήματα εἰδικότητων. Ὁμοίως εἰς τὸ Βέλγιον. Ἀπὸ τὰ Ὑπουργεῖα Παιδείας τῶν ἀνωτέρω Χωρῶν ἐπρομηθεύθημεν τὰ σχετικὰ προγράμματα, τὰ ὁποία συνεβουλευθήμεν διὰ τὴν σύνταξιν τῶν συνημμένων προγραμμάτων.

Ἐπωνυμία.

Προτείνομεν τὸν τίτλον «Μέση Ἐπαγγελματικὴ Σχολὴ Ἐργοδηγῶν Χημικῆς Βιομηχανίας».

Φρονοῦμεν ὅτι οἱ ἀπόφοιτοι τῆς Σχολῆς αὐτῆς δὲν πρέπει νὰ φέρουν τὸν τίτλον τοῦ Τεχνικοῦ Βοηθοῦ Χημικοῦ ἢ τοῦ Βοηθοῦ Χημικοῦ ἢ τοῦ ὑποχημικοῦ διότι εἶναι ἐνδεχόμενον νὰ ἐπέλθῃ σύγχυσις μετὰ τὴν ἀρμοδιότητα τῶν Ἐπιστημόνων Χημικῶν καὶ νὰ δημιουργηθοῦν ἐν καιρῷ, ζητήματα ὑποκαταστάσεως μέρους τῆς ἀρμοδιότητος τῶν Χημικῶν ὑπὸ τῶν Ἐργοδηγῶν αὐτῶν.

Παρομοία σύγχυσις ἀρμοδιοτήτων ἐγένετο, ὡς γνωστόν, μεταξὺ Ὑπομηχανικῶν καὶ διπλωματούχων Πολιτικῶν Μηχανικῶν - Μηχανολόγων καὶ Ἡλεκτρολόγων.

Διοίκησις.

Ἡ Σχολὴ θὰ διοικεῖται ὑπὸ 12μελοῦς Διοικ. Συμβουλίου, διοριζομένου νομίμως. Θὰ συμμετέχουν εἰς αὐτὸ ἀνά εἰς ἐκπρόσωπος τῶν Ὑπουργείων Παιδείας, Βιομηχανίας καὶ Ἐργασίας, τρεῖς ἐκπρόσωποι τοῦ Συνδέσμου Βιομηχανῶν, ἕκ των διοικούντων χημικὰς βιομηχανίας, εἰς ἐκπρόσωπος τῆς Διοικήσεως Ἐπιτροπῆς τοῦ Τεχνικοῦ Ἐπιμελητηρίου Ἑλλάδος (τοῦ Τμ. Χημικῶν Μηχανικῶν), ἀνά εἰς ἐκπρόσωπος τῶν Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ τοῦ Πανελληνίου Συλλόγου Χημικῶν Βιομηχανίας, εἰς Οἰκονομολόγος ἢ Νομικός, γνώστης τῶν Οἰκονομικοτεχνικῶν θεμάτων, ὑποδεικνυόμενος ὑπὸ τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ δύο Χημικοὶ τῆς Βιομηχανίας (ἐμπειροὶ εἰς τὰ ἐκπαιδευτικὰ θέματα) ὑποδεικνυόμενοι ὑπὸ τῆς Ε.Ε.Χ. Χημικῶν καὶ τοῦ Τ.Ε. Ἑλλάδος.

Πόροι.

Ἡ Σχολὴ θὰ εἶναι Κρατικὴ καὶ θὰ ἐπιχορηγῆται ὑπὸ τοῦ Κράτους, τοῦ Συνδέσμου Βιομηχανῶν καὶ τῶν μεγάλων Χημικῶν Βιομηχανιῶν.

Προσόντα εισαγωγής ύποψηφίων.

Προσόν δια την εισαγωγήν εις την Σχολήν θά είναι τὸ ἀπολυτήριον τοῦ ἡμιγυμνασίου (9ετοῦς μαθητείας) ἢ ἐνδεχομένως καὶ ἐνδεικτικὸν ἀνωτέρας τάξεως τοῦ Λυκείου. Κάτοχος ἀπολυτηρίου τοῦ Λυκείου θά ἐγγράφεται εἰς Β' ἔτος.

Οἱ ὑποψήφιοι θά ὑποβάλλωνται εἰς εισαγωγικὰς ἐξετάσεις, ὥστε εἰς περίπτωσιν ἀθρόας προσελεύσεως ὑποψηφίων, νὰ ἐπιλέγωνται οἱ καταλληλότεροι μὲχρι συμπληρώσεως τοῦ ἐκάστοτε ἀριθμοῦ ὑποψηφίων.

Θά ἐξετάζωνται εἰς θέματα ἐρευνητικὰ τοῦ ἐπαγγελματικοῦ τῶν προσανατολισμοῦ καὶ εἰς ψυχολογικὰς δοκιμασίας (τέστ).

Διάρκεια φοιτήσεως.

Ἡ φοίτησις προτείνεται ὅπως διαρκῆ 4 ἔτη ἐπὶ 28 ἐβδομάδας ἑτησίως μὲ διδασκαλίαν μόνον τὰς πρωΐνας ὥρας καὶ ἐπὶ 5 ὥρας ἡμερησίως κατ' ἀνώτατον ὄριον.

Διὰ τὸ 4ον ἔτος προβλέπεται πρακτικὴ ἀσκησης τῶν μαθητῶν εἰς τὰς βασικωτέρας χημικὰς βιομηχανίας. Ὁμάδες μαθητῶν θά ἐπισκέπτονται καὶ θά ἐργάζωνται ἀνὰ 10 ὥρας ἑβδομ. εἰς τὰ Ἐργοστάσια, ὥστε νὰ ἀποκτήσουν μίαν γενικὴν εἰκόνα τῆς ἐφαρμογῆς τῶν διδασκομένων μαθημάτων τῆς Βιομηχανικῆς χημείας, Τεχνολογίας κλπ.

Μαθήματα.

Ὡς περιγράφεται εἰς τὸ πρόγραμμα μαθημάτων, εἰς τὸ 1ον, 2ον καὶ 3ον ἔτος θά διδάσκωνται τὰ μαθήματα γενικῆς μορφώσεως, τὰ διδασκόμενα εἰς τὸ Λύκειον κατὰ τὰς ἰδίας περιπού ὥρας. Μικρὰ μείωσις γίνεται εἰς Νέα Ἑλληνικά καὶ τὴν Ἱστορίαν, τριπλασιασμός δὲ τῶν ὥρῶν εἰς τὰ μαθήματα ἀνοργάνου καὶ ὀργανικῆς χημείας. Ἐχουν ἐξαιρεθῆ τὰ Ἐργαστήρια καὶ τὰ Ἀρχαία.

Προστίθενται νέα μαθήματα: Χημεία βιομηχ. Χημικὴ Τεχνολογία, Μηχανικὴ, στοιχεῖα Μηχανολογίας, Μεταλλουργία, Ἡλεκτροτεχνία, ὄργανα μετρήσεως, σχεδιάσεις, Οἰκονομικὰ μαθήματα καὶ Ἀγγλικά.

Τὸ σύνολον τῶν ὥρῶν θά ἀνέρχεται εἰς 840 κατ' ἔτος καὶ εἰς 3.360 διὰ τὴν ὅλην τὴν 4ετίαν.

Ἡ Σχολὴ θά μετέχη τῶν εὐργετημάτων τοῦ ΙΚΥ ὡς πρὸς τὴν χορήγησιν ὑποτροφιών εἰς τοὺς ἀριστεύοντες ἐκάστης τάξεως.

Διδακτικὸν προσωπικόν.

Θά ὑπάρχουν δύο κατηγορίαι Καθηγητῶν: Τακτικοὶ καὶ ἔκτακτοι. Ἐπίσης οἱ ἐθελοντικῶς διδάσκοντες.

Τὰς θέσεις τῶν τακτικῶν θά καταλαμβάνουν πτυχιούχοι τῶν ἀνωτάτων Σχολῶν, ὡς Φιλολόγοι, Μαθηματικοί, Φυσικοί, Χημικοί, Μηχανολόγοι, Πολιτικοὶ Μηχανικοί, Ἀρχιτέκτονες, Οἰκονομολόγοι κλπ.

Τὰς θέσεις τῶν ἐκτάκτων θά καταλαμβάνουν πτυχιούχοι μέσων ἢ ἀνωτάτων Σχολῶν. Οἱ Καθηγηταὶ καὶ τῶν δύο κατηγοριῶν θά ἐπιτρέπεται νὰ διδάσκουν καὶ εἰς ἄλλας Σχολὰς.

Ἐθελοντικῶς θά παρακαλοῦνται νὰ διδάσκουν Χημικοὶ καὶ διπλωμ. Μηχανικοὶ ἐργαζόμενοι εἰς τὰς Χημικὰς Βιομηχανίας.

Ὅσοι θά παρίστανται κατὰ τὴν ἐκάστοτε διδασκαλίαν τοῦ ἀντιστοίχου θέματος τῆς ἐιδιότητός των καὶ θά δύνανται νὰ συμπληρῶνουν τὰ θέματα μὲ λε-

πτομερείας πρακτικῆς ἐφαρμογῆς εἰς τὰ Ἐργοστάσια. **Τίτλος σπουδῶν.**

Εἰς τοὺς ἀποφοιτοῦντας, κατόπιν ἐπιτυχῶν ἐξετάσεων, θά χορηγηθῆ διπλῶμα σημειῶνον, πλὴν τοῦ τίτλου τῆς Σχολῆς καὶ τῶν στοιχείων τοῦ μαθητοῦ καὶ ὅλα τὰ βασικὰ μαθήματα μὲ τὸν τελικὸν βαθμὸν καὶ τὴν διαγωγήν του.

Ὁ κάτοχος τοῦ διπλώματος αὐτοῦ θά δύναται:

α) Νὰ προσληφθῆ εἰς ὅλας τὰς Χημικὰς βιομηχανίας μὲ τὴν ἰδιότητα τοῦ ὑπαλλήλου καὶ μὲ μισθολογικὴν διαβάθμισιν ὄχι κατωτέραν τοῦ ὕψους τῆς τῶν Ἀρχιτεχνιτῶν τεχνικοῦ κλάδου διπλῶν μέσων Σχολῶν.

β) Νὰ προσέρχεται εἰς τὰς εἰδικὰς ἐξετάσεις διὰ τὴν ἀπόκτησιν τοῦ «Ἀκαδημαϊκοῦ ἀπολυτηρίου» κατευθύνσεως θετικῶν ἐπιστημῶν.

Διδακτέα ὕλη Νέων Ἑλληνικῶν

Ἔτος Α' ὄροι 5

Ἐκ τοῦ βιβλίου Βρανούση - Παρῆ κατ' ἐπιλογὴν Κεφάλαια: Ἐργαστήρια ζωῆ. Ἐθνικὴ ζωῆ. Σολωμὸς - Παλαμάς. Κοινωνικὴ ζωῆ. Αἰσθητικά. Βυζαντινά.

Ἔτος Β' ὄροι 2

Ἐκ τοῦ βιβλίου Καλαματιανοῦ, κατ' ἐπιλογὴν: Λογοτεχνία τοῦ ἐλευθέρου Ἐθνους μετὰ τὸ 1821.

Ἔτος Γ' ὄροι 2

Ἐκ τοῦ βιβλίου Καλαματιανοῦ - Χριστοφίλη, κατ' ἐπιλογὴν: Βιογραφία. Ἐπιστήμη. Φιλοσοφία. Ταξιδιωτικαὶ ἐντυπώσεις. Ἐπικά καὶ λυρικά ποιήματα.

Σημ.: Κατὰ τὸ Α' ἔτος οἱ μαθηταὶ θά ἀσκοῦνται εἰς τὴν ὀρθογραφίαν διὰ καθημερινῆς ὑπαγορευσεως κειμένου.

Θά γίνεται ἐπανάληψις τῶν χρησίμων κανόνων τῆς Γραμματικῆς καὶ τοῦ Συντακτικοῦ.

Ἱστορία.

Ἔτος Α' ὄροι 4

Νέων χρόνων: Ἀναγέννησις. Ἐπιστήμαι τοῦ 19^{ου} αἰῶνος. Ἡ μεγάλη Γαλλικὴ Ἐπανάστασις.

Νεοτάτων χρόνων: Ἡ μεγάλη Ἑλληνικὴ Ἐπανάστασις. Ὁ πρῶτος καὶ ὁ δεῦτερος παγκόσμιος πόλεμος. Ἐπιστήμαι καὶ τέχναι τοῦ 19—20^{ου} αἰῶνος. Αἱ πρόοδοι τῆς νεωτέρας Ἑλλάδος.

Οἰκονομικὴ Γεωγραφία.

