

# Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

3<sup>ον</sup> Διεθνές Συνέδριον Χρωματογραφίας

E.E.X. και G.A.M.S.

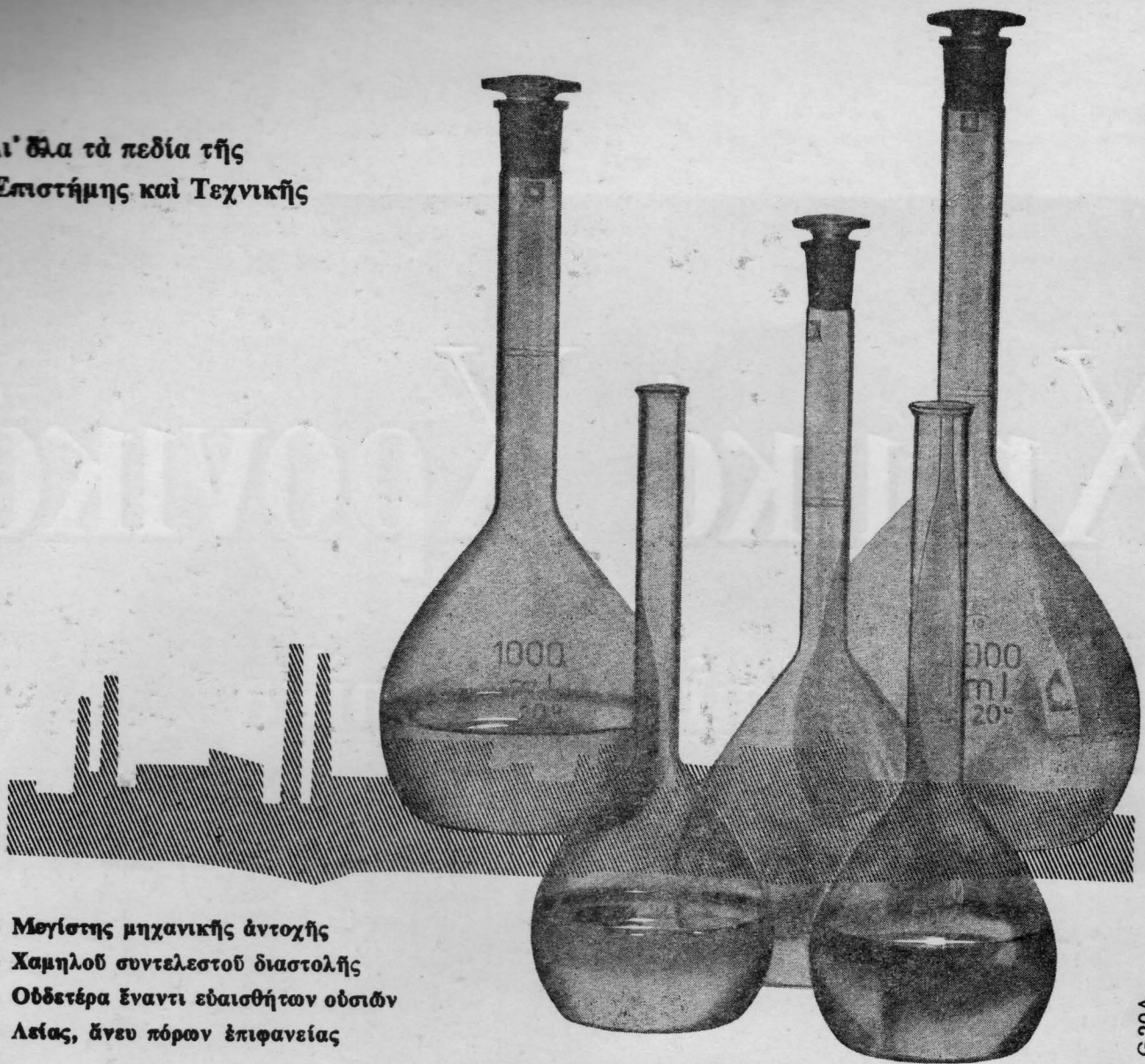
Ἀθήναι 18-25 Σεπτεμβρίου 1965

Τόμος 30  
Volume

ΙΟΥΝΙΟΣ  
JUNE  
1965

Ἀριθμός 6  
Number

Δι' όλα τὰ πεδία τῆς  
Ἐπιστήμης καὶ Τεχνικῆς



- Μείγσις μηχανικῆς ἀντοχῆς
- Χαμηλὸ συντελεστὸν διαστολῆς
- Ὀδδετέρα ἔναντι ἐδαισθήτων οὐσιῶν
- Λείας, ἄνευ πόρων ἐπιφανείας

# JENA<sup>ER</sup> GLAS<sup>®</sup>

DURAN 50 - GERÄTEGLAS 20

G 20A

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

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



Ὡς βιοιοπυρρική ὕαλο ὕψις χημική σιαθερότης πληροῦν τὰς πλέον εἰδικὰς ἀπαιτήσεις ποὺ τίθενται διὰ χημικὰς συσκευὰς. Ὁ μικρὸς συντελεστὴς διαστολῆς, ἡ ὡς ἐκ τούτου μεγάλη ἀντοχή εἰς θερμικὰς μεταβολὰς καὶ ἡ χημικὴ ἀνθεκτικότης κατέστησαν τὸ DURAN 50 τὴν κατ' ἐξοχήν 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 σιαθερότητά της ἔναντι ἀλκαλικῶν διαλυμάτων.

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

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

ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ

## ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως :  
ΠΑΥΛΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗΣ

Γραμματεὺς :  
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΤΑ

Μέλη :

ΑΥΓΟΥΣΤΙΝΟΣ ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ  
ΑΙΝΕΙΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗΣ  
ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΔΑΣΟΠΟΥΛΟΥ - ΝΟΜΠΕΛΗ  
ΘΕΜΙΣΤΟΚΛΗΣ ΚΟΥΤΡΟΓΛΑΣ  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΙΑΒΗΣ  
ΖΩΗ ΞΕΝΑΚΗ - ΒΑΡΛΑ  
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗΣ  
ΙΩΑΝΝΗΣ ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ  
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΣ  
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ  
ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΣ  
ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΦΩΤΑΚΗΣ  
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΧΟΥΛΗΣ

\* Εκ τού Δ. Σ. \*Ενώσεως \*Ελλήνων Χημικῶν :

ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΑΡΓΥΡΙΟΥ, Γ. Γραμματεὺς  
ΑΓΓΕΛΟΣ ΜΕΛΕΚΟΣ, Ταμίας

Τὰ «Χημικά Χρονικά» ἐκδίδονται μηνιαίως ὡς ἐπίσημον ἐπιστημονικόν, ἐπαγγελματικόν καὶ εἰδησεογραφικόν ὄργανον τῆς Ἐνώσεως 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 κλισῆ 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 διεύθυνσιν εἰς τὰ γραφεῖα τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν.

Τιμὴ τεύχους δρχ. 20. — Συνδρομαὶ ἐτήσιαι : Βιομηχανία, Ὁργανισμοί, Ἐπιχειρήσεις δρχ. 300, Ἰδιῶται δρχ. 200, Φοιτῆται δρχ. 60. Διὰ πᾶσαν τυχόν ἀναδημοσίευσιν τῶν εἰς τὰ «Χημικά Χρονικά» δημοσιευομένων ἐργασιῶν δέον ὄπως ζητῆται ἡ σχετικὴ ἄδεια παρὰ τῆς Συντακτικῆς Ἐπιτροπῆς.

\* Ἡ ἐκδοσις τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» ἐνισχύεται οἰκονομικῶς ὑπὸ τοῦ Βασιλικοῦ Ἰδρύματος Ἐρευνῶν.

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

# Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Ἰούνιος 1965

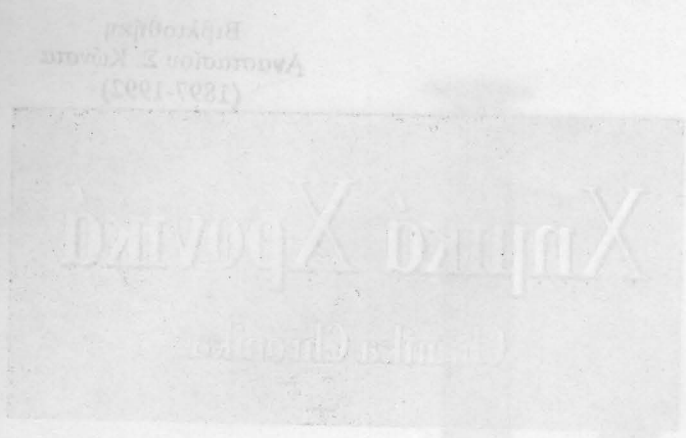
Τόμ. 30 - Ἀρ. 6

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Mechanisms in the Thermal Decomposition of Isopentane. By <i>J. Chrysochoos</i> . . . . .	87
Kinetics and Mechanisms in the Thermal Decomposition of the Diisopropyl. By <i>J. Chrysochoos</i> . . . . .	91
Ἡ θεωρία τῶν μοριακῶν συμπλόκων. Ὑπὸ <i>N. Δ. Χριστοδουλέα</i> . . . . .	95
Περιλήψεις ἐργασιῶν ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου	104
Ἐπιστημονικά καὶ τεχνικά νέα . . . . .	107
Βιβλιοκρισία . . . . .	108
ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΔΕΛΤΙΟΝ	
Ὁμιλία τῶν Βουλγάρων Καθηγητῶν εἰς τὴν Ε.Ε.Χ.	83
Ἡ Κίνησις τῆς Ε.Ε.Χ. . . . .	88
Πρακτικά τοῦ Συνεδρίου τῆς Α.Ι.Δ.Ε.Σ. Δωρεά Ἡ Στέγη τοῦ Χημικοῦ	
Στήλη Βιβλιοθήκης . . . . .	88
Ἡ Κίνησις τῶν Κλαδικῶν Συλλόγων . . . . .	90

\*Ἐπιμέλεια : Τυπογραφεῖον Γερασίμου Α. Γεωργιάδη — Ἀθήναι.





ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ  
ΠΡΟΕΔΡΟΣ: Δρ. Κ. ΜΑΡΤΙΝΙΔΗΣ  
ΜΕΛΗ: Δρ. Α. ΚΑΡΑΪΩΑΝΝΙΔΗΣ, Δρ. Γ. ΚΑΡΑΪΩΑΝΝΙΔΗΣ, Δρ. Κ. ΚΑΡΑΪΩΑΝΝΙΔΗΣ, Δρ. Ν. ΚΑΡΑΪΩΑΝΝΙΔΗΣ, Δρ. Π. ΚΑΡΑΪΩΑΝΝΙΔΗΣ, Δρ. Σ. ΚΑΡΑΪΩΑΝΝΙΔΗΣ, Δρ. Τ. ΚΑΡΑΪΩΑΝΝΙΔΗΣ, Δρ. Φ. ΚΑΡΑΪΩΑΝΝΙΔΗΣ, Δρ. Χ. ΚΑΡΑΪΩΑΝΝΙΔΗΣ, Δρ. Ψ. ΚΑΡΑΪΩΑΝΝΙΔΗΣ, Δρ. Ω. ΚΑΡΑΪΩΑΝΝΙΔΗΣ

### ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ

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

— Πᾶν εἶδος ἀποστελλομένης εἰς τὸ περιοδικὸν  
ὕλης δὲν ἐπιστρέφεται.

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

— Εἰς τὰ Χημικὰ Χρονικὰ δημοσιεύονται ἔργα,  
οἷα συντεταγμέναι εἰς γλώσσαν, πλὴν τῆς Ἑλληνικῆς  
Ἀγγλικῆν, Γαλλικῆν ἢ Γερμανικῆν.

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

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

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

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

— Τέλος, ἡ Σ.Ε. ἀν καὶ διατηρῆ 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.

GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ  
ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ



# Mechanisms in the Thermal Decomposition of Isopentane

By J. CHRYSOCHOOS\*

The thermal decomposition of isopentane obeys to a first order mechanism at low pressures but there exists a transition in the order from unity to 3/2 at higher isopentane pressures. The kinetic parameters are pressure dependent, and decrease with increasing isopentane pressure, tending to more or less constant values. Mechanisms are discussed accounting for the kinetic parameters, as well as for the decomposition products.

## Introduction

A great deal of work has been done in the past on the pyrolyses of pentanes and especially of n-pentane. In spite of this, relatively little is known about the mechanisms of these thermal decompositions.

Frey and Hepp (1) have found early in 1933 the following rate expression for the thermal decomposition of isopentane.

$$k = 7.9 \times 10^{12} \exp(-58,000/RT)$$

The existence of free radicals in the thermal decomposition of pentanes was proved in the past (2, 3). Many recent investigations were mainly concerned with the kinetic parameters in the thermal decomposition of isopentane (4-6). In more recent investigations the emphasis was focused on the inhibition in the pyrolysis of isopentane by nitric oxide (7-9).

As a part of a comparative study of the pyrolysis of isomeric pentanes an investigation has been made of the mechanisms of the pyrolysis and their relationship to the decomposition products.

## Experimental

The isopentane used was Research grade (99.99%) obtained from the Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. It was subjected to repeated trap-to-trap distillation at both -196 and -78°C. No impurities could be detected by conventional gas chromatographic techniques.

The pyrolyses were done in a conventional static system with a 300 ml quartz reaction vessel held in an insulated brass block furnace with temperature controlled to within 1° at 500°C.

## Results

Complete analytical mass balances were obtained by conventional gas chromatographic techniques supplemented by infra-red analyses. A typical set of results at 510°C is given in Table I. Overall reaction rates were measured manometrically. The variation of  $R_{\text{overall}}$  with the initial pressure of isopentane is given in

\* Harvard University, Chemistry Dept. 12 Oxford Street, Cambridge, Mass. 02138.

Table I.—Analytical results (mole %) for the pyrolyses of isopentane.  $T = 510^\circ\text{C}$   $\Delta P_0/P_0 = 0.42$

Products	$P_0 = 50 \text{ mm}$	$P_0 = 73 \text{ mm}$	$P_0 = 100 \text{ mm}$
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	47.1	48.5	42.2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	18.1	18.5	23.1
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	10.3	11.8	13.1
CH <sub>4</sub>	19.1	15.3	12.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.3	3.3	4.4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.2	2.2	3.9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	trace	trace	trace
H <sub>2</sub>	"	"	"
Total	99.9%	99.6%	99.5%

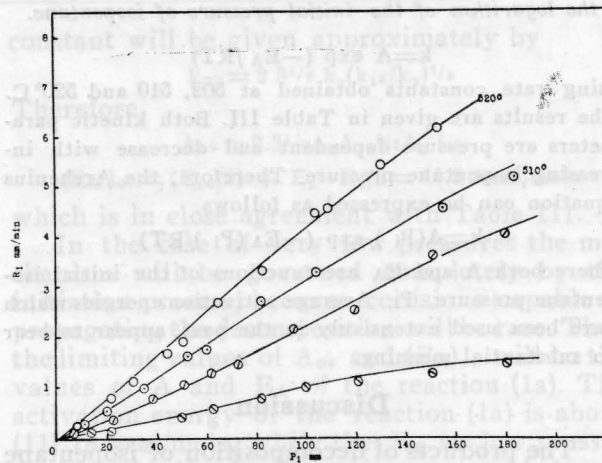


Fig. 1. Variation of overall reaction rates with the initial pressure of isopentane.

Fig. 1. The slopes of these curves correspond to the rate constants (Table II).

The overall reaction order is obtained from the equation

$$\text{Rate} = k[P]^n$$

where  $[P]$  stands for the concentration of isopentane. From Fig. 2,  $n=1$  for low pressures. At higher pressures the slope tends to 3/2.

The kinetic parameters were calculated from the Arrhenius equation

Table II.—Rate constants for various pressures and temperatures ( $\times 10^3$ )  $\text{min}^{-1}$ 

Pressure (mm)	775° k	783° k	722° k
0–50	2.0	3.2	4.9
70	2.3	3.7	5.4
100	2.7	4.6	6.4
150	3.6	5.4	7.5
200	4.2	7.0	9.2

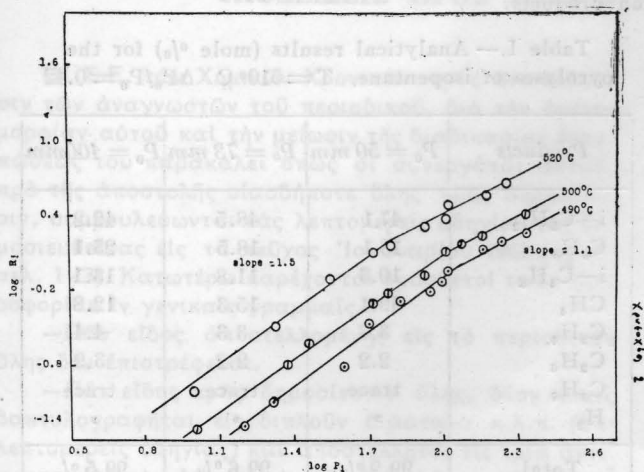


Fig. 2. Plots of the logarithm of the overall rate against the logarithm of the initial pressure of isopentane.

$$k = A \exp(-E_A/RT)$$

using rate constants obtained at 502, 510 and 520° C. The results are given in Table III. Both kinetic parameters are pressure dependent and decrease with increasing isopentane pressure. Therefore, the Arrhenius equation can be expressed as follows

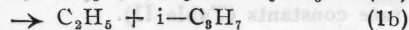
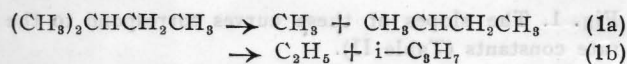
$$k = A(P_i) \exp(-E_A(P_i)/RT)$$

where both  $A$  and  $E_A$  are functions of the initial isopentane pressure,  $P_i$ . Average activation energies which have been used extensively in the past, appear to bear no substantial meaning.

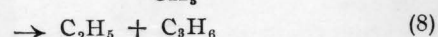
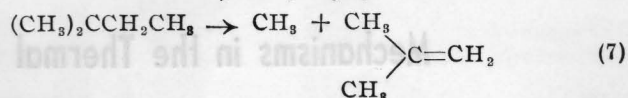
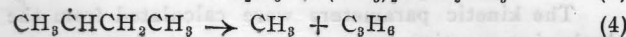
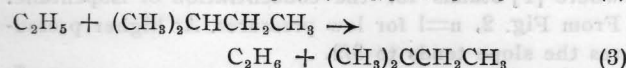
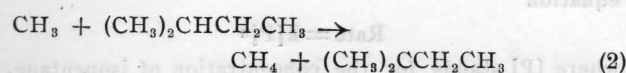
### Discussion

The products of decomposition of isopentane can be accounted for by the following mechanisms.

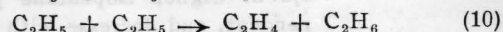
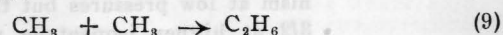
Initiation :



Propagation :



Termination :



Methyl and ethyl radicals propagate the decomposition by abstracting the tertiary H-atom from isopentane. The participation of the primary and secondary H-atoms of isopentane in

Table III.—Energies of activation and frequency factor for various pressures of isopentane

Pressure	$E_A(\text{kcal/mole})$	$A(\text{sec}^{-1})$
10–40	64.1	$3.3 \times 10^{13}$
50	64.5	$3.3 \times 10^{13}$
70	59.1	$1.9 \times 10^{12}$
100	55.6	$2.22 \times 10^{11}$
150	56.8	$3.82 \times 10^{11}$
200	56.3	$3.17 \times 10^{11}$

the propagation is negligible. According to Voevodskii (10), the (C—H) bond dissociation energies for paraffins of infinite chain length obeys to the empirical formula.

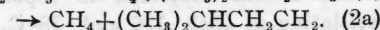
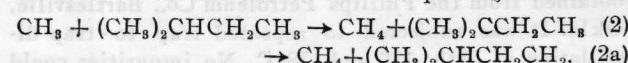
$$D(\text{C—H})_{\text{prim}} = D(\text{C—H})_{\text{sec}} + B = D(\text{C—H})_{\text{tert}} + 2B$$

where  $B$  is a constant of 3–4 kcal for  $\text{C}_5$ -hydrocarbons

$$\text{i.e. (11) } D(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—H}) - D[(\text{CH}_3)_2\text{CH—H}] = B = 6 \text{ kcal}$$

$$D(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—H}) - D[(\text{CH}_3)_3\text{C—H}] = 2B = 9 \text{ kcal.}$$

Therefore in the set of the competing reactions



reaction (2) will prevail completely.

The ratio of the relative rates favors reaction (2).

$$\frac{(\text{Rate})_2}{(\text{Rate})_{2a}} = \frac{k_2[\text{CH}_3][(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3]}{k_{2a}[\text{CH}_3][(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3]}$$

Thus

$$\frac{(\text{Rate})_2}{(\text{Rate})_{2a}} = \frac{k_2}{k_{2a}}$$

The pre exponential factors must be the same for reaction (2) and (2a) and consequently we obtain

$$\frac{(\text{Rate})_2}{(\text{Rate})_{2a}} = \exp((E_{2a} - E_2)/RT)$$

But since  $E_{2a} - E_2 \sim D(\text{C—H})_{\text{prim}} - D(\text{C—H})_{\text{tert}} = 6 \text{ kcal}$  we have  $(\text{Rate})_2 \approx 43 (\text{Rate})_{2a}$

A steady-state treatment of the above mechanism gives the following steady-state concentrations for the various free radicals



$$[i-C_3H_7]_{ss} = [k_{1b}/(k_5 + k_6)] [P]$$

$$[CH_3CHCH_2CH_3]_{ss} = (k_{1a}/k_4) [P]$$

$$[(CH_3)_2CCH_2CH_3]_{ss} = (k_{1b}/k_7) [P]$$

$$[CH_3]_{ss} = [(2k_{1a} + k_{1b})/k_9]^{1/2} [P]^{1/2}$$

$$[C_2H_5]_{ss} = (3k_{1b}/k_{10})^{1/2} [P]^{1/2}$$

where the  $k$ 's are the various rate constants and  $[P]$  the concentration of isopentane. The final steady-state concentrations have been derived after taking into consideration the relative magnitudes of the rate constants involved and canceling negligible terms. The magnitudes of the rate constants are given in Table IV.

The second and third term are comparable in magnitude and they can be incorporated into one term. It is obvious that as  $P$  increases the  $3/2$  term participates more. In the limiting case, at very high pressures, the mechanism will be of  $3/2$  order. However, since  $P$  expressed in mole/cm<sup>3</sup> is of the order of  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  for pressures around 10 mm, the first term will predominate at low pressures and the order of the mechanism will be unity. Such a transition from unity to  $3/2$  order is apparent in Fig. 2, although the pressures are not sufficiently high.

At high pressures the overall reaction rate

Table IV.—Kinetic parameters and rate constants for the various reactions involved in the mechanism of decomposition of isopentane

Reaction	$E_A$ (kcal/mole)	$k$	
		sec <sup>-1</sup>	mole <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> sec <sup>-1</sup>
1a	74–75 (a)	$2 \times 10^{-5}$ (g)	—
1b	75 (11)	$1.0 \times 10^{-5}$ (b)	—
2	8 (12)	—	$2.9 \times 10^9$ (12)
3	~10 (c)	—	~ $1.0 \times 10^9$ (c)
4	23 (12)	$5.8 \times 10^6$ (d)	—
5	?	$1.39 \times 10^6$ (13)	—
6	39 (12)	$1.93 \times 10^7$ (14)	—
7	≤23 (e)	$5.8 \times 10^4$ (15)	—
8	≤23 (e)	$1.1 \times 10^5$ (f)	—
9	0 (12)	—	$4.5 \times 10^{13}$ (16)
10	1.4 (12)	—	$2 \times 10^{13}$ (12)

Notes:

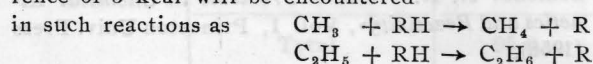
(a) This value for  $E_A$  is assumed on the ground of the following values (11)

$$D(i-C_3H_7-CH_3) = 74.5 \text{ kcal/mole and}$$

$$D[(CH_3)_2C-CH_3] = 74 \text{ kcal/mole}$$

(b)  $k_{1a}/k_{1b} = 1.8$  on the basis that  $E_{1b} - E_{1a} \sim 1$  kcal/mole.

(c) From the values (11)  $D[(C_2H_5)-H] = 98$  and  $D(CH_3-H) = 101$  kcal/mole we expect that this difference of 3 kcal will be encountered



(d) Calculated on the assumption that the pre-exponential factor is  $10^{13}$ .

(e) No values are available for  $E_A$ , but the size of the radical ( $C_5$ ) requires that the energy of activation will have an upper bound of 23 kcal/mole which corresponds to the energy of activation for spontaneous decomposition of  $C_3$  and  $C_4$  radicals.

(f) It has been found in the past (17) that  $k_8/k_7 = 4$ . From this study, considering the ratio of  $C_5H_9/i-C_4H_9$  it appears that  $k_8/k_7 = 2$ . In either case  $k_8$  will be at least twice as large as  $k_7$ .

The overall rate can be expressed as follows

$$-d[P]/dt = (k_{1a} + k_{1b}) [P] + k_2[(2k_{1a} + k_{1b})/k_9]^{1/2} [P]^{3/2} + k_3(3k_{1b}/k_{10})^{1/2} [P]^{3/2}$$

constant will be given approximately by

$$k_{ov} = 2 \cdot 3^{1/2} k_2(k_{1a}/k_9)^{1/2}$$

Therefore

$$A_{ov} = 2 \cdot 3^{1/2} A_2 A_{1a}^{1/2} A_9^{-1/2}$$

$$(E_A)_{ov} = (E_{1a}/2) + E_2 - E_9/2 = 46.5 \text{ kcal/mole}$$

which is in close agreement with Table III.

In the case of very low pressures the mechanism will be governed completely by the initiation process, because collisions capable of propagating the decomposition will be rare. Thus the limiting values of  $A_{ov}$  and  $(E_A)_{ov}$  will be the values of  $A$  and  $E_A$  of the reaction (1a). The activation energy of the reaction (1a) is about (11) 78 kcal/mole, while the  $E_A$  at low pressures is 64 kcal/mole. This discrepancy between the observed and the estimated  $E_A$  can be accounted for as follows:

First, the pressure of isopentane is not that low to suppress propagation reactions completely, so the activation energy is reduced.

On the other hand, as the pressure is lowered, heterogeneous effects become more important. In such a case, chemisorbed molecules on the wall of the reaction vessels require less activation energy to decompose, because of the weakening of the bonds due to chemisorption, than



a molecule in the gas phase. Such heterogeneous effects have been demonstrated earlier (7).

From the rate of formation of  $C_2H_6$  after integrating with respect to time we obtain

$$[C_2H_6]_t = (k_2(3k_{1b}/k_{10})^{1/2} [P]^{3/2} + (k_5^{1/2}(2k_{1a} + k_{1b})^{1/2} + 3k_{1b}) [P])t$$

Similarly

$$[C_2H_4]_t = (k_5k_{1b}/(k_5 + k_6) + 3k_{1b}) [P]t$$

Therefore

$$[C_2H_6]_t / [C_2H_4]_t = k[P]^{1/2} + k'$$

where  $k$  and  $k'$  are collections of the above  $k$ 's. The result is that the plot  $[C_2H_6]_t/[C_2H_4]_t$  vs  $[P]^{1/2}$  must give a straight line. Such a straight line is given in Fig. 3. The slope corresponds to  $k$ ,

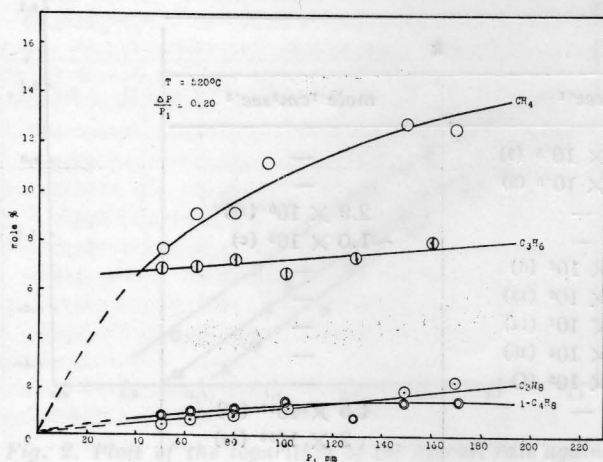


Fig. 3. Variation of the ratio  $C_2H_6/C_2H_4$  with the square root of the initial pressure of isopentane.

but the intercept is meaningless here because as  $[P]^{1/2}$  tends to zero, both  $[C_2H_6]$  and  $[C_2H_4]$  tend to zero and therefore their ratio has no definite value. The concentration of isopentane,  $[P]$  is given in mm  $H_g$  instead of in mole/cm<sup>3</sup> because any transformation from the one system to the other, has no effect on the slope but merely displaces the straight line parallel to itself.

#### Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

**Μηχανισμός θερμοκλής διασπάσεως του ισοπεντανίου**

Η θερμική διάσπασις του ισοπεντανίου αποδίδεται με μηχανισμόν, ό οποίος περιέχει την αρχική συγκέντρωσις του ισοπεντανίου σε έκθέτη ίσον με την μονάδα εις χαμηλάς πιέσεις. Εις υψηλότερας πιέσεις ή τάξις τής αντιδράσεως, τείνει εις 3/2. Ός κριτήριον τής θερμοκλής διασπάσεως χρησιμοποιείται ή όλική ταχύτης διασπάσεως ή όποια εκφράζεται υπό τήν μορφήν του πηλίκου  $\Delta P/\Delta t$ , όπου  $\Delta P$  αντιπροσωπεύει τήν αύξησιν τής αρχικής πιέσεως του ισοπεντανίου κατά τήν διάσπασις και  $\Delta t$  τόν αντίστοιχον χρόνον. Η ενέργεια ενεργοποιήσεως (activation energy) ή άπαι-

τούμένη διά τήν διάσπασις και ό συντελεστής συχνότητος (frequency factor) μεταβάλλονται μετά τής αρχικής πιέσεως του ισοπεντανίου και τείνουν κατά τόν μάλλον ή ήττον πρός σταθεράς τιμάς εις ύψηλοτέρας πιέσεις. Όπ' αυτές τας συνθήκας ή σταθερά τής ταχύτητος διασπάσεως (rate constant) διά πιέσεις μεταξύ 0 και 50 mm αποδίδεται από τήν εξίσωσις

$$K_{ολ} = 3 \cdot 3 \times 10^{13} \exp(-64.100/RT) \text{ sec}^{-1}$$

ένώ διά πιέσεις περί τά 100 mm αποδίδεται από τήν εξίσωσις

$$K_{ολ} = 3 \times 10^{11} \exp(-55.600/RT) \text{ sec}^{-1}$$

Έξετάζονται μηχανισμοί διά τήν θερμοκλήν διάσπασις, οι όποιοι δικαιολογούν τήν μεταβολήν τής τάξεως τής αντιδράσεως από 1 εις 3/2, ότινες προβλέπουν ενεργείας ενεργοποιήσεως και συντελεστής συχνότητος συμφώνως πρός τά πειραματικά δεδομένα και δικαιολογούν τόν σχηματισμόν προϊόντων διασπάσεως τόσον ποιοτικώς όσον και ποσοτικώς.

#### REFERENCES

1. Frey F. E. and Hepp H. J.: *Ind. Ing. Chem.*, **25**, 444, (1933).
2. Rice F. O. and Johnson W. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3529, (1932).
3. Rice F. O. and Johnson W. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 214, (1934).
4. Ingold K. U., Stubbs F. J. and Sir Cyril Hinshelwood: *Proc. Roy. Soc.*, **203 A**, 486 (1950).
5. Peard M. G., Stubbs F. J. and Sir Cyril Hinshelwood: *Proc. Roy. Soc.*, **214 A**, 471 (1952).
6. Blackmore D. R. and Sir Cyril Hinshelwood: *Proc. Roy. Soc.*, **268 A**, 36 (1962).
7. Bryce W. A. and Chrysochoos J.: *Trans. Far. Soc.*, **59**, 1842 (1963).
8. Blackmore D. R. and Sir Cyril Hinshelwood: *Proc. Roy. Soc.* **268 A**, 21 (1962).
9. Norrish R. G. W. and Pratt G. L.: *Nature*, **197**, 143 (1963).
10. Voevodskii V. V., Dokl: *Akad. Nayk. U.S.S.R.*, **79**, 455 (1951).
11. Semenov N. N.: «Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity», Vol. 1, Princeton Univ. Press (1958).
12. Steacie E. W. R.: «Atomic and Free Radical Reactions», Vol. 2, Second Edition, Reinhold Publishing Corp. New York (1954).
13. Jackson W. M. and McNesby J. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4891 (1961).
14. Jackson W. M. and McNesby: *J. Chem. Phys.*, **36**, 2272 (1962).
15. Bywater S. and Steacie E. W. R.: *J. Chem. Phys.*, **19**, 172 (1951).
16. Gomer R. and Kistiakowsky: *J. Chem. Phys.*, **19**, 85 (1951).
17. Kossiakoff and Rice F. O.: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 590, (1943).

(Received, March 4, 1965)

# Kinetics and Mechanisms in the Thermal Decomposition of the Diisopropyl

By J. CHRYSOCHOOS \*

The thermal decomposition of diisopropyl was investigated at temperatures around 500°C. The kinetic parameters are pressure dependent, and decrease with increasing diisopropyl pressure reaching more or less constant values. The overall reaction order is 3/2 for low diisopropyl pressures and it declines to unity at higher diisopropyl pressures. Mechanisms are worked out accounting for this transition of the overall reaction order, the kinetic parameters and the decomposition products.

## Introduction

Numerous investigations have been made in the thermal decomposition of paraffines, yet their mechanisms have not been resolved so far. The Rice-Herzfeld free radical mechanism applied fruitfully to these decompositions accounting qualitatively for the products, but unambiguous quantitative treatments still face many problems. One feature related to the overall mechanism is the overall reaction order, determined by the orders of initiation and termination processes (1). The importance of this quantity has been realized recently and it has been used in some fairly

cted be conventional gas chromatographic techniques. The pyrolyses were done in a conventional static system in a 300 ml quartz reaction vessel, held in an insulated brass block furnace in which the temperature could be controlled to within 1° at 500°C. Initial manometric rates were obtained after establishing a 0.93 to one correspondence between the initial rates so obtained and those found from the rate of disappearance of diisopropyl by direct analysis.

## Results

Analytical balances were obtained by gas chromatographic techniques, supplemented by infra-red analysis. A typical set of results is given in Table I. The

Table I.— Analytical Results (mole %) for the Pyrolysis of Diisopropyl  
T = 510° C  $\Delta P/P_i = 0.20$

Products	$P_i = 160$ mm	$P_i = 120$ mm	$P_i = 100$ mm	$P_i = 60$ mm
CH <sub>4</sub>	9.20	8.60	9.50	6.50
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.2	1.30	1.20	0.90
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.20	6.40	6.80	6.40
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6.70	0.60	1.30	0.50
2-methyl butene-2	6.70	7.30	9.30	9.50
H <sub>2</sub>	5.00	5.00	4.00	3.50
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	trace	trace	trace	trace
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	»	»	»	»
diisopropyl	66.00	70.00	68.00	71.00
Total	95.0	99.2	99.8	98.8

successful efforts by Laidler and his group (2-5). However, even in that case a very arbitrary problem exists in the estimation of the various rate constants, because very few experimental values exist in the literature.

## Experimental

The diisopropyl used was Research grade (99.91%) obtained from the Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. It was subjected to repeated trap-to-trap distillation at -196 and -78°C. No impurities could be detected.

\* Harvard University, Chemistry Dept., 12 Oxford Street, Cambridge, Mass. 02138.

initial reaction rates increase with increasing diisopropyl pressure tending to level off at higher diisopropyl pressures (Fig. 1). The slopes of those curves give the reaction rate constants at various pressures (Table II). The overall reaction order is obtained by plotting the logarithm of the initial rate vs the logarithm of the initial pressure. At low pressures the order is 3/2 while at higher pressure it tends to unity (Fig. 2). Similar results have been obtained in isomeric hexanes (6) and by Laidler's group in C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (2, 3). It must be pointed out that in the case of isopentane the order is unity at low and 3/2 at higher pressures (7). This observation is not contradictory, but simply overall reaction rates were used in that work instead of ini-



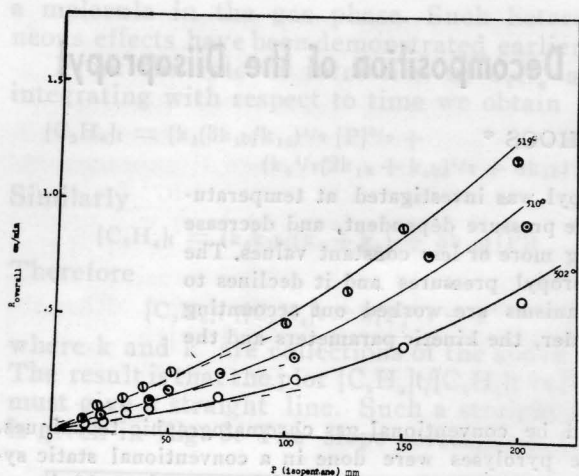


Fig. 1. Dependence of initial rate on initial pressure for diisopropyl.

Table II.— Rate Constants for Various Pressures and Temperatures ( $\times 10^2$ )  $\text{min}^{-1}$

Pressure (mm)	763°k	773°k	783°k	793°k
0 - 30	1.25	2.00	3.10	4.60
30 - 50	1.28	2.10	3.20	4.70
50 - 80	1.35	2.15	3.15	4.40
80 - 100	1.30	2.10	3.00	4.30
100 - 130	1.25	2.06	2.95	4.20
130 - 150	1.23	2.04	2.85	4.10

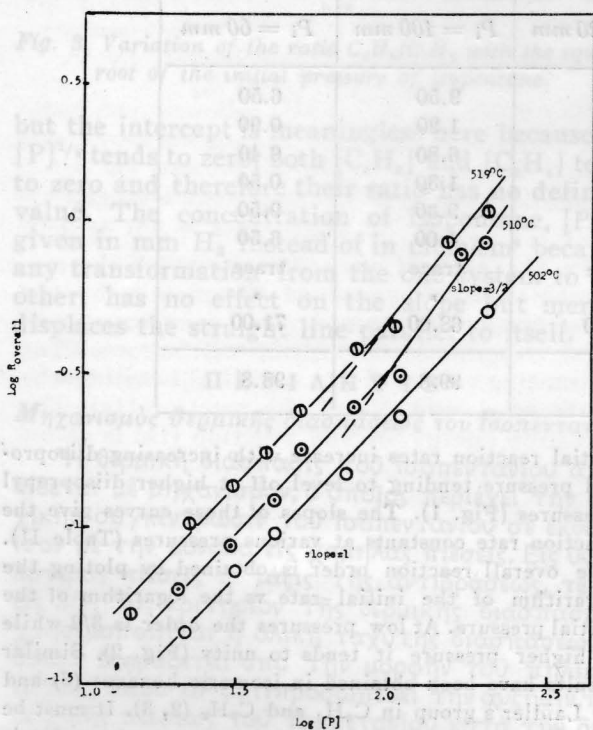


Fig. 2. Plots of the logarithm of initial rate against the logarithm of initial pressure.

tiol reaction rates. Recently initial reaction rates are being used in the majority of investigations.

The kinetic parameters were calculated from the Arrhenius equation using rate constants obtained at 490, 500, 510 and 520° C. Average values of six determinations are given in Table III.

Table III.— Variation of Activation Energies and Frequency Factors with Initial Pressure of Diisopropyl

P <sub>i</sub> (mm)	E <sub>A</sub> (kcal/mole)	A(sec <sup>-1</sup> )
0 - 30	51.5 ± 2.5	1.7 × 10 <sup>11</sup>
30 - 50	51.0 ± 5	4.2 × 10 <sup>11</sup>
50 - 80	48.0 ± 5	1.4 × 10 <sup>10</sup>
80 - 100	48.0 ± 4	1.1 × 10 <sup>10</sup>
100 - 130	47.5 ± 5	1.1 × 10 <sup>10</sup>
130 - 150	47.5 ± 5	6.4 × 10 <sup>9</sup>

The yields of the decomposition products increase with time leveling off, with the exception of 2-methyl butene-2 which reaches a maximum and then decreases (Fig. 3). The size of the molecule and the position of

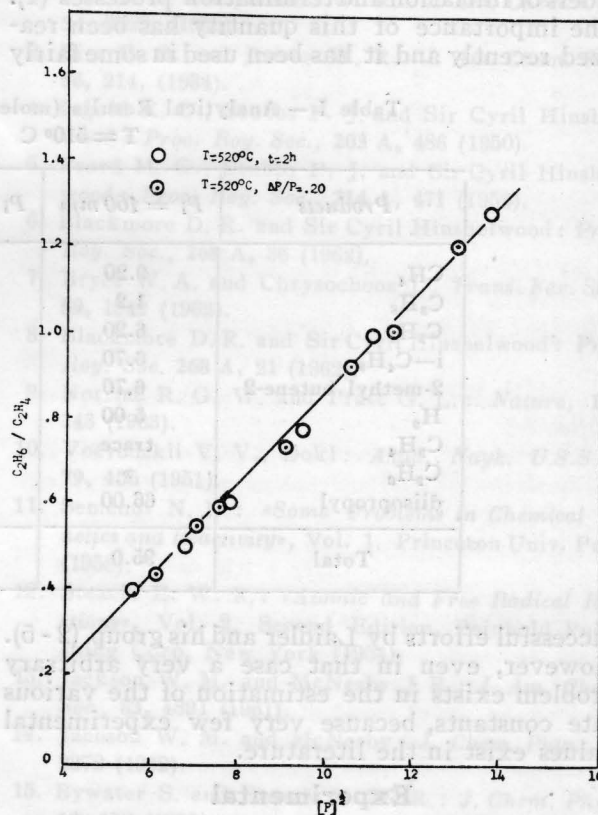
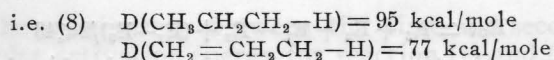


Fig. 3. Variation of the product distribution with initial pressure of diisopropyl.

a double bond makes the C—H bond in  $\beta$  position to the double bond very weak.





Therefore H-abstraction reactions will occur as its concentration becomes sufficient.



The yields of  $CH_4$ ,  $C_3H_8$  are pressure dependent while those of  $C_3H_6$  and  $i-C_4H_8$  are almost independent of the diisopropyl pressure at constant extent of decomposition (Fig. 4).

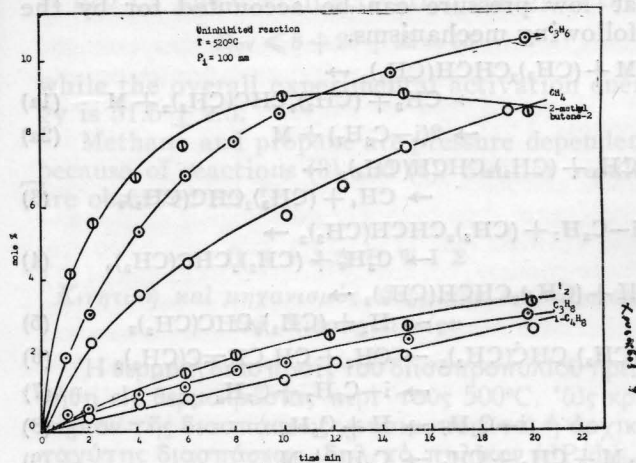
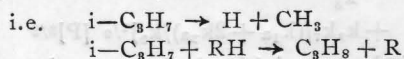


Fig. 4. Variation of the product distribution with time for diisopropyl.

**Discussion**

The overall order can be determined from the order of initiation and termination (1), and conversely by knowing the overall order one could decide about the initiation and termination processes and in general about the mechanism of the decomposition. Initiation can be of first or second order while termination can be either simple recombination or third body recombination. Radicals reacting only bimolecularly, as H or  $CH_3$ , are called  $\beta$  radicals, while radicals reacting both bimolecularly and unimolecularly are called  $\mu$  radicals.



The various possibilities for initiation and termination have been worked out by Goldfinger et al(1) and their results are given in Table IV.

From this table there are five possibilities in which a 3/2 order at low pressures tends to unity order at high pressures namely,

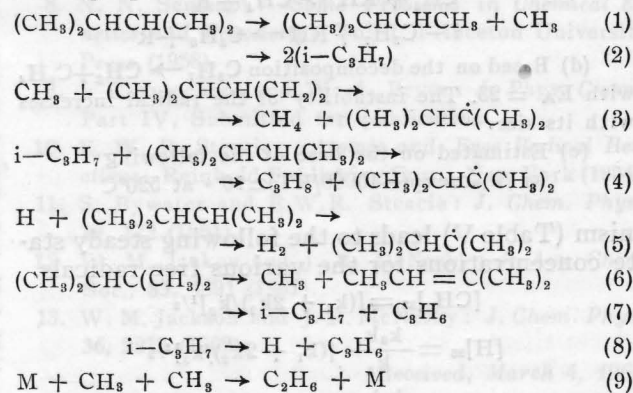
- (i)  $1_{\beta\beta M_1} \rightarrow 2_{\beta\beta M_3/2}$
- (ii)  $1_{\beta\mu_1} \rightarrow 2_{\beta\mu_3/2}$
- (iii)  $2_{\beta\mu M_1} \rightarrow 2_{\beta\beta M_3/2}$
- (iv)  $2_{\mu\mu_1} \rightarrow 2_{\beta\mu_3/2}$
- (v)  $1_{\beta\mu_1} \rightarrow 1_{\beta\beta_3/2}$

where the initial superscript represents the order of the initiation and the final subscript represents the overall order.

The possibilities (ii), (iii) and (iv) are excluded because no  $C_4H_{10}$  was detected among the products. Possibility (v) is also excluded because  $\beta$  radicals are H and  $CH_3$ , and their recombination involves a third body. Therefore only one possibility remains by which the overall order should change from 3/2 to unity from low to high pressures.

**First order mechanism**

At high pressures the mechanism will involve a first order initiation and a third body termination. The third body in our case will be either a molecule of diisopropyl or an active site on the wall. So, the general mechanism proposed for diisopropyl (9) will take the following form for high pressures.



M stands for the third body (diisopropyl). Methyl radicals appear in higher concentrations than H, so the termination takes place through recombination of  $CH_3$ .

A steady state treatment of the above me-

Table IV.— Overall Orders of Reaction for Reaction for Various Types of Initiation and Termination Reactions

First order initiation		Second-order initiation		Overall order
simple termination	third-body termination	simple termination	third-body termination	
—	—	$\beta\beta$	—	2
$\beta\beta$	—	$\beta\mu$	$\beta\beta M$	$3/2$
$\beta\mu$	$\beta\beta M$	$\mu\mu$	$\beta\mu M$	1
$\mu\mu$	$\beta\mu M$	—	$\mu\mu M$	$1/2$
—	$\mu\mu M$	—	—	0

chanism taking into account the rate constants of the various reactions involved in the mecha-

Table V.—Kinetic Parameters and Rate Constants for the Various Reaction Involved in the Mechanisms

React.	$E_A$ (kcal/mole)	$k_{520^\circ\text{C}}$	
		$\text{sec}^{-1}$	$\text{mole}^{-1} \text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$
1	66.5 (8)	$\sim 2 \times 10^{-4}$	—
1a	53 (a)	$\sim 2$ (e)	—
2	67 (b)	$\sim 1.5 \times 10^{-4}$	—
2a	54 (a)	$\sim 1.5$	—
3	8 (10)	—	$\sim 2.9 \times 10^9$
4	$\sim 18$ (c)	—	$\sim 1 \times 10^6$
5	6-7	—	$\sim 8 \times 10^9$
6	$\leq 23$ (d)	$6 \times 10^4$ (11)	—
7	$\leq 23$ (d)	$\sim 6 \times 10^4$ (11)	—
8	39 (8)	$1.93 \times 10^7$ (12, 13)	—
9	0	—	$\sim 3 \times 10^{17}$ (3)

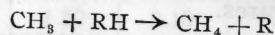
Notes :

(a) Estimated, see text.

(b) Assumed.

(c) Assumed on the ground that a difference of about 12 kcal derived from the values (8)

$D(\text{CH}_3-\text{H})=101 \text{ kcal/mole}$   $D(i-\text{C}_3\text{H}_7-\text{H})=89 \text{ kcal/mole}$  may be encountered in such reactions as



(d) Based on the decomposition  $\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$  with  $E_A = 23$ . The instability of the radical increases with its size.

(e) Estimated on the base of the following

$$k_1/k_{1a} \approx \exp(-13000/RT) \approx 10^{-4} \text{ at } 520^\circ\text{C}$$

nism (Table V) leads to the following steady state concentrations for the various free radicals.

$$[\text{CH}_3]_{ss} = [(k_1 + 2k_2)/k_9]^{1/2}$$

$$[\text{H}]_{ss} = \frac{k_3 k_7}{k_5} [(k_1 + 2k_2)/k_9]^{1/2}$$

$$[i-\text{C}_3\text{H}_7]_{ss} = \frac{k_3 k_7}{k_8} [(k_1 + 2k_2)/k_9]^{1/2} [P]$$

and  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2]_{ss} = k_3 [(k_2 + 2k_2)/k_9]^{1/2} [P]$

where [P] stands for the concentration of diisopropyl.

The rate constant can be expressed as

$$-d[P]/dt = (k_1 + k_2)[P] + k_3[\text{CH}_3][P] + k_4[i-\text{C}_3\text{H}_7][P] + k_5[\text{H}][P]$$

Using the  $k$ 's from Table V we obtain

$$-d[P]/dt = \frac{k_3 k_4 k_7}{k_5} [(k_1 + 2k_2)/k_9]^{1/2} [P]$$

which involves a first order term in agreement with experimental overall order at high pressures. The overall rate constant of the thermal decomposition can be expressed as follows

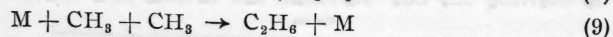
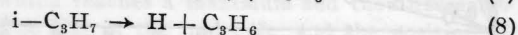
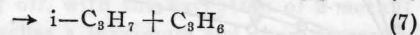
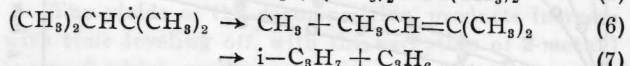
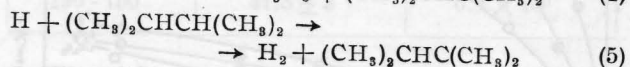
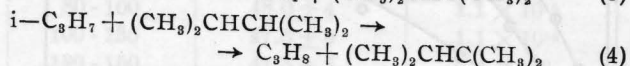
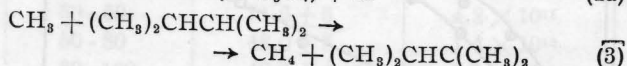
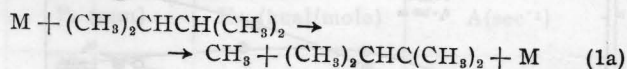
$$k_{ov} = k_3 k_7 [(k_1 + 2k_2)/k_9]^{1/2} \text{ and therefore}$$

$$E_{ov} \approx E_3 + E_4 + E_7 - E_5 + (E_1 - E_9)/2 \leq 43$$

An activation energy less than 43 kcal/mole is predicted in this way, while the experimental value was found to be  $47.5 \pm 5$  kcal.

### 3/2 order mechanism

In this case the mechanism involves a second order initiation and a third body termination. The thermal decomposition of diisopropyl at low pressure can be accounted for by the following mechanisms.



where M is again the third body (diisopropyl).

A steady state treatment of the above mechanism leads to the following steady state concentrations for the various free radicals.

$$[\text{CH}_3]_{ss} = [(k_{1a} + 2k_{2a})/k_9]^{1/2} [P]^{1/2}$$

$$[\text{H}]_{ss} = \frac{k_3 k_7}{k_5} [(k_{1a} + 2k_{2a})/k_9]^{1/2} [P]^{1/2}$$

$$[i-\text{C}_3\text{H}_7]_{ss} = \frac{k_3 k_7}{k_8} [(k_{1a} + 2k_{2a})/k_9]^{1/2} [P]^{3/2}$$

$$[(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2]_{ss} = \frac{k_3}{k_6} [(k_{1a} + 2k_{2a})/k_9]^{1/2} [P]^{3/2}$$

The rate expression becomes

$$-d[P]/dt = (k_{1a} + k_{2a}) [P]^2 + k_3 [(k_{1a} + k_{2a})/k_9]^{1/2} [P]^{3/2} + \frac{k_3 k_4 k_7}{k_5} [(k_{1a} + 2k_{2a})/k_9]^{1/2} [P]^{3/2} + k_3 k_7 [(k_{1a} + 2k_{2a})/k_9]^{1/2} [P]^{3/2}$$

At low [P] the yield of  $\text{C}_3\text{H}_8$  vanishes so the third term on the right hand side of the equations is negligible. Similarly, since [P] expressed in mole/cm<sup>3</sup> is of the order of  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  for pressures around 10 mm it is obvious that as [P] decreases then [P]<sup>2</sup> decreases much more and therefore the first term on the right hand side of the equation is also negligible. Therefore

$$-d[P]/dt = k_3 k_7 [(k_{1a} + 2k_{2a})/k_9]^{1/2} [P]^{3/2}$$

which is of 3/2 order with respect to diisopropyl. The overall reaction rate can be expressed as follows

$$k_{ov} = k_3 k_7 [(k_{1a} + 2k_{2a})/k_9]^{1/2}$$

Therefore,

$$E_{ov} = E_3 + E_7 + (E_{1a} - E_9)/2$$



The relationship between the first and second order activation energy for reaction (1) and (1a) or (2) and (2a) is given by

$$E_{1a} = E_1 - (s-1/2) RT$$

where  $s$  is the effective number of degrees of freedom; for ethane and propane  $s=9$  (3), so the same value is also assumed for diisopropyl.

Thus we obtain  $E_{1a} = E_1 - 8,5 RT = 52$  kcal/mole at  $520^\circ C$ . The overall activation energy is then

$$E_{ov} \leq 8 + 23 + 22 = 53$$

while the overall experimental activation energy is  $51.5 \pm 2.5$ .

Methane and propane are pressure dependent because of reactions (3) and (4). Similar results are observed for  $H_2$ .

#### Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

##### Κινητική και μηχανισμός θερμικής διασπάσεως του διισοπροπυλίου

Η θερμική διάσπασις του διισοπροπυλίου ήρευνήθη εις θερμοκρασίας περί τους  $500^\circ C$ . Όως κριτήριο της διασπάσεως χρησιμοποιείται η αρχική ταχύτης διασπάσεως, δηλ. το πηλίκον  $(dP/dt)_{t=0}$  όπου  $dP$  εκφράζει την άπειροστήν μεταβολήν της αρχικής πίεσεως του διισοπροπυλίου. Η ποσότης  $(dP/dt)_{t=0}$  είναι η τιμή της παραγώγου της συναρτήσεως  $P(t)$  όσον αφορά τον χρόνον και μετρείται από την έφαπτομένη εις την καμπύλη  $P(t)$  εις  $t=0$ . Η αρχική ταχύτης διασπάσεως παρουσιάζει πλεονεκτήματα έν συγκρίσει με την όλικήν ταχύτητα διασπάσεως, διότι εκφράζει την άκριβή ταχύτητα διασπάσεως χωρίς πλευρικές επιδράσεις από τα προϊόντα (side effects). Τόσον αί έներγειαί ένεργοποιήσεως όσον και οι συντελεσταί συχνότητος μεταβάλλονται μετά της αρχικής πίεσεως, έλαττούνται μετά της αύξήσεως της πίεσεως και τείνουν προς σταθεράς τιμάς εις σχετικές ύψηλοτέρας πίεσεις. Η όλική τάξις της αντίδράσεως είναι μονάς, άλλα δια πίεσεις μι-

κροτέρας των 40 mm τείνει προς 3/2. Τόσον ό βαθμός της πρωτοταγοϋς διασπάσεως εις την άλυσωτήν αντίδρασιν όσον και τό είδος της έπανασυνδέσεως των ριζών, συσχετίζονται με την τάξις της αντίδράσεως και προσφέρουν προϋποθέσεις δια την μελέτην του όλικού μηχανισμού. Περιγράφονται μηχανισμοί, οι όποιοι δικαιολογοϋν την μεταβολήν του βαθμού διασπάσεως και των κινητικών παραμέτρων μετά της πίεσεως και έρμηνεύουν τον σχηματισμόν των προϊόντων διασπάσεως ποιοτικώς.