Ἔτος Α' ὄροι 2

Ἡ Γῆ. Γενικά περὶ σχήματος καὶ συντεταγμένων αὐτῆς. Ξηρὰ καὶ θάλασσα. Ἡ θέσις τῆς γῆς εἰς τὸ σύμπαν. Ἀτμοσφαιρικὰ καὶ μετεωρολογικὰ φαινόμενα.

Αἱ Ἠπειροί. Γενικά διὰ τὰς σπουδαιότερας χώρας. Περιγραφή κυριωτέρων πόλεων, λαῶν καὶ γλωσσῶν. Περισσότερον ἐνδιαφέρον διὰ τὰς Εὐρωπαϊκὰς χώρας. Παραγωγή καὶ οἰκονομικὴ σημασία τῶν σπουδαιωτέρων γεωργικῶν καὶ βιομηχανικῶν προϊόντων. Στατιστικὴ ἐξέλιξις τοῦ πληθυσμοῦ ἐν συγκρίσει μὲ τὴν πολιτιστικὴν καὶ βιομηχανικὴν ἐξέλιξιν.

Ἑλλάς. Πλήρης γεωγραφικὴ περιγραφή τῶν Νομῶν. Ἐξέλιξις τοῦ πληθυσμοῦ ἐν συνδυασμῶ μὲ τὴν ἐπέκτασιν τῶν γεωγραφικῶν ὀρίων τῆς. Κατανομὴ καὶ ἀπασχόλησις τοῦ πληθυσμοῦ βάσει στοιχείων ἐξ ἀπο-

Μέση επαγγελματική σχολή εργοδηγών Χημικής Βιομηχανίας

Πρόγραμμα ΜΑΘΗΜΑΤΩΝ

Διάρκεια μαθητικού έτους 28 εβδομάδες

	ΔΥΚΕΙΟΝ		ΣΧΟΛΗ				ΣΥΝΟΛΟΝ	
	Έτη	Σύν. ώρ. εβδομ.	ώρ αι				εβδομ.	έτους
			1	2	3	4		
1. Νέα Έλληνικά		14	5	2	2		9	252
2. Ιστορία		8	4				4	112
3. Οικονομική Γεωγραφία		2	2				2	56
4. Άγωγή πολίτου, Ψυχολογία		2			1		1	28
5. Άλγεβρα		6	3	3			6	158
6. Γεωμετρία		5	2	2			4	112
7. Τριγωνομετρία		1			2		2	56
8. Κοσμογραφία		1			1		1	28
9. Φυσική		8	4	2			6	168
10. Χημεία ανόργανος		1	3				3	84
11. Χημεία οργανική		1		3			3	84
Σύνολο		49	23	12	6		41	1.148
12. Χημεία βιομηχανική				2	4	4	10	280
13. Χημική τεχνολογία					4	4	8	224
14. Μηχανική				2			2	56
15. Στοιχεία μηχανολογίας				2	1		3	84
16. Μεταλλουργία — χυτήρια — συνεργεία					1		1	28
17. Ηλεκτροτεχνία					3		3	84
18. Όργανα μετρήσεως						2	2	56
19. Σχεδιάσεις — Ίχνογραφία			2	3	3		8	224
20. Φυσικής άσκήσεις				2			2	56
21. Χημείας Έργαστήρια				2			2	56
22. Χημείας βιομηχανικής έργαστ.					5	5	10	280
23. Οικονομικά — Λογιστικά					2		2	56
24. Στατιστική και στοιχ. οργανώσ. εργασίας							1	28
25. Νομοθεσία εργατική						2	2	56
26. Πρόβλεψις άτυχημάτων — ύγιεινή							1	28
27. Άγγλικά			3	3			6	168
28. Γυμναστική			2	2	1		5	140
29. Έργοστασίων επισκέψεις						10	10	280
			30	30	30	30	120	3.360

Αί ώραι διδασκαλίας εις τὰ Λύκεια παρατίθενται πρὸς σύγκρισιν.

γραφής της ΕΣΥ. Μετανάστευσις. Παραγωγή γεωργικών και βιομηχανικών προϊόντων της και στατιστικά στοιχεία. Προοπτικά της οικονομικής εξέλιξεως της Ελλάδος βάσει γεωργικών και γεωλογικών διαμορφώσεων. Προοπτικά βιομηχανικής εξέλιξεως βάσει ελληνικών πρώτων ύλων.

Τουρισμός. Σημασία του τουρισμού διά την παγκόσμιον επικοινωνίαν. Όμοίως διά την οικονομίαν της Ελλάδος. Στατιστικά. Τουριστική διαπαιδαγώγησις.

Άγωγή του πολίτου.

Έτος Γ' ώρα 1

Θά διδάσκεται ή ύλη του βιβλίου του έγκεκριμένου διά τὰ Λύκεια.

Έκ του βιβλίου ψυχολογίας κατ' έπιλογήν έπιλογήν έκείνα τὰ κεφάλαια τὰ όποια θά χρησιμεύσουν ώς

έφόδια διά τούς μαθητάς διά την ψυχολογικήν έρευναν των έργατων.

Κοσμογραφία.

Έτος Γ' ώρα 1

Η Ουράνιος Σφαίρα. Άστέρες. Το Κοπερνίκειον σύστημα.

Ηλιος. Ωραι του έτους. Μέτρησις χρόνου. Ημερολόγια. Σύστασις ήλιου.

Πλανήται. Κινήσεις αυτών. Μεγάλοι πλανήται και δορυφόροι των. Νόμος της παγκοσμίου έλξεως.

Η Γη. Σχήμα κλπ. Γεωγραφικά συντεταγμένα. Ημέρα, νύκτα, θερμοκρασία, διάθλασις κλπ.

Η Σελήνη. Κινήσεις, φάσεις, κατάστασις και μέγεθος αυτής. Έκλειψεις.

Κομήται - Μετέωρα. Γενικά στοιχεία έν συντομίαι. Πε-

ρίληψις περί τῶν τελευταίων ἐπιτευγμάτων εἰς τὴν Ἀστροναυτικήν.

Ἄλγεβρα.

Ἔτος Α' ὥραι 3
» Β' » 3

Ἡ διδασκαλία θὰ γίνεταί εἰς τὸ πλαίσιον τῆς ὕλης τῆς διδασκομένης εἰς τὸ Λύκειον.

Γεωμετρία.

Ἔτος Α' ὥραι 2
» Β' » 2

Ἡ διδασκαλία θὰ γίνεταί εἰς τὸ πλαίσιον τῆς ὕλης τῆς διδασκομένης εἰς τὸ Λύκειον.

Τριγωνομετρία.

Ἔτος Γ' ὥραι 2

Ἡ διδασκαλία ὁμοία ὡς εἰς τὰ Λύκεια.

Σημ. Ἐξαιρετικῶς διὰ τὴν Τριγωνομετρίαν καὶ Ἄλγεβραν οἱ μαθηταὶ θὰ ἀσχοῦνται εἰς τὴν λύσιν σχετικῶν προβλημάτων, ὑπὸ τύπον φροντιστηριακῶν ἀσκήσεων.

Φυσική.

Ἔτος Α' ὥραι 4
» Β' » 2

Μηχανική, Ὑδροστατική, Θερμότης, Ἀεροστατική Κυματική, Ἀκουστική. Ἡλεκτρισμός. Μαγνητισμός. Ὀπτική. Πυρηνική Φυσική.

Θὰ διδάσκεται ὁλόκληρος ἡ ὕλη ἢ διδασκομένη εἰς τὰ Λύκεια, ὥστε οἱ μαθηταὶ νὰ εἶναι εἰς θέσιν νὰ προσέρχονται εἰς τὰς ἐξετάσεις διὰ τὴν ἀπόκτησιν τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ ἀπολυτηρίου.

Οἱ Καθηγηταὶ θὰ ἐπιμελοῦνται, ὅπως διὰ τῶν φροντιστηριακῶν ἀσκήσεων οἱ μαθηταὶ κατανοήσουν πλήρως τὰς βασικὰς ἐννοίας ἐκάστου κλάδου τῆς Φυσικῆς, ὥστε νὰ ἔχουν τὰ ἐφόδια διὰ τὴν κατανόησιν τῶν μαθημάτων τῆς Μηχανολογίας, Ἡλεκτροτεχνίας καὶ Χημικῆς Τεχνολογίας.

Θὰ ἀσκοῦνται ἐπίσης εἰς τὴν λύσιν προβλημάτων.

Ἀνόργανος Χημεία.

Ἔτος Α' ὥραι 3

Εἰσαγωγή. Κατάστασις τῆς ὕλης.

Κεφάλαιον I. Χημικὰ στοιχεῖα, ἄτομα, μόρια, βασικοὶ Νόμοι.

Κεφάλαιον II. Χημικαὶ ἐνώσεις, διαλύματα. Περιοδικὸν σύστημα.

Κεφάλαιον III. Σθένος. Ἡλεκτρονικὴ θεωρία τοῦ σθένους. Στοιχεῖα πυρηνικῆς Χημείας, ραδιοϊσότοπα κλπ.

Κεφάλαιον IV. Ἡλεκτρόλυσις, καταλύται, ὀξέα, βάσεις, ἄλατα. Ὁξειδῶσις, ἀναγωγή.

Κεφάλαιον V. Στοιχεῖα: ἄνθραξ, ἄζωτον, ἀντιμόνιον, ἀργίλιον, ἀσβέστιον, ἄργυρος, ἀρσενικόν, βάριον, βρώμιον, θεῖον, ἰώδιον, κάλλιον, κασίτερος, κοβάλτιον, μαγνήσιον, μόλυβδος, μαγγάνιον, νάτριον, νικέλιον, ὀξυγόνον, οὐράνιον, πυρίτιον, ράδιον, οἶδρος, ὕδρογόνον, φωσφόρος, χαλκός, χρώμιον, χλώριον, ψευδάργυρος, ὕδρᾶργυρος.

Θὰ τονισθοῦν ἰδιαιτέρως αἱ λεπτομέρειαι ὠρισμένων χημικῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι σχετίζονται μὲ τὴν διδασκαλίαν τοῦ μαθήματος τῆς Βιομηχανικῆς Χημείας.

Ἡ διδασκαλία θὰ γίνεταί εἰς τὸ πλαίσιον τῆς ὕλης τῆς διδασκομένης εἰς τὸ Λύκειον, μὲ τὴν προσθήκην φροντιστηριακῶν ἀσκήσεων διὰ τὴν ἐπίλυσιν προβλημάτων Χημείας.

Οἱ μαθηταὶ πρέπει νὰ κατανοήσουν καλῶς:

1) Τοὺς βασικοὺς Νόμους τῆς Χημείας καὶ τὴν χρησιμότητα τῆς ἐφαρμογῆς τῶν εἰς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις.

2) Τὰς φυσικοχημικὰς ἰδιότητες ὠρισμένων στοιχείων, εὐρείας χρησιμότητος καὶ τὴν ἐφαρμογὴν τῶν εἰς τὸ Ἔργαστήριον.

3) Τὴν ποικιλίαν τῶν προϊόντων τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰς Ἑλληνικὰς Βιομηχανίας.

4) Τὸ οἰκονομικὸν ἐνδιαφέρον, τὸ ὁποῖον ἔχουν ὠρισμένα χημικὰ προϊόντα, παραγόμενα ἢ μὴ ἐν Ἑλλάδι, καὶ τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰς Ἑλληνικὰς Βιομηχανίας.

Ὄργανική χημεία.

Ἔτος Β' ὥραι 3

Εἰσαγωγή. Φύσις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ κατάταξις αὐτῶν.

Κεφάλαιον I. Συντακτικοὶ τύποι, ἰσομέρεια, ὁμόλογοι σειραί. Ἀκυκλοὶ ἐνώσεις.

Κεφάλαιον II. Κεκορεσμένοι ὕδρογονάνθρακες, ἀκόρεστοι ὕδρογονάνθρακες, ἀλκοόλαι, αἰθέρες, ἀλδεϋδαί, κετόναι.

Κεφάλαιον III. Ὁξέα, ἐστέρες, λίπη, σάπωνες, ἀμῖναι.

Κεφάλαιον IV. Ὑδατάνθρακες, πρωτεΐναι, λιθανθρακόπισσα.

Κεφάλαιον V. Ἀρωματικοὶ ὕδρογονάνθρακες, φαινόλαι, ὀξέα, ἀνιλίνη.

Κεφάλαιον VI. Βιταμῖναι, ἔνζυμα, ἐντομοκτόνα, συνθετικά Ἴνες, πλαστικά.

Ἡ διδασκαλία θὰ γίνῃ εἰς τὸ πλαίσιον τῆς ὕλης ἢ ὁποῖα διδάσκεται εἰς τὸ Λύκειον μὲ φροντιστηριακὰς ἀσκήσεις εἰς θέματα ἰδιαζούσης χρησιμότητος, ὅπως εἶναι τὰ:

Ἄλκοόλαι, ἀκετυλένιον, αἰθυλένιον, ἀκρυλικαὶ ἐνώσεις, ἄμυλον, ἀνιλίνη. Ἀπόσταξις κλασματικῆ, βενζόλιον, διθειάνθραξ, δεψικαὶ ἐνώσεις, δυναμίτιδες. Ἐνζυμα, ἔλαια, ζυμώσεις. Λιθανθρακόπισσα, λίπη, ναφθαλίνη, οἶνόνπνευμα, πετρέλαιον, ρητῖναι συνθετικά, σάκχαρα, χρώματα.

Οἱ μαθηταὶ πρέπει νὰ κατανοήσουν καλῶς:

1) Τὸν τρόπον μὲ τὸν ὁποῖον αἱ μονάδες συγγενείας τοῦ ἄνθρακος συνενδοῦνται μὲ τὰς μονάδας ἄλλων στοιχείων. Τοὺς συντακτικοὺς τύπους χρησίμων ὀργανικῶν ἐνώσεων.

2) Τὴν ἰσομέρειαν καὶ πολυμέρειαν.

3) Τοὺς δεσμοὺς καὶ τὴν σημασίαν αὐτῶν εἰς τὰς ἀκορέστους ἐνώσεις.

4) Ποῖαι ἐκ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἔχουν βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν καὶ εἰς ποίας ἐκ τῶν ἐν Ἑλλάδι βιομηχανιῶν χρησιμοποιοῦνται.

5) Τὸ οἰκονομικὸν ἐνδιαφέρον, τὸ ὁποῖον ἔχουν ὠρισμένα ὀργανικὰ χημικὰ προϊόντα, παραγόμενα ἢ μὴ ἐν Ἑλλάδι, καὶ τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰς Ἑλληνικὰς βιομηχανίας.

Βιομηχανική Χημεία.

Έτος Β' ώραι 2
» Γ' & Δ' » 4

Η διδασκαλία δι'έκαστον κλάδον θά περιλαμβάνη.

α) Τήν περιγραφήν τών πρώτων ύλων και τήν προέλευσίν των.

β) Τήν περιγραφήν τών βοηθητικών υλικών και τήν προέλευσίν των.

γ) Τήν περιγραφήν τής παραγωγικής διαδικασίας εν συντομίαι.

δ) Τήν περιγραφήν τών ιδιοτήτων τών προϊόντων, τήν χρήσιν των και στατιστικά στοιχεία περι τής κατανάλωσως αὐτῶν.

Α' Κλάδος.

1. *Άέρια.* Άζωτον, όξυγόνον, διοξειδίου άνθρακος, ύδρογόνον, ύποξειδια άζώτου, άκετυλένιον, ύγροποίησης άέρος.

2. *Βυροοδεψία.* Δέψις δι' άνοργάνων άλάτων.

3. *Δομικά.* Τοιμέντα, άσβεστος, γύψος, σύμμικτα δομικά υλικά.

4. *Έκρηκτικαί ύλαι.* Μαύρη πυρίτις, άκαπνος πυρίτις, δυναμίτιδες.

5. *Έλαστικόν.* Προϊόντα βουλκανισμού, είδη έβονίτου.

6. *Λιπάσματα.* Φωσφορικά, νιτρικά, καλιοϋχα. Συνθετικά προϊόντα εκ του άζώτου.

7. *Όξεία - Σόδα.* Όξεία θεικόν, νιτρικόν, ύδροχλωρικόν. Καυστική σόδα, άνθρακική σόδα.

8. *Ξηρά άπόσταξις.* Ξύλου και λιθανθράκων. Φωταέριον.

Χαρτοποιία. Παραγωγή χάρτου εκ κυτταρίνης με συγχρόνους μεθόδους.

Β' Κλάδος.

1. *Έλαιουργία.* Παραγωγή σπορελαίων και πυρηνελαίου. Ραφινάρισμα ελαίων, ύδρογόνωσις. Παραγωγή σαπώνων και άπορρυπαντικών.

2. *Ζυμοτεχνία.* Οίνοποιία, οίνοπνευματοποιία, ζυθοποιία, παραγωγή χυμών. Φυσικά αϊθήρια έλαια.

3. *Πετρελαιοειδή.* Διύλιστήρια πετρελαιοειδών. Βασικά έρχαί λειτουργίας των και περιγραφή τών χρησιμωτέρων προϊόντων. Πετροχημικά προϊόντα. Έννοια πολυμερισμού και θερμοπλαστικότητας. Περιγραφή τών χρησιμωτέρων πλαστικών υλικών.

4. *Τρόφιμα.* Άλευρα. Άμυλοσιρόπια. Γάλα. Ζάχαρις. Κακάον. Κονσέρβαι φυσικών τροφίμων ή συμπεπικνωμένων χυμών. Συμπύκνωσις, παστερίωσις. Χημικά πρόσθετα συντηρήσεως τροφίμων.

5. *Φάρμακα.* Άνάμιξις κόνεων και ύγρων. Άλεις. Δισκοποίησις. Διήθησις. Έμφιάλωσις. Παραγωγή φυσίγγων. Κανόνες άποστειρώσεως.

6. *Χρωματογία.* Περιγραφή τών κυριωτέρων συνθετικών χρωμάτων. Σειρά άνιλίνης, άμινοπαράγωγα, άζωενώσις - άζωχρώματα. Συνθετικά αϊθήρια έλαια.

7. *Χημικαί ύνες.* Σύντομος περιγραφή παραγωγής τεχνητών ύνων (ρσιγιόν, τολύπη) διά τής μεθόδου τής βισκόζης. Όμοίως τών συνθετικών ύνων (πολυαμίδια, πολυαιθυλένια κλπ.)

Σημ. : Διδασκαλία διά φυσικά και ύφαντουργι-

κάς ύνας ως και διά τήν χρήσιν των δέν θά γίνεται, διότι είναι τής άρμοδιότητος τής Σχολής ΣΚΥΠ.

Χημική Τεχνολογία.

Έτος Γ' ώραι 4
» Δ' » 4

Είσαγωγή. Βασικά θεωρία και χρησιμότης του μαθήματος.

Στερεά-Υγρά. Ίδιότητες, κίνησις αὐτῶν, θραύσις στερεών και μεταφορά. Ροή ρευστῶν.

Ταξινόμησις διά κινουμένων τραπεζίων και διά ηλεκτροστατικών συσκευών.

Έπίπλευσις, καθίζησις, άντλησις, συμπίεσις, διήθησις, φυγοκέντρησις.

Διαχωρισμός. Έκχύλις, κλασμάτωσις, άπόσταξις, προσρόφησις.

Μεταφορά ενεργείας. Έναλλάκται θερμοτήτος, άτμοποίησης, κρυστάλλωσις, άνάδευσις κλπ.

Τό μάθημα θά διδάσκειται παραλλήλως με τό μάθημα τής Βιομηχανικής Χημείας, ώστε νά συσχετίζονται τά σχετικά Κεφάλαια.

Τά δύο αὐτά μαθήματα θά είναι αϊ βασικά γνώσεις τών μαθητῶν, οί όποιοι ως κυρίαν άπασχόλησιν εις τās βιομηχανίας, θά έχουν τήν έπίβλεψιν τής έφαρμογής τών Τεχνικών και Χημικών μεθόδων εις τήν παραγωγήν.

Μηχανική.

Έτος Β' ώραι 2

Κινητική. Έννοια τής κινήσεως, νόμος τής άδρανείας *Στατική.* Γραφική παράστασις δυνάμεων και άνάλυσις εις συνιστώσας.

Δυναμική. Δύναμις, μάζα, ταχύτης, άδράνεια. Φυγόκεντρος και κεντρομόλος δύναμις. Τριβή γενικότητες *Άντοχή υλικών.* Όρισμός. Έφελκυσμός. Μέτρον ελαστικότητος. Θλίψις, σκληρότης, βαθμοί Μπρίνελ και Ρόκβελ. Στρέψις, άξονες μεταφοράς Ισχύος, έλατήρια. Θερμική και ύδραυλική άντοχή.

Στοιχεία Μηχανών. Περιγραφή άπλών μηχανών. Μοχλοί, ζυγοί, κοχλίοι, έλικες, βήμα, ήλοι, σφήναι, τροχαλίοι, τροχοί όδοντωτοί. Ίμάντες δερμάτινοι, χαλύβδινοι και νάυλον. Τύμπανα, στρόφαλοι, φρένα. Βαροϋλκα, γερανοί.

Στοιχεία Μηχανολογίας.

Έτος Β' ώραι 2
» Γ' » 1

Μηχανουργικαί μηχαναί. Τόρνος, φρέζα, πλάνη, τρυπάνι, πρέσες κλπ.

Μηχαναί παραγωγής ενεργείας. Δι' ύδατος, δι' αερίων, δι' καυσίμων, δι' άτομικής ενεργείας.

Είδη καυσίμων. Άνθρακες και ποικιλία αὐτῶν. Πετρελαιοειδή και ποικιλία αὐτῶν.

Είδη μηχανών. Άτμολέβητες. Άεριομηχαναί. Μηχαναί έσωτερικής καύσεως, ύδροστρόβιλοι. Μηχαναί άτομικής ενεργείας γενικότητες. Ίσχύς μηχανών.

Άτμολέβητες. Περιγραφή συγχρόνου τύπου λεβήτων. Άτμοτουρμπίνα. Καταλλήλότης ύδατος διά παραγωγήν άτμου και περιγραφή συγχρόνων έγκαταστάσεων δι' άποσκληρυνσιν ύδατος.

Μηχαναί έσωτερικής καύσεως. Μέθοδοι καύσεως. Βενζινοκινητήρες, πετρελαιοκινητήρες.

Στρόβιλοι. Άτμοστρόβιλοι, ύδροστρόβιλοι, αεροστρόβιλοι, αεριοστρόβιλοι.

Μηχαναί γενικής χρήσεως. Ψυκτικά. Κλιματιστικά. Πιεστήρια. Πιεστήρια διηθήσεως. Άεραντλία. Κεντρώφυγες. Κόσκινα. Δεξαμεναί. Κλίβανοι, στεγνωτήρια. Διύλιστήρια.

Μεταλλουργία - Χυτήρια.

"Ετος Γ' ώραι 1

Γενικά. Τρόπος παρασκευής μετάλλων και κραμάτων.

Σίδηρος. Έλατός χυτοσίδηρος, χάλυβες, ταχυχάλυβες, άνοξειδωτοι χάλυβες.

Χυτήρια. Ύλικά μαντεμοχυτηρίου. Ύλικά σχηματισμού καλουπιών. Παρασκευή μιγμάτων δια καλούπια.

Κολλήσεις. Όξυγονοκολλήσεις, ηλεκτροσυγκολλήσεις. Έπιμεταλλώσεις, χημικός χρωματισμός μετάλλων.

Χρῆσις. Περιγραφή γενική των μηχανών εις τὰς οποίας χρησιμοποιούνται αί σπουδαιότεραι ποικιλιαί των μετάλλων και των κραμάτων.

Συνεργεία. Άσκησις εις Συνεργεία μηχανουργείου και ξυλουργείου.

Ήλεκτροτεχνία.

"Ετος Γ' ώραι 3

Οί μαθηταί πρέπει νά κατανοήσουν τήν φυσικήν έννοιαν του ήλεκτρισμού και τὰς βασικάς εφαρμογὰς του.

Στοιχεία Ήλεκτρισμού. Τάσις, έντασις, αντίστασις και μονάδες μετρήσεως. Ροή των ήλεκτρονίων. Άγωγοί, μονωτήρες, ασφάλεια, βραχυκύκλωμα. Νόμος του Ohm. Χωρητικότητα. Ή έννοια τής πτώσεως τής τάσεως και αί συνέπειαι αὐτῆς επί τής λειτουργίας μηχανών.

Ήλεκτρικαί πηγαί. Πόλοι πηγών. Ήλεκτρικά στοιχεῖα, συσσωρευταί. Θερμικά φαινόμενα εις τὸ ήλεκτρικόν ρεύμα.

Μαγνητισμός. Γενικά. Μαγνητικόν πεδίων και έπαγωγικά ρεύματα. Ήλεκτρομαγνητισμός Αὐτόματοι διακόπται. Τρανζίστορες.

Ήλεκτρικαί μηχαναί. Ό ήλεκτρισμός ως μορφή ένεργείας. Μηχαναί παραγωγῆς ήλεκτρικῆς ένεργείας. Γενικά περί κινητήρων και διακοπτών.

Ήλεκτρολόγοις. Γενικότητες. Έφαρμογή τής ήλεκτρολύσεως εις τήν μεταλλευτικήν και τήν χημικήν βιομηχανίαν.

Προσγειώσεις. Σημασία των προσγειώσεων. Μέτρα προστασίας εκ κινδύνων ήλεκτροπληξίας.

"Όργανα μετρήσεως.

"Ετος Δ' ώραι 2

Χρησιμότης των οργάνων εις τήν βιομηχανίαν.

Όργανα μετρήσεως άπλᾶ. Μήκους, πάχους, γωνιών, στροφών, έπιφανειών, όγκου, πυκνότητος, ύγρασίας, ιζώδους, πίεσεως, στάθμης ύγρων.