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

1. P. Goldfinger, M. Letort and M. Niclause, Volume Commemorative, Victor Henri: «*Contribution a l'étude de la structure moleculaire*», page 283, Liege: Desoer (1948).
2. R. J. Laidler and B. W. Wojciechowskii: *Proc. Roy. Soc.* **260** A, 103 (1960).
3. K. J. Laidler, N. H. Sagert and B. W. Wojciechowskii: *Proc. Roy. Soc.* **270** A, 242 (1962).
4. D. J. McKenney and K. J. Laidler: *Can. J. Chem.*, **41**, 1984 (1963).
5. K. J. Laidler and M. Eusuf: *Can. J. Chem.*, **43**, 268 (1965).
6. J. Chrysochoos and W. A. Bryce: *Can. J. Chem.*, Parts I - III, Submitted for publication.
7. J. Chrysochoos: *Chimica Chronica*, **30A**, 87 (1965).
8. N. N. Semenov: «*Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity*» Vol. I, Princeton University Press (1958).
9. J. Chrysochoos and W. A. Bryce: *J. Phys. Chem.*, Part IV, Submitted for publication.
10. E. W. R. Steacie: «*Atomic and Free Radical Reactions*» Reinhold Publishing Corp., New York (1954).
11. S. Bywater and E. W. R. Steacie: *J. Chem. Phys.*, **19**, 172 (1951).
12. W. M. Jackson and J. R. McNesby: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4891 (1961).
13. W. M. Jackson and J. R. McNesby: *J. Chem. Phys.*, **36**, 2272 (1962).

(Received, March 4, 1965)

## Η θεωρία των μοριακών συμπλόκων

\*Υπό Ν. Δ. ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΕΑ \*

### 1. Είσαγωγή

Ο σχηματισμός των οργανικών μοριακών συμπλόκων είναι γνωστός από των πρώτων ήμερών της ανάπτυξεως της άρωματικής χημείας. Η κυρία των σημασία ώφειλετο αρχικώς εις την έπιστημονικήν περιέργειαν του οργανικού συνθετι-

κού χημικού και κατόπιν εις τας έφαρμογάς των εις (1) την μικροανάλυσιν (spot tests) και τον φασματοσκοπικόν προσδιορισμόν των μοριακών βαρών των δια προσθήκης σχηματιζομένων ενώσεων (2,3,4). Σήμερον αί έφαρμογαί των είναι πολύ περισσότερο έκτεταμέναί, όπως π.χ. εις την χρωματογραφίαν των αερίων (6) την κάθαρσιν και χαρακτηρισμόν των άρωματικών ενώσεων κλπ. Έπιπροσθέτως η θεωρία της άλληλεπιδράσεως δια μεταφοράς φορτίου (donor-acceptor charge-transfer interaction) θεωρείται έξαιρετικής

Η παρούσα διεύθυνσις: Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana (U.S.A.).



σπουδαιότητας εις την προσπάθειαν τῆς κατανοήσεως τοῦ μηχανισμοῦ τῆς μεταφορᾶς τῆς ἐνεργείας εις τὰ πολύπλοκα βιολογικά καὶ φυσικοχημικά συστήματα.

Ἡ παρούσα ἐργασία ἔχει ὡς κύριον σκοπὸν τὴν διαπραγμάτευσιν τῶν ἀπόψεων τῆς θεωρίας τοῦ σχηματισμοῦ τῶν μοριακῶν συμπλόκων αἱ ὁποῖαι ἐνδιαφέρουν κυρίως τὸν βιοφυσικὸν καὶ ἐν γένει τὸν θεωρητικὸν χημικόν. Κατ' ἀρχὴν διὰ τὴν κατανόησιν τῆς προελεύσεως καὶ τῶν ἀρχικῶν βάσεων τῆς θεωρίας τῶν μοριακῶν συμπλόκων ἐξετάζονται ἡ φαινομενολογία τοῦ σχηματισμοῦ τῶν μοριακῶν συμπλόκων καὶ ἡ πειραματικὴ βᾶσις τοῦ φαινομένου. Κατόπιν εἰσάγεται ὁ κβαντομηχανικὸς φορμαλισμὸς καὶ δι' αὐτοῦ ἐξετάζονται αἱ πλέον θεμελιακαὶ ὀψεις τῆς θεωρίας, συγκεκριμένως ἡ σταθερότης τῶν συμπλόκων, ἡ ἐνέργεια καὶ ἔντασις τῆς χαρακτηριστικῆς ἀπορροφήσεως, ἡ μεταφορὰ τῆς ἐνεργείας καὶ αἱ δυνατότητες τῶν φασματοσκοπικῶν συνδυασμῶν.

## 2. Σύμπλοκον διὰ μεταφορᾶς φορτίου

Ὁ ὅρος σύμπλοκον διὰ μεταφορᾶς φορτίου ἔχει χρησιμοποιηθῆ ὡς συνώνυμος διαφόρων ἄλλων ὄρων, ὡς λ.χ. ἔνωσις ἢ σύμπλοκον «δότου-δέκτου», μοριακὸν σύμπλοκον κλπ., διὰ τὴν περιγραφὴν μιᾶς μεγάλης ποικιλίας φαινομενικῶς διαφορετικῶν χημικῶν ὀντοτήτων. Ὁ λόγος αὐτῆς τῆς πολλαπλότητος τῶν ὄρων ὀφείλεται προφανῶς εἰς τὴν μεγάλην ποικιλίαν τῶν ἐνώσεων καὶ ἐπιπροσθέτως εἰς τὴν ἔλλειψιν ἑνὸς πειραματικοῦ κριτηρίου, τὸ ὁποῖον θὰ ἠδύνατο νὰ ληφθῆ ἀδιαφιλονικητῶς ὡς βᾶσις τοῦ ὀρισμοῦ.

Ἐνας πειραματικὸς ὀρισμὸς ἔχει ὡς ἀκολουθῶς: Μοριακὴ ἔνωσις εἶναι μία οὐσία ἢ ὁποῖα σχηματίζεται ἀπὸ δύο ἢ περισσότερα σταθερὰ (ὑπὸ συνήθεις συνθήκας) μοριακὰ συστατικά ἑκαστον τῶν ὁποίων ἠμπορεῖ νὰ ἔχη ἀνεξάρτητον κρυσταλλικὴν κατασκευήν. Αὐτὴ ἢ οὐσία εἰς τὰ διαλύματα ἢ εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν ἀποσυντίθεται εἰς τὰ συστατικά της συμφῶνως πρὸς τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν (8). Αἱ ἐνωτικαὶ δυνάμεις, αἱ ὁποῖαι ἐνεργοῦν μεταξὺ τῶν συστατικῶν, τοῦ συμπλόκου, ἀγνωστοὶ κατ' ἀρχὰς ἐχαρακτηρίζοντο ὡς ὑπολειπομένη συγγένεια (residual affinity) ἢ δυνάμεις δευτερογενοῦς σθένους (9).

Σήμερον εἶναι γνωστὸν ὅτι αἱ δυνάμεις αὐταὶ ὀφείλονται εἰς ἀλληλεπιδράσεις διπόλων, (μονίμων ἢ δι' ἐπαγωγῆς), εἰς δεσμὸν ὑδρογόνου, εἰς μεταφορὰν φορτίου κ.ο.κ. Τὰ σύμπλοκα διὰ μεταφορᾶς φορτίου χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὸ γεγονός ὅτι ἡ κυρία ἐπίδρασις προκύπτει ἀπὸ τὴν μεταφορὰν, μερικὴν ἢ ὀλικήν, ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἀπὸ ἑν συστατικὸν καλούμενον «δότης» (D) εἰς ἑν ἄλλο συστατικὸν καλούμενον «δέκτης» (A).

Ποία εἶναι ἡ πειραματικὴ ἔνδειξις ἢ ὁποῖα ὠδήγησεν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς ἐννοίας τῆς «ἀλληλεπιδράσεως» μεταξὺ «δότου» καὶ «δέκτου»; Κατ' ἀρχὴν πρέπει νὰ διευκρινίσωμεν ὅτι ὁ ὅρος «φάσμα διὰ μεταφορᾶς φορτίου» ὀφείλεται εἰς τὴν πα-

ρατήρησιν ὅτι ὠρισμένα διαλύματα ὀργανικῶν ἐνώσεων δεικνύουν χαρακτηριστικὰς ἀπορροφήσεις αἱ ὁποῖαι δὲν δύνανται νὰ ἐξηγηθοῦν ἐπὶ τῆ βᾶσις τῆς φασματοσκοπίας τῶν ἐπὶ μέρους συστατικῶν. Ἐν τυπικὸν παράδειγμα εἶναι τὸ ἀκόλουθον: Ὅταν χλωρανίλη (κιτρίνη) ἀναμιχθῆ με ἐξαμεθυλοβενζόλιον (ἄχρουν) εἰς ἕνα ὀργανικὸν διαλύτην (π.χ. κ-πεντάνιον) τὸ διάλυμα χρωματίζεται ἐρυθρὸν. Ἡ ὀπτικὴ πυκνότης τῆς ἀπορροφήσεως αὐτῆς, με μέγιστον εἰς μῆκος κύματος 5000 Å περίπου, εἶναι ἀνάλογος τῶν συγκεντρώσεων τῶν συστατικῶν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι πρόκειται περὶ συστήματος με μοριακὴν σύνθεσιν 1:1(10). Ὅχι μόνον τοῦτο, ἀλλὰ εἰς τὴν κρυσταλλικὴν κατάστασιν τὰ σύμπλοκα τοῦ τύπου «κινυδρόνης», ὡς εἶναι τὸ ἀνωτέρω, χαρακτηρίζονται ἀπὸ διάταξιν τῶν μορίων εἰς παράλληλα ἐπίπεδα (11, 12) (τὰ ἐπίπεδα τῶν ὀργανικῶν δακτυλίων) καὶ καθὼς ἔδειξεν ὁ Nakamoto (12) ἡ ἀπορρόφησης εἶναι πεπολωμένη καθέτως πρὸς τὰ ἐπίπεδα αὐτά. Ἡ ἰδιότης αὐτὴ καὶ μόνον εἶναι ἱκανὴ νὰ δείξῃ, ὅτι δὲν πρόκειται περὶ ἰσχυρῶς μετατεθείσης ὀπτικῆς μεταβάσεως (transition) τοῦ ἑνὸς συστατικοῦ λόγῳ τῆς παρουσίας τοῦ ἄλλου.

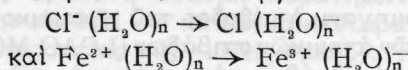
Τὸ σύστημα χλωρανίλης-ἐξαμεθυλοβενζολίου εἶναι ἑν τυπικὸν παράδειγμα ἑνὸς μεγάλου ἀριθμοῦ συμπλόκων, εἰς τὰ ὁποῖα, ὡς ἔχει πλέον διαπιστωθῆ, ἡ χαρακτηριστικὴ ἀπορρόφησης ὀφείλεται εἰς τὴν μεταφορὰν ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἀπὸ τὸν δότην εἰς τὸν δέκτην. Ἡ ἰδέα αὐτὴ ὑπὸ τὴν πλέον νεωτάτην καὶ ἐκλεπτυσμένην μορφήν ἔχει προταθῆ ἀπὸ τὸν Mulliken (13). Εἰς τὴν κβαντομηχανικὴν διάλεκτον ἡ βᾶσις τῆς θεωρίας τοῦ Mulliken ἠμπορεῖ νὰ συνοψισθῆ ὡς ἀκολουθῶς: Αἱ διαφοροὶ καταστάσεις τοῦ συμπλόκου δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὅτι προκύπτουν ἀπὸ τὴν ἐπίδρασιν δύο κυρίως συντάξεων. Μίαν ὀμοιοπολικὴν (nc bond) σύνταξιν  $\Psi_0(D,A)$  ἢ ὁποῖα ἀντιστοιχεῖ εἰς ἐνωτικὰς δυνάμεις τῶν τύπων: δίπολον-δίπολον, δίπολον-δίπολον δι' ἐπαγωγῆς, δεσμὸς ὑδρογόνου ἢ ἐπιδράσεις ἀνωτέρας τάξεως (π.χ. δυνάμεις διασπορᾶς τοῦ London καὶ μίαν πολικὴν διηγεμένην κατάστασιν  $\Psi_1(D^+ - A^-)$  εἰς τὴν ὁποῖαν ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω προαναφερθεισῶν δυνάμεων ἐνεργοῦν ἠλεκτροστατικαὶ ἔλξεις. Αἱ ἔλξεις τύπου Coulomb κυριαρχοῦν εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν D καὶ A εἶναι οὐδέτερα μόρια.

Ἡ κυματοσυνάρτησις τῆς κανονικῆς ἢ βασικῆς καταστάσεως (ground state) δύνανται νὰ γραφῆ ὡς  $\Psi_N = \Psi_0(D,A) + \lambda \Psi(D^+ - A^-)$ , ἐνῶ τῆς διηγεμένης, τῆς καταστάσεως μεταφορᾶς φορτίου ὡς  $\Psi_E = \Psi_1(D^+ - A^-) + \mu \Psi_0(D,A)$  ὅπου λ καὶ μ εἰς πλείστας περιπτώσεις εἶναι πολὺ μικρότερα τῆς μονάδος. Ἡ χαρακτηριστικὴ ἀπορρόφησης ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἠλεκτρονιακὴν μετάβασιν  $\Psi_N \rightarrow \Psi_E$  καὶ λαμβάνει χώραν εἰς τῆς συχνότητα

$$\nu = \frac{E_E - E_N}{h} \quad \text{ὅπου } h \text{ εἶναι ἡ σταθερὰ τοῦ Planck}$$

καί  $E_N, E_E$  είναι αί αντίστοιχοι ενέργειαι.

Ο όρος απορρόφησης διά μεταφοράς φορτίου χρησιμοποιείται γενικώς όσάκις σημαντική μετατόπισις φορτίου λαμβάνει χώραν κατά την ηλεκτρονιακήν μετάβασιν από την βασικήν (ground) κατάστασιν εις την διηγευμένην (excited) κατάστασιν. Η μεταφορά δύναται νά είναι έξωμοριακή, ώς εις τὸ προαναφερθὲν παράδειγμα ἢ ἐνδομοριακή ὅπως λ.χ. εις τὰ σύμπλοκα τῶν στοιχείων μεταπτώσεως, εις ἐφυδατωμένα ἀνόργανα ἰόντα, ὅπως,



καί εις τὰ ὑποκατεστημένα ὀργανικά μόρια (ἀνιλίνη, νιτροβενζόλιον κλπ.).

### 3. Σταθερότης τῶν συμπλόκων διά μεταφοράς φορτίου

Αἱ τιμαί τῶν  $E_N$  καί  $E_E$  δύναται νά προσδιορισθοῦν διά ἐπιλύσεως τῆς (secular) ἐξισώσεως:

$$\begin{vmatrix} W_0 - E & H_{10} - ES_{10} \\ H_{01} - ES_{01} & W_1 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

ὅπου:  $W_0 = \int \psi_0 H \psi_0 d\tau$ ,  $W_1 = \int \psi_1 H \psi_1 d\tau$ ,

$$H_{01} (= H_{10}) = \int \psi_0 H \psi_1 d\tau$$

$$\text{καί } S_{01} (= S_{10}) = \int \psi_0 \psi_1 d\tau$$

Η εἶναι ἡ Χαμιλτώνειος συνάρτησις ὀλοκλήρου τοῦ συστήματος τῶν πυρήνων καί ηλεκτρονίων καί  $d\tau$  εἶναι τὸ διαφορικὸν στοιχείον τοῦ ὄγκου εις τὸν κατάλληλον χῶρον τῶν κυματοσυναρτήσεων.

Αἱ  $\psi_0, \psi_1$  εἶναι ἀπλοποιημένα (διά οἰκονομίαν χώρου) ἐκφράσεως τῶν  $\psi_0 (D, A)$  καί  $\psi_1 (D^+ - A^-)$  καί ὑποτίθεται ἀνηγμένα (normalized).

Ἀναπτύσσοντες τὴν ἀνωτέρω ὀρίζουσιν λαμβάνομεν:

$$(W_0 - E)(W_1 - E) = (H_{01} - ES_{01})^2 \quad (5)$$

διὰ πλείστα τῶν συμπλόκων, ἡ ἐπίδρασις συντονισμοῦ (resonance interaction) εἶναι σχετικῶς μικρά καί συνεπῶς κατὰ τὴν λύσιν τῆς ἐξισώσεως (5) ὡς πρὸς  $E_N$  δυνάμεθα νά ἀντικαταστήσωμεν τὸ  $E$  διὰ τοῦ  $W_0$  εις ὅλους τοὺς ὄρους ἐκτὸς τοῦ  $(W_0 - E)$ . Ἡ ἐξίσωσις (5) γίνεταί

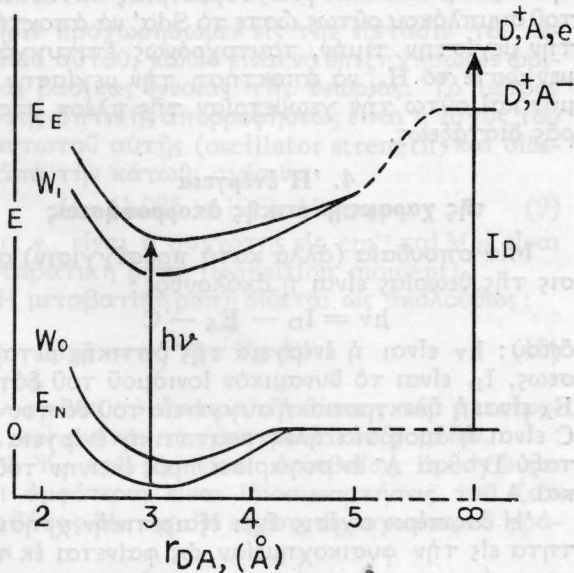
$$E = E_N = W_0 - \frac{(H_{01} - W_0 S_{01})^2}{(W_1 - W_0)} \quad (6)$$

Ὅμοίως ἡ ἐνέργεια  $E_E$  τῆς διηγευμένης στάθμης δίδεταί ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$E = E_E = W_1 + \frac{(H_{01} - W_1 S_{01})^2}{(W_1 - W_0)} \quad (7)$$

Αἱ καμπύλαι αἱ ἀντιστοιχοῦσαι εις τὰς ἐξισώσεις (6) καί (7) δίδονται εις τὸ σχ. 1.

Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ ἐπενέργεια συντονισμοῦ μεταξὺ τῶν συντάξεων  $(D, A)$  καί  $(D^+ - A^-)$  ἐννοεῖται ἀπὸ τὴν μικρὰν τιμὴν τῆς διαφορᾶς  $(W_1 - W_0)$  καί ἀπὸ τὴν μεγάλην τιμὴν τῆς  $H_{01}$  (καθὼς ἐπίσης καί  $S_{01}$ ). Ἐπειδὴ, συνήθως  $W_1 > W_0$



Σχ. 1. Ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια τοῦ συμπλόκου δίδεταί ὡς συνάρτησις τῆς ἐνδομοριακῆς ἀποστάσεως. Αἱ καμπύλαι  $W_0$  καί  $W_1$  παριστοῦν τὰς ἐνεργείας τῶν συντάξεων  $\psi_0 (D, A)$  καί  $\psi_1 (D^+ - A^-)$ . Ἡ μεσομεριακὴ ἀπόδοσις τῶν  $W_0$  καί  $W_1$  παρήγαγε τὰς  $E_N$  καί  $E_E$ .

αἱ ἐξισώσεις (6) καί (7) δεικνύουν ὅτι  $E_N < W_0$  καί  $E_E > W_1$ .

Πρέπει νά σημειωθῇ ὅτι διὰ τὸν συντονισμόν εἶναι ἀπαραίτητον τὰ  $H_{01}$  καί  $S_{01}$  νά εἶναι διαφορετικὰ τοῦ μηδενός. Ἀναγκαῖα καί ἰκανὴ συνθήκη πρὸς τοῦτο εἶναι αἱ  $\psi_0$  καί  $\psi_1$  νά ἔχουν τὸ αὐτὸ σπῆν καί νά ἀνήκουν εις τὴν ἴδιαν παράστασιν τῆς συμμετρίας τῆς ὁμάδος (symmetry point group), ἡ ὁποία ὀρίζεταί ἀπὸ τὴν γεωμετρίαν τοῦ συμπλόκου. Αἱ ἀπαιτήσεις τοῦ σπῆν δύναται νά παραβιασθοῦν μέχρις ὀρίου τινός ἐὰν τὸ σύμπλοκον περιέχη ἄτομα μεγάλου ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ. Τώρα πλέον δὲν εἶναι δύσκολον νά φανῇ ὅτι ἡ συνάρτησις  $\psi_0 (D, A)$  παριστᾷ μίαν συμμετρικὴν σύνταξιν, ἀφοῦ τὰ  $D$  καί  $A$  εἶναι εἶδη κλειστῶν τροχιῶν (closed shell species). Συνεπῶς ἡ σύνταξις  $\psi_1 (D^+ - A^-)$  πρέπει νά εἶναι μία συμμετρικὴ τοιαύτη.

Ἀφοῦ τὸ  $D^+$  ἔχει τὴν συμμετρίαν τῆς ἀνωτάτης κατεχομένης τροχιᾶς τοῦ  $D$  καί  $A^-$  ἔχει τὴν συμμετρίαν τῆς κατωτάτης μὴ κατεχομένης τροχιᾶς τοῦ  $A$  παριστωμένου διὰ  $\varphi_d$  καί  $\varphi_a$  ἀντιστοιχῶς, ἡ ἀνωτέρω πρότασις ἀνάγεταί εις τὴν δήλωσιν ὅτι τὸ γινόμενον τῶν παραστάσεων  $\Gamma_{\varphi_d} \Gamma_{\varphi_a}$  αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εις τὰς κυματοσυναρτήσεις  $\varphi_d$  καί  $\varphi_a$  (τὸ  $\Gamma_{\varphi_a}$  παριστάνει τὴν γεωμετρικὴν παράστασιν τῆς  $\varphi_a$  κ.ο.κ.) πρέπει νά περιέχη τὴν ὀλικῶς συμμετρικὴν παράστασιν (totally symmetric representation). Ἐπι πλέον, λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι τὸ  $S_{01}$  εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸ  $\int \varphi_d \varphi_a d\tau$ , ἐὰν μεταβάλωμεν τὸ σχετικὸν προσανατολισμόν τοῦ δότου ἱκκαί δέκτου εις τὴν ἐπι-



τρεπομένην από απόψεως συμμετρίας κατασκευήν του συμπλόκου ούτως ώστε το  $S_{1a}'$  να αποκτήσῃ τὴν μεγίστην τιμὴν, ταυτοχρόνως ἐπιτυγχάνομεν ὥστε τὸ  $H_{01}$  νὰ ἀποκτήσῃ τὴν μεγίστην τιμὴν καὶ οὕτω τὴν γεωμετρίαν τῆς πλέον σταθερᾶς διατάξεως.

#### 4. Ἡ ἐνέργεια τῆς χαρακτηριστικῆς ἀπορροφῆσεως

Μία σπουδαία (ἀλλὰ κατὰ προσέγγισιν) σχέσηις τῆς θεωρίας εἶναι ἡ ἀκόλουθος:

$$h\nu = I_D - E_A - C \quad (8)$$

ὅπου:  $h\nu$  εἶναι ἡ ἐνέργεια τῆς ὀπτικῆς μεταβάσεως,  $I_D$  εἶναι τὸ δυναμικὸν ἰονισμοῦ τοῦ δότου,  $E_A$  εἶναι ἡ ἠλεκτρονιακὴ συγγένεια τοῦ δέκτου καὶ  $C$  εἶναι ἡ ἀμοιβαία ἠλεκτροστατικὴ ἐνέργεια μεταξὺ  $D^+$  καὶ  $A^-$  ἐν συγκρίσει πρὸς ἐκείνην τοῦ  $D$  καὶ  $A$ .

Ἡ ἀνωτέρω σχέσηις ἔχει ἐξαιρετικὴν χρησιμότητα εἰς τὴν φυσικοχημείαν, ὡς φαίνεται ἐκ τῶν κατωτέρω παραδειγμάτων.

1) Εἰς μίαν σειρὰν συμπλόκων τοῦ ἰδίου δέκτου μὲ διαφόρους δότας εἶναι φανερόν ὅτι ἡ γραφικὴ παράστασις τῆς ἐνεργείας  $h\nu$  ὡς πρὸς τὸ  $I_D$  θὰ πρέπει νὰ δίδῃ μίαν εὐθείαν γραμμὴν, ἐὰν βεβαίως τὰ στερεοχημικὰ χαρακτηριστικὰ, (δηλαδή οἱ ὅροι  $C$ ) τῶν συμπλόκων δὲν εἶναι πολὺ διαφορετικοί. Πράγματι, ἡ σχέσηις αὐτὴ ἀπαντᾶται εἰς τὰς πλείστας περιπτώσεις (14, 15, 16), ἂν καὶ βεβαίως παρατηροῦνται συχνὰ ἀποκλίσεις ἰδιαίτερα εἰς τὰ ἰσχυρὰ σύμπλοκα ὡς π.χ. πυριδίνη,  $I_2$  (17),  $(C_2H_5)_3N$ ,  $I_2$  (18).

2) Δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν ἠλεκτρονιακὰ συγγένεια ( $E_A$ ) μορίων τὰ ὅποια χρησιμοποιοῦνται ὡς δέκται, ἐὰν δὲν ὑπάρχουν ἄλλαι καλλίτεροι μέθοδοι. Παραδείγματος χάριν, δὲν ἔχει καταστή δυνατὸν ὁ ἀμεσὸς προσδιορισμὸς τῆς ἠλεκτρονιακῆς συγγενείας τοῦ  $Br_2$ , ἂν καὶ ὑποτίθεται ὅτι ἡ τιμὴ τῆς εὐρίσκειται μεταξὺ 0 καὶ 2eV. Πλὴν ὁμως ἀπὸ τὴν ἐνέργειαν τῆς χαρακτηριστικῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ συμπλόκου τοῦ  $Br_2$  μὲ βενζόλιον (19) ἡ τιμὴ τῆς  $E_A$  (\*) ὑπολογίζεται ἴση πρὸς 1.78 eV. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὰ φάσματα διὰ μεταφορᾶς φορτίου ἢμποροῦν νὰ δώσουν ἀρκετὰ ἱκανοποιητικὰς τιμὰς ἠλεκτρονιακῆς συγγενείας.