Όργανα μετρήσεως θερμοκρασίας, Θερμόμετρα, πυρόμετρα, θερμοστοιχεῖα.

Όργανα αὐτοματισμοῦ. Ήλεκτρικά, ύδραυλικά, δι' άέρος, ήλεκτρικοί ρυθμισταί.

Έπεξηγησις των ωφελημάτων του αὐτοματισμοῦ εις τήν παραγωγήν.

Έπεξηγησις τής ανάγκης δια τήν εξειδίκευσιν προ-

σωπικοῦ πρὸς παρακολούθησιν των νέων έγκαταστάσεων των βασιζομένων εις τὸν αὐτοματισμόν.

Έργαστήρια.

"Ετος Β' ώραι 2

Φυσικῆς.

Θά άσκοῦνται με όργανα γενικῶν μετρήσεων και ήλεκτρικῶν συσκευῶν. Χρῆσις κανόνος, μικρομετρικῶν οργάνων, άραιομέτρων, θερμομέτρων μικροσκοπίου κλπ.

Τὸ έργαστήριον πρέπει νά διαθέτη όσα όργανα θά εἶναι άπαραίτητα δια τήν πειραματικήν κατανοήσιν εκείνων των θεμάτων τής Φυσικῆς, τὰ όποια θά έχουν έφαρμογήν εις τήν διδασκαλίαν τής Μηχανολογίας και Ήλεκτροτεχνίας.

"Ετος Β' ώραι 2

Χημείας.

Θά άσκοῦνται εις τήν χρῆσιν άπλῶν συσκευῶν ήτοι: προχοῖδων, ποτηρίων, χωνίων, πυριατηρίων, άποστακτήρων κλπ.

Θά διδασχθῶν κατακρήμνισιν ιζημάτων και διήθησιν, ένώσεων των κυριωτέρων έν χρῆσει μετάλλων.

Όγκομέτρησιν όξίνων και άλκαλικῶν διαλυμάτων.

Δείκται. Μετρήσεις του pH δια χάρτου και δι' ήλεκτρικῶν συσκευῶν.

Θά τονίζεται ή μεγάλη σημασία τήν όποίαν έχει ή άκρίβεια των μετρήσεων, ό περιορισμός του λάθους εις τὸ έλάχιστον και ή σαφῆς και υπεύθυνος άναγραφή των άποτελεσμάτων.

Βιομηχανικῆς Χημείας.

Τὸ έργαστήριον πρέπει νά διαθέτη όργανα, συσκευὰς και ύλικά δια τήν πειραματικήν παρασκευῆν των βασικωτέρων προϊόντων, ως εἶναι τὰ: όξυγόνον, άκετυλένιον, ύλικά δέψεως δερμάτων, μίγματα πρώτων ύλῶν δια τσιμέντα, ύλικά δι' έλαστικόν, ύλικά δια λιπάσματα, ύλικά δια ζυμοτεχνικά παρασκευάσματα, δια κλασμάτων πετρελαιοειδῶν κλπ.

Έπίσης μουσεῖον με χάρτας τής πορείας παραγωγῆς των προϊόντων, ως και με δείγματα έτοιμῶν προϊόντων.

Οικονομικά — Λογιστικά.

"Ετος Γ' ώραι 2

Στοιχεῖα λογιστικῆς, άπλογραφικοῦ συστήματος. Βασικά οικονομικά έννοιαι: Τιμαί, χρῆμα, τόκος, προσφορά, ζήτησις.

Έθνικόν εισόδημα. Δασμοί. ΕΟΚ.

Τιμάριθμοι. Κοστολόγησις προϊόντων παραγωγῆς.

Στατιστική.

"Ετος Γ' ώραι 2

Χρησιμότης τής στατιστικῆς εις τήν βιομηχανίαν. Βασικάί άρχαί τής στατιστικῆς.

Θεωρία δειγματοληψίας και τρόπος διαχωρισμοῦ των προϊόντων εις ποιότητας.

Ύποδείγματα στατιστικῆς δια στοιχεῖα παραγωγῆς και έλεγχον.

Όργανοσις επιχειρήσεων. Σκοπιμότης ιδρύσεως μιὰς βιομηχανίας. Κεφάλαιον, μέσα συγκοινωνίας, τόπος ιδρύσεως.

Ένεργειακή δύναμις και πηγή ύδατος. Πρώται ύλαι, καύσιμα, έργατικόν δυναμικόν.

Γενικών οργανόγραμμα υπηρεσιών. 'Οργάνωσις Τεχνικής Διευθύνσεως και Τεχνικών υπηρεσιών.

'Επεξηγήσις μεθόδων διά την επιλογήν καταλλήλου έργατικού προσωπικού με βάσιν την ψυχολογικήν ανάλυσιν (τέστ κλπ.).

Πρόληψις άτυχημάτων.

'Ετος Δ' όροι 2

Σκοπιμότης του μαθήματος.

Διανοητικοί και οικονομικοί φραγμοί έμποδίζοντες την εφαρμογήν μέτρων προστασίας των εργαζομένων.

Αίτια άτυχημάτων.

'Ανάλυσις περιπτώσεων, πηγαί άτυχημάτων από μηχανικές αίτιας, από διαρροάς ηλεκτρικού ρεύματος, από χημικές ουσίας.

Συνέπειαι άτυχημάτων.

Τραυματισμοί, άναπηρία, θάνατοι, άπώλεια ήμερομισθίων, επιβάρυνσις άσφαλιστικών ταμείων, επιβά-

ρυνσις κόστους παραγωγής, άνωμαλία εις την παραγωγήν.

Στατιστικαί άτυχημάτων.

'Ανάλυσις περιπτώσεων και συνεπειών. 'Αποτύπωσις εις πίνακας και εύρεία γνωστοποιήσις αυτών εις τους εργαζομένους.

Πρόληψις άτυχημάτων.

'Υπηρεσία έρεύνης των πηγών άτυχημάτων. Διερεύνησις πληροφοριών και υπηρεσία διαφωτίσεως του προσωπικού. Συνεργασία με τον 'Οργανισμόν Προλήψεως 'Ατυχημάτων.

Μέσα προστασίας.

Μηχανικά μέσα, προστατευτικά ύλικά και συσκευαί. Χρωματισμός επικινδύνων έξαρτημάτων. Συνεχής διδασκαλία και χορήγησις βραβείων εις Τμήματα άπληγαγμένα άτυχημάτων. Τοιχοκόλλησις διαφωτιστικών έντύπων.

ΣΤΗΛΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ

'Η 'Επιτροπή Βιβλιοθήκης (Ε.Β.) τής 'Ενώσεως 'Ελλήνων Χημικών, εύχαρίστως άναγγέλλει την καθιέρωσιν ειδικής στήλης εις τά «Χημικά Χρονικά», όπου θα γνωστοποιώνται εις τά μέλη τής Ε.Ε.Χ. όλαί αί σχετικά με την κίνησιν τής Βιβλιοθήκης πληροφορία. 'Η Βιβλιοθήκη, ως γνωστόν, λειτουργεί πλέον κανονικώς και είναι εις την διάθεσιν του χημικού κόσμου κατά τās εργασίμους ήμέρας και ώρας των γραφείων τής Ε.Ε.Χ.

'Η έγκατάστασις τής ως άνω βιβλιοθήκης, ως έχει αύτη σήμερα εις τό νέον οίκημα τής Ε.Ε.Χ., ως φυσικόν, άπετέλεσε την πρωταρχικήν επιδίωξιν τής Ε.Β. κατά τό διαρρευσαν χρονικόν διάστημα από τής συστάσεώς της. Κατόπιν προσεκτικής μελέτης των τεχνικών λεπτομερειών και συντονισμού των ενεργειών της μετά των του Δ.Σ. έπετεύχθη πράγματι ή κατάλληλος διαμόρφωσις ενός χώρου, ό οποίος και έξωπλήσθη δι' έντοιχισμένον βιβλιοθηκόν, έξωτίσθη καταλλήλως κ.λ.π. Αί έγκαταστάσεις αύται είναι βασικάί και άπαραίτητοι προϋποθέσεις διά την λειτουργίαν έπιστημονικής βιβλιοθήκης.

'Η Ε.Β. αισθάνεται σήμερα την ανάγκην νά εκδηλώσθ από τής στήλης ταύτης τόν ένθουσιασμόν της διά τās προθύμως καταβληθείσας προσπάθειάς υπό του Δ.Σ. διά την μεγαλυτέραν αξιοποίησιν των δυνατοτήτων τής Ε.Ε.Χ. Πράγματι διέθεσε τόν μεγαλυτέρον εις έκτασιν χώρον του ιδιοκτήτου όρόφου της, διέθεσε σεβαστά κονδύλια έκ του ταμείου της. 'Ομολογουμένως δέ μόνον διά τής ήθικής συμπαροσάσεως του Δ.Σ. και διά τής στενής μετ' αυτού συνεργασίας κατέστη δυνατόν νά υπερνικηθούν αί τόσοσ σοβαράί και ποικίλαι δυσχέρειαί, τās όποιās συνήντησεν ή Ε.Β. 'Η Ε.Β. εύρίσκειται πλέον εις την θέσιν νά γνωρίσθ εις τους συναδέλφους Χημικούς ότι έτέθησεν αί σταθεραί βάσεις επί των όποιων έλπίζεται ότι πολύ συντόμως θα στηριχθ ή υπό άνάπτυσιν πλήρης και τελείως ώργανωμένη Γενική Χημική Βιβλιοθήκη, ικανή νά καλύψη όλας τās ανάγκας του χημικού κόσμου τής χώρας μας. 'Ηδη ή Ε.Β. ήρχισεν την αναδιοργάνωσιν και τόν έμπλουτισμόν τής νυν βιβλιοθήκης επί τη βάσει των επικρα-

τουσών σήμεραν άπόψεων περί λειτουργίας έπιστημονικού πληροφοριακού κέντρου εις τόν τομέα τής Χημείας. 'Η ένημέρωσις του έπιστήμονος μέσω ειδικού κέντρου πληροφοριών άποτελεί ως γνωστόν έν από τās σπουδαιότερα όπλα κατά την έκτέλεσιν του έργου του εις τό πεδίο τής άρμοδιότητός του είτε πρόκειται περι έρεύνης είτε περι έφηρμοσμένης Χημείας. 'Η έλλειψις ειδικών βιβλιοθηκόν εις μίαν χώραν άποτελεί δυσαναπλήρωτον κενόν. 'Η κυκλοφορία τής έπιστημονικής βιβλιογραφίας εις κατά τό δυνατόν μεγαλυτέρον αριθμόν έπιστημόνων άποτελεί την ζωογόνον δύναμιν διά την δυνατότητα έρευνητικών επιτυχιών και διά την δημιουργίαν καταλλήλου έδάφους, εύνοούντος την εφαρμογήν των έπιστημονικών επιτεύξεων εις την βιομηχανία. Διά τους λόγους αυτούς ή Ε.Β. έπ' εύκαιρία του νέου έτους 1965, έπιθυμεί νά ρίψη τό σύνθημα: *Στενωτέρα συνεργασία των μελών τής Ε.Ε.Χ. διά την άπόκτησιν τής Γενικής Χημικής Βιβλιοθήκης κατά τό δυνατόν ένωρίτερον.* 'Από τής πλευράς τής Ε.Β. καθίσταται γνωστόν ότι θεωρείται υπό των μελών της πολύτιμος ή συνεργασία των 'Ελλήνων Χημικών υπό οίανδήποτε μορφήν ήθελε αύτη προσφερθ.

Διά πολλάς σοβαράς αίτιας ή Ε.Β. άπεφάσισεν νά κάμη έναρξιν χρήσεως τής παρούσης στήλης διά δημοσιεύσεως πλήρους καταλόγου των περιοδικών, τά όποια εύρίσκονται ήδη εις την βιβλιοθήκην. 'Ο κύριος σκοπός τής δημοσιεύσεως του καταλόγου τούτου έκτός τής ένημερώσεως είναι και ή έπιθυμία τής Ε.Β. νά ζητήσθ την συνεργασία των μελών τής Ε.Ε.Χ. διά την έξακρίβωσιν τής τυχόν ύπάρξεως των έλλειπόντων τόμων εις ιδιωτικές βιβλιοθήκας εις την 'Ελλάδα. 'Οποιαδήποτε πληροφορία σχετική με την ύπαρξιν και ένός μόνον έκ των τόμων ή και με την καθ' οίονδήποτε τρόπον διάθεσιν των πρds την Ε.Ε.Χ. είναι εύπρόσδεκτος. Εις τό σημείον αυτό πρέπει νά τονισθ ότι ή ήδη προγραμματισμένη προμήθεια των έκ του έξωτερικού θ' άπαιτήσθ άρκετόν χρόνον λόγω των ύφισταμένων ταμειακών δυσκολιών και άλλων διατυπώσεων. 'Εκτός αυτού ή παντελής έλλειψις των κλασσικών έργων, όπως του

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, (Berlin Verlag von Julius Springer) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, (Verlag Chemie GMBH) κλπ. συσχετίζονται το όλον οικονομικών πρόβλημα, είναι όμως αι σειραι των έργων αυτών απόλυτως απαραίτητοι και εις στοιχειώδεις ακόμη χημικές βιβλιοθήκας.