Ἐπίσης ἀξιοσημείωτον εἶναι τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἐξίσωσις (8) ἢμπορεῖ νὰ βοηθήσῃ εἰς τὴν διεκρίνισιν τῶν φασματοσκοπικῶν μεταβολῶν πολυπλόκων ὀργανικῶν μορίων. Ὡς παράδειγμα θὰ ἀναφέρωμεν τὴν ἀνιλίνη. Εἰς τὸ μόριον αὐτὸ ἡ χαρακτηριστικὴ μετάβασις (C—T transition) παριστάνεται ὡς ἀκόλουθος:



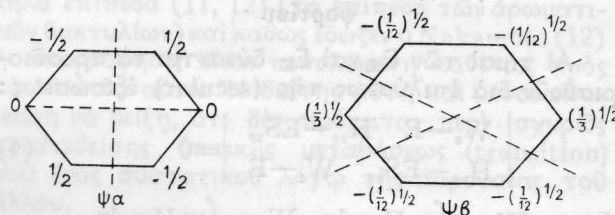
(\*) Ἡ τιμὴ τοῦ  $E_A$  ὑπολογίζεται ὡς ἀκόλουθος: Ὅπως ἔχει προσδιορισθῆ ἀπὸ τὸν Hassel (19), τὸ σύμ-

πλοκὸν  $Br_2$ -βενζόλιον εἶναι διατεταγμένον εἰς τρόπον ὥστε ὁ ἄξων τοῦ  $Br_2$  νὰ διέρχεται διὰ τοῦ κέντρου τοῦ βενζολίου καὶ νὰ εἶναι κάθετος πρὸς τὸ ἐπίπεδον αὐτοῦ (συμμετρία  $C_{6v}$ ). Τὸ βενζόλιον, βεβαίως εἶναι ὁ δότης καὶ ἔχει δυναμικὸν ἰονισμοῦ ( $I_{Br_2}$ ) ἴσον πρὸς 9.24 eV. Τὸ μήκος τοῦ δεσμοῦ  $Br-Br$  εἶναι ἴσον πρὸς 2.28 Å, ἡ δὲ ἀπόστασις τοῦ ἐγγυτέρου ἀτόμου τοῦ  $Br_2$  ἀπὸ τὸ κέντρον τοῦ βενζολίου εἶναι ἴση πρὸς 3.36 Å.

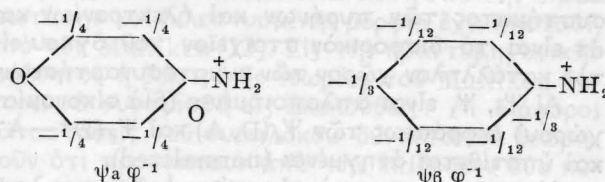
Διὰ νὰ προσδιορίσωμεν τὴν ἐνέργειαν τῆς μεταβάσεως λαμβάνομεν (κατὰ προσέγγισιν)

$$I(-NH_2) = I(NH_3) = 10.15 \text{ eV} \quad (20) \quad \text{ἢ καλλίτερον } E(ph-) = E(\text{benzene}) = -1.63 \text{ eV} \quad (21)$$

Κατὰ τὴν ὀπτικὴν μετάβασιν τὸ ἠλεκτρόνιον μεταπηδᾷ ἀπὸ τὴν μὴ δεσμικὴν (no bonding) π-στοιβάδα τῆς ἀμινο-ομάδος εἰς τὰς κενὰς στοιβάδας τῆς φαινολικῆς ομάδος, αἱ ὅποια λαμβάνονται αἱ αὐταὶ πρὸς ἐκείνας τοῦ βενζολίου. Ἡ κβαντομηχανικὴ μέθοδος τοῦ γραμμικοῦ συνδυασμοῦ τῶν ἀτομικῶν στοιβάδων (LCAO, MO method) δίδει ὡς ἀκόλουθως τὴν κατανομὴν τῶν συντελεστῶν τῶν ἀτομικῶν 2pπ στοιβάδων τῶν ἀτόμων ἄνθρακος διὰ τὰς κατωτέρας κενὰς μοριακὰς στοιβάδας  $\Psi_a$  καὶ  $\Psi_b$  τοῦ βενζολίου.



Αἱ προκύπτουσαι κατὰ τὴν ἠλεκτρονιακὴν μετάβασιν καταστάσεις  $\Psi_a\phi^{-1}$  καὶ  $\Psi_b\phi^{-1}$  ( $\phi$  εἶναι μοριακὴ στοιβάς τῆς  $-NH_2$  καὶ  $\phi$  τῆς  $-NH_2^+$ ) ἔχουν τὴν ἀκόλουθον κατανομὴν ἠλεκτρονιακῆς πυκνότητος



Εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῆ ὅτι ἡ κατάστασις  $\Psi_a\phi^{-1}$  ἀντιστοιχεῖ εἰς ἠλεκτροστατικὴν ἐνέργειαν 4.84 eV, ἐνῶ ἡ κατάστασις  $\Psi_b\phi^{-1}$  ἀντιστοιχεῖ εἰς 6.03 eV. Ἡ διαφορὰ αὐτὴ σημαίνει ὅτι αἱ συναρτήσεσις  $\Psi_a\phi^{-1}$  καὶ  $\Psi_b\phi^{-1}$  δὲν εἶναι ἐκφυλισμέ-

πλοκὸν  $Br_2$ -βενζόλιον εἶναι διατεταγμένον εἰς τρόπον ὥστε ὁ ἄξων τοῦ  $Br_2$  νὰ διέρχεται διὰ τοῦ κέντρου τοῦ βενζολίου καὶ νὰ εἶναι κάθετος πρὸς τὸ ἐπίπεδον αὐτοῦ (συμμετρία  $C_{6v}$ ). Τὸ βενζόλιον, βεβαίως εἶναι ὁ δότης καὶ ἔχει δυναμικὸν ἰονισμοῦ ( $I_{Br_2}$ ) ἴσον πρὸς 9.24 eV. Τὸ μήκος τοῦ δεσμοῦ  $Br-Br$  εἶναι ἴσον πρὸς 2.28 Å, ἡ δὲ ἀπόστασις τοῦ ἐγγυτέρου ἀτόμου τοῦ  $Br_2$  ἀπὸ τὸ κέντρον τοῦ βενζολίου εἶναι ἴση πρὸς 3.36 Å.

Ἐὰν υποθέσωμεν ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον μεταβιβάζεται εἰς τὸ κέντρον τῆς ἐνδοατομικῆς ἀποστάσεως τοῦ  $Br_2$  καὶ ὅτι τὸ προκύπτον «κενὸν» (hole) εἶναι συμμετρικῶς διατεταγμένον μεταξὺ τῶν ἑξ ἀτόμων ἄνθρακος τοῦ βενζολίου, λαμβάνομεν μίαν ἠλεκτροστατικὴν ἐνέργειαν ( $C$ ) ἴσην πρὸς 3.22 eV. Ἐκ τῆς ἐνεργείας ἀπορροφῆσεως, ἡ ὅποια εἶναι ἴση πρὸς 4.24 eV προκύπτει ὅτι  $E(Br_2) = 1.78 \text{ eV}$ .



να ενεργειακώς δηλ. αντιστοιχούν εις διαφορετικώς στάθμας ενεργείας (non degenerate), παρά το γεγονός ότι προέρχονται από τας συναρτήσεις Ψ<sub>a</sub> και Ψ<sub>b</sub>, αί όποιαι είναι έκφυλισμένα δηλ. αντιστοιχούν εις την αὐτήν ενεργεian (degenerate).

Ἐκ τῆς ἔξις. (8) προκύπτει ὅτι ἡ Ψ<sub>a</sub>φ<sup>-1</sup> αντιστοιχεῖ εις ἐνέργειαν μεταβάσεως 6.94 eV, ἐνῶ ἡ Ψ<sub>b</sub> φ<sup>-1</sup> αντιστοιχεῖ εις 5.75 eV. Οὕτως ἡ κατωτάτη διηγεμένη στάθμη τοῦ βενζολίου αντιστοιχεῖ εις 4.71 eV. Ἡ αὐτὴ στάθμη παρατηρεῖται εις τὴν ἀνιλίνην εις 4.31 eV κάπως διατεταραγμένη λόγω τῆς παρουσίας τῆς -NH<sub>2</sub> ομάδος. Ἡ δευτέρα διηγεμένη στάθμη τῆς ἀνιλίνης παρατηρεῖται εις 5.27 eV καὶ αντιστοιχεῖ προφανῶς εις τὴν κυματοσυναρτήσιν Ψ<sub>b</sub> φ<sup>-1</sup>.

Ἡ στάθμη αντιστοιχοῦσα εις τὴν Ψ<sub>a</sub>φ<sup>-1</sup> δὲν ἔχει διακριτὴν πειραματικῶς καθ' ὅτι συμπίπτει μετὰ τὰς ἀνωτέρας διηγεμένους στάθμας τοῦ βενζολίου.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω παραδειγμάτων συνάγεται ὅτι ἡ συμβολὴ τῆς ἠλεκτροστατικῆς ἐνεργείας εις τὴν ἐνέργειαν τῆς χαρακτηριστικῆς ἀπορροφῆσεως τῶν συμπλόκων ἐπ' οὐδενὶ λόγω δύναται ν' ἀγνοηθῆ. Εἰς τὴν πραγματικότητα, ὁ ὅρος C δύναται νὰ ὑπερβῆ τὴν διαφορὰν I<sub>D</sub> - E<sub>A</sub> ὅποτε ἡ ἰονικὴ στάθμη εὐρίσκεται χαμηλότερον τῆς ὁμοιοπολικῆς (no-bond) τοιαύτης. Ἡ περίπτωσις αὐτὴ παρατηρεῖται εις τὰ ἀλογονίδια τῶν ἀλκαλίων. Π.χ. τὸ NaCl εις τὴν ἀέριον κατάστασιν ἀπαντᾶται εις NaCl καὶ ὡς Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἔχομεν :

$$I(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV}, E(\text{Cl}) = 3.8 \text{ eV} \text{ καὶ}$$

C(2.36 Å) = 6.10 eV, ὅποτε ἐκ τῆς ἔξις-σεως (8) προκύπτει ὅτι ἡ ἰονικὴ στάθμη εὐρίσκεται χαμηλότερον τῆς ὁμοιοπολικῆς (covalent) κατὰ 4.78 eV. Ἡ χαρακτηριστικὴ ἀπορρόφησις ἐμφανίζεται εις 5.14 eV.

Πρέπει ἰδιαίτερος νὰ τονισθῆ ὅτι ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἔξις. (8) βασίζεται εις τὴν προϋπόθεσιν ὅτι αἱ κυματοσυναρτήσεις Ψ<sub>0</sub>(D,A) καὶ Ψ<sub>1</sub>(D<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>) δὲν ἔχουν ὑποστῆ σημαντικὴν μίξις, ὅτι δηλαδὴ Ψ<sub>0</sub>(D,A) καὶ Ψ<sub>1</sub>(D<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>) παριστοῦν τὴν βασικὴν (ground) καὶ τὴν διηγεμένην (excited) κατάστασιν τοῦ συμπλόκου αντιστοίχως. Ἐὰν λαμβάνη χώραν σημαντικὴ μίξις τῶν κυματοσυναρτήσεων ἢ ὑπάρχη σημαντικὸς συντονισμὸς μετὰ τῶν καταστάσεων, ὅποτε τὰ ὁλοκληρώματα H<sub>01</sub> καὶ S<sub>01</sub> ἔχουν μεγάλας τιμάς, τότε ἡ βασικὴ στάθμη θὰ εὐρίσκεται πολὺ χαμηλότερον τῆς Ψ<sub>0</sub>(D,A) καὶ ἡ διηγεμένη τοιαύτη πολὺ ὑψηλότερον τῆς Ψ<sub>1</sub>(D<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>). Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἡ ἐνέργεια τῆς χαρακτηριστικῆς ἀπορροφῆσεως εἶναι

$$h\nu > I_D - E_A - C$$

Παράδειγματα τοιούτων «ἰσχυρῶν» συμπλόκων εἶναι τὰ ἀκόλουθα BF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> (24) πυριδίνη, I<sub>2</sub> (17) κ.ἄ. Θεωρητικὴ ἐπεξεργασία τῶν ἀνωτέρω περιπτώσεων ἔχει γίνῃ ἀπὸ τὸν Hastings et al (15, 16).

### 5. Ἡ ἔντασις τῆς χαρακτηριστικῆς ἀπορροφῆσεως

Πρὶν προχωρήσωμεν εις τὴν ἐξέτασιν τοῦ κεφαλαίου αὐτοῦ, καλὸν εἶναι νὰ ἐπεξηγήσωμεν ὠρισμένας βασικὰς ἐννοίας τῆς θεωρίας. Τὸ μέτρον ἐκάστης ὀπτικῆς ἀπορροφῆσεως εἶναι ἡ ἰσχὺς τοῦ ταλαντωτοῦ αὐτῆς (oscillator strength) καὶ δίδεται ἀπὸ τὴν κάτωθι σχέσιν :

$$f = (1.085 \times 10^{-18}) M_{NE}^2 \nu_{01} \quad (9)$$

ὅπου : ν<sub>01</sub> εἶναι ἡ συχνότης εις cm<sup>-1</sup> καὶ M<sub>NE</sub> εἶναι ἡ μεταβατικὴ ροπή (transition moment).

Ἡ μεταβατικὴ ροπή δίδεται ὡς ἀκολούθως :

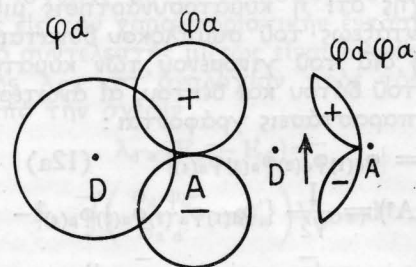
$$M_{NE} = e \int \Psi_N \vec{r} \Psi_E d\tau \quad (10)$$

ὅπου  $\vec{r}$  εἶναι τὸ ἀνυσμα τῆς θέσεως τοῦ ἠλεκτρονίου, καὶ e εἶναι τὸ ἠλεκτρονιακὸν φορτίον.

Αἱ Ψ<sub>N</sub> καὶ Ψ<sub>E</sub> εἶναι ἀμοιβαίως ὀρθογώνια διότι ἀμφοτέραι εἶναι ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ ζεύγους δότης-δέκτης. Ἡ σχέσις ὀρθογωνισμοῦ γράφεται :

$$\int \Psi_N \Psi_E d\tau = 0 \quad (11)$$

Ἐχομεν ἀναφέρει εις τὸ κεφάλαιον 3 ὅτι ἡ ἀπαραίτητος προϋπόθεσις πρὸς ὑπαρξιν συντονισμοῦ μετὰ τῶν συναρτήσεων Ψ(D,A) καὶ Ψ<sub>1</sub>(D<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>) εἶναι ὅτι τὸ ὁλοκλήρωμα ὑπερδιπλώσεως (overlap) τῶν κυματοσυναρτήσεων αὐτῶν νὰ ἔχη τιμὴν διαφορετικὴν τοῦ μηδενός. Τοῦτο πραγματοποιεῖται μόνον ὅταν δότης καὶ δέκτης εὐρίσκονται τόσον πλησίον ἀλλήλων ὥστε νὰ ὑπάρχη σημαντικὴ περιοχὴ ὑπερδιπλώσεως (overlap) τῶν στοιβάδων τοῦ δότου μετὰ τὰς στοιβάδας τοῦ δέκτη. Ὁμοίως, διὰ νὰ παρατηρήσωμεν τὴν χαρακτηριστικὴν ἀπορρόφησιν εις τὰ σύμπλοκα διὰ μεταφορᾶς φορτίου, πρέπει μερικαὶ ἀπὸ τὰς στοιβάδας τοῦ δότου νὰ συμπίπτουν μετὰ μερικὰς στοιβάδας τοῦ δέκτη. Ὑπάρχουν ὁμως περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας εἶναι δυνατὴ ἡ χαρακτηριστικὴ ἀπορρόφησις, ἂν καὶ τὸ ὁλοκλήρωμα ὑπερδιπλώσεως εἶναι μηδὲν λόγω συμμετρίας. Τοιαύτη περίπτωσις δίδεται εις τὸ σχ. (2) ὅπου ὁ δότης



Σχ. 2. Μεταφορὰ φορτίου μετὰ τὴν μίξις μίᾳς στοιβάδος 1s καὶ μίᾳς στοιβάδος p καθέτιον πρὸς τὴν μετὰ τῶν ἀπόστασιν. Ἡ μεταφορὰ φορτίου λόγω τῆς συμμετρίας, δὲν δύναται νὰ συντελέσῃ εις τὴν μεσομέρειαν καὶ συνεπῶς εἰς τὴν σταθερότητα τοῦ συμπλόκου.

παρίσταται ὑπὸ μίᾳς 1s στοιβάδος ἐνῶ ὁ δέκτης

ὑπὸ μιᾶς  $p$  στοιβάδος καθέτου πρὸς τὴν ἔνδοατομικὴν ἀπόστασιν. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω εἶναι προφανές ὅτι, ἂν καὶ τὸ ὀλοκλήρωμα ὑπερδιπλώσεως εἶναι μηδέν λόγω τῆς συμμετρίας, ἡ διπολικὴ ροπή τοῦ ἠλεκτρονιακῆς μεταβάσεως εἶναι διαφορετικὴ τοῦ μηδενός.

Ἐν γένει, ὅμως, ἡ διπολικὴ ροπή εἶναι παράλληλος πρὸς τὴν ἔνδοατομικὴν ἀπόστασιν εἰς τρόπον ὥστε μόνον τὸ φῶς, τοῦ ὁποῦ ἡ ἠλεκτρικὴ συνιστώσα εἶναι παράλληλος πρὸς τὴν ἔνδοατομικὴν ἀπόστασιν, νὰ ἀπορροφᾶται. Οὕτω συνάγομεν ὅτι ἡ ἔντασις τῆς ἰσχυροποιητικῆς ἀπορροφῆσεως εἶναι συνάρτησις τοῦ ὀλοκληρώματος ὑπερδιπλώσεως καὶ συνεπῶς ἐπηρεάζεται ἀπὸ τοὺς στερεοχημικοὺς παράγοντας οἱ ὅποιοι ἐμποδίζουν τὴν ὑπερδίπλωσιν αὐτήν. Ἡ περίπτωσις αὐτὴ ἔχει παρατηρηθῆ ἀπὸ τὸν Wepster καὶ τοὺς συνεργάτας του (25).

Ἄς ἔλθωμεν τώρα εἰς τὴν μαθηματικὴν διατύπωσιν τῆς διπολικῆς ροπῆς τῆς ἠλεκτρονιακῆς μεταβάσεως. Θὰ δώσωμεν δὲ ἐνταῦθα τὰ ἀποτελέσματα τῆς θεωρίας καὶ μάλιστα ὑπὸ δραστηκῶς ἀπλοποιημένην μορφήν. Κατ' ἀρχὰς θὰ ἐπεκτείνωμεν τὴν ἀρχικὴν ἰδέαν τοῦ Mulliken ἐπὶ τῆς συγκροτήσεως τῶν κβαντικῶν καταστάσεων ὥστε ἡ παράστασις τῶν διαφορῶν καταστάσεων νὰ περιλαμβάνη ὅλας τὰς δυνατὰς συντάξεις. Συγκεκριμένως, ἀφοῦ προηγουμένως ὀρίσωμεν τὰς διαφορῶν συντάξεις, θὰ ἐξετάσωμεν τὴν ἀλληλεπίδρασιν τῶν εἰς τὴν διαμόρφωσιν μιᾶς ἐκάστης καταστάσεως καὶ εἰς τὴν ἔκτασιν καθ' ἣν οἱ διαφοροὶ ὅροι τῆς ἀλληλεπίδρασεως αὐτῆς ἐπιερέχονται εἰς τὴν ἔκφρασιν τῆς διπολικῆς ροπῆς τῆς ἠλεκτρονιακῆς μεταβάσεως.

Αἱ δυνατὰ συντάξεις εἶναι αἱ  $\Psi_0(D,A)$  καὶ  $\Psi_1(D^+ - A^-)$ , προκειμένου περὶ τῆς βασικῆς στάθμης καὶ ἐπιπροσθέτως προκειμένου περὶ τῆς διηγεμένης στάθμης ἢ σύνταξις,  $\Psi_2(D,*A)$  ἢ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν διηγεμένην κατάστασιν τοῦ δότου. Ἡ τελευταία σύνταξις ἔχει προστεθῆ ἀπὸ τὸν Murrell (26).

Ἐπὶ ἀναλυτικὴν μορφήν καὶ ἐπὶ τῆς βάσει τῆς παραδοχῆς ὅτι ἡ κυματοσυνάρτησις μιᾶς ἐκάστης συντάξεως τοῦ συμπλόκου δύναται νὰ παρασταθῆ διὰ τοῦ γινομένου τῶν κυματοσυναρτήσεων τοῦ δότου καὶ δέκτου, αἱ ἀνωτέρω συμβολικαὶ παραστάσεις γράφονται:

$$\Psi_0(D,A) = |\varphi_{d(1)}\bar{\varphi}_{d(2)}\varphi_{a(3)}\bar{\varphi}_{a(4)}| \quad (12a)$$

$$\Psi_1(D^+ - A^-) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_{d(1)}\bar{\varphi}_{a'(2)}\varphi_{a(3)}\bar{\varphi}_{a(4)}| - |\varphi_{d(1)}\varphi_{a'(2)}\varphi_{a(3)}\bar{\varphi}_{a(4)}| \} \quad (12b)$$

$$\Psi_2(D^*,A) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_{d(1)}\bar{\varphi}_{d'(2)}\varphi_{a(3)}\bar{\varphi}_{a(4)}| - |\varphi_{d(1)}\varphi_{d'(2)}\varphi_{a(3)}\varphi_{a(4)}| \} \quad (12c)$$

ὅπου  $\varphi_d$  καὶ  $\varphi_a$  εἶναι αἱ ἀτομικαὶ στοιβάδες δότου καὶ δέκτου ἀντιστοίχως εἰς τὴν βασικὴν κατάστασιν καὶ  $\varphi_d'$ ,  $\varphi_a'$ , εἶναι αἱ αὐτὰι στοιβάδες εἰς

τὴν διηγεμένην κατάστασιν. Αἱ παῦλαι ὑπεράνω τῶν συμβόλων  $\varphi_d$ ,  $\varphi_a$  κλπ. παριστοῦν ἀρνητικὸν σπῖν τῶν ἠλεκτρονίων. Αἱ ἐντὸς τῶν ἀγκυλῶν ἔκφράσεις περιλαμβάνουν μόνον τὰ διαγώνια στοιχεῖα τῶν ὀριζουσῶν τοῦ Slater, τὸ δὲ  $1/\sqrt{2}$  εἶναι ὁ συντελεστὴς ἀναγωγῆς εἰς τὴν μονάδα τοῦ γινομένου τῶν κυματοσυναρτήσεων (normalization factor)

Συμφώνως λοιπὸν πρὸς τὴν ἀρχικὴν θέσιν τοῦ Mulliken ἡ διατεταραγμένη (λόγω τῆς ἀλληλοεπιδράσεως τῶν διαφορῶν συντάξεων) βασικὴ κατάσταση τοῦ συμπλόκου γράφεται:

$$\Psi_0' = \Psi_0(D,A) + \lambda_{10}\Psi_1(D^+ - A^-) \quad (13)$$

ἐνῶ ἡ ἰονικὴ κατάσταση, δηλαδή ἡ κατάσταση τῆς μεταφορᾶς φορτίου γράφεται:

$$\Psi_1' = \Psi_1(D^+ - A^-) + \lambda_{01}\Psi_0(D,A) + \lambda_{21}\Psi_2(D^*,A) \quad (14)$$

Ὁ συντελεστὴς  $\lambda_{10}$  ἐκφράζει τὸν βαθμὸν κατὰ τὸν ὁποῖον ἡ ἀδιατάρακτος ὁμοιοπολικὴ σύνταξις  $\Psi_0(D,A)$  ὑφίσταται τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἀδιατάρακτου ἰονικῆς τοιαύτης κ.ο.κ. Ἡ, μὲ ἄλλους λόγους, τὴν ἔκτασιν τῆς μίξεως τῶν κυματοσυναρτήσεων λόγω τῆς ἐπενεργείας τῆς ὀλικῆς χαμιλτωνείου. Οἱ συντελεσταὶ αὐτοὶ δύναται νὰ ὑπολογισθοῦν ἐπὶ τῆς βάσει τῆς κβαντομηχανικῆς θεωρίας τῆς διαταράξεως (perturbation theory).

Ἡ διπολικὴ ροπή τῆς ὀπτικῆς μεταβάσεως  $\Psi_0' \rightarrow \Psi_1'$  εἶναι:

$$M'_{01} = e \int \Psi_0' \vec{r} \Psi_1' dt \quad (15)$$

Ἐπὶ ἀναλυτικὴν μορφήν ἡ ἐξίσωσις (15) γράφεται:

$$m'_{01} = m_{01} + \lambda_{10}m_{11} + \lambda_{01}m_{00} + \lambda_{00}\lambda_{01}m_{10} + \lambda_{01}m_{02} + \lambda_{10}\lambda_{21}m_{12} \quad (16)$$

Παραλείποντες τοὺς ὅρους εἰς  $\lambda_2$  καὶ λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν ὀρθογωνιακὴν σχέσιν μεταξύ  $\Psi_0'$  καὶ  $\Psi_1'$  ἢ ὁποῖα δίδει κατὰ προσέγγισιν:

$$\lambda_{10} + \lambda_{01} = -S_{01} \quad (17)$$

λαμβάνομεν τελικῶς:

$$m'_{01} = (m_{01} - S_{01}m_{00}) + \lambda_{10}(m_{11} - m_{00}) + \lambda_{21}m_{02} \quad (18)$$

Ἡ φυσικὴ σημασία τῆς ἐξισώσεως (18) γίνεταί περισσότερον καταφανὴς ἐὰν ὑποκαταστήσωμεν τὰς πολυηλεκτρονιακὰς συναρτήσεις  $\Psi_0$ ,  $\Psi_1$  καὶ  $\Psi_2$  διὰ τῶν ἀντιστοιχῶν πρὸς τὰς ἀτομικὰς στοιβάδας  $\varphi_d$ ,  $\varphi_a'$  καὶ  $\varphi_d'$  μονοηλεκτρονιακὰς κυματοσυναρτήσεις. Μὲ βάσιν τὴν προσέγγισιν αὐτὴν δυνάμεθα νὰ γράψωμεν (\*).

$$\Psi_0(D,A) = \varphi_d \quad (19a)$$

(\*) Τὸ μειονέκτημα τῆς προσεγγίσεως (19) εἶναι ὅτι τὰ στοιχεῖα ἐνεργείας (matrix elements) καὶ τῆς διπολικῆς ροπῆς ὑστεροῦν εἰς ὀρισμένους ὅρους, οἱ ὅποιοι ἀπορροῦν ἀπὸ τὴν δυνατότητα ἀνταλλαγῆς τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὸ σύστημα δότης - δέκτης. Πλὴν ὅμως, ὅπως ἔχει ὑποδειχθῆ ἀπὸ τὸν Murrell (26), οἱ ἐπιπρόσθετοι αὐτοὶ ὅροι εἶναι ἀρκετὰ ἀσθενεῖς διὰ νὰ ἐπηρεάσουν τὰ ἀποτελέσματα τῆς μονοηλεκτρονιακῆς προσεγγίσεως.



$$\Psi_1(D^+ - A^-) = \varphi_{a'} \quad (19b)$$

$$\Psi_2(D, A) = \varphi_d \quad (19c)$$

όπου  $\varphi_d, \varphi_{a'}, \varphi_d$ , έχουν την ίδιαν ως προηγούμενως σημασίαν.

Ἡ ἔκφρασις λοιπὸν τῆς διπολικῆς ροπῆς  $m'_{01}$  γράφεται (\*):

$$m'_{01} = (m_{da'} - S_{da'} + m_{dd}) + \lambda_{a'd}(m_{a'd} - m_{dd}) + \lambda_{d'a} m_{dd} \quad (20)$$

Ὁ πρῶτος ὅρος τῆς ἐξισώσεως ἤμπορεῖ νὰ γραφῆ:

$$m_{dd} - S_{da'} m_{dd} = e S_{da'} \int \left( \frac{\varphi_d \varphi_{a'}}{S_{da'}} - \varphi_d^2 \right) r \, d\tau \quad (21)$$

καὶ εἶναι ἴσος πρὸς τὸ γινόμενον τοῦ ὀλοκληρώματος ὑπερδιπλώσεως  $S_{da'}$  καὶ τῆς διπολικῆς ροπῆς τῆς ἠλεκτρονιακῆς πυκνότητος

$$\left( \frac{\varphi_d \varphi_{a'}}{S_{da'}} - \varphi_d^2 \right) \text{ Ἐπειδὴ } \varphi_{a'} > \varphi_d, \text{ τὸ κέντρον τῆς}$$

ἠλεκτρονιακῆς πυκνότητος ὑπερδιπλώσεως εἶναι μετατοπισμένον πρὸς τὸν δότην καὶ συνεπῶς ὁ ὅρος αὐτὸς ἔχει μικρὰν τιμὴν. Ὅσον ἀφορᾷ τὸν δεύτερον ὅρον ἀπλῆ θεώρησις δεικνύει ὅτι παριστᾷ τὴν διπολικὴν ροπὴν τοῦ μεταφερθέντος ἠλεκτρονίου τοῦ δημιουργουμένου ἐκ τῆς μεταφορᾶς κενοῦ, πολλαπλασιαζομένου διὰ τοῦ συντελεστοῦ  $\lambda_{a'd}$ . Ἡ μεταβλητότης τοῦ ὅρου καθορίζεται κυρίως ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ  $\lambda_{a'd}$ . Ἡ κβαντομηχανικὴ θεωρία τῆς διαταράξεως δεικνύει ὅτι

$$\lambda_{ad}(E_d - E_a) = S_{a'd} \int \left( \frac{\varphi_a \varphi_d}{S_{a'd}} - \varphi_d^2 \right) r_{(A)} \, d\tau \quad (22)$$

ὅπου τοῦ  $E_d$  εἶναι ἡ ἐνέργεια τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς τὴν βασικὴν τροχίαν  $\varphi_d$  τοῦ δότου (βασικὴ στάθμη τοῦ μονοηλεκτρονικοῦ συμπλόκου),  $E_a$  εἶναι ἡ ἐνέργεια τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς τὴν διηγεμένην τροχίαν  $\varphi_{a'}$  τοῦ δέκτου (ιονικὴ ἢ διηγεμένην στάθμη τοῦ συμπλόκου) καὶ  $V(A)$  τὸ ἠλεκτρικὸν δυναμικὸν εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ δέκτου.

Δυνάμεθα λοιπὸν νὰ εἴπωμεν ὅτι οἱ παράγοντες οἱ ὅποιοι προκαλοῦν μείωσιν τῆς τιμῆς τοῦ πρῶτου ὅρου προκαλοῦν ἐπίσης μείωσιν καὶ τῆς τιμῆς τοῦ δευτέρου ὅρου. Πρέπει νὰ προστεθῆ ἐπίσης ὅτι ὁ συντελεστὴς  $\lambda_{a'd}$  εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἐνέργειαν τῆς σταθεροποιήσεως τοῦ συμπλόκου (ἀκριβέστερον πρὸς τὴν τετραγωνικὴν ρίζαν τῆς ἐνεργείας αὐτῆς) καὶ συνεπῶς γίνεται μηδὲν εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν δὲν ἔχομεν τὸν σχηματισμὸν σταθεροῦ συμπλόκου. Οἱ δύο πρῶτοι ὅροι εἶναι τῆς ἀρχικῆς ἐξισώσεως τοῦ Mulliken (13), καὶ δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἡ θεωρητικὴ δικαιολογία τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ὁ σχηματισμὸς σταθερῶν συμπλόκων (δηλ. μὲ ὑπολογίσιμον σταθερὰν ἰσορροπίας) δύναται νὰ ἀποδειχθῆ.

(\*) Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (19) δύναται νὰ συναχθῆ ὅτι:  $S_{01} \rightarrow S_{da'} \lambda_{10}, \lambda_{10} \rightarrow \lambda_{a'd}$  κ.ο.κ.

Θὰ ἔλθωμεν τῶρα εἰς τὴν ἐρμηνείαν τοῦ τρίτου ὅρου τῆς ἐξισώσεως (20) ἀφοῦ διατυπώσωμεν μίαν οὐσιώδη παρέκβασιν. Ἐχει παρατηρηθῆ ὅτι πολλὰ συστήματα ὡς λ.χ. τὰ μίγματα  $I_2$ —ἐπτανίου, ἂν καὶ δὲν σχηματίζουν χαρακτηριστικῶς σταθερὰ συμπλοκα ( $\lambda_{a'd} = 0$ ), δεικνύουν ἐν τούτοις τὴν χαρακτηριστικὴν ἀπορρόφησιν. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ ὠνομάσθη ἀπὸ τὸν Orgel καὶ Mulliken «ἀπορρόφησης δι' ἐπαφῆς τῶν συμπλόκων (27) (contact charge transfer absorption) καὶ ἀπεδόθη εἰς τὴν ὑπαρξιν συντάξεων αἱ ὁποῖαι, ἂν καὶ διὰ λόγους συμμετρίας δὲν συντελοῦν εἰς τὴν σταθερότητα τῶν συμπλόκων, συνεισφέρουν ἐν τούτοις εἰς τὴν χαρακτηριστικὴν ἀπορρόφησιν. Μία τοιαύτη περίπτωσις δύναται νὰ θεωρηθῆ ἢ τοῦ σχήματος (2). Ἄν καὶ τὸ ὀλοκληρώμα ὑπερδιπλώσεως (overlap) μεταξύ  $\varphi_d$  καὶ  $\varphi_{a'}$  εἶναι μηδὲν ἢ μετάβασις  $\varphi_d \rightarrow \varphi_{a'}$  ἔχει μὴ μηδενικὴν διπολικὴν ροπὴν. Ἀναλυτικῶς τὸ φαινόμενον περιγράφεται εἰς τὴν ἐξισώσιν (20) διὰ τῶν σχέσεων

$$S_{da'} = 0 \text{ (καὶ συνεπῶς } \lambda_{a'd} = 0) \quad (23a)$$

ἀλλὰ  $m_{da'} \neq 0 \quad (23b)$

Ἡ κυριωτέρα ἀδυναμία τῆς ἐρμηνείας τοῦ Orgel καὶ Mulliken εἶναι ὅτι ἐπιχειρεῖ νὰ ἐξηγήσῃ μίαν ποικιλίαν ἐντόνων ὀπτικῶν ἀπορροφήσεων ἐπὶ τῆ βάσει ad hoc προϋποθέσεων. Τοῦτο, ἐὰν δὲν εἶναι λανθασμένον, εἶναι τουλάχιστον μὴ ἱκανοποιητικόν. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἐπίσης ὑπείσρχεται ὁ τρίτος ὅρος τοῦ Murrell διὰ τὴν ὑπερπῆδησιν τρόπου τινὰ τοῦ ἀδιεξόδου. Ἡ σημασία τοῦ τρίτου ὅρου, ἔγκειται εἰς τὴν συμβολὴν τῆς διηγεμένης στάθμης τοῦ δότου εἰς τὴν ἔντασιν τῆς χαρακτηριστικῆς ἀπορροφῆσεως αὐτοῦ. Τοῦτο δικαιολογεῖται διὰ δύο λόγους: Πρῶτον ἀπὸ τὸ γεγονός ὅτι ἡ χαρακτηριστικὴ στάθμη τοῦ συμπλόκου εὑρίσκεται πλησιέστερον πρὸς τὴν ἀπλῆν στάθμην τοῦ διηγεμένου δότου παρά πρὸς τὴν βασικὴν στάθμην τοῦ συμπλόκου (εἰς τὰς πλείστας περιπτώσεις) καὶ δεύτερον, ἀπὸ τὸ γεγονός ὅτι ἡ μετάβασις  $\varphi_d \rightarrow \varphi_{a'}$  λόγω τῆς γενικῆς ἰσχυρᾶς αὐτῆς ἐντάσεως συντελεῖ λίαν ἐνεργῶς εἰς τὴν χαρακτηριστικὴν ἔντασιν καὶ ἂν ἀκόμη ὁ συντελεστὴς μίξεως εἶναι μικρὸς. Ὁ συντελεστὴς  $\lambda_{d'a}$  κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὸν  $\lambda_{a'd}$  δίδεται ἀπὸ τὴν σχέσιν

$$\lambda_{d'a}(E_{a'} - E_d) = S_{a'd} \int \left( \frac{\varphi_a \varphi_{d'}}{S_{a'd'}} - \varphi_{d'}^2 \right) V_{(D+)} \, d\tau \quad (24)$$

Ἡ σύγκρισις τῶν ἐξισώσεων (22) καὶ (24) δεικνύει διὰ ποῖον λόγον τὸ  $\lambda_{d'a}$  ἀναμένεται νὰ εἶναι μεγαλύτερον τοῦ  $\lambda_{a'd}$ . Ἡ στοιβὰς  $\varphi_{d'}$  ὡς ἀντιστοιχοῦσα εἰς διηγεμένην στάθμην εἶναι σχετικῶς ἐκτεταμένη ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν  $\varphi_d$ . Συνεπῶς  $S_{a'd'} > S_{a'd}$   
Παραδείγματος χάριν, διὰ 1s στοιβάδας Slater

έχουσας έκθετας  $J_d' = \frac{1}{2}$ ,  $J_d = \frac{3}{2}$  και  $J_a' = \frac{1}{2}$

και εις απόστασιν διαχωρισμοῦ δότου και ἀποδέκτου 6 ἀτομικῶν μονάδων (28) ἔχομεν :

$$S_{d'a'} = 0.349$$

$$S_{da} = 0.081$$

τοῦτο σημαίνει ὅτι και ἂν ἀκόμη δότης και δέκτης εἶναι τόσον μακρὰν ἀλλήλων, ὥστε :  $S_{ad'} = 0$ , εἶναι δυνατὸν ὥστε :  $S_{d'a'} > 0$ .

Εἰς τὴν παροῦσαν ἀνάπτυξιν δὲν ἔχομεν ἐξέτασει μέχρι τοῦδε τοὺς παράγοντας συμμετρίας τῶν συμπλόκων, οἱ ὅποιοι δύνανται νὰ περιορίσουν τὴν ἰσχὺν τῶν συμπερασμάτων μας. Πράγματι, εἰς τὰ συμπλοκα τοῦ τύπου «κινυδρόνης», εἰς τὰ ὅποια ἡ χαρακτηριστικὴ μετάβασις τῆς μεταφορᾶς φορτίου εἶναι πεπολωμένη καθέτως πρὸς τὸ ἐπίπεδον τοῦ συμπλόκου και συνεπῶς πρὸς τὴν διεύθυνσιν τῆς  $\varphi_d \rightarrow \varphi_{d'}$  ἡ μίξις τῶν ἀντιστοιχῶν καταστάσεων εἶναι ἀδύνατος. Πλὴν ὅμως εἰς τὰ διαλύματα εἶναι πολὺ πιθανὸν αἰσθητικὰ συμμετρικὰ κατασκευαῖ νὰ ἀποτελοῦν ἐξαιρέσεις εἰς τὸν κανόνα. Τοῦτο βεβαίως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν διαφορὰν τῆς ἐνεργείας τῶν διαφόρων δυνατῶν διατάξεων. Ἐὰν ἡ ἐνέργεια τῆς πλέον συμμετρικῆς διατάξεως εἶναι πολὺ χαμηλὴ ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς ἄλλας ὀλιγώτερον συμμετρικάς, ὁ πληθυσμὸς τῆς θὰ εἶναι πολὺ μεγαλύτερος και συνεπῶς θὰ συμβάλλῃ τὸ μέγιστον εἰς τὴν ἔντασιν τῆς χαρακτηριστικῆς ἀπορροφῆσεως. Μία τοιαύτη περίπτωσις ἀναμένεται εἰς τὰ συμπλοκα τοῦ τύπου τῆς «κινυδρόνης». Ἐὰν, ἐξ ἄλλου, ἡ ἐνέργεια τῆς πλέον συμμετρικῆς διατάξεως δὲν εἶναι πολὺ μικροτέρα ἀπὸ τὴν ἐνέργειαν τῆς διατάξεως, ἣτις συνεισφέρει τὸ μέγιστον εἰς τὴν ἔντασιν τῆς χαρακτηριστικῆς ἀπορροφῆσεως, τότε θὰ ἡμποροῦσε κανεὶς νὰ ἀναμένῃ ὅτι ἡ συμβολὴ τῆς πρώτης εἰς τὴν ἔντασιν εἶναι ἀμελητέα.

Τοιαύτη εἶναι πιθανῶς ἡ περίπτωσις τῶν συμπλόκων τοῦ βενζολίου  $I_2$  ἢ  $Br_2$ . Πράγματι, ἔχει παρατηρηθῆ ὅτι εἰς τὴν σειρὰν τῶν συμπλόκων τοῦ  $I_2$  μετὰ τὰ διάφορα μεθυλοπαράγωγα τοῦ βενζολίου ἡ ἰσχὺς ταλαντωτοῦ τῶν χαρακτηριστικῶν ἀπορροφῆσεων ἐλαττώνεται ἐφ' ὅσον τὸ συμπλοκὸν γίνετα σταθερώτερον (29) ἐνῶ εἰς τὰ συμπλοκα τῆς χλωρανίλης και μεθυλοπαραγῶγων τοῦ βενζολίου, παρατηρεῖται ἡ ἀντίθετος κατάστασις (30). Μία ἄλλη χαρακτηριστικὴ παρατήρησις, ἡ ὅποια ἐνισχύει τὸ κύρος τῆς ἀνωτέρως ἐρμηνείας εἶναι ὅτι ἡ ἔντασις τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν συμπλόκων χλωρανίλης μεθυλοβενζολίων εἶναι πολὺ μικροτέρα τῆς ἀντιστοιχοῦ ἐντάσεως τῶν συμπλόκων ἰωδίου μεθυλοβενζολίων (25, 27).

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἀνάμιξιν τῆς χαρακτηριστικῆς καταστάσεως τοῦ συμπλόκου μετὰ τὴν διηγεμένην κατάστασιν τοῦ δέκτου δύνανται νὰ δειχθῆ ὅτι αὕτη περιλαμβάνει τὴν ὑπερδίπλωσιν μεταξὺ τῆς βασικῆς στοιβάδος τοῦ δότου και τῆς βασικῆς στοιβάδος τοῦ δέκτου (25). Τοιαύτη ὑπερδί-

πλωσις πρέπει νὰ εἶναι πολὺ μικρὰ (ἢ μᾶλλον μηδὲν) εἰς τὰ ἐξωμοριακὰ (intermolecular) συμπλοκα λόγω τῶν ἀπωθήσεων ἀνταλλαγῆς μεταξὺ τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὰς συμπληρωμένας στοιβάδας τοῦ οὐδετέρου δότου και δέκτου. Ἴσως, ὅμως, ἔχει κάποιαν σημασίαν διὰ τὰ ἐνδομοριακὰ (intramolecular) συμπλοκα.

## 6. Συνδυασμοὶ (Intercombinations)

Ὁ μαθηματικὸς φορμαλισμὸς τῆς ἀλληλεπιδράσεως μεταξὺ τῆς χαρακτηριστικῆς καταστάσεως τοῦ συμπλόκου και τῆς ἀπλῆς διηγεμένης καταστάσεως τοῦ δότου εἶναι δυνατὸν νὰ ἐπεκταθῆ ὥστε νὰ περιλάβῃ και τὴν ἀλληλεπίδρασιν μεταξὺ χαρακτηριστικῆς καταστάσεως και τριπλῆς καταστάσεως τοῦ δότου. Μία τοιαύτη ἀνάμιξις θὰ ἀνεμένετο νὰ προκαλέσῃ αὐξήσιν τῆς πιθανότητος μεταβάσεως μεταξὺ τῆς τριπλῆς και βασικῆς στάθμης τοῦ δότου. Πράγματι, ὡς ἔχει παρατηρηθῆ ἀπὸ τὸν Evans (31) ἡ προσθήκη ὀξυζίνου εἰς διαφόρους ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακας προκαλεῖ αὐξήσιν τῆς πιθανότητος τῆς ἠλεκτρονιακῆς μεταβάσεως μεταξὺ τῶν προαναφερθεισῶν σταθμῶν. Ὁ Evans ἀπέδωσε τὸ φαινόμενον αὐτὸ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀνομοιογενοῦς μαγνητικοῦ πεδίου τοῦ  $O_2$  ἐπὶ τῶν σπιν τῶν ὀπτικῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἀρωματικοῦ μορίου. Πλὴν ὅμως, ἀργότερον ἐδείχθη (32) ὅτι τὸ μέγεθος μιᾶς τοιαύτης ἐπίδράσεως εἶναι δυσανάλογον πρὸς τὸ παρατηρούμενον πειραματικὸν ἀποτέλεσμα. Διὰ τοῦτο ἐπροτάθη ὅτι ἡ αἰτία τοῦ φαινομένου αὐτοῦ θὰ πρέπει νὰ ἀναζητηθῆ κυρίως εἰς τὴν ἀλληλεπίδρασιν μεταξὺ τῆς χαρακτηριστικῆς στάθμης τοῦ συμπλόκου και τῆς τριπλῆς στάθμης τοῦ ἀρωματικοῦ μορίου. Ἡ μαθηματικὴ διατύπωσις αὐτῆς τῆς ἀλληλεπιδράσεως εἶναι ὁμοία πρὸς ἐκείνην τοῦ προηγουμένου κεφαλαίου.

Ἐπιθέσωμεν ὅτι ἡ κατάστασις τοῦ συμπλόκου ἢ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν τριπλῆν κατάστασιν τοῦ δότου παριστάνεται ὡς  $\Psi_3(^3D^*, A)$  (\*). Ἡ βασικὴ κατάστασις τοῦ συμπλόκου γράφεται ὡς  $\Psi_0(D, A)$  και ἡ χαρακτηριστικὴ του κατάστασις (τῆς μεταφορᾶς φορτίου) ὡς  $\Psi_1(D^+ - A^-)$ .

Ἀναλόγως τῆς πολλαπλότητος τοῦ σπιν εἰς τὰς  $\Psi_0(D, A)$  και  $\Psi_1(D^+ - A^-)$  αἱ προκύπτουσαι καταστάσεις δύνανται νὰ εἶναι ἀπλάϊ, τριπλαϊ κ.ο.κ. Ἐν πάσῃ περιπτώσει, ὁ συντελεστὴς ἐπίδράσεως μεταξὺ  $\Psi_1(D^+ - A^-)$  και  $\Psi_3(^3D^*, A)$  εἶναι :

$$\begin{aligned} \lambda_{(c-t)}, t[E_t - E_{(c-t)}] &= \\ &= \int \Psi_1(D^+ - A^-) H \Psi_3(^3D^*, A) d\tau - \\ &- \int \Psi_1(D^+ - A^-) \Psi_3(^3D^*, A) d\tau \\ &\quad \int \Psi_1(D^+ - A^-) H \Psi_3(^3D^*, A) d\tau \quad (25) \end{aligned}$$

ὅπου  $E_t$ ,  $E_{(c-t)}$  εἶναι αἱ ἐνέργειαι τῆς τριπλῆς

(\*) Δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ διακρίνωμεν συμβολικῶς τὴν ἀπλῆν ἀπὸ τὴν τριπλῆν κατάστασιν κατὰ τὴν μονοηλεκτρονικὴν προσέγγισιν ἀφοῦ μία τοιαύτη διαφοροποίηση δὲν ἔχει γόημα.



και χαρακτηριστικής καταστάσεως (charge transfer state) αντιστοίχως και Η είναι η Χαμιλτώνειος συνάρτησις του συστήματος. Έφαρμόζοντες την μονοηλεκτρονιακήν προσέγγισιν λαμβάνομεν :

$$\lambda_{(c-t)}, t[E_t - E_{(c-t)}] = S_{a'd'} \int \left( \frac{\Phi_a \Phi_{d'}}{S_{a'd'}} - \Phi^2_{d'} \right) V_{(A)} d\tau \quad (26)$$

Η εξίσωσις (26) είναι όμοια προς την (22). Η εξίσωσις (26) παριστάνει την ενέργειαν της ηλεκτρικής πυκνότητος εντός των άγκυλών εις το ηλεκτροστατικόν πεδίον του δέκτου Α. Έν γένει, ό συντελεστής  $\lambda_{(c-t),t}$  είναι μικρότερος του  $\lambda_{s,(c-t)}$  ( $\lambda_{s,(c-t)} \equiv \lambda_{d'a'} \simeq$  συντελεστής μίξεως της άπληης διηγευμένης καταστάσεως του δότου με την χαρακτηριστικήν κατάστασιν του συμπλόκου). Διότι το  $\lambda_{s,(c-t)}$  αναφέρεται εις το δυναμικόν πεδίον του D ενώ το  $\lambda_{(c-t),t}$  εις το δυναμικόν πεδίον του Α. Οί Tsubomura και Mulliken (32), διά τά σύμπλοκα του όξυγόνου με άρωματικούς ύδρογονάνθρακας προτείνουν :

$$\lambda_{(c-t)}, t/\sqrt{2} = \lambda_{s,(c-t)}/3$$

Υπολογίζουν δε τά  $\lambda_{s,(c-t)}$  και  $E_s = E_{(c-t)}$  ούτως ώστε να είναι της τάξεως των 0,1 και 1 eV αντιστοίχως. Έάν όμως λάβωμεν διά την ισχυρώς επιτρεπομένην όπτικήν μετάβασιν του δότου συντελεστήν όπτικής άπορροφήσεως  $C \simeq 10.000$ , τότε το ποσόν της έντάξεως της χαρακτηριστικής άπορροφήσεως του συμπλόκου το όποιον προέρχεται από την άπλην διηγευμένην κατάστασιν του δότου υπολογίζεται ως :

$$C' = 10.000 \times (0.1/1)^2 = 100$$

ή όποια φαίνεται πολύ λογική τιμή. Έάν λάβωμεν την διαφορά  $E_{(c-t)} - E_t$  ίσην προς 1eV, τότε το ποσόν της έντάξεως το όποιον ή τριπλή κατάσταση του δότου δανειζεται από την χαρακτηριστικήν κατάσταση του συμπλόκου δίδει συντελεστήν άπορροφήσεως  $C'' \simeq 0.2$ . Ούτω, φαίνεται πιθανόν ότι ό κύριος λόγος της αύξησεως της άπορροφήσεως της αντιστοιχούσης εις την τριπλήν κατάσταση του άρωματικού ύδρογονάνθρακος παρουσιά  $O_2$  όφείλεται εις την μίξιν της χαρακτηριστικής καταστάσεως του συμπλόκου με την τριπλήν κατάσταση του δότου.

Εις τά σύμπλοκα τά όποια περιλαμβάνουν «βαρέα» άτομα, άτομα δηλαδή μεγάλου ατομικού αριθμού, οι κανόνες έπιλογής του σπιν έν μέρει καταργούνται, λόγω της συζεύξεως σπιν και ηλεκτρονιακής τροχιάς. Εις τας περιπτώσεις αυτές ή αύξησις της άπορροφήσεως της τριπλής καταστάσεως του δότου πρέπει να άποδοθῆ και εις την επίδρασιν του «βαρέος» ατόμου. Πάντως, εάν ή τριπλή στάθμη του δότου εύρίσκεται πλησίον της χαρακτηριστικής στάθμης του συμπλόκου θα πρέπει να αναμένεται σημαντική άλληλεπίδρασις. Ό «συνδυασμένος» ούτος μηχανισμός (δηλ. της ταυτοχρόνου επίδράσεως του «βαρέος» ατόμου και της χαρακτηριστικής καταστάσεως

της συμπλόκου) παρέχει μίαν λογικήν έρμηνείαν της ένισχύσεως της «τριπλής» άπορροφήσεως των άρωματικών ύδρογονανθράκων εις διαλύματα άκυκλογονιδίων (33).

Ό ρόλος της χαρακτηριστικής καταστάσεως του συμπλόκου κατά την μεταφοράν ενεργείας μεταξύ βασικής και τριπλής στάθμης των μορίων δεν έκδηλώνεται μόνον κατά την άπορρόφησιν του φωτός, αλλά και κατά την έκπομπήν του. Πράγματι, έχει παρατηρηθῆ (34) ότι ό λόγος της κβαντικής άποδόσεως του φωσφορισμού προς τον φθορισμόν διαφόρων άρωματικών ύδρογονανθράκων αύξάνει σημαντικώς ένεκα του σχηματισμού συμπλόκων. Παραδείγματος χάριν, εις τά σύμπλοκα του συμμετρικού τρινιτροβενζολίου οι λόγοι των κβαντικών άποδόσεων του φωσφορισμού ως προς τον φθορισμόν της ναφθαλίνης και του άκεναφθενίου αύξάνει περίπου κατά 30 και 75 φορές αντιστοίχως. Με δέκτας περιέχοντας βαρέα άτομα, ως είναι ό τετραχλωροφθαλικός άνυδρίτης, ή αύξησις είναι περισσότερο σημαντική (της τάξεως του  $10^3$ ) ένεκα της συζεύξεως σπιν και τροχιάς (34). Παρατηρήθη επίσης ότι ή σταθμική διασταύρωσις από τον σχηματισμόν συμπλόκου (intersystem crossing) έπηρεάζεται ισχυρότερον παρά ό φωσφορισμός ή ή άπόσβεσις της έκπομπής φωτός. Η ιδιότης αυτή καθιστά τον σχηματισμόν συμπλόκων τρόπον άποσβέσεως φθορισμού (34).

**Τελικαί παρατηρήσεις**

Θά πρέπει και πάλιν να τονίσωμεν ότι διά της χρησιμοποιήσεως μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων παραλείπομεν αναγκαστικώς τά στοιχειά ενεργείας (matrix elements), τά όποια προκύπτουν έκ της ανταλλαγής των ηλεκτρονίων εις τας κυματοσυναρτήσεις. Εύτυχώς όμως, έχομεν κάθε λόγον να πιστεύωμεν (26) ότι ό περιορισμός αυτός της έλευθερίας των ηλεκτρονίων δεν μεταβάλλει σημαντικώς τά άποτελέσματα της μονοηλεκτρονιακής προσεγγίσεως.

Έπίσης έχομεν σιωπηρώς υποθέσει ότι τά D και Α είναι ουδέτερα μόρια. Έάν έν εξ αυτών ή άμφότερα είναι ίόντα, τότε μερικά έκ των προηγούμενων συμπερασμάτων δεν ισχύουν.

Ένδιαφερθέντες κυρίως εις την εξέτασιν του φαινομένου σχηματισμού των συμπλόκων από ενεργειακής πλευράς, έχομεν, λόγω περιορισμού του χώρου, παραλείψει την ανάπτυξιν πολλών έξαιρετικά σπουδαίων κεφαλαίων, ως είναι τά Raman και τά υπέρυθρα φάσματα των συμπλόκων, αι διπολικαί ροπαί, ή μαγνητική έπιδεκτικότητα, ή χημική άπορρόφησις, τά αυτοσύμπλοκα, τά μεταλλικά π σύμπλοκα των άκορέστων ένώσεων και ό φασματοσκοπικός προσδιορισμός της σταθεράς ίσορροπίας των συμπλόκων. Εύτυχώς όμως υπάρχουν δύο έξαιρετικά άρθρα επί των θεμάτων αυτών (35) διά τον ενδιαφερόμενον άναγνώστην.

Η έργασία έπεχορηγήθη υπό του NSF Grant

G-7390 πρὸς τὸ Πανεπιστήμιον Louisiana State.  
 Ὁ συγγραφεὺς εὐχαριστεῖ τὸν χημικὸν κ. Ἰ. Τσαγκάρην διὰ τὰς πολυτίμους κριτικὰς παρατηρήσεις.

## S U M M A R Y

*Aspects of the theory of molecular charge-transfer complexes*

By N. D. CHRISTODOULEAS

This paper deals with the main aspects of the theory of molecular charge-transfer complexes. Its plan is as follows: first, the phenomenology of molecular complexation and the experimental basis of charge-transfer theory are presented as necessary steps for understanding the origin of the theory and its initial premises.