Κατωτέρω ανακοινούται λεπτομερής κατάλογος των υπαρχόντων περιοδικών, ή Ε.Ε.Χ. δε θα ενημερώνη έκαστοτε τα μέλη της Ε.Ε.Χ. δια την απόκτησιν νέων βιβλίων και περιοδικών.

Πλήρης Κατάλογος Περιοδικών Γ.Χ.Β.

1. Analyst 1938 - 1940, 1948.
2. Analytical Chemistry 1960... (συνεχίζεται).
3. Angewandte Chemie 1961... »
4. Annales de Chimie 1962... »
5. Annali di Chimica 1957... »
6. Annalen der Chemie 1909 - 1920.
7. Annales des Falsifications 1912 - 1913.
8. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1904 - 1937, 1961 .. (συνεχίζεται).
9. Biochemistry 1962... (συνεχίζεται).
10. Bulletin de la Société Chimique de France 1930 - 1937, 1961... (συνεχίζεται).
11. Bulletin de la Société de Chimie Biologique 1928 - 1939.
12. Bulletin de l'Institut Pasteur 1926 - 1936.
13. Bulletin International du Vin 1928 - 1937.
14. Canadian Journal of Chemistry 1962... (συνεχίζεται).
15. Chemical Abstracts 1930 - 1931, 1939, 1948... (συνεχίζεται).
16. Chemical Reviews 1960... (συνεχίζεται).
17. Chemische Industrie 1950 - 1956, 1959 .. (συνεχίζεται).
18. Chemisches Zentralblatt 1910 - 1942.
19. Chimica 1957 (μόνον).
20. Chimie Analytique 1937 - 1939, 1957... (συνεχίζεται).
21. Chimie et Industrie 1918 - 1924, 1938 - 1939, 1961... (συνεχίζεται).
22. Collection of Chechoslovac Chemical Communications 1958 - 1960, 1962... (συνεχίζεται).
23. Dansk Kemi 1962... »
24. Endeavour 1960... »
25. Energie Nucleaire 1961... »
26. Genie Chimique 1961... »
27. Helvetica Chimica Acta 1918 - 1921, 1938 - 1940, 1943 - 1946, 1948.
28. I and EC 1960... (συνεχίζεται).
29. Industrial and Engineering Chemistry 1925, 1928 - 1933, 1935 - 1946, 1952 - 1953.
30. Industrial World 1962... (συνεχίζεται).
31. Industrie Chimique Belge 1951, 1962... (συνεχίζεται).
32. Informations Chimie 1964... (συνεχίζεται).
33. Inorganic Chemistry 1962... (συνεχίζεται).
34. Journal de Pharmacie et de Chimie 1899 - 1909.
35. Journal of Agricultural and Food Chemistry 1962... (συνεχίζεται).
36. Journal of Chemical and Engineering Data 1960... (συνεχίζεται).
37. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 1961... (συνεχίζεται).
38. Journal of Physical Chemistry 1960... (συνεχίζεται).
39. Journal of the Chemical Society 1961... »
40. Journal of Organic Chemistry 1960... »
41. Journal of the American Chemical Society 1939 - 1940, 1943, 1948... (συνεχίζεται).
42. Journal of Medicinal Chemistry 1963... (συνεχίζεται).
43. Journal of the Indian Chemical Society 1956... (συνεχίζεται).
44. Journal of the American Oil Chemist's Society 1958 - 1963.
45. Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry 1962 (μόνον).
46. Journal of the Society of Dyers and Colourists 1961... (συνεχίζεται).
47. La Chimica e l'Industria 1957, 1960... (συνεχίζεται).
48. La Revue Petrolière 1964... (συνεχίζεται).
49. Maguar Kemiai Folyoirat 1960... »
50. Maguar Kemiikusok Lapja 1960... »
51. Melland Textile Berichte 1938 - 1939, 1941, 1943, 1962.
52. Metallurgia 1961... (συνεχίζεται).
53. Nachrichten aus Chemie und Technik 1962... (συνεχίζεται).
54. Proceeding of the Chemical Society 1961... (συνεχίζεται).
55. Revue de l'Institut Français du Pétrole 1963... (συνεχίζεται).
56. Revue de Chimie Industrielle 1901 - 1908.
57. Revue Generale du Caoutchouc et des Plastiques 1963... (συνεχίζεται).
58. Revue Internationale des Falsifications 1900 - 1908.
59. Société de Biologie 1921 - 1932.
60. Techniques du Pétrole 1964... (συνεχίζεται).

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie Τόμοι : 1, 2, 3, 10.

Encyclopedia of Chemical Technology Τόμοι 1, 2.
E.B.

Η ΚΙΝΗΣΙΣ ΤΗΣ Ε.Ε.Χ.

Επίσκεψις Βουλγάρων Ακαδημαϊκών και Καθηγητών εις Ελλάδα

Το Διοικητικόν Συμβούλιον της Ένώσεως Ελλήνων Χημικών μετά την επίσκεψιν κλιμακίου του εις Σόφιαν τον παρελθόντα Οκτώβριον και των εν συνεχεία συνεννοήσεων μετά της Ένώσεως των Βουλγάρων Έπιστημόνων απέφασισε να προσκαλέση πενταμελή αντιπροσωπείαν έξ αυτών δια μίαν όκταήμερον επίσκεψιν εν Ελλάδα - 15 έως 23 Μαρτίου έ.έ.

ΟΙ προσκαλούμενοι είναι οί έξής :

1) Ο καθηγητής Γεώργιος Μπλιζνάκωφ, διευθώνων το τμήμα Άνοργάνου Χημείας του Χημικού Ίνστιτούτου του Πανεπιστημίου και του Ίνστιτούτου Άνοργάνου Χημείας της Βουλγαρικής Άκαδημίας Έπιστημών.

2) Ο Καθηγητής Κύριλ Ντίμωφ, Διευθυντής Άνωτάτης Έκπαιδεύσεως του Έπουργείου Παιδείας, μέλος του Γραφείου της Ένώσεως Έπιστημόνων και Καθη-

γητής του Χημικοτεχνολογικού Ίνστιτούτου.

3) Ο Υψηλότερος Κ. Ντόμπρεφ, Πρόεδρος του Χημικού Τμήματος της 'Επιστημονικοτεχνικής Ένώσεως και Καθηγητής του χημικοτεχνολογικού Ίνστιτούτου.

4) Ο καθηγητής Ηλίας Βοντεντισάρφ, Γραμματέας του κλάδου «Χημεία και Φαρμακευτική» της Ένώσεως 'Επιστημόνων, ανώτερος επιστημονικός συνεργάτης του Ίνστιτούτου Έδαφών.

5) Ο κ. Γ. Μόνεφ, Διευθυντής του επιχειρησιακού επιστημονικού Χημικοτεχνολογικού Ίνστιτούτου και μέλος της Διευθύνσεως των Συνδικάτων Χημικών και εργαζομένων εις την Χημικήν Βιομηχανίαν.

Το Διοικ. Συμβούλιον της Ε.Ε.Χ. προέτεινε εις τους προσκαλούμενους Βουλγάρους επιστήμονας να όμιλήσουν εν τῷ Έντευκτηρίῳ της Ε.Ε.Χ. εις τὰ μέλη της Ε.Ε.Χ. και άλλους ένδιαφερομένους επί θεμάτων της άρμοδιότητός των. Έάν τοῦτο γίνῃ δεκτόν θά σταλοῦν ιδιαίτεροι προσκλήσεις με τὰ θέματα τῶν όμιλιῶν.

Αί ανταλλαγαι απόψεων και επισκέψεων θά έπικταθοῦν και με τὰς 'Οργανώσεις 'Επιστημόνων της Ρουμανίας και Γιουγκοσλαβίας με άντικειμενικόν σκοπόν να αναπτυχθοῦν αι μορφωτικαι και επιστημονικαι σχέσεις τῶν χημικῶν της Βαλκανικῆς, αι έκαστέρωθεν επισκέψεις ομάδων Χημικῶν, τήν όργάνωσιν διαβαλκανικῶν συνεδρίων χημείας κ.λ.π.

Ἡ Στέγη τοῦ Χημικοῦ

Νέαι δηλώσεις συμμετοχῆς εις τόν έρανον ύπερ της «Στέγης τοῦ Χημικοῦ» είναι αι έξῆς:

195) Κανελλακόπουλος Ἰωάννης	νέα εισφορά	500
196) Κανελλακόπουλος Παναγιώτης	» »	500
197) Κοπακάκης Γεώργιος	πρώτη »	500

ΕΟΡΤΑΣΜΟΣ 10ΕΤΙΑΣ ΕΛ-ΚΕ-ΠΑ

Τήν 2/2/65 έγένετο παρουσία τοῦ Βασιλέως, τοῦ Ἀρχιεπισκόπου, Ὑπουργῶν και άλλων έπισήμων ό έορτασμός 10ετίας από της ίδρύσεως τοῦ Ἑλληνικοῦ Κέντρου Παραγωγικότητας.

Κατά τήν τελετήν ώμίλησεν ό Ἀντιπρόεδρος της Κυβερνήσεως και Ὑπουργός Συντονισμοῦ κ. Στεφανόπουλος ως και ό Πρόεδρος τοῦ Δ.Σ. τοῦ ΕΛ-ΚΕ-ΠΑ κ. Στράτος τονίσαντες τήν οπουδαιότητα τοῦ ιδρύματος και τὰς έπιτεύξεις του κατά τήν παρελθούσαν δεκαετίαν.

ΤΑΜΕΙΟΝ ΕΠΙΚΟΥΡΙΚΗΣ ΑΣΦΑΛΙΣΕΩΣ ΧΗΜΙΚΩΝ Τ.Ε.Α.Χ.

Ἀριθ. πρωτ. 4744

Πρός τούς παρὰ τῷ Ταμείῳ ήσφαλισμένους και τούς εργοδότης αὐτῶν.

**Αφορᾶ καθυστερουμένης εισφορᾶς*

Ἐν συνεχείᾳ προγενεστέρως ύπ' αριθ. 2940/5-8-1964 ειδοποιήσεως ήμῶν περι έξοφλήσεως τῶν καθυστερουμένων εισφορῶν ήμῶν έχομεν τήν τιμήν να γνωρίσωμεν εις ήμᾶς ότι δια της διατάξεως τοῦ άρθρου 9 § 2 τοῦ Ν.Δ. 4435/11-11-1964 (ΦΕΚ Α' 217/12-11-1964):

«Καθυστερούμεναι όφειλαι ύπερ τῶν Ὁργανισμῶν » Κοινωνικῆς Πολιτικῆς άρμοδιότητος Ὑπουργείου Ἐργασίας, προερχόμεναι έκ προσθέτων τελῶν, τόκων ή έκ πάσης έτέρας προσαυξήσεως, άποσβέννυνται έφ' όσον οι όφειλέται έξώφλησαν ή θέλουν έξοφλήσει έξ

198) Πάτροκλος Γεώργιος	» »	500
199) Δημόπουλος Ἰωάννης	» »	100
200) Κορωνάιος Ἰάκωβος	» »	500
201) Θεοδωρακοπούλου Καλλιρρόη	» »	250
202) Καβελάρης Νικόλαος	νέα »	200
203) Ζαμίδου Ἀναστασία	» »	500
204) Πολυμερόπουκος Δημήτριος	» »	300
205) Μόσχος Πασχάλης	πρώτη »	1.000
206) Βαλλερᾶς Βασίλειος	» »	500
207) Νικολακάκης Δήμος	νέα »	250
208) Κυπριωτάκη Ειρήνη	πρώτη »	500
209) Γαϊτανάκης Δημήτριος	» »	500
210) Σωτηριάδης Γεώργιος	» »	500
211) Πολυμενάκος Νικόλαος	νέα »	260
212) Ἀνυφαντάκης Ἀπόστολος	» »	180
213) Διολέτας Νικόλαος	» »	300
214) Ξυθάλης Παναγιώτης	πρώτη »	1.000

Κυλικεῖον

Ἦρχισε λειτουργοῦν τό Κυλικεῖον εις τὰ Γραφεῖα της Ένώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν. Εἰδική αίθουσα έπλουτίσθη με τὰ ανάλογα έπιπλα. Οἱ συνάδελφοι και τὰ φιλικὰ των πρόσωπα δύνανται να χρησιμοποιοῦν τοῦτο δια συναντήσεις των.