Next, the quantum mechanical formalism is introduced, and extended into the discussion of the most fundamental aspects of charge-transfer complexes, namely the stability of the complex, the energy and intensity of the charge-transfer band, the energy transfer, and the possibilities of intercombinations.

The discussion includes some of the more recent work in this field.

## B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Feigl F.: «Spot Tests in Organic Analysis», 5th Edition, p, 327. Elsevier Publishing Co., N.Y. (1958).
2. Cunningham K. J., Dawson W. and Spring F. S.: *J. Chem. Soc.*, **73**, 4437 (1951).
3. Sheinker Yu. N. and Colouner B. M.: *Invest. Akad. Nauk. S.S.R.*, Ser. Fiz. **17**, 681 (1953).
4. Siele V. I. and Picard J. B.: *Appl. Spectroscopy*, **12**, 8 (1949).
5. Spacu P. and Capiteanu M.: *Analele Univ. «C. I. Parhon»*, Bucuresti, Ser. Stunt Nat. No 14, 77 (1957).
6. Lander S. H., Zahn C. and Pantazopoulos G.: *Chem. and Ind.*, 1145, (1958).
7. Szent-Gyorgyi A.: «Introduction for Sub-molecular Biology», Acad. Press N.Y. (1960).
8. McGlynn S. P.: *Radiation Research Supplement*, **2**, 300 (1960).
9. (a) Hertel E. and Romer G. H.: *Ber. deut. Chem., Ges.* **63B**, 2446 (1930).  
 (b) Hertel E. and Romer G. H.: *Z. Physik. Chem.*, **11B**, 77 (1930).

10. Michaelis L. and Grannick S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1023 (1944).
11. Anderson J. S.: *Nature*, **140**, 533 (1937).
12. Nakamoto K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1739 (1952).
13. Mulliken R. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950); **74**, 811 (1952); *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
14. Briegleb G. and Czekalla J.: *Elektrochem*, **63**, 6 (1959).
15. Hastings S. H., Franklin J. L.: J. C. Schiller and F. A. Matsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2900 (1953).
16. McConnell H., Ham J. S. and Platt J. R.: *J. Chem. Phys.*, **21**, 66 (1953).
17. Reid C. and Mulliken R. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3869 (1954).
18. (a) Nagakura S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 520 (1958).  
 (b) Tsubomura H. and Nagakura S.: *J. Chem. Phys.*, **27**, 819 (1957).
19. Hassel O.: *Mol. Physics*, **1**, 241 (1958).
20. Watanabe K.: *J. Chem. Phys.*, **26**, 543 (1957).
21. Hedges R. M. and Matsen F. A.: *J. Chem. Phys.*, **28**, 950 (1958).
22. Murrell J. N.: *J. Chem. Soc.*, 296 (1959).
23. Franck J., Kuhn H. and Rollefson G.: *Z. Physik*, **43**, 155 (1927).
24. Seward P. R. and Simons J. H.: *J. Chem. Phys.*, **7**, 2 (1939).
25. Burgers T., Hoefnagel M. A., Verkade P. E., Visser H. and Wepster B. M.: *Rec. Trav. Chim.*, **77**, 491 (1958).
26. Murrell J. N.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5037 (1949); *Quart. Revs.*, **15**, 191 (1961).
27. Orgel L. E. and Mulliken R. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4839 (1957).
28. Mulliken R. S., Rieke C. A., Orloff D. and Orloff H.: *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949).
29. Andrews L. J. and Keefer R. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4500 (1952).
30. Smith N.: *Ph. D. Thesis.*, University of Chicago.
31. Evans D. F.: *J. Chem. Soc.*, 1351, 3885 (1957); *ibid.*, 2753 (1953).
32. Tsubomura H. and Mulliken R. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5966 (1960).
33. Kasha M.: *J. Chem. Phys.*, **20**, 71 (1952); S. P. McGlynn, Sunseri R. and Christodouleas N.: *J. Chem. Phys.*, **37**, 1818 (1962).
34. Christodouleas N. and McGlynn S. P.: *J. Chem. Phys.*, **40**, 166 (1964).
35. Andrews L. J.: *Chem. Rev.*, **54**, 713 (1954); McGlynn S. P. *ibid.*, **58**, 413 (1958).

## ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ἡμεμπειρικὴ μελέτη μοριακῶν δομῶν. I. Ἀτομικαὶ καταστάσεις καὶ ἠλεκτραρνητικότης. G. Klorman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1463 (1964). Ὁ συγγραφεὺς προτείνει νέαν μέθοδον ὀρισμοῦ τῆς ἠλεκτραρνητικότητος βασιζομένην ἐπὶ τῶν ἀτομικῶν καταστάσεων τῶν ἀτό-

μων τοῦ μορίου, ἡ ὁποία δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ εἰς ὑπολογισμοὺς ἰδιοτήτων τῶν δεσμῶν.

Ἐν ἀρχῇ ὁ συγγραφεὺς προβαίνει εἰς κριτικὴν ἀνασκόπησην τῶν ὑπαρχόντων ὀρισμῶν τῆς ἠλεκτραρνητικότητος. Κατὰ τοὺς Iczkowski καὶ Margrave ὁ ὀρι-



σμός της ηλεκτραρνητικότητας βασίζεται επί της παρατηρήσεως ότι διαδοχικά δυναμικά Ιονισμού δύνανται να παρασταθούν δια σχέσεως ως ή

$$E(q)a = aq + bq^2 + cq^3 + dq^4 + \dots \quad (1)$$

όπου  $q$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων εις τον φλοιόν σθένους του ατόμου  $A$  και  $a, b, c,$  και  $d$  εμπειρικοί συντελεσταί.

Η ηλεκτραρνητικότης ώρισθη αρχικώς υπό του Pauling ως ή τάσις ενός ατόμου εντός μορίου να προσελκύη ηλεκτρόνια. Ύψ' αυτήν την έννοιαν ή τιμή της πρέπει να είναι το δυναμικόν το όποιον υπάρχει περι το άτομον. Τοῦτο δέ δύναται να ληφθῆ δια παραγωγίσεως της (1) ως πρός το φορτίον :

$$\partial E / \partial q = a + 2bq + 3cq^2 + 4dq^3 + \dots \quad (2)$$

Όταν το φορτίον  $q$  έχει τοιαύτην τιμήν ώστε το άτομον να είναι ουδέτερον, αί λαμβανόμεναι εκ της (2) τιμαί (δια θεωρήσεως μόνον των δύο πρώτων όρων και παραλείψεως των λοιπών) συμφωνούν με τον κατά Mulliken όρισμόν της ηλεκτραρνητικότητος.

Σημασίαν έχει ή διαπίστωσις ότι διάφοροι τιμαί ηλεκτραρνητικότητος λαμβάνονται δια διαφόρους τιμάς του φορτίου  $q$ . Οὕτως ή ηλεκτραρνητικότης δέν είναι πλέον μία σταθερά ιδιότης του ατόμου, αλλά εξαρτάται εκ του φορτίου το όποιον τοῦτο φέρει εντός του μορίου. Η τιμή της είναι μεγάλη όταν το άτομον είναι θετικώς φορτισμένον και μικρά όταν τοῦτο είναι ἀρνητικώς φορτισμένον. Το συμπέρασμα τοῦτο φαίνεται λογικόν, συμφωνεί δέ και με τον όρισμόν του Pauling, κατά τον όποιον όσον θετικώτερον είναι φορτισμένον ένα άτομον, τόσον ισχυρότερον πρέπει να ἔλκη τά ηλεκτρόνια.

Εν ἄλλο επίσης ενδιαφέρον συμπέρασμα είναι ότι ή μεγίστη τιμή της ἐνεργείας σταθεροποιήσεως ενός δεσμοῦ ἐπιτυγχάνεται όταν τά φορτία των ἐκατέρωθεν ατόμων είναι τόσα ώστε να ἐξισοῦνται αί ηλεκτραρνητικότητες αὐτῶν :

$$\partial E / \partial q_A = \partial E / \partial q_B$$

Εν συνεχείᾳ ο συγγραφεὺς παράγει θεωρητικῶς ένα όρισμόν της ηλεκτραρνητικότητος. Τήν ατομικήν κυματικήν συνάρτησιν θεωρεῖ ως ἔχουσιν τήν μορφήν ὀριζούσης Slater. Εἰς τὸν ὑπολογισμόν της ἐνεργείας λαμβάνει ὑπ' ὄψιν και τὰς ἀμοιβαίας ἀπώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους. Ἀλλά δια τὸν ὑπολογισμόν των ἀπαιτουμένων ὀλοκληρωμάτων προτείνει τήν χρησιμοποίησιν τιμῶν ἐμπειρικῶς λαμβανομένων εκ φασματοσκοπικῶν δεδομένων. Τὰς διαφόρους ατομικάς καταστάσεις διακρίνει εις ὀμάδας, ἀναλόγως της τιμῆς της συνισταμένης στροφομῆς ἐξ αὐτοστροφῆς  $S$ . Ἐάν περισσότεραι της μιᾶς ατομικαί καταστάσεις, ἀνήκουσαι εις τήν ἰδίαν ἀπεικόνισιν, ἔχουν τήν αὐτήν ἀπὸλυτον τιμήν της  $S$ , τότε λαμβάνεται τὸ κέντρον βάρους της ἐνεργείας αὐτῶν.

Οὕτως ἀπλοποιοῦνται μεγάλως οἱ ὑπολογισμοί και εὐρίσκειται ότι αἱ ἐνέργειαι των διαφόρων καταστάσεων σθένους δύνανται να ἀποδοθοῦν με ἀρκετὰ καλήν ἀκρίβειαν ὑπὸ της σχέσεως

$$E = \sum_i B_x + 1/2 \sum_{ij} A + \delta + 1/2 \sum_{ij} A^- (1-\delta) \quad (3)$$

όπου τὸ  $\delta$  ἰσοῦται με 1 ἢ 0, ἐάν τὰ ηλεκτρόνια  $i$  και

$j$  ἔχουν αὐτοστροφᾶς παραλλήλους ἢ ἀντιπαραλλήλους ἀντιστοίχως.  $B_x$  είναι ή τιμή του ὀλοκληρώματος το ὀποιον παριστᾶ τήν ἔλξιν ηλεκτρονίου  $i$  ὑπὸ της καρδίας του ατόμου  $X$ .  $A^+$  και  $A^-$  είναι τὰ ὀλοκληρώματα ἀπωθήσεως μεταξύ των ηλεκτρονίων  $i$  και  $j$ , ἐάν αὐτὰ ἔχουν αὐτοστροφᾶς παραλλήλους και ἀντιπαραλλήλους ἀντιστοίχως.

Ο συγγραφεὺς παρέχει εις πίνακα τὰς τιμάς των  $A$  και  $B$ , δια τὰ ἄτομα H, Li, Na, K, C, Si, N, P, O, S, F, Cl, Br και I, ὑπολογισθείσας εκ φασματοσκοπικῶν δεδομένων, δια συγκρίσεως με τήν σχέσιν (3).

Εν τέλει, ἀκολουθῶν ἀναλόγους συλλογισμούς, καταλήγει εις τὸ ότι ή ηλεκτραρνητικότης δέν δύναται να ὀρισθῆ ἐιμῆ μόνον δι' ἄτομον εντός ὀμοιοπολικῶν μορίου. Δι' αὐτὴν δέ τήν περίπτωσιν παρέχει τύπον δια τὸ ὀποιου ή ηλεκτραρνητικότης ὑπολογίζεται εκ των  $A$  και  $B$ . Ἐπίσης παρέχει τὰς τιμάς αὐτῆς δια τὰ ἀναφερθέντα ἄτομα.

**Ἡμειπειρική μελέτη μοριακῶν δομῶν. II. Μοριακοί ὀροι και ἐφαρμογή εις διατομικά μόρια.** G. Klopman. *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4550 (1964). Τους συλλογισμούς τους ὀποίους ἀνέπτυξεν εις τήν προηγουμένην ἐργασίαν (μέρος I) ἐπεκτείνει ἐνταῦτα ο συγγραφεὺς εις τήν μελέτην διατομικῶν μορίων, με τήν προοπτικήν ὑπολογισμοῦ θερμοτήτων σχηματισμοῦ και κατανομῆς φορτίου, δια παρακάμψεως της ἀνάγκης ἐνδιαμέσου ὑπολογισμοῦ των ἀπαιτουμένων ὀλοκληρωμάτων.

Τήν ἐνέργειαν του μορίου ἐκφράζει πρώτον κατά γενικόν τρόπον, λαμβάνων ὑπ' ὄψιν τὸν πλήρη Χαμιλτώνειον του συστήματος. Τὰ μοριακά τροχιακά ἐκφράζει ως γραμμικούς συνδυασμούς ατομικῶν τροχιακῶν με αὐτοστροφᾶς παραλλήλους. Οὕτω τὰ κατελιημένα ὑπὸ ηλεκτρονίων σθένους μοριακά τροχιακά χωρίζονται εις δύο κατηγορίας (+ και -), ἐξ ἐκάστης δέ συγκροτεῖται μία συνολική μοριακή συνάρτησις ὑπὸ μορφὴν ὀριζούσης Slater. Ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις αὐτὰς ἐκφράζεται ή συνολική ἐνέργεια ως συνάρτησις διαφόρων ὀλοκληρωμάτων, ἔλξεως, ἀπωθήσεως, ὑπερκαλύψεως και ἀνταλλαγῆς. Ὡς και εις τήν θεωρίαν Hückel, λαμβάνεται ως μηδενική ή τιμή των ὀλοκληρωμάτων ὑπερκαλύψεως ως και ὄλων των ἀναφερομένων εις ἄτομα του μορίου μη συνδεόμενα ἀμέσως.

Ὑπὸ τὰς ἀπλουστεύσεις αὐτὰς και ἐιδικῶς δια τήν περίπτωσιν διατομικῶν μορίων,  $X - Y$ , ή ἐνέργεια ἐκφράζεται ως :

$$E = 2 C_X^2 (B_X + \Gamma_{Y_A}) + 2C_Y^2 (B_Y + \Gamma_{X_B}) + C_X^4 A_X + C_Y^4 A_Y - \Gamma_{XY} + 4\sqrt{C_X^2 \cdot C_Y^2} \cdot \beta_{XY} - 2C_X^2 \cdot C_Y^2 \cdot \Gamma_{XY}$$

όπου  $A_X, A_Y, B_X$  και  $B_Y$  είναι ὀλοκληρώματα Coulomb, τήν τιμήν των ὀποίων ο συγγραφεὺς ἔχει ὑπολογίσει ἤδη (μέρος I) εκ του φάσματος των μεμονωμένων ατόμων  $X$  και  $Y$ .  $C_X$  και  $C_Y$  είναι οἱ συντελεσταί του γραμμικοῦ συνδυασμοῦ  $\Psi = C_X \phi_X + C_Y \phi_Y$  όπου  $\phi_X$  και  $\phi_Y$  είναι τὰ ατομικά τροχιακά και  $\Psi$  τὸ μοριακόν τροχιακόν εις τὸ ὀποιον εὐρίσκονται ἀμφότερα τὰ ηλεκτρόνια του δεσμοῦ (δηλ.  $2C_X^2$  και  $2C_Y^2$  παριστοῦν τὰς πυκνότητας φορτίου εις τὰ δύο ἄτομα ἀντιστοίχως). Τὸ ὀλοκλήρωμα  $\Gamma_{XY}$  παριστᾶ τήν ἐνέργειαν ἀπώσεως μεταξύ των πυρήνων. Τὰ  $\Gamma_{X_B}$  και  $\Gamma_{Y_A}$  τήν ἐνέργειαν

Έλξεως των ηλεκτρονίων  $a$  και  $b$  υπό των πυρήνων  $X$  και  $Y$  αντίστοιχως. Ένταυθα ο συγγραφεύς εισάγει και νέαν άπλοποίηση (χρησιμοποιηθείσαν και παλαιότερον υπό του Pople), κατά την οποίαν:  $-G_{XY} + G_{Xb} + G_{Ya} - G_{ab} = 0$  όπου  $G_{ab}$  είναι ή ενέργεια άπώσεως μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων του δεσμοῦ. Το  $\beta_{XY}$  είναι ολοκλήρωμα συντονισμού εξαρτώμενον εκ του μήκους του δεσμοῦ μεταξύ  $X$  και  $Y$ .

Ούτως ή ενέργεια δεσμοῦ  $\mathcal{E}$  (ένέργεια ή θερμότης σχηματισμοῦ) εκφράζεται ως συνάρτησις των  $C_X$ ,  $C_Y$ ,  $A_X$ ,  $A_Y$ ,  $B_X$ ,  $B_Y$ ,  $G_{ab}$  και  $\beta_{XY}$ . Πρέπει ακόμη να εκτιμηθῶν τὰ ολοκληρώματα  $G_{ab}$  και  $\beta_{XY}$  και ή ενέργεια να ελαχιστοποιηθῆ ως πρὸς τοὺς  $C_X$  και  $C_Y$ .

Τὰ ολοκληρώματα  $\beta_{XY}$  υπολογίζει ο συγγραφεύς ἐπὶ τῆ βάσει των πειραματικῶς γνωστῶν τιμῶν τῆς ἐνεργείας διασπάσεως των ὁμοιοπολικῶν μορίων  $X-X$  και  $Y-Y$ , συμφώνως πρὸς ὑπόδειξιν του Pauling. Τὸ δὲ ολοκλήρωμα  $G_{ab}$ , εκφράζει ως συνάρτησιν (ίδίαις ἐπινοήσεως) των ἀκτίνων  $r_X$  και  $r_Y$  των ἀτόμων  $X$  και  $Y$  αντίστοιχως, διὰ τὸν υπολογισμόν των ὁποίων προτείνει τὸν τύπον  $\rho = 14.388/2A$ .

Τελικῶς ή ενέργεια δεσμοῦ,  $\mathcal{E}$ , δύναται να εκφρασθῆ ως συνάρτησις των  $C_X$  και  $C_Y$ , εἰς τὴν ὁποίαν ή τιμὴ ὄλων των λοιπῶν μεγεθῶν δύναται να υπολογισθῆ ἐκ του μήκους του δεσμοῦ  $X-Y$ , ἐκ τῆς ἐνεργείας διασπάσεως των μορίων  $X-X$  και  $Y-Y$  και ἐκ του φάσματος των μεμονωμένων ἀτόμων  $X$  και  $Y$ . Έννοεῖται ὅτι, ως συνήθως, αἱ τιμαὶ των  $C_X$  και  $C_Y$  εὐρίσκονται δι' ελαχιστοποίησεως τῆς  $\mathcal{E}$ . Έκ δὲ των τιμῶν τῆς πυκνότητος φορτίου,  $2C_X^2$  και  $2C_Y^2$ , δύναται να υπολογισθῆ ή διπολική ροπή του μορίου και ή σταθερὰ τετραπολικῆς συζεύξεως.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ο συγγραφεύς κατορθώνει να υπολογίσῃ με σχετικῶς καλὴν ἀκρίβειαν διπολικὰς ροπὰς και με ἐξαιρετικὴν ἀκρίβειαν τὴν ἐνέργειαν σχηματισμοῦ και τὴν σταθερὰν τετραπολικῆς συζεύξεως εἰς 80 περίπου διατομικὰ μόρια φέροντα δεσμὸν  $\sigma$ .

Κ. Πολυδωρόπουλος

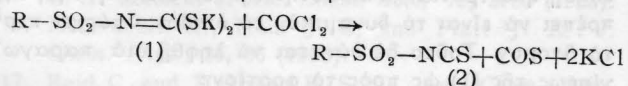
**Τὸ μέλλον τῆς πυρηνικῆς ἐνεργείας. Τὰ προβλήματα ποὺ δημιουργοῦνται.** I. Kowarski, *Energie Nucléaire*, 7, No 2, 63 (1965). Διὰ να δυνηθῆ ή πυρηνική ἐνέργεια να προσφέρῃ ὅ,τι ἀναμένεται ἀπ' αὐτὴν εἰς τὰς ἀύξανόμενας διεθνεῖς εἰς ἐνέργειαν ἀνάγκας, εἶναι ἀπαραίτητον να στραφοῦμε ἀπὸ σήμερα ἐπὶ τῆς προοπτικῆς ἐνὸς μέλλοντος σχετικῶς ἀνωτέρου, με σκοπὸν τὴν κατὰ τὸ δυνατόν ἐκμετάλλευσιν τῆς πυρηνικῆς ἐνεργείας εἰς τὴν βιομηχανίαν, πρὸ τῆς ὀλικῆς ἐξαντλήσεως των ἀποθεμάτων των καυσίμων.

Παράδειγμα ἐφηρμοσμένων ἐρευνῶν πρὸς αὐτὴν τὴν κατεύθυνσιν, ἐδόθη εἰς σχετικὴν ἔκθεσιν τῆς Ἀμερικανικῆς Ἐπιτροπῆς Ἀτομικῆς Ἐνεργείας πρὸς τὸν Πρόεδρον των Ἠνωμένων Πολιτειῶν. Αἱ συνθηκαὶ δμως των Ἠνωμένων Πολιτειῶν δὲν εἶναι πάντοτε προσιταὶ εἰς τὴν Εὐρώπην.

Εἰς τὴν παρούσαν μελέτην ἐξετάζονται οἱ παράγοντες ποὺ θὰ προσδιορίσουν τὰς κατευθύνσεις τῆς ἐρεύνης εἰς τὸ μέλλον. Αἱ κατευθύνσεις αὗται εἶναι κυρίως: τελειοποίησις τῆς τεχνικῆς τῆς ἐκμεταλλεύσεως των φυσικῶν πηγῶν των πυρηνικῶν σχασίμων,

καλλιτέρευσις του τύπου των ἀντιδραστήρων και τέλος τελειοποίησιν του τρόπου μετατροπῆς τῆς πυρηνικῆς εἰς ἄλλας μορφὰς ἐνεργείας. Φ.Ν.

**Σουλφουρλιθοθειοκυανικά ἕλατα** K. Dickoré και E. Kühle *Angew Chem.* 77, 429 (1965). Εὐρέθη ὅτι ἐάν κανεῖς κατεργασθῆ ἰσομοριακὰς ποσότητες ἀλάτων του σουλφουρλιμινοδιθειανθρακικοῦ ὀξέος και φωσγένιον εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωματίου λαμβάνῃ εἰς μεγάλην ἀπόδοσιν τὰς ἀντιστοιχοῦς σουλφουρλιθοθειοκυανικὰς ἐνώσεις κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



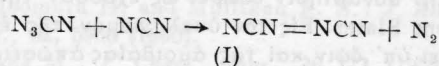
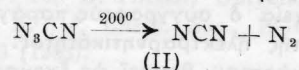
Αὕτη εἶναι ἰσχυρῶς ἐξώθερος λαμβάνουσα χώραν ὑπὸ ψύξιν και χρησιμοποιοῦντες ως ἀντιδραστήρια αἰωρήματα των ἀνύδρων ἀλάτων (1) ἐντὸς ἀδρανῶν διαλυτικῶν μέσων ως τὸ βενζόλιον, ὁ τετραχλωράνθραξ κ.α.

Ὁ καθαρισμὸς των προϊόντων ἐπιτελεῖται ἀπομακρύνοντες τὸ KCl διὰ διηθήσεως ὑπὸ κενὸν και διαχωρισμοῦ ἐν συνεχείᾳ του διαλύτου δι' ἀποστάξεως.

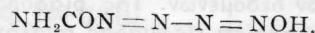
Ἀντὶ του φωσγενίου δυνατόν να χρησιμοποιηθῶν  $PCl_5$  ή τὰ ὀλιγώτερον ἐπωφελῆ θειοσυλοχλωρίδιον και σουλφουρλοχλωρίδιον. Τὰ σουλφουρλιθοθειοκυανικά εἶναι λίαν ἰσχυρὰ μέσα ἀκυλίσεως. Οὕτω ἀντιδρῶν, εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωματίου, μετὰ των ὀμάδων,  $NH-$ , ἀλκοολικὸν ὕδροξύλιον  $-OH$  ή  $SH-$ , ἐνῶ μετὰ των φαινολικῶν ὕδροξυλίων ἀπαιτεῖται περισσότερος χρόνος ἀντιδράσεως ή καταλύτης τριτοταγῆς ἀμίνη.

I. Κοντογιαννάκος

**Ἄζωδικαρβονιτρίλιον.** F. D. Marsh και M. E. Hermes. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1819 (1965). —Οἱ ἀνωτέρω ἐπέτυχον σύνθεσιν του μέχρι τουδε ἀγνώστου ἄζωδικαρβονιτρίλιου (I) διὰ πυρολύσεως κυανοαζιδίου και εἰς ἀπόδοσιν 54%. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν των 2000° C και εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ή σύνθεσις πιστεῖται ὅτι λαμβάνει χώραν μέσω του κυανονιτρενίου (II)



Ἡ σύνθεσις του ἄζωδικαρβονιτρίλιου ἐπεχειρήθη ὑπὸ του H. Wieland και H. Hess [Ber. 42, 4175 (1909)] ἀνεπιτυχῶς διὰ ἀφυδατώσεως του



Ὁ Diels και M. Parguin ἀνεπιτυχῶς ἐπεχείρησαν λήψιν του (I) διὰ ἀφυδατώσεως του ἄζωδικαρβοναμιδίου διὰ  $P_2O_5$ .

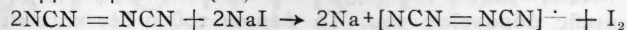
Τὸ ἄζωδικαρβονιτρίλιον εἶναι πτητικὸν κρυσταλλικὸν στερεὸν πορτοκαλερυθροῦ χρώματος Σ.Τ. 35.5-37° C.

Διὰ ἀέριου-ὕγρᾶς χρωματογραφίας ἐδείχθη ὅτι τὸ (I) εἶναι μίγμα ἰσομερῶν *cis*, *trans* μὴ διαχωρισθέντων ἐπὶ του παρόντος.

Ἡ ἐνωσις δρᾷ ως διενόφιλον ἀντιδραστήριον. Διὰ χημικῆς ή ηλεκτρολυτικῆς ἀναγωγῆς δίδει σταθερὰν ρίζαν ἀνιόντος.



Δι' επιδράσεως NaI λαμβάνεται το νατριοαζωδι-καρβονιτριλίδιον (III)



Ἡ ἔνωση (III) εἶναι ἐγχρωμος ἐκρηκτικὴ κόνις.

**Ἐνώσεις θετικῆ ἀλογόνου XI. Αὐθόρμητος ἔνωσης ἄλυσωτῆς ἀντιδράσεως καὶ ἀντίδρασις τοῦ τεταρτοταγοῦς ὑποχλωριούχου βουτυλίου μετὰ ἀκετυλενίου.** C. Walling, L. Heaton and D. D. Turner. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1715 (1965).—Τὸ ὑποχλωριούχον καθὼς καὶ τὸ ὑποβρωμιούχον t-βουτύλιον ἀντιδρῶν ἀυθορμήτως εἰς 0–5° C καὶ εἰς τὸ σκότος δι' ἀπλῆς μίξεως ἄνευ τῆς ἐπενεργείας ὑπεροξειδίου μετὰ στυρολίου καὶ τοῦ 2-βουτινίου. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπιτελεῖται ἔνωσης ἄλυσωτῆς ἀντιδράσεως μέσῳ ριζῶν. Ἡ ἀντίδρασις εἶ-

ναι ἐξώθερμος καὶ ἀρκετὰ σφοδρὰ. Εἰς τὴν περίπτω-σιν τοῦ 2-βουτινίου λαμβάνεται τὸ 1-αλο-2-βουτινιον ὡς κύριον προϊόν. Μερικὰ 1-φαινυλακίγια δίδουν μετὰ τῶν ὑπαλογονούχων t-βουτυλίων βραδυτέρας ἔνώ-σεις. Ἡ ἐξήγησις τῶν ἀνωτέρω ἔνώσεων δίδεται διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι πραγματοποιεῖται οχάσις τοῦ δε-μοῦ O–X ὑπὸ ὑποαλογονούχου t-βουτυλίου καὶ ἄμε-σος προσθήκη τοῦ ἀλογόπου εἰς τὸ σύστημα τῶν π-ἠλεκτρονίων τοῦ ἀκορέστου μορίου. Ἡ ἀνωτέρω ἄπο-ψις ἐνισχύεται διὰ τῆς ἀπομονώσεως ἔνώσεων ὡς τὸ διολοστυρόλιον ἢ διολο-αἰθυλένια. Αἱ τεταρτοταγεῖς βουτοξυ-ρίζαι προσβάλλουν εὐκόλως τὸ ἀκυτυλένιον δίδουσαι προπαργιλικά ἀλογονίδια χωρὶς νὰ προστί-θενται εἰς τὸν διπλοῦν δεσμόν. I. Τσαγκάρης

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

**Παρασκευὴ ἄλκυλοβινυλαιθέρων ἐξ αἰθυλενίου.** Ἡ ἐταιρεία I.C.I. ἐπέτυχε τὴν παρασκευὴν ἄλκυλοβινυ-λαιθέρων ἐξ αἰθυλενίου ἀντὶ ἀκετυλενίου, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν Εὐρώπην καὶ τὴν Ἀμερικὴν. Ἡ νέα μέθοδος θὰ μείωση σημαντικὰ τὶς τιμές, ὑπολο-γίζεται δὲ ὅτι ἡ τιμὴ τοῦ μεθυλοβινυλαιθέρος θὰ εἶ-ναι κατὰ 50% μικρότερα τῶν σημερινῶν, ὅταν ἐντὸς τῶν ἐπομένων ὀλίγων ἐτῶν θὰ ἀρχίσῃ ἡ παραγωγὴ του εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα.

Ἡ Μεγάλη Βρεταννία ἦτο μέχρι τώρα ἡ μόνη με-γάλη βιομηχανικὴ χώρα, ἡ ὁποία δὲν παρήγε ἄλκυ-λοβινυλαιθέρας.

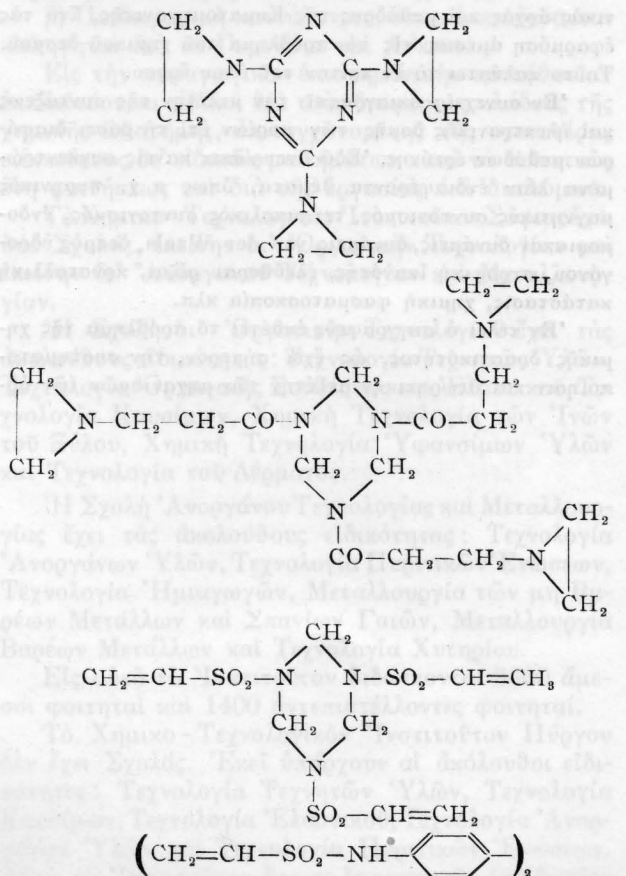
**Διηλεκτρικὴ θέρμανσις καὶ ξήρανσις.** Προσφάτως ἤρ-χισαν χρησιμοποιούμενοι εἰς τὴν βιομηχανίαν ἠλεκτρο-νικοὶ ταλαντωταὶ διὰ τὴν θέρμανσιν καὶ ξήρανσιν ὑλι-κῶν, τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν κακὴν ἠλεκτρικὴν ἀγωγι-μότητα.

Ἡ παραγωγὴ θερμότητος εἰς διηλεκτρικόν, ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομα τῆς νέας μεθόδου, εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ἐναλλασσομένης τάσεως, ἡ ὁποία ἐφαρμόζεται εἰς τὰ ἄκρα τοῦ ὑπὸ τοῦ ταλαντωτοῦ καὶ λόγῳ τῆς ὁποίας προκαλεῖται ἐναλλασσόμενος προσανατολισμὸς τῶν μο-ρίων τοῦ ἠλεκτρικοῦ καὶ ἡ δημιουργία «τριβῶν».

Πλεονέκτημα τῆς νέας μεθόδου εἶναι ὅτι ἡ θέρ-μανσις καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ ξήρανσις ἐπιτυγχάνεται ἐκ τῶν μέσα πρὸς τὸ ἔξω, ἀντὶ τοῦ ἀντιθέτου εἰς τὰς συμβατικὰς μεθόδους, καὶ ἀποφεύγεται ὁ κίνδυνος ὑπερθερμάνσεως. A. Βασιλειάδης

**Νέα μέθοδος στερεώσεως τῶν χρωμάτων ἐπὶ τῶν ὀφασίμων ἰνῶν δι' ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν.** *Text. Manuf.*, **90**, 511 (1964).—Ὡς γνωστόν, ἡ σύνδεσις χρώματος καὶ ἰνὸς δι' ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ ἐπιτυγχάνεται κατὰ τὴν βαφήν διὰ χρωμάτων ἀντιδράσεως, τὰ ὁποῖα πε-ριέχουν ὁμάδας, δυναμένας νὰ ἀντιδράσουν μετ' εὐκι-νήτων ὑδρογόνων τῆς ἰνός. Τὰ χρώματα ἀντιδράσεως ὁμοῦ δὲν δύνανται νὰ ἀντικαταστήσουν ὅλας τὰς ἄλ-λας κατηγορίας, διότι φυσικὰ εἶναι ἀδύνατον νὰ συγ-κεντρῶνουν τὰς ἰδιότητες τῶν ἄλλων χρωμάτων. Δὲν εἶναι δυνατόν π.χ. νὰ ἐπιτευχθῇ δι' αὐτῶν τὸ βάθος τῶν δι' οὐσιαστικῶν χρωμάτων λαμβανομένων ἀποχρώσεων.

Διὰ τῆς νέας μεθόδου καθίσταται δυνατὴ ἡ σύν-δεσις ἑνὸς οἰουδήποτε χρώματος μετὰ τῆς ἰνὸς δι' ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ, ἀρκεῖ τὸ χρῶμα νὰ περιέχῃ εὐ-κίνητα ὑδρογόνα (π.χ. νὰ περιέχῃ ὑδροξυλομάδας ἢ ἀμινομάδας), διὰ χρησιμοποίησεως ἔνώσεων περιεχου-σῶν δύο ἢ περισσοτέρας δραστικὰς ὁμάδας, παρο-μοίας τῶν εἰς τὰ χρώματα ἀντιδράσεως εὐρισκομέ-νων. Αἱ ἔνώσεις αὗται προστίθενται εἰς τὸ λουτρὸν τῆς βαφῆς ἢ τὴν πάσταν τῆς τυποβαφῆς ὡς καὶ τὰ λοιπὰ βοηθητικά, αἰσπουδαίωτεροι δὲ ἐξ αὐτῶν ἔχουν τοὺς κάτωθι τύπους:



**Νέαι μηχαναί τυπώσεως διὰ τελάρων.** *Text. Manuf.*, 90, 369 (1964).—Περιγράφονται μηχαναί διαφόρων τύπων καί συζητούνται τὰ πλεονεκτήματα καί μειονεκτήματα ἐκάστης ἐξ αὐτῶν. Ἐνα μεγάλο μέρος τοῦ ἄρθρου ἀφιερῶνται εἰς τὰς προσπάθειάς κατασκευῆς μηχανῶν χρησιμοποιουσῶν περιστρεφόμενα κυλινδρικά τελάρια.

A. Βασιλειάδης

**Ἄζωτον εἰς τοὺς ἀεροθαλάμους τῶν ἐλαστικῶν τῶν αὐτοκινήτων.** *S. Michelin. Bul. Inform. Techn.*, No 4, (1964).—Εἰς τὴν R. A. T. P. ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ πρῶτην φοράν ἐλαστικά, τῶν ὁποίων οἱ ἀεροθάλαμοι εἶχον πληρωθῆ δι' ἄζωτου. Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα πίεσις ἦτο διὰ τὰ ὀπίσθια ἐλαστικά 9 Bars εἰς τὰ φορτηγὰ

καί 6,5 Bars εἰς τὰ ἐπιβατικά. Τὸ ἄζωτον ἐχρησιμοποιεῖται κατόπιν μακροχρονίων ἐρευνῶν λόγῳ τῆς χημικῆς ἀδρανείας του. Τὸ ἀέριον τοῦτο δὲν καίεται καὶ δὲν διατηρεῖ τὴν καθισιν, διαχέεται ὀλιγότερον τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος καὶ ὡς ἐκ τούτου οἱ ἀεροθάλαμοι διατηροῦν ἐπὶ μακρὸν χρόνον τὴν ἀρχικὴν τῶν πίεσιν. Ἐξ ἄλλου, ἐν ἀέριον μὴ περιέχον ὀξυγόνον, ἀποτελεῖ ἐγγύησιν διὰ τὴν ἀντοχὴν τοῦ ἐλαστικοῦ ἔναντι τῆς γηράσεως. Ἡ γήρασις εἶναι ἰδιαιτέρως καταστρεπτικὴ ἰδίως δι' ἐλαστικά, τὰ ὁποῖα εἶναι προωρισμένα νὰ διατρέξουν ἀρκετάς ἑκατοντάδας χιλιάδων χιλιόμετρων ἐπὶ ὀλόκληρον σειρὰν ἐτῶν.

Φ. Νόμπελι

## ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

«CHIMIE THÉORIQUE» ὑπὸ A. Julg (Prof. à la Faculté des Sciences de Marseille). Dunod, Paris, 1964. Σελίδες 385.

Ἀσφαλῶς πρόκειται περὶ βιβλίου, τὸ ὁποῖον ἀξίζει νὰ προσεχθῆ. Νομίζω ὅτι δὲν θὰ ἦτο ὑπερβολικὸν νὰ λεχθῆ, ὅτι τὸ βιβλίον τοῦ κ. Julg κατορθώνει νὰ δώσῃ μίαν παραστατικὴν εἰκόνα τοῦ κλάδου, ὁ ὁποῖος προέκυψεν διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς Κυματομηχανικῆς εἰς τὴν Χημείαν καί, ἔκτοτε, ἐξακολουθεῖ νὰ ἀναπτύσσεται μὲ διαρκῶς αὐξανόμενον ρυθμὸν.

Ἐν ἀρχῇ ὁ συγγραφεὺς διέρχεται ἐν συντομίᾳ τὰς γενικὰς ἀρχὰς καὶ μεθόδους τῆς Κυματομηχανικῆς, ἵνα τὰς ἐφαρμόσῃ ἀμέσως εἰς τὸ πρόβλημα τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ. Τοῦτο καλύπτει τὸ ἐν τρίτον τοῦ ὅλου ἔργου.

Ἐν συνεχείᾳ σκιαγραφεῖ τὴν μελέτην τῆς συντάξεως καὶ ἠλεκτρονικῆς δομῆς τῶν μορίων ἐπὶ τῇ βάσει διαφόρων μεθόδων ἐρεῦνης. Ἐδῶ ἀνευρίσκει κανεὶς συγκεντρωμένα λίαν ἐνδιαφέροντα θέματα, ὅπως π.χ. πυρηνικὸς μαγνητικὸς συντονισμὸς, τετραπολικὸς συντονισμὸς, ἐνδομοριακαὶ δυνάμεις, δυνάμεις van der Waals, δεσμὸς ὑδρογόνου, στροφικὴ ἰκανότης, ἐλεύθεραι ρίζαι, κρυσταλλικὴ κατάστασις, χημικὴ φασματοσκοπία κλπ.

Ἐν τέλει ὁ συγγραφεὺς ἐκθέτει τὸ πρόβλημα τῆς χημικῆς δραστηριότητος, ὡς ἔχει σήμερον, τὴν συστηματοποίησιν καὶ θεωρητικὴν μελέτην τῶν μηχανισμῶν τῶν ὀρ-

γανικῶν ἀντιδράσεων, ὡς καὶ τῶν φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων.

Ἡ ὕλη τοῦ βιβλίου χωρίζεται εἰς 29 κεφάλαια. Ὁ σχετικῶς μεγάλος ἀριθμὸς τῶν περιλαμβανομένων θεμάτων, ὡς εἶναι φυσικόν, ἐπιβάλλει συντομίαν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῶν. Ὁ συγγραφεὺς προσπαθεῖ νὰ μὴ παρασυρθῆ εἰς ἐπουσιώδεις λεπτομερείας. Ἐφ' ὅσον δὲ εἶναι δυνατόν, ἀποφεύγει τὴν χρῆσιν ἀσυνήθων μαθηματικῶν ἐννοιῶν. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς οὐδὲν θέμα χρησιμοποιεῖ τὴν θεωρίαν τῶν ὁμάδων, τὸν λογισμὸν διὰ μητρῶν κλπ.

Ἡ «Θεωρητικὴ Χημεία» τοῦ κ. Julg θὰ διαβασθῆ μὲ ἐνδιαφέρον ἀπὸ πολλοὺς Χημικοὺς πάσης ἡλικίας. Οἱ ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν ἀσχολούμενοι ἐπαγγελματικῶς εἰς τομεῖς Ἐφηρμοσμένης Χημείας θὰ δυνηθῶν νὰ ἀποκτήσουν μίαν ἀρκετὰ καλὴν ἐνημέρωσιν ἐπὶ τῶν προσφάτων θεωρητικῶν προόδων, διαβάζοντες ἓνα καὶ μόνον βιβλίον καὶ μάλιστα ὄχι ὀγκῶδες. Ἄφ' ἑτέρου, οἱ ἀσχολούμενοι μὲ ἐρευνητικὴν ἐργασίαν συναντοῦν τόσον συχνὰ εἰς τὴν τρέχουσαν βιβλιογραφίαν τὰ περιλαμβανόμενα εἰς τὸ βιβλίον τοῦτο θέματα, ὥστε πολλάκις θὰ χρειασθοῦν νὰ τὸ συμβουλευθοῦν πρὸς διευκρίνισιν ἀποριῶν. Διὰ τοὺς νεωτέρους δὲ, οἱ ὁποῖοι κατὰ τὸ πλεῖστον φιλοδοξοῦν νὰ μετεκπαιδευθοῦν εἰς τὸ ἐξωτερικόν, τὸ βιβλίον τοῦτο ἀποτελεῖ χρησιμώτατον βοήθημα.

Ἡ γλῶσσα τοῦ συγγραφέως εἶναι ἀρκετὰ ἀπλὴ καὶ ἡ ἐκτύπωσις λίαν ἐπιμελημένη. Κ. Πολυδωρόπουλος



## Ὁμιλίες τῶν Βουλγάρων Καθηγητῶν εἰς τὴν Ε.Ε.Χ.

Εἰς τὴν αἴθουσαν διαλέξεων τῆς Ε.Ε.Χ. τὴν Παρασκευὴν 19 Μαρτίου 1965 καὶ ὥραν 8 μ. μ. ἐνώπιον πυκνοῦ ἀκροατηρίου ἐκ Καθηγητῶν τῶν Ἀνωτάτων Ἐκπαιδευτικῶν Ἰδρυμάτων, Χημικῶν καὶ ἄλλων ἐπιστημόνων, οἱ μετέχοντες 4 Καθηγηταὶ τῆς προσκληθείσης ὑπὸ τῆς Ε.Ε.Χ. ἐπισήμου ἀντιπροσωπείας τῆς Ἑνώσεως τῶν Βουλγάρων Ἐπιστημόνων ὠμίλησαν ἐπὶ θεμάτων προγραμματισθέντων ἐκ τῶν προτέρων κατὰ παράκλησιν τοῦ Διοικ. Συμβουλίου τῆς Ε.Ε.Χ. Ἐπὶ τῶν ὁμιλιῶν αὐτῶν διεξήχθησαν συζητήσεις καὶ ἐζητήθησαν πληροφορίες ὑπὸ τοῦ ἀκροατηρίου, αἱ ὁποῖαι καὶ ἐδόθησαν ἐν πλάτει ὑπὸ τῶν κ. κ. ὁμιλητῶν.

Κατωτέρω δημοσιεύονται αἱ γενόμεναι 4 ὁμιλίες κατὰ μετάφρασιν τοῦ κ. Τούλ.

### Περὶ ἐκπαίδευσως Χημικῶν καὶ Μηχανικῶν ἐν Βουλγαρίᾳ.

Ὁμιλία Καθηγητοῦ Δρ. Κ. Ντίμοφ, Διευθυντοῦ τῆς Ἀνωτάτης Ἐκπαίδευσως εἰς τὸ Ὑπουργεῖον Παιδείας τῆς Λαϊκῆς Δημοκρατίας τῆς Βουλγαρίας.

Ἀξιότιμοι συνάδελφοι,

Θὰ ἐπεθύμουν ἐν πρώτοις ἐν ὀνόματι τῆς ἰδικῆς μας ἀποστολῆς νὰ ἐκφράσω τὰς θερμὰς μας εὐχαριστίας εἰς τὸν Πρόεδρον τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν, κύριον Τερμεντζήν, καὶ τὸν Γραμματέα αὐτῆς κύριον Καρνήν, διὰ τὴν ἀξιαγάπητον πρόσκλησίν των νὰ ἐπισκεφθῶμεν τὴν χώραν σας!

Σὰς εὐχαριστοῦμεν ἐπίσης διὰ τὴν διδομένην εἰς ἡμᾶς δυνατότητα νὰ γνωρίσωμεν σᾶς, τὰς Ἀνωτάτας Σχολὰς σας, τὰ Ἰνστιτοῦτα Ἐρευνῶν καὶ μερικὰς ἐπιχειρήσεις τῆς Χημικῆς Βιομηχανίας!

Εὐχαριστῶ ἐπίσης τοὺς ἰθύνοντας τοὺς Ἑλληνας Χημικούς, ὅτι δίδουν εἰς τὴν ἀποστολήν μας τὴν δυνατότητα νὰ παράσχῃ τὰς παρούσας πληροφορίες!

Ἐγὼ καὶ οἱ συνάδελφοί μου ἐπιθυμοῦμεν συντόμως νὰ σᾶς ἐνημερώσωμεν περὶ τῆς Ἐκπαίδευσως τῶν Χημικῶν καὶ Μηχανικῶν ἐν Βουλγαρίᾳ, περὶ τῆς Ὄργανώσεως τῶν Χημικῶν Ἰνστιτουτῶν ὡς πρὸς τὴν Βουλγαρικὴν Ἀκαδημίαν Ἐπιστημῶν καὶ τὴν Ἐπιτροπὴν διὰ Χημείαν καὶ Μεταλλουργίαν, περὶ τῆς Ὄργανώσεως τῶν Ἐρευνῶν ἐπὶ τοῦ πεδίου τῆς Χημείας καὶ ἐπὶ τῆς Ὄργανώσεως τῶν Βουλγάρων Χημικῶν καὶ Μηχανικῶν.

Εἰς τὴν Βουλγαρίαν ὑφίσταται ἐν Πανεπιστημίῳ καὶ 25 ἄλλαι Ἀνώταται Σχολαί, ὅπου σπουδάζουν περίπου 80.000 φοιτηταί, ἐκ τῶν ὁποίων πλέον τῶν 10% (8550) ἐκπαιδεύονται εἰς Χημείαν καὶ Βιομηχανικὴν Χημείαν.

Χημικοὶ μορφώνονται παρ' ἡμῖν εἰς τὰς ἀκολουθούς Ἀνωτάτας Σχολὰς καὶ Σχολὰς: εἰς τὴν Χημικὴν Σχολὴν τοῦ Πανεπιστημίου Σόφιας, εἰς τὸ Χημικο-Τεχνολογικὸν Ἰνστιτοῦτον Σόφιας, εἰς τὸ Χημικο-Τεχνολογικὸν Ἰνστιτοῦτον Πύργου, εἰς τὸ Ἰνστιτοῦτον διὰ Τεχνολογίαν τῆς Βιομηχανίας Ἐδωδίων Φι-

λιππουπόλεως, εἰς τὸ Παιδαγωγικὸ - Μαθηματικο - Φυσικὸν Ἰνστιτοῦτον Φιλιππουπόλεως.

Ἡ παλαιότερα Ἀνωτάτη Σχολὴ εἶναι τὸ Πανεπιστήμιον Σόφιας. Εἰς τὴν Χημικὴν Σχολὴν τοῦ Πανεπιστημίου ἐκπαιδεύονται περίπου 1300 φοιτηταί. Ὑφίστανται δύο κατευθύνσεις ἐπαγγελματικῆς ἐκπαίδευσως.

α) Παραγωγικο - ἐπιστημονικὴ κατεύθυνσις, ὅπου ἐκπαιδεύονται στελέχη προοριζόμενα δι' Ἰνστιτοῦτα Ἐρεῦνης καὶ διάφορα ἄλλα ἐργαστήρια.

β) Παιδαγωγικὴ κατεύθυνσις, ὅπου ἐκπαιδεύονται καθηγηταὶ διὰ τὰ Γυμνάσια καὶ Λύκεια.

Εἰς τὴν παραγωγικο - ἐπιστημονικὴν κατεύθυνσιν ἐκπαιδεύονται εἰδικοὶ διὰ τοὺς διαφόρους κλάδους τῆς χημικῆς ἐπιστήμης, ἐπιτυγχανομένης τῆς στενοτέρας εἰδικεύσεως δι' εἰδικῶν μαθημάτων κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη φοιτήσεως καὶ διὰ τῆς ἐργασίας ἐπὶ διπλώματι.

Τὸ Χημικο - Τεχνολογικὸν Ἰνστιτοῦτον Σόφιας ἔχει δύο Σχολὰς, ἐκείνην δι' Ὄργανικὴν Τεχνολογίαν καὶ ἐκείνην δι' Ἀνόργανον Τεχνολογίαν καὶ Μεταλλουργίαν.

Ἡ Σχολὴ δι' Ὄργανικὴν Τεχνολογίαν ἔχει τὰς ἀκολουθούς εἰδικότητας: Τεχνολογία Τεχνητῶν Ὑλῶν, Τεχνολογία Ὄργανικῆς Σύνθεσεως καὶ Ἐλαστικοῦ, Τεχνολογία Καυσίμων, Χημικὴ Τεχνολογία τῶν Ἰνῶν τοῦ Ξύλου, Χημικὴ Τεχνολογία Ὑφανσίμων Ὑλῶν καὶ Τεχνολογία τοῦ Δέρματος.

Ἡ Σχολὴ Ἀνοργάνου Τεχνολογίας καὶ Μεταλλουργίας ἔχει τὰς ἀκολουθούς εἰδικότητας: Τεχνολογία Ἀνοργάνων Ὑλῶν, Τεχνολογία Πυριτικῶν Ἐνώσεων, Τεχνολογία Ἡμιαγωγῶν, Μεταλλουργία τῶν μὴ Βαρέων Μετάλλων καὶ Σπανίων Γαιῶν, Μεταλλουργία Βαρέων Μετάλλων καὶ Τεχνολογία Χυτηρίου.

Εἰς αὐτὸ τὸ Ἰνστιτοῦτον διδάσκονται 3600 ἄμεσοί φοιτηταὶ καὶ 1400 ἀντεπιστέλλοντες φοιτηταί.

Τὸ Χημικο - Τεχνολογικὸν Ἰνστιτοῦτον Πύργου δὲν ἔχει Σχολὰς. Ἐκεῖ ὑπάρχουν αἱ ἀκόλουθοι εἰδικότητες: Τεχνολογία Τεχνητῶν Ὑλῶν, Τεχνολογία Καυσίμων, Τεχνολογία Ἐλαστικοῦ, Τεχνολογία Ἀνοργάνων Ὑλῶν καὶ Τεχνολογία Πυριτικῶν Ἐνώσεων. Αὐτὸ τὸ Ἰνστιτοῦτον ἤρχισε λειτουργοῦν ἀπὸ διετίας

καὶ ἔχει εἰς τὰ δύο τοῦ ἔτη σπουδῶν 500 φοιτητάς.

Τὸ Ἰνστιτούτον τῆς Βιομηχανίας Ἐδωδίων Φιλιππουπόλεως ἐκπαιδεύει τοὺς ἀκολούθους εἰδικούς: Τεχνολογία τῆς Συντηρήσεως Ἐδωδίων, Τεχνολογία Ζυμώσεως, Τεχνολογία Ἀρτοποιίας καὶ Τεχνολογία Λιπαρῶν Ὑλῶν.

Τὰ ὑπόλοιπα χημικὰ ἐκπαιδευτήρια, ἔξαιρέσει τοῦ παιδαγωγικοῦ Ἰνστιτούτου Φιλιππουπόλεως, ὅπου ἐκπαιδεύονται μόνον στελέχη προοριζόμενα ὡς καθηγητὰί μέσων σχολῶν, ἐκπαιδεύουν εἰδικούς εἰς τοὺς διαφόρους κλάδους τῆς χημικῆς Τεχνολογίας.

Ἡ σπουδὴ εἰς τὰς Ἀνωτάτας Χημικὰς Σχολὰς διαρκεῖ δέκα ἑξάμηνα (μόνον εἰς τὴν παιδαγωγικὴν κατεύθυνσιν εἶναι ὀκτὼ ἑξάμηνα). Ἐξ αὐτῶν 9 εἶναι ἑξάμηνα ἐκπαιδεύσεως καὶ 1 ἑξάμηνον ἐπεξεργασίας καὶ ὑπερασπίσεως τῆς ἐργασίας ἐπὶ διπλώματι. Μετὰ τὸ πρῶτον, τρίτον καὶ τέταρτον ἔτος σπουδῶν ἐκτελοῦν οἱ φοιτητὰὶ πρακτικὴν ἐξάσκησιν εἰς χημικὰς ἐπιχειρήσεις. Οἱ φοιτητὰὶ τῆς παραγωγικο-ἐπιστημονικῆς κατευθύνσεως τῆς χημικῆς σχολῆς ἐκτελοῦν τὴν πρακτικὴν τῶν ἐξάσκησιν εἰς κέντρα ἐρευνῶν κατὰ τὴν σπουδὴν τους.

Εἰς τὸ Χημικο-Τεχνολογικὸν Ἰνστιτούτον Σόφιας, εἰς τὴν Χημικὴν Σχολὴν τοῦ Πανεπιστημίου Σόφιας καὶ εἰς τὸ Ἰνστιτούτον Βιομηχανίας Ἐδωδίων Φιλιππουπόλεως ἐκπαιδεύονται ἐπίσης ἀντεπιστέλλοντες φοιτητὰί. Ἡ σπουδὴ τῶν διαρκεῖ 13 ἑξάμηνα. Εἰς τὸ τελευταῖον ἑξάμηνον ἐργάζονται αὐτοὶ οἱ φοιτητὰὶ πειραματικῶς ὑπερασπίζοντες ἐν συνεχείᾳ τὴν ἐργασίαν τῶν ἐπὶ διπλώματι.

Οἱ ἄμειστοι καὶ οἱ ἀντεπιστέλλοντες φοιτητὰὶ διδάσκονται κατὰ τὴν σπουδὴν τῶν 30-35 θέματα.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον εἶναι ὠργανωμένη ἡ ἐκπαίδευσις τῶν χημικῶν καὶ χημικῶν μηχανικῶν εἰς τὴν χώραν μας.

Αὐτὸ τὸ εἶδος ἐκπαιδεύσεώς μας δίδει καλὰ ἀποτελέσματα.