Ὁ χορὸς τῶν Χημικῶν

Ἐφέτος ό χορὸς τῶν χημικῶν θά δοθῇ εις τὰς αίθούσας τοῦ Ξενοδοχείου HILTON τήν 4ην Μαρτίου, ήμέραν Πέμπτην και ώραν 10 μ.μ. Παρακαλοῦνται οι συνάδελφοι να προμηθευθοῦν έγκαιρως εισιτήρια δια τούς έαυτούς των και τούς φίλους των. Λαχνὸς με πλούσια δώρα.

» όλοκλήρου τήν κυρίαν όφειλήν, δι' άγορᾶς ένσήμων » ή κατ' άλλον τρόπον, έντός έξαμήνου από της δημοσιεύσεως τοῦ παρόντος».

Ἐν τῇ άνωτέρω διατάξει ό νομοθέτης ήθέλησεν δια της άποσβέσεως πάσης έπιβαρύνσεως να διευκολύνη τούς όφειλέτας δια τήν έξοφλήσιν της κυρίας όφειλῆς έκ καθυστερουμένων εισφορῶν των, προς τακτοποιήσιν αὐτῶν έναντι τῶν άσφαλιστικῶν όργανισμῶν ών τυγχάνουσιν όφειλέται.

Παρακαλοῦμεν και πάλιν τούς κ.κ. Ἐργοδότης και ήσφαλισμένους τούς όφείλοντας ποσὰ έκ καθυστερουμένων εισφορῶν, όπως έπωφελοῦμενι της ευεργετικῆς διατάξεως τοῦ άνωτέρω Ν.Δ. προσέλθουν εις τὰ γραφεῖα τοῦ ΤΕΑΧ μέχρι λήξεως τοῦ έξαμήνου, ήτοι μέχρι 12ης Μαΐου 1965 και έξοφλήσουν τὰ χρέη αὐτῶν. Ἐπίσης ή έξοφλησις δύναται να γίνῃ και δια καταθέσεως εις τήν Ἐθνικὴν Τράπεζαν της Ἑλλάδος.

Οἰκοθεν νοεῖται ότι μετὰ τήν έκπνοήν της χορηγουμένης προθεσμίας τό Ταμεῖον θά επιδιώξη τήν είσπραξιν τῶν όφειλομένων μεθ' όλων τῶν έπιβαρύνσεων αναγκαστικῶς κατά τὰς ίσχυούσας διατάξεις περι της εισπράξεως Δημοσίων έσόδων.

Πληροφορίας και έπεξηγήσεις έγγραφως, προφορικῶς και τηλεφωνικῶς παρέχει προθύμως ή ύπηρεσία τοῦ Ταμείου καθ' όλας τὰς εργασίμους ώρας.

Ἐν Ἀθήναις τῇ 10-12-1964 Μετὰ τιμῆς

Ὁ Ἀντιπρόεδρος τοῦ Δ. Συμβουλίου
Γεώργιος Σταματάκης

ΕΝΩΣΙΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Α Π Ο Λ Ο

Ε Σ Ο Δ Α

Έσοδων και Έξόδων χρήσεως 1964 υποβληθησόμενος προς

Κεφ.	Αριθ.		Προϋπολογισθέντα		Πραγματοποιηθέντα	
			Κατ' άρθρ.	Κατά κεφ.	Κατ' άρθρ.	Κατά κεφ.
		Μετρητά εν τῷ Ταμείῳ 31/12/63		171.769.95		171.769.95
A'		I. ΤΑΚΤΙΚΑ ΕΣΟΔΑ				
	1					
	2	Δικαίωμα έγγραφης νέων μελών 50X10	500.—		200.—	
	3	Συνδρομαί 1964 έγγεγρ. 2337 - 227=2110X180-4215	375.585.—		164.510.—	
	4	Συνδρομαί έγγραφησόμενων 50X180	9.000.—		2.200.—	
		Συνδρομαί 1965	—	385.085.—	2.015.—	168.925.—
B'		II. ΕΚΤΑΚΤΑ ΕΣΟΔΑ				
	1	Πρόστιμα Ὑπαλληλικῶν Προσωπικῶν	—			
	2	Πρόστιμα μελῶν	—			
	3	Δωρεαί διάφοροι	—			
	4	Διάφοροι Εισπράξεις: Χοροί, Τέτα, Λαχοί	60.000.—		90.351.80	
		Οικονομική ἐνίσχυσις Β.Ι.Ε.	50.000.—		20.000.—	
		Διάφοροι	20.000.—		11.060.80	
		Στέγη Χημικῶν: Εισφ. Χημ.	1.000.000.—		90.618.70	
		Ἐπιχορηγήσεις: Κράτους, Ἰδρυμάτων, Ἐπιχειρήσεων κλπ.	1.000.000.—	2.130.000.—	620.169.60	832.200.90
Γ'		III. ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΑ ΕΣΟΔΑ				
	1	Δικαίωμα έγγραφης παλαιῶν χημ. 50X10	500.—		590.—	
	2	Συνδρομαί προηγουμένων ἐτῶν ἐγγεγραμμένων	819.417.35		184.003.40	
	3	Συνδρομαί προηγουμένων ἐτῶν μὴ ἐγγεγρ.	9.000.—		12.403.—	
	4	Συνδρομαί μελῶν ἐτὸς 1964	9.000.—	837.917.35	3.210.—	200.206.40
Δ'		IV. ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΣΟΔΑ				
	1	Τόκοι - Ὁμολογίαί	20.000.—		24.479.—	
	2	Ἐνοίκια (Αἰθούσης - Κυλικείου - Γραφείου)	30.000.—	50.000.—	—	24.479.—
Ε		V. ΕΓΓΥΗΣΕΙΣ				
	1	Ἐνοίκιον	—		—	
	2	Ἡλεκτρικόν	—		—	
				3.574.772.30		1.397.581.25

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΝ «ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ»

Α Π Ο Λ Ο

Ε Σ Ο Δ Α

Έσοδων και Έξόδων χρήσεως 1964 υποβληθησόμενος

		Προϋπολο- γισθέντα	Πραγματο- ποιηθέντα
	Μετρητά εν τῷ Ταμείῳ 31/12/63	84.293.75	84.293.75
1	Ἐκ διαφημίσεων	150.000.—	94.193.40
2	Ἐξ ἀνατύπων	10.000.—	13.038.10
3	Ἐκ συνδρομῶν Φοιτητῶν	2.000.—	1.260.—
4	Ἐκ συνδρομῶν διαφόρων	30.000.—	18.231.30
5	Ἐκ πωλήσεως Τόμων Πρακτικῶν Συνεδρίου	100.—	—
6	Ἐκ πωλήσεως τευχῶν Περιοδικοῦ	3.000.—	1.589.50
7	Ἐκ ποσοστῶν Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν	407.000.—	110.000.—
8	Ἐκ δωρεῶν	—	—
9	Ἐκ διαφορῶν εισπράξεων	2.000.—	—
10	Ἐξ οικονομικῆς ἐνισχύσεως Β.Ι.Ε.	30.000.—	20.000.—
		718.393.75	342.606.05

Γ Ι Σ Μ Ο Σ

έγκρισιν εις την Α' Γενικήν Τακτικήν Συνέλευσιν τοῦ 1965

Ε Ε Ο Δ Α

Κεφ.	Αρθρ.	Προϋπολογισθέντα		Πραγματοποιηθέντα	
		Κατ' άρθρ.	Κατὰ κεφ.	Κατ' άρθρ.	Κατὰ κεφ.
Α' I. ΕΞΟΔΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΕΩΣ					
1	Ένοικια Γραφείων	—	—	—	—
2	Γραφική ύλη	10.000.—	—	2.497.—	—
3	Φωτισμός - Θέρμανσις - Καθαριότης	40.000.—	—	31.625.70	—
4	Τηλεφωνικά - Ταχυδρομικά - Τηλεγραφικά	40.000.—	—	21.835.40	—
5	Έντυπα	20.000.—	—	4.460.—	—
6	Συνδρομαί Έφην. Κυβερνήσεως κλπ.	15.000.—	—	4.053.60	—
7	Δικαστικά	10.000.—	—	3.285.—	—
8	Έπιπλα και Σκεύη (Βιβλιοθήκης - Κυλικείου)	700.000.—	835.000.—	28.027.—	95.783.70
Β' II. ΤΑΚΤΙΚΑ ΕΞΟΔΑ					
1	Μισθοί Προσωπικού	150.000.—	—	85.698.—	—
2	Άμοιβή Λογιστού	12.000.—	—	6.750.—	—
3	» Νομικού Συμβούλου	15.000.—	—	—	—
4	Όδοιπορικά έξοδα κινήσεως	15.000.—	—	14.024.70	—
5	Τέλη Διάφορα	35.000.—	227.000.—	39.359.—	145.831.70
Γ' III. ΕΞΟΔΑ ΔΙΟΙΚΗΣΕΩΣ					
1	Τακτικά Γενικά Συνελεύσεις	15.000.—	—	8.285.—	—
2	Έκτακτοι Γενικά Συνελεύσεις	5.000.—	—	—	—
3	Διαλέξεις	10.000.—	—	—	—
4	Όργανωσις Συνεδρίου	400.000.—	—	383.600.—	—
5	Δεξιώσεις - Κυλικείον	30.000.—	—	—	—
6	Συμμετοχή εις Διεθνή Συνέδρια. Έκθέσεις κλπ.	100.000.—	—	—	—
7	Διάφορα έξοδα (Συνεδρ. G.A.M.S.)	10.000.—	570.000.—	1.440.—	393.325.—
Δ' IV. ΧΟΡΗΓΗΣΕΙΣ ΠΟΣΟΣΤΩΝ					
1	Ποσοστά εισπράκτορος Άθηνών επί συνδρομών	—	—	—	—
	1.122.002 × 10 %	122.200.—	—	15.283.—	—
2	Ποσοστά Εισπράκτορος Τοπικών Συλλόγων	10.000.—	—	1.697.—	—
3	Ποσοστά Δημοσίου Εισπράκτορος	60.000.—	—	—	—
4	Ποσοστά Περιοδικού «Χημικά Χρονικά» κατά 1/3 των εισπραχθησομένων συνδρομών, ήτοι 1.122.002 × 1/3	407.000.—	599.200.—	130.000.—	146.980.—
Ε' V. ΕΠΙΣΤ. ΚΑΙ ΕΓΚΥΚΛ. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ					
1	Βιβλιοθήκη	40.000.—	—	86.125.—	—
2	ΣΤΕΓΗ ΧΗΜ. : 1) Άπόδοσις δανείων και τόκων	700.000.—	—	307.388.—	—
	2) Έξοδα συντηρήσεως κτιρίου	10.000.—	—	5.000.—	—
	3) Διάφορα μικροέξοδα	10.000.—	760.000.—	440.—	398.953.—
Ζ' VI. ΕΚΤΑΚΤΑ ΕΞΟΔΑ					
1	Διάφορα έκτακτα έξοδα : Χοροί, Τεία, Λαχνοί, βοηθ. Συμψηφισμοί	60.000.—	60.000.—	26.475.40	42.012.90
2		—	—	15.537.50	—
				3.051.200.—	1.222.886.30
				523.572.30	—
				—	174.694.95
				3.574.772.30	1.397.581.25

Άποθεματικόν
Μετρητά εν τῷ ταμείῳ τὴν 31/12/64

Γ Ι Σ Μ Ο Σ

πρὸς έγκρισιν εις την Α' Τακτικήν Γενικήν Συνέλευσιν τοῦ 1965

		Προϋπολο- γισθέντα	Πραγματο- ποιηθέντα
1	Διά δαπάνην έκτυπώσεως τευχῶν	200.000.—	173.637.—
2	» » » ἀνατύπων	10.000.—	10.214.—
3	» μισθοὺς προσωπικοῦ	100.000.—	18.375.—
4	» ποσοστά εισπράξεως	20.000.—	11.364.—
5	» ἐνοίκια Γραφείων	—	—
6	» ἀξίαν χάρτου	80.000.—	57.970.50
7	» διεκπεραίωσιν : Γραμματόσημα	20.000.—	19.482.90
8	» Λοιπά έξοδα	15.000.—	8.093.—
9	» μεταφορικά	2.000.—	800.—
10	» διάφορα έξοδα	5.000.—	2.626.20
		452.000.—	302.562.60
		266.393.75	40.043.45
		718.393.75	342.606.05

Περίσσευμα χρήσεως
Μετρητά εν τῷ ταμείῳ 31/12/63

ΕΝΩΣΙΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Π Ρ Ο Ψ Π Ο Λ Ο

Ε Σ Ο Δ Α

Έσοδων και Έξόδων χρήσεως 1965 υποβληθησόμενος πρός

Κεφ.	Αρθρ.	Προϋπολογισθέντα	
		Κατ' άρθρ.	Κατά κεφ.
		Υπόλοιπον 31/12/64	
A'		I. ΤΑΚΤΙΚΑ ΕΣΟΔΑ	
1	Δικαίωμα έγγραφης νέων μελών 50×10	500.—	
2	Συνδρομαί 1965 έγγεργ. 2411—250=2161×240	516.625.—	
3	Συνδρομαί έγγραφησόμενων 50×240	12.000.—	527.125.—
B'		II. ΕΚΤΑΚΤΑ ΕΣΟΔΑ	
1	Πρόστιμα Υπαλληλικού Προσωπικού	—	
2	Πρόστιμα μελών	—	
3	Δωρεαί διαφόροι	—	
4	Διάφοροι εισπράξεις: Χοροί, Τεία, Λαχνοί	100.000.—	
	Οικονομική ένισχυσις Β.Ι.Ε.	30.000.—	
	Διάφοροι	20.000.—	
	Στέγη Χημικών: Εισφοραί Χημικών	500.000.—	
5	Έπιχορηγήσεις: Κράτους, Ίδρυμάτων, Έπιχειρήσεων κλπ.	1.000.000.—	1.650.000.—
Γ'		III. ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΑ ΕΣΟΔΑ	
1	Δικαίωμα έγγραφης παλαιών μελών 50×10	500.—	
2	Συνδρομαί προηγουμένων ετών έγγεγραμμένων	855.085.95	
3	Συνδρομαί προηγουμένων ετών μη έγγεγραμμένων 50×240	12.000.—	
4	Συνδρομαί μελών 1965	12.000.—	879.585.95
Δ'		IV. ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΣΟΔΑ	
1	Τόκοι - Όμολογίαί	20.000.—	
2	Ένοίκια (Αιθούσης - Κυλικείου - Γραφείου)	30.000.—	50.000.—
Ε'		V. ΕΓΓΥΗΣΕΙΣ	
1	Ένοίκιον	—	
2	Ήλεκτρικόν	—	
			3.281.405.90

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΝ «ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ»

Π Ρ Ο Ψ Π Ο Λ Ο

Ε Σ Ο Δ Α

Έσοδων και Έξόδων χρήσεως 1965 υποβληθησόμενος πρός

α/α		Προϋπολο- γισθέντα
	Υπόλοιπον 31/12/64	40.043.45
1	Έκ διαφημίσεων	150.000.—
2	Έξ ανατύπων	15.000.—
3	Έκ συνδρομών Φοιτητών	2.000.—
4	Έκ συνδρομών Διαφόρων	30.000.—
5	Έκ πωλήσεως τόμων Πρακτικῶν Συνεδρίου	100.—
6	Έκ πωλήσεως τευχῶν Περιοδικοῦ	3.000.—
7	Έκ ποσοστῶν Ένώσεως Έλλήνων Χημικῶν	468.570.—
8	Έκ δωρεῶν	—
9	Έκ διαφόρων εισπράξεων	2.000.—
10	Έξ οικονομικῆς ένισχύσεως Β.Ι.Ε.	30.000.—
		740.713.45

Γ Ι Σ Μ Ο Σ

έγκρισιν εις την Α' Γενικήν Τακτικήν Συνέλευσιν τοῦ 1965

Ε Ε Ο Δ Α

Κεφ.	Ἀρθρ.		Προϋπολογισθέντα	
			Κατ' ἄρθρ.	Κατὰ κεφ.
		I. ΕΞΟΔΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΕΩΣ		
A'	1	Ἐνοίκια Γραφείων	—	
	2	Γραφική ὕλη	15.000.—	
	3	Φωτισμός - Θέρμανσις - Καθαριότης	50.000.—	
	4	Τηλεφωνικά - Ταχυδρομικά - Τηλεγραφικά	50.000.—	
	5	Ἐντυπα	20.000.—	
	6	Συνδρομαὶ Ἐφημ. Κυβερνήσεως κλπ.	20.000.—	
	7	Δικαστικά	15.000.—	
	8	Ἐπιπλα καὶ Σκευὴ (Βιβλιοθήκης - Κυλικείου)	300.000.—	470.000.—
		II. ΤΑΚΤΙΚΑ ΕΞΟΔΑ		
B'	1	Μισθοὶ Προσωπικοῦ	150.000.—	
	2	Ἀμοιβὴ Λογιστοῦ	12.000.—	
	3	Ἀμοιβὴ Νομικοῦ Συμβούλου	15.000.—	
	4	Ὀδοιπορικά ἐξοδα κινήσεως	30.000.—	
	5	Τέλη Διάφορα (ΙΚΑ, Φόροι κλπ.)	40.000.—	247.000.—
		III. ΕΞΟΔΑ ΔΙΟΙΚΗΣΕΩΣ		
G'	1	Τακτικά Γενικά Συνελεύσεις	15.000.—	
	2	Ἐκτακτοὶ Γενικά Συνελεύσεις	10.000.—	
	3	Διαλέξεις	10.000.—	
	4	Ὁργάνωσις Συνεδρίων	900.000.—	
	5	Δεξιώσεις - Κυλικεῖον	30.000.—	
	6	Συμμετοχὴ εἰς Διεθνή Συνέδρια, Ἐκθέσεις κλπ.	200.000.—	
	7	Διάφορα ἐξοδα	10.000.—	1.175.000.—
		IV. ΧΟΡΗΓΗΣΕΙΣ ΠΟΣΟΣΤΩΝ		
Δ'	1	Ποσοστὰ εἰσπρακτόρων Ἀθηνῶν ἐπὶ συνδρομῶν	140.671.—	
	2	Ποσοστὰ εἰσπρακτόρων Τοπικῶν Συλλόγων	10.000.—	
	3	Ποσοστὰ Δημοσίου Εἰσπράκτορος	60.000.—	
	4	Ποσοστὰ Περιοδικοῦ «Χημικά Χρονικά» κατὰ 1/3 τῶν εἰσπραχθησομένων συνδρομῶν ἤτοι 1.405.710 × 1/3	468.570.—	679.241.—
		V. ΕΠΙΣΤ. ΚΑΙ ΕΓΚΥΚΛ. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ		
E'	1	Βιβλιοθήκη	150.000.—	150.000.—
	2	ΣΤΕΓΗ ΧΗΜΙΚΩΝ : 1) Ἀπόδοσις δανείων καὶ τόκων	300.000.—	
		2) Ἐξοδα συντηρήσεως κτιρίου	10.000.—	
		3) Διάφορα μικροῦ ἐξοδα	40.000.—	350.000.—
		VI. ΕΚΤΑΚΤΑ ΕΞΟΔΑ		
Z'	1	Διάφορα ἔκτακτα ἐξοδα : Χοροί, Τέια, Λαχνοί, Βοηθήματα κλπ.	70.000.—	70.000.—
				3.141.241.—
				140.164.90
				3.281.405.90
				Περίσσευμα χρήσεως

Γ Ι Σ Μ Ο Σ

έγκρισιν εις την Α' Γενικήν Τακτικήν Συνέλευσιν τοῦ 1965

Ε Ε Ο Δ Α

α/α		Προϋπολογισθέντα
1	Διὰ δαπάνην ἐκτυπώσεως τευχῶν	250.000.—
2	» δαπάνην » ἀνατύπων	15.000.—
3	» μισθοὺς προσωπικοῦ	100.000.—
4	» ποσοστὰ εἰσπράξεως	20.000.—
5	» ἐνοίκια Γραφείων	—
6	» ἀξίαν χάρτου	80.000.—
7	» διεκπεραίωσιν : Γραμματόσημα	25.000.—
8	» Λοιπὰ ἐξοδα	15.000.—
9	» μεταφορικά	2.000.—
10	» διάφορα ἐξοδα	5.000.—
		512.000.—
		Περίσσευμα χρήσεως 1965
		228.713.45
		740.713.45

ΠΡΟΣΚΛΗΣΙΣ**ΤΑΚΤΙΚΗΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΣΥΝΕΛΕΥΣΕΩΣ ΤΗΣ Ε.Ε.Χ.**

Παρακαλείσθε, όπως προσέλθητε εις την Α΄ Τακτικήν Γενικήν Συνέλευσιν τῶν μελῶν τῆς ἡμετέρας Ἐνώσεως τοῦ 1965 συμφώνως πρὸς τὰ ἄρθρα 14—19 τοῦ Ὁργανισμοῦ αὐτῆς, γενησομένην τὴν 21 Φεβρουαρίου ἑ. ἔ. ἡμέραν Κυριακὴν καὶ ὥραν 10ην πρωϊνὴν ἀκριβῶς, ἐν τῷ Ἐντευκτηρίῳ τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν. Ἐν περιπτώσει μὴ συγκροτήσεως ἀπαρτίας κατὰ τὴν ἡμέραν ταύτην, ἡ Γενικὴ Συνέλευσις θὰ ἐπαναληφθῇ τὴν ἐπομένην Κυριακὴν 28ην Φεβρουαρίου, εἰς τὸν αὐτὸν χῶρον, τὴν αὐτὴν ὥραν καὶ μὲ τὰ ἴδια θέματα.

ΘΕΜΑΤΑ

- 1) Ἐκθέσεις Διοικητικοῦ Συμβουλίου ἐπὶ τῶν πεπραγμένων κατὰ τὸ διάστημα τῆς θητείας του.
- 2) Ἐκθέσεις τῆς Διοικούσης Ἐπιτροπῆς τοῦ περιοδικοῦ «ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ».
- 3) Οἰκονομικὸς ἀπολογισμὸς τοῦ ἔτους 1964 τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου τῆς Ἐνώσεως καὶ τῆς Διοικούσης Ἐπιτροπῆς τῶν «ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ».
- 4) Ἐκθέσεις Ἐξελεγκτικῆς Ἐπιτροπῆς ἐπὶ τοῦ οἰκονομικοῦ ἔτους 1964 τῆς Ἐνώσεως καὶ τοῦ περιοδικοῦ.
- 5) Ὑποβολὴ πρὸς ἔγκρισιν τοῦ προϋπολογισμοῦ τοῦ ἔτους 1965 τῆς Ἐνώσεως καὶ τῶν «ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ».
- 6) Καθορισμὸς ἡμέρας ἀρχαιρεσιῶν Διοικητικοῦ Συμβουλίου, Πρωτοβαθμίου καὶ Δευτεροβαθμίου Παιδαγωγικοῦ Συμβουλίου, Διοικούσης Ἐπιτροπῆς τοῦ περιοδικοῦ «ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ» καὶ Ἐξελεγκτικῆς Ἐπιτροπῆς.
- 7) Ἐκλογή Ἐφορευτικῆς Ἐπιτροπῆς ἀρχαιρεσιῶν.
- 8) Συζήτησις ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω θεμάτων.

Ἐν Ἀθήναις τῇ 10ῃ Φεβρουαρίου 1965

Ὁ Πρόεδρος
Γ. Τερμενζῆς

Ὁ Γεν. Γραμματεὺς
Ν. Καρῆς

Ὑπενθυμίζεται εἰς τὰ μέλη τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν ὅτι διὰ νὰ συμμετάσχουν εἰς τὰς προσεχεῖς ἀρχαιρεσίας θὰ πρέπη ἐγκαίρως νὰ καταβάλουν τὰς ὀφειλάς των ἐκ συνδρομῶν.

ΧΟΡΟΣΠΕΡΙΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

4 Μαρτίου ἡμέραν Πέμπτην καὶ ὥραν 10 μ.μ.

Ξενοδοχεῖον HILTON

Ὁρχήστρα MICHELLI

ΜΑΓΝΗΤΙΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΑΙ ΣΕΡΙ ΤΩΝ ΒΕΛΓΙΚΩΝ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΩΝ ΕΡΥΡΟ S. A.

Ἡ νέα, ἀποτελεσματική, πρακτική καὶ πλέον οἰκονομική μέθοδος ἀποτροπῆς τῶν καθαλατώσεων, διαβρώσεων καὶ ὀξειδώσεων.

Ἀποτρέπουν ΟΡΙΣΤΙΚΩΣ τὰς καθαλατώσεις καὶ τὰς διαβρώσεις ἀπὸ τοὺς λέβητας.

Ὑπερτεροῦν κάθε ἄλλης μέχρι τοῦδε γνωστῆς μεθόδου διὰ τοὺς κάτωθι λόγους, μὲ ἀποτέλεσμα ΤΕΡΑΣΤΙΑΝ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΝ.

1. Λειτουργοῦν αὐτομάτως ἄνευ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος.
2. Εἶναι ἀφθαρτοὶ καὶ οὐδεμιᾶς χρήζουσι παρακολουθήσεως.
3. Οὐδὲν ἔξοδον συντηρήσεως καὶ παρακολουθήσεως.
4. Καταργεῖται ἡ προσθήκη χημικῶν οὐσιῶν εἰς τὸ τροφοδοτικὸν ὕδωρ ὡς καὶ ἡ ἀποσκλήρυνσις αὐτοῦ.
5. Οὐδὲν ἔξοδον συντηρήσεως καὶ ἐσωτερικοῦ καθαρισμοῦ τῶν λεβήτων (ματσακονίσματα).
6. Οἰκονομία εἰς καύσιμα λόγω μὴ ὑπάρξεως καθαλατώσεων ἐντὸς τῶν λεβήτων καὶ παράτασις τῆς ζωῆς αὐτῶν.



ἌΛΛΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ

Κινητῆρες DIESEL, Ψυκτῆρες καὶ Συμπυκνωταί, Ἐξατμισταί, Ἐναλλάκται θερμότητος, Κλιματιστικαὶ ἐγκαταστάσεις, Μηχαναὶ συγκολλήσεως, Μηχανήματα πλύσεως φιαλῶν, Κλίβανοι, Ἀποστακτῆρες, Ἐγκαταστάσεις ὑδρεύσεως καὶ διανομῆς ὕδατος, Ἐγκαταστάσεις χρησιμοποιοῦσαι θαλάσσιον ὕδωρ, Ἐγκαταστάσεις χρησιμοποιοῦσαι φρεάτια ὕδατα, Ἐγκαταστάσεις κατεργασίας κυτταρίνης, Διυλιστήρια, Πλοῖα (κυκλοφορία θαλασσίου ὕδατος), Δίκτυα ὑδρεύσεως Οἰκιῶν, Πολυκατοικιῶν, Ξενοδοχείων, Καλοριφέρ, Θερμοσίφωνες, Καφετερίαι κλπ. κλπ.

Ἡ μαγνητικὴ συσκευή ΣΕΡΙ κατοχυρωμένη μὲ διεθνὲς δίπλωμα εὑρεσιτεχνίας οὐδεμίαν ἀπολύτως σχέσιν ἔχει μὲ ἄλλας συσκευὰς κυκλοφορούσας εἰς τὸ ἐμπόριον διὰ τὸν αὐτὸν σκοπὸν.

ΑΠΟΚΛΕΙΣΤΙΚΟΤΗΣ ΔΙ' ΟΛΗΝ ΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΔΙΑ ΠΑΣΑΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΝ
GENERAL ENGINEERING OFFICE - Θ. ΑΛΕΞΑΝΔΡΑΚΗΣ

ΕΜΜ. ΜΠΕΝΑΚΗ 24 - ΑΘΗΝΑΙ ΤΗΛ. 621.065 - ΤΗΛΕΓ. ΔΙΕΥΘ. VAGEO

Για την αύξηση της παραγωγικότητας

Χρώματα Όξυμαχα
και για
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ



Χρωτέχ

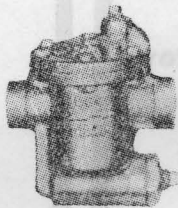
ARMSTRONG

U. S. A.

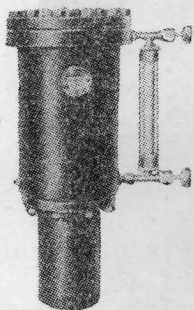
ΠΑΓΚΟΣΜΙΩΣ ΓΝΩΣΤΟΣ ΟΙΚΟΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ
ΟΡΓΑΝΩΝ ΚΑΙ ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΠΑΓΙΔΕΣ ΠΑΝΤΟΣ ΤΥΠΟΥ ΚΑΙ ΠΑΣΗΣ ΧΡΗΣΕΩΣ



ΑΕΡΙΩΝ



ΑΤΜΟΥ



ΕΙΔΙΚΑΙ ΠΑΓΙΔΕΣ ΨΥΓΕΙΩΝ

ΦΙΛΤΡΑ ΑΕΡΙΩΝ - ΥΓΡΩΝ



ΑΤΜΟΥ - ΑΕΡΟΣ κ. λ.
ΥΔΑΤΟΣ - ΕΛΑΙΟΥ κ. λ.

ΣΥΣΚΕΥΑΙ ΥΓΡΑΝΣΕΩΣ ΧΩΡΩΝ ΔΙ' ΑΤΜΟΥ



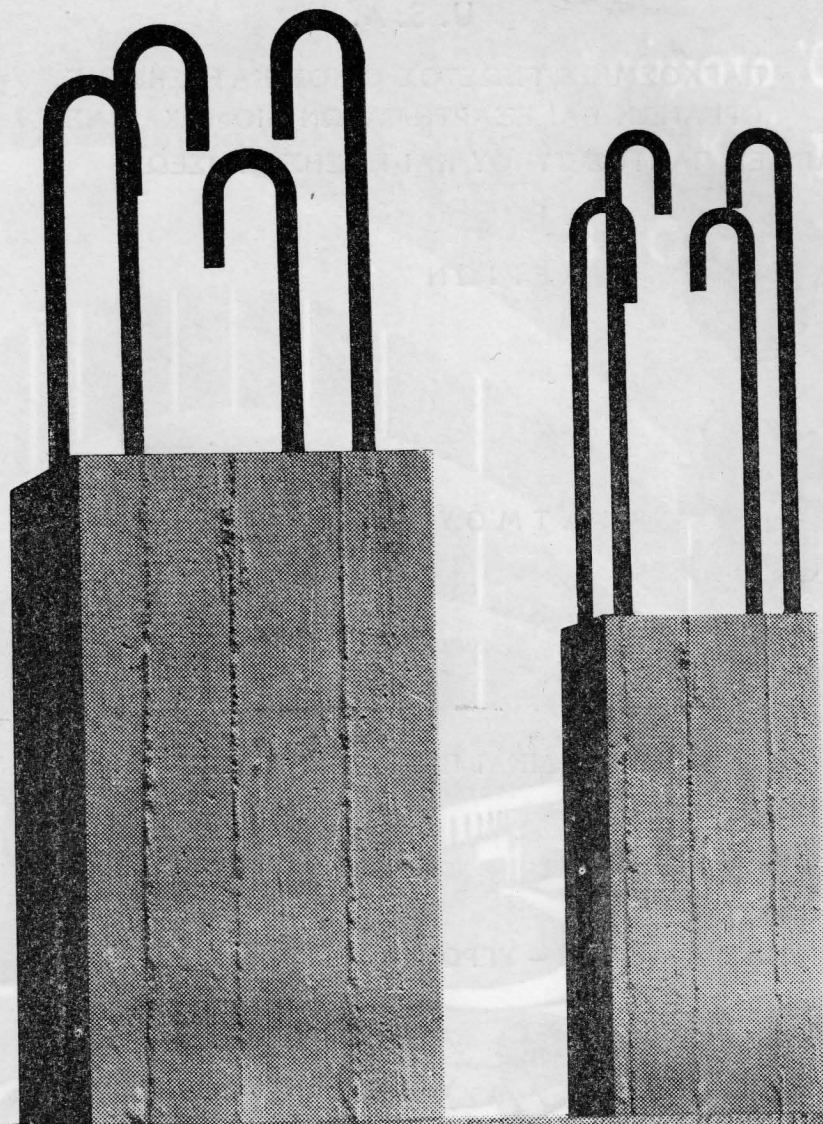
ΣΥΝΘΕΤΟΙ ΚΑΙ ΑΠΛΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΟΥΣΑΙ
ΔΙ' ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ Ή ΔΙ' ΑΕΡΟΣ

ΑΠΟΚΛΕΙΣΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ ΔΙΑ ΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Φ. ΜΑΟΥΛΒΟΥΡΦ Α. Ε.

Γ' ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 69 - ΤΗΛ. 811 - 240

ΑΘΗΝΑΙ



ΤΣΙΜΕΝΤΑ

ΗΡΑΚΛΗΣ



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ

Η
Α. Ε. ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΔΟΠΟΙΕΙΟΥ ΚΑΙ
ΚΑΛΥΚΟΠΟΙΕΙΟΥ

Ἀνακοινώνει
εὐχαρίστως πρὸς τοὺς Ἕλληνας
κυνηγούς, ὅτι ἔθεσεν εἰς κυκλοφορίαν τὴν νέαν
ἄκαπνον ζελατινοποιημένην νιτροκυτταρινοῦχον
πυρίτιδα

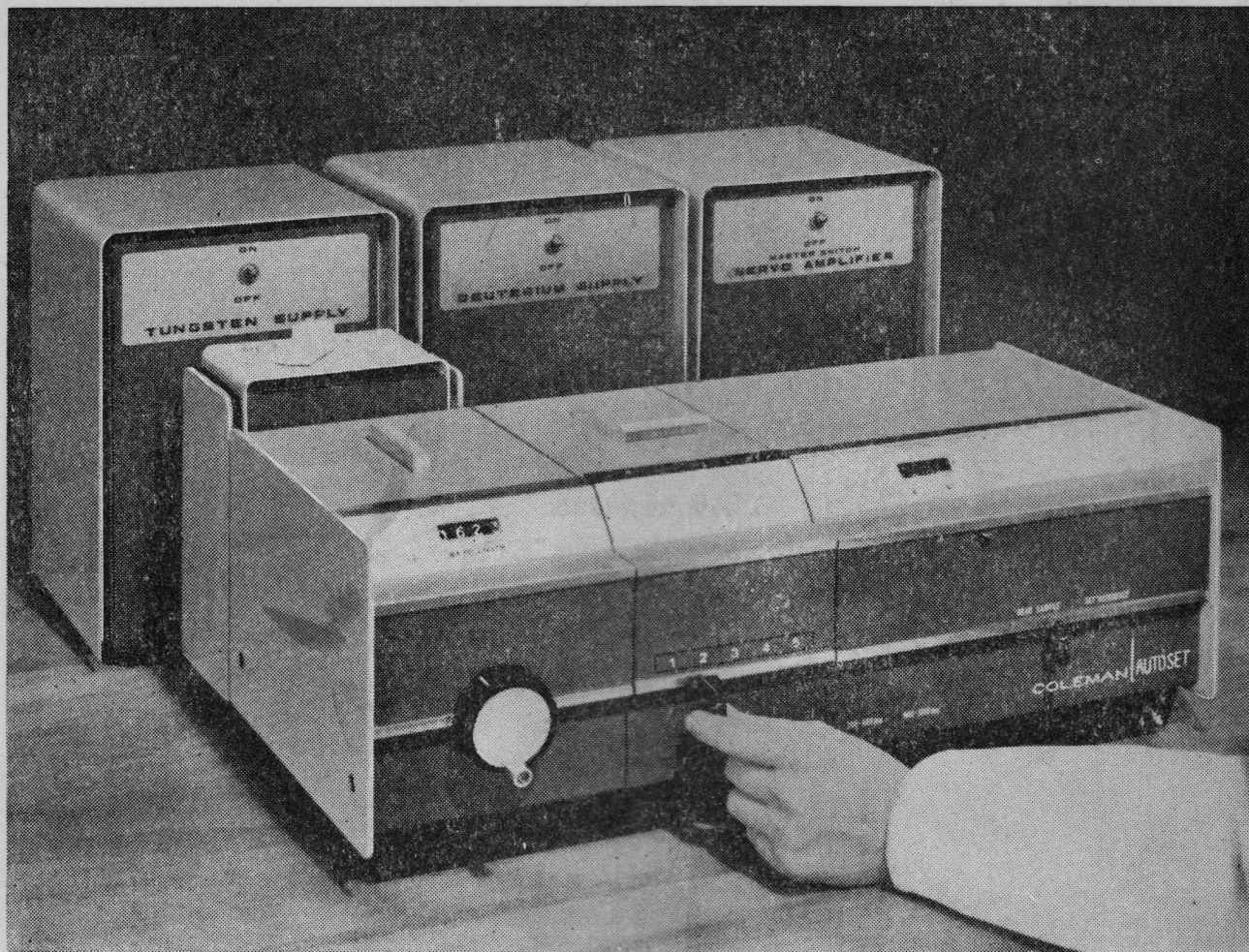
“ ΠΥΡΚΑΛ,,

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

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



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



AUTOSET

**ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΝ
ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΟΡΑΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ**

- **ΤΑΧΥΤΗΣ**... όλιγα κομβία έλέγχου... ανάγνωση από αριθμητρες (Digital Readout) ... Autaset.
- **ΑΚΡΙΒΕΙΑ**... άπλοι χειρισμοί (άποφυγή λαθών)... πιστότης άποτελεσμάτων (άποτελέσματα άναπαραγωγίσιμα)... άπουσία πολλαπλασιαστών (πολλαπλασιαζόντων τά λάθη).
- **ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ**... περισσότεραι μετρήσεις εις όλιγότερον χρόνον... κυψελλίδες κυκλικής διατομής διά τρέχουσαν έργασίαν, τετραγώνου διατομής διά τήν έρευναν.
- **ΠΛΗΡΟΤΗΣ**... περιοχή 200 - 1000 mμ... δείγμα 0,12 - 25 ml.

Τάξις καί άσφαιρότητα είναι τά ιδιώτα βήματα διά τήν κατίστησιν μάδε 'ειδικήμης

ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ: Π. ΜΠΑΚΑΚΟΣ Α.Ε. ΑΓ. ΚΩΝ/ΝΟΥ 3 ΟΜΟΝΟΙΑ ΤΗΛ. 532.631-5