Ἐφ' ὅσον ἓνα σύστημα ὑπόκειται εἰς τελειοποιήσεις, εἶναι ὠφέλιμος ἡ ἀνταλλαγὴ πείρας μεταξὺ τῶν χωρῶν μας.

Ἐκκινουῦντες ἀπὸ αὐτοὺς τοὺς συλλογισμοὺς ἐπεμελήθημεν νὰ μάθωμεν τὴν πείραν σας εἰς τὴν ἐκπαίδευσιν τῶν χημικῶν καὶ χημικῶν μηχανικῶν, διὰ τὴν ὁποίαν σὰς εὐχαριστοῦμεν, γνωστοποιῦντες εἰς σὰς τὴν ἰδικὴν μας πείραν.

#### Περὶ Ἰνστιτούτων Χημικῶν Ἐρευνῶν τῆς Βουλγαρικῆς Ἀκαδημίας Ἐπιστημῶν καὶ τῆς ἐκπαιδεύσεως εἰς αὐτά.

Ὁμιλία τοῦ Καθηγητοῦ Δρ. Γκ. Μπλισνάκωφ, Διευθυντοῦ τοῦ Ἰνστιτούτου διὰ Γενικὴν καὶ Ἀνόργανον Χημείαν τῆς ΒΑΕ.

Ἀξιότιμοι Κυρίαὶ καὶ Κύριοι,

Ἀγαπητοὶ συνάδελφοι,

Εἰς τὴν Λαϊκὴν Δημοκρατίαν τῆς Βουλγαρίας ὑφίστανται μερικοὶ τύποι ἐπιστημονικῶν Ἰδρυμάτων, εἰς τὰ ὁποῖα ἐκτελοῦνται ἔρευναι ἐπὶ τοῦ πεδίου τῆς Χημείας. Ταῦτα εἶναι εἰς πρώτην γραμμὴν τὰ Χημικὰ Ἰνστιτούτα τοῦ τμήματος διὰ χημικὰς ἐπιστήμας

τῆς ΒΑΕ (Βουλγαρικὴ Ἀκαδημία Ἐπιστημῶν) καὶ μερικὰ Ἀνωτάται Σχολαὶ μὲ χημικὴν κατεύθυνσιν ἐκπαιδεύσεως. Ἐκτὸς τούτου ὑφίσταται σειρά ἐπιστήμων Ἰνστιτούτων καὶ Βάσεων Τεχνικῆς Ἀναπτύξεως. Αἱ τελευταῖαι εὐρίσκονται εἰς τὸ πεδῖον τῶν ἐπιχειρήσεων.

Εἰς τὰ Χημικὰ Ἰνστιτούτα τῆς ΒΑΕ, εἰς τὴν Χημικὴν Σχολὴν τοῦ Πανεπιστημίου, καθὼς καὶ εἰς σειράν ἐδρῶν τῶν Χημικῶν Ἀνωτάτων Σχολῶν κατευθύνονται αἱ ἔρευναι κυρίως πρὸς βασικὰ πεδία τῆς χημικῆς ἐπιστήμης.

Τὰ προβλήματα εἶναι συνδεδεμένα εἴτε μὲ ὠρισμένα βασικὰ ζητήματα τῆς χημικῆς ἐπιστήμης καὶ ἔχουν κυρίως θεωρητικὴν σημασίαν, εἴτε εἶναι ἐνδιαφέροντος ἐκ προοπτικῆς ἀποβλεπούσης εἰς ἀνάπτυξιν τῆς Χημικῆς Βιομηχανίας.

Τὰ ἐπίσημα Ἰνστιτούτα καὶ αἱ Βάσεις Τεχνικῆς Ἀναπτύξεως τῶν ἐπιχειρήσεων ἐργάζονται ἐπὶ προβλημάτων, τὰ ὁποῖα συνδέονται στενῶς μὲ τὴν βελτίωσιν καὶ διεύρυσιν τεχνολογικῶν μεθόδων καὶ τὴν εἰσαγωγὴν νέων τοιούτων.

Ὁ συντονισμὸς ὅλων τῶν βασικῶν ἐρευνῶν ἐπὶ τοῦ πεδίου τῆς Χημείας εἰς τὴν χώραν μας διενεργεῖται ἀπὸ τὸ τμήμα Χημικῶν Ἐπιστημῶν τῆς ΒΑΕ. Ἐπὶ τῷ σκοπῷ αὐτῷ ἰδρύθησαν μερικὰ ἐπιτροπαὶ συντονισμοῦ, ἐκ τῶν ὁποίων ἐκάστη περιλαμβάνει ὠρισμένον πεδῖον ἐρευνῶν. Εἰς τὰς ἐπιτροπὰς ἀσχολοῦνται οἱ καλύτεροι εἰδικοί μας τοῦ ἀντιστοίχου πεδίου.

Αἱ ἐπιτροπαὶ συντονισμοῦ ἔχουν τὸν σκοπὸν νὰ ὀρίσουν, ποῖαι ἔρευναι, ἐκ τῶν προτεινομένων ὑπὸ τῶν Ἐπιστημονικῶν Συμβουλίων τῶν Ἰνστιτούτων καὶ Ἀνωτάτων Σχολῶν, ἔχουν σήμερα τὸ μέγιστον ἐνδιαφέρον διὰ τὴν ἐπιστήμην καὶ τὴν βιομηχανίαν. Οἱ διευθύνται τῶν Ἰνστιτούτων Ἐρεῦνης καὶ Ἀνωτάτων Σχολῶν εἶναι ὑποχρεωμένοι νὰ λαμβάνουν ὑπ' ὄψιν τοὺς αὐτὰς τὰς συμβουλὰς, ὑποστηρίζοντες κυρίως αὐτὰ τὰ θέματα διὰ μέσων καὶ προσώπων, τὰ ὁποῖα ἔχουν τὴν μέγιστην σημασίαν διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς Χημικῆς Ἐπιστήμης καὶ Τεχνολογίας. Ὑπ' αὐτὴν τὴν ἐπιτροπὴν δίδεται ἰδιαίτερα προσοχὴ εἰς προβλήματα, τὰ ὁποῖα μετὰ ἐνδελεχῆ ἔλεγχον τῆς διευθύνσεως τῆς Ἀκαδημίας, εἰσάγονται εἰς τὸ κρατικὸν σχέδιον διὰ τὴν ἐπιστήμην καὶ τὴν τεχνικὴν πρόοδον.

Ἐπειδὴ ὁ συνάδελφός μου Κύριος Μόνεφ θὰ σὰς ἐνημερώσῃ πληρέστερον ἐπὶ τῆς ὀργανώσεως τῶν ἐργασιῶν ἐρεῦνης εἰς τὰ ἐπίσημα Ἰνστιτούτα, θὰ ἐπεθύμουν μόνον νὰ προσθέσω, ὅτι κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐγκαθιστῶνται εἰς τὰς Ἀνωτάτας Σχολὰς εἰδικὰ ἐργαστήρια ἐρευνῶν, τὰ ὁποῖα κατόπιν συνομολογήσεως συμβάσεως μὲ τὰς χημικὰς ἐπιχειρήσεις καταγίνονται μὲ συγκεκριμένα προβλήματα, ἐνδιαφέροντα τὴν βιομηχανίαν. Ἡ πιστοδότησις αὐτῶν τῶν ἐργαστηρίων γίνεται πλήρως ἀπὸ τὰς ἐπιχειρήσεις, εἰς τὰς ὁποίας παραδίδονται ὅλα τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα.

Τὸ τμήμα τῶν χημικῶν ἐπιστημῶν τῆς ΒΑΕ ἀποτελεῖται ἀπὸ τὰ ἀκόλουθα τρία Ἰνστιτούτα:

Ἰνστιτούτον διὰ Γενικὴν καὶ Ἀνόργανον Χημείαν

Ἰνστιτούτον διὰ Ὄργανικὴν Χημείαν

Ἰνστιτούτον διὰ Φυσικοχημείαν.

Ἐκαστὸν Ἰνστιτούτον ἀποτελεῖται ἐκ μερικῶν τμη-



μάτων και εργαστηρίων, εις τὰ ὅποια συνήθως ἐργάζονται 10 - 15 πρόσωπα. Οὕτως ὑφίστανται εἰς τὸ Ἰνστιτούτον διὰ Γενικὴν καὶ Ἀνόργανον Χημεῖαν τὰ ἀκόλουθα τμήματα :

Δι' Ἀναλυτικὴν Χημεῖαν, διὰ προσρόφῃσιν καὶ ἀνόργανον κατάλυσιν, διὰ μεθόδους ἀνταλλαγῆς μαζῶν κλπ.

Εἰς τὸ Ἰνστιτούτον δι' Ὄργανικὴν Χημεῖαν ὑφίστανται τὰ ἀκόλουθα τμήματα :

Δι' ὄργανικὴν σύνθεσιν, δι' ὄργανικὴν κατάλυσιν, χημεῖαν τῶν λιπαρῶν ὑλῶν, φυσικαὶ ὕλαι, χημεῖα τῶν λευκωμάτων κλπ.

Εἰς τὸ Ἰνστιτούτον Φυσικοχημείας δύνανται νὰ ἀπαριθμηθῶν τὰ ἀκόλουθα τμήματα :

Διὰ τὴν κινητικὴν τῆς δημιουργίας φάσεων καὶ αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων, διὰ ἠλεκτροχημεῖαν καὶ διάβρωσιν τῶν μετάλλων, διὰ φυσικοχημεῖαν τοῦ στερεοῦ σώματος, διὰ φυσικοχημεῖαν τῶν ὁριακῶν ἐπιφανειῶν κλπ.

Ἐπὶ κεφαλῆς τῶν τμημάτων ἴστανται καθηγηταί, ὑφηγηταὶ ἢ ὑπερεπιστημονικοὶ συνεργάται. Μερικοὶ τῶν καθηγητῶν εἶναι μέλη ἢ ἀντεπιστέλλοντα μέλη τῆς Ἀκαδημίας. Ὅλοι οἱ ἐπιστημονικοὶ συνεργάται ἐνὸς τμήματος ἐργάζονται ἐπὶ ἐνὸς ἢ περισσοτέρων προβλημάτων, ἀλλὰ ἐπὶ ὁρισμένου πεδίου τῆς χημείας.

Εἰς τὰ Ἰνστιτούτα ὑφίστανται διάφορα ἐργαστήρια διὰ τὴν κατασκευὴν καὶ συντήρησιν τῶν συσκευῶν.

Ἡ ἐπιστημονικὴ ἐργασία ἐκτελεῖται εἰς ἕκαστον Ἰνστιτούτον βάσει ὁρισμένου σχεδίου, τὸ ὁποῖον ἐγκρίνεται ἐτησίως ὑπὸ τῆς ἐπιστημονικῆς ἐπιτροπῆς τοῦ Ἰνστιτούτου καὶ ἐπικυρώνεται ὑπὸ τῆς γενικῆς συνελεύσεως τοῦ τμήματος διὰ χημικὰς ἐπιστήμας καὶ τοῦ περιοδικοῦ τῆς Ἀκαδημίας.

Τὸ εἶδος τῶν θεμάτων τῶν σχεδίων ἐρεῦνης προτείνεται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὑπὸ τῶν διευθυνόντων ἐπιστημονικῶν συνεργατῶν. Μία σειρά θεμάτων προτείνεται ὁμως ἐπίσης ἀπὸ κρατικὰς ὑπηρεσίας καὶ ἐπιχειρήσεις.

Τὸ γενόμενον ἀποδεκτὸν καὶ ἐπικυρωμένον σχέδιον ἐπιστημονικῶν ἐρευνῶν καθίσταται ὑποχρέωσις δι' ὅλους τοὺς συνεργάτας. Ἀποκλίσεις ἐπιτρέπονται μόνον εἰς περιπτώσεις, κρινομένης ὡς σκοπίμου.

Τὰ θέματα θεωρητικοῦ ἐνδιαφέροντος περατοῦνται συνήθως μὲ μίαν δημοσίευσιν. Ἐκαστον Ἰνστιτούτον ἐκδίδει ἐτησίως ἓνα τόμον ἀνακοινώσεων του, αἵτινες ἐκτυποῦνται εἴτε εἰς βουλγαρικὴν μετὰ δύο ξενογλώσσων περιλήψεων εἴτε εἰς μίαν ξένην γλώσσαν (γαλλικὴν, γερμανικὴν, ἀγγλικὴν ἢ ρωσικὴν) μετὰ περιλήψεως εἰς βουλγαρικὴν. Ἡ Βουλγαρικὴ Ἀκαδημία Ἐπιστημῶν ἐκδίδει μηνιαίως περιοδικὸν μὲ ἐκθέσεις τῆς ΒΑΕ, εἰς τὸ ὁποῖον δημοσιεύονται σύντομοι ἀνακοινώσεις μόνον εἰς ξένας γλώσσας. Τὰ περιοδικὰ τῆς ΒΑΕ ἀποστέλλονται εἰς ὅλον τὸν κόσμον, ἀναφερόμενα ὑφ' ὅλων τῶν περιοδικῶν ἀναφορᾶς. Τὰ θέματα, τὰ ὅποια παρέχουν δυνατότητα ἀμέσου πρακτικῆς ἐφαρμογῆς, λαμβάνουν διπλώματα εὐρεσιτεχνίας ἐπ' ὀνόματι τοῦ συντάκτου αὐτῶν. Τὰ θέματα δύνανται ἐπίσης νὰ προταθῶν δι' ἔλεγχον ἐπιχειρήσεων ἢ δι' εἰσαγωγὴν εἰς τὴν βιομηχανίαν. Ὑφίστανται διά-

φορα βραβεῖα θεωρητικῆς καὶ ἐφαρμοσίμου ἐπιδόσεως εἰς τὴν ἐργασίαν ἐρεῦνης.

Εἰς τὰ ἐργαστήρια τῶν Ἰνστιτούτων κατασκευάζονται ἐπιστημονικαὶ καὶ εἰς πολλὰς περιπτώσεις πρωτότυποι συσκευαί. Τὰ καλύτερα καὶ εὐρύτερου ἐνδιαφέροντος δείγματα αὐτῶν προτείνονται διὰ παραγωγὴν εἰς ἀντιστοίχους ἐπιχειρήσεις. Διὰ συσκευὰς εἰσαγομένης εἰς τὴν βιομηχανίαν λαμβάνουν οἱ ἐφευρέται ἐπὶ πλέον ἀμοιβήν.

Εἰς τὰ Ἰνστιτούτα τῆς Βουλγαρικῆς Ἀκαδημίας Ἐπιστημῶν ἐκπαιδεύονται στελέχη ἐρεῦνης. Πολλοὶ φοιτηταί, κυρίως τῆς χημικῆς σχολῆς τοῦ Πανεπιστημίου, ἐκτελοῦν ἐκεῖ τὴν φροντιστηριακὴν τῶν ἐξάσκησιν καὶ τὰς ἐπὶ διπλώματι ἐργασίας τῶν κατὰ τὰ δύο τελευταῖα ἐξαμήνα τῆς σπουδῆς τῶν. Μερικοὶ καλύτεροι φοιτηταὶ τῶν ἀρχικῶν ἐξαμηνῶν μὲ εἰδικὸν ἐνδιαφέρον ἐρχονται κατὰ τὴν σχολὴν τῶν καὶ βοηθοῦν εἰς τὰς ἐπιστημονικὰς ἐρεῦνας. Μέγας ἀριθμὸς ἐπιστημονικῶν συνεργατῶν ἐργάζονται δι' ἰδικὰς τῶν διατριβὰς.

Εἰς τὴν χώραν μας ὑφίστανται δύο ἐπιστημονικοὶ βαθμοί : Ὑποψήφιος τῶν ἐπιστημῶν καὶ διδάκτωρ τῶν ἐπιστημῶν.

Ὁ βαθμὸς « Ὑποψήφιος τῶν ἐπιστημῶν » ἀποκτάται μετὰ τὴν ὑπεράσπισιν μιᾶς διατριβῆς, ἐπεξεργασμένης εἴτε ἀνεξαρτήτως, εἴτε ὑπὸ καθοδήγησιν. Ἡ διατριβὴ περιλαμβάνει συνήθως μερικὰς δημοσιεύσεις καὶ μέρος μὴ δημοσιευθεισῶν ἐρευνῶν.

Ὁ βαθμὸς « Διδάκτωρ τῶν Ἐπιστημῶν » ἀπονέμεται μετὰ ὑπεράσπισιν διατριβῆς, ἀποτελούσης συμπεράσμα πολυετῶν ἐρευνῶν καὶ ἐχούσης οὐσιώδη σημασίαν διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς ἐπιστήμης ἢ τεχνολογίας, ὡς ἀνοιγούσης νέας ὁδοὺς καὶ νέα πεδία ἐρεῦνης.

#### Περὶ τῶν Ὁργανώσεων τῶν Χημικῶν καὶ Χημικῶν - Μηχανικῶν ἐν Βουλγαρίᾳ.

Ὁμιλία Καθηγητοῦ Δρ. Η. Βοντενιτσάρωφ, Γραμματέως τοῦ Συνδέσμου τῶν Ἐπιστημονικῶν Ἐργατῶν ἐν Βουλγαρίᾳ.

Ἄξιότιμοι Κυρίαὶ καὶ Κύριοι,

Ἄγαπητοὶ συνάδελφοι,

Τὸν Νοέμβριον 1964 ἐώρτασεν ἡ ἐπιστημονικὴ δημοσιότης ἐν Βουλγαρίᾳ τὴν εἰκοσαετίαν ἀπὸ τῆς ἰδρύσεως τοῦ Συνδέσμου Ἐπιστημονικῶν Ἐργατῶν.

Ὁ Σύνδεσμος Ἐπιστημονικῶν Ἐργατῶν εἶναι κοινωνικο - μορφωτικὸς σύλλογος μὲ ἔδραν τὴν Σόφιαν. Εἶναι ἐλευθέρου καὶ ἀνεξάρτητος ὁργάνωσις μὲ ιδιαίτερον καταστατικόν, ἐγκειμένη ὑπὸ τῆς Γενικῆς Συνελεύσεως.

Οἱ σκοποὶ τοῦ Συνδέσμου εἶναι :

α) Ἡ διάδοσις ἐπιστημονικῶν γνώσεων εἰς τὸν λαὸν καὶ ὁ ἀγὼν διὰ μόνιμον εἰρήνην καὶ δημοκρατίαν.

β) Ἡ ἐξασφάλισις συνθηκῶν δι' ἐπιστημονικὴν δημιουργίαν τῶν μελῶν του.

γ) Ἡ σύνδεσις καὶ διατήρησις σχέσεων μὲ διεθνεῖς καὶ ἐξωτερικὰς Ὁργανώσεις καὶ Ἰνστιτούτα, ὡς ἐπίσης μὲ ξεχωριστοὺς ἐπιστημονικοὺς ἐργάτας τοῦ ἐξωτερικοῦ ἐπὶ τῷ σκοπῷ ἐπιστημονικῶν ἀνταλλαγῶν καὶ μορφωτικῆς συνεργασίας.

Τοὺς ἄνω σκοποὺς ἐπιτυγχάνει ὁ Σύνδεσμος κατὰ

διάφορον τρόπον. Ούτως οργανώνει π.χ. δημοσίας διαλέξεις, επιστημονικά συζητήσεις, σεμινάρια και βοηθεί την δράσιν διαφωτίσεως του Έθνικου Συλλόγου Ομιλητών πρὸς διάδοσιν επιστημονικο - τεχνικῶν γνώσεων.

Οργανώνει Λαϊκά Πανεπιστήμια πρὸς διάδοσιν επιστημονικῶν γνώσεων εἰς τὸν λαόν. Λαμβάνει μέρος εἰς τοπικά ἢ διεθνή συνέδρια, συνεδριάσεις καὶ συμπόσια καὶ διατηρεῖ επιστημονικά καὶ μορφωτικά σχέσεις μετὰ τὰς επιστημονικάς οργανώσεις ἐκάστης χώρας. Ὁ Σύνδεσμος ὑποστηρίζει τὴν ἔκδοσιν ἰδικῶν μας ἢ μεταφρασμένων ἔργων επιστημονικο - λαϊκοῦ περιεχομένου. Ἔχει τὸ δικαίωμα νὰ συστήσῃ τὰ μέλη του - ἐξέχοντάς επιστημονικοὺς ἐργάτας - διὰ παρασημοφορίαν ὑπὸ τοῦ κράτους, βράβευσιν κτλ. ὡς ἐπίσης δι' ἐκλογὴν ὡς ἀντεπιστέλλοντα μέλη καὶ ἀκαδημαϊκοὺς τῆς Βουλγαρικῆς Ἀκαδημίας Ἐπιστημῶν καὶ τῆς Ἀκαδημίας Ἀγροτικῶν Ἐπιστημῶν ἐν Βουλγαρίᾳ. Ἐκτὸς τούτου φροντίζει ὁ Σύνδεσμος διὰ τὴν βελτίωσιν τῶν συνθηκῶν διαβιώσεως τῶν μελῶν του. Οὔτως οργανώνει π.χ. διὰ τὰ μέλη του καὶ τὰς οἰκογενείας των τὰς διακοπὰς, ἐπιβαρυνόμενος μετὰ μέρος τῶν ἐξόδων διὰ τὰς ἀνέσεις κατοικήσεως εἰς τινὰς λουτροπόλεις. Ὁ Σύνδεσμος βοηθεῖ ἐπίσης τὰ εἰς κατάστασιν ἀνάγκης περιελθόντα μέλη του.

Ὁ Σύνδεσμος ἔχει τακτικά καὶ τιμητικά μέλη.

Τακτικὸν μέλος δύναται νὰ γίνῃ οἰοσδήποτε. ἐφόσον ἔχει επιστημονικὴν δράσιν καὶ επιστημονικά δημοσιεύσεις.

Ὡς τιμητικά μέλη ἀνακηρύσσονται ἐκεῖνα τὰ τακτικά μέλη, τὰ ὁποῖα διεκρίθησαν ἰδιαιτέρως ἐν τῇ ἐπιστήμῃ, ἀναγνωρίζονται ἔθνικῶς καὶ διεθνῶς καὶ διὰ τῆς δράσεώς των προσέφεραν μεγάλας ὑπηρεσίας πρὸς ἴδρυσιν καὶ ἐδραίωσιν τοῦ Συνδέσμου.

Ὁ Σύνδεσμος ἔχει σήμερον 15 τμήματα διαφόρων ἐπαγγελματικῶν κατευθύνσεων.

Βάσει τοῦ καταστατικοῦ τοῦ Συνδέσμου τὸ τέταρτον τμήμα του εἶναι διὰ «Χημείαν καὶ Φαρμακευτικὴν».

Ἐκτὸς τῆς Σόφιας ἔχει ὁ Σύνδεσμος κλάδους καὶ εἰς ἄλλας πόλεις π.χ. Φιλιππούπολιν, Βάρναν, Ρουχτσούκιον, Πύργον, Τύρναβον, Σβίτωβ, Στάρα Ζαγκορά κτλ. Ἐάν εἰς τοὺς κλάδους δημιουργηθοῦν μεγαλύτερα ὁμάδες ὀρισμένων ἐπαγγελματικῶν κατευθύνσεων, ἀποτελοῦν ὑφομάδας τῶν κυρίων ὁμάδων τοῦ Συνδέσμου.

Τὸ ἀνώτερον ὄργανον τοῦ Συνδέσμου Ἐπιστημονικῶν Ἐργατῶν εἶναι ἡ ἔτησία Γενικὴ Συνέλευσις. Ἡ ἐκτελεστικὴ δράσις διενεργεῖται ἀπὸ τὸ Προεδρεῖον τοῦ Συνδέσμου καὶ τὸ Γραφεῖον Δράσεως. Τὸ τελευταῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸν Πρόεδρον τοῦ Συνδέσμου, τοὺς δύο Ἀναπληρωτὰς αὐτοῦ, τὸν Γενικὸν Γραμματέα, τρεῖς Γραμματεῖς, καὶ τέσσαρα Μέλη τοῦ Προεδρείου. Ἐκτὸς τούτου ὑφίσταται Ἐλεγκτικὸν Συμβούλιον, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ 3 ἢ 5 μέλη ἐκλεγέντα ἀπὸ τὴν Γενικὴν Συνέλευσιν.

Τὰ μέσα τοῦ Συνδέσμου συναθροίζονται ἀπὸ τὰς συνδρομὰς τῶν μελῶν, τὰ ἀντίτιμα δημοσιεύσεων, τὰς κρατικάς ἐπιχορηγήσεις καὶ τὰς ἐνισχύσεις ἰδιωτῶν. Ἐκτὸς τούτου κρατοῦνται ἀπὸ ὅλα τὰ μέλη 2%

τῶν μισθῶν των δι' ἐπιστημονικάς δημοσιεύσεις, ἀποτελοῦντα ἰδιαιτέρον ταμεῖον. Ὁ Σύνδεσμος Ἐπιστημονικῶν Ἐργατῶν τῆς Βουλγαρίας διατηρεῖ συνεχεῖς σχέσεις μετὰ τοὺς Συνδέσμους ἐπιστημονικῶν Ἐργατῶν εἰς ἄλλας χώρας. Ὁ Σύνδεσμός μας εἶναι μέλος τῆς Διεθνούς Συνομοσπονδίας τῶν Ἐπιστημονικῶν Ἐργατῶν μετὰ τὸν φημισμένον γάλλον Καθηγητὴν F. Jolliot - Curie (μέχρι τοῦ θανάτου του) ἐπὶ κεφαλῆς. Σήμερον εἶναι ὁ Καθηγητὴς Powell (Ἀγγλία) ὁ Πρόεδρος τῆς Διεθνούς Συνομοσπονδίας Ἐπιστημονικῶν Ἐργατῶν καὶ ὁ Καθηγητὴς Biquard (Γαλλία) Γενικὸς Γραμματεὺς αὐτῆς.

Μέχρι τοῦ ἔτους 1949 ὑφίστατο παρ' ἡμῖν ἀνεξάρτητος ἐπιστημονικο - μορφωτικὴ Ὀργάνωσις Χημικῶν ὑπὸ τὴν ἐπωνυμίαν «Σύνδεσμος Βουλγάρων Χημικῶν καὶ Χημικῶν - Μηχανικῶν». Ἀπὸ τοῦ ἔτους αὐτοῦ μέχρι τοῦ ἔτους 1965 ἐσημάτισεν αὐτὸς ὁ Σύνδεσμος (πολιτικοὺς μηχανικοὺς, μηχανολόγους καὶ ἠλεκτρολόγους) ἓνα συνολικὸν Σύνδεσμον μετὰ ἐπωνυμίαν «Ἐπιστημονικο - τεχνικὸς Σύνδεσμος», τοῦ ὁποῖου οἱ Χημικοὶ ἀπετέλουν τμήμα μετὰ ἰδικῶν των περιοδικῶν.

Ἀπὸ τοῦ Μαρτίου 1965 ἐχωρίσθησαν τὰ τμήματα πάλιν πρὸς ἀνεξαρτήτους Συνδέσμους, παραμένοντα μέλη τῆς «Συνομοσπονδίας τῶν ἐπιστημονικο - τεχνικῶν Συνδέσμων», ἡ ὁποία διευθύνεται ἀπὸ τὸ Προεδρεῖον καὶ τὸ Γραφεῖον Δράσεως τοῦ Κεντρικοῦ Συμβουλίου.

Τώρα δημιουργοῦνται εἰς τὴν Συνομοσπονδίαν οἱ ἀκόλουθοι δύο Συνδέσμοι διὰ Χημικοὺς καὶ Χημικοὺς - Μηχανικοὺς:

Σύνδεσμος διὰ Βιομηχανικὴν Χημείαν.

Σύνδεσμος διὰ Βιομηχανίαν Ἐδωδύμιαν.

Μέλος τῶν ἄνω Συνδέσμων δύναται νὰ γίνῃ πᾶν πρόσωπον μετὰ ἀνωτέραν ἢ ἀνωτάτην χημικὴν ἐκπαίδευσιν.

Τὸ ὄργανον ἀμοιτέρων τῶν Συνδέσμων εἶναι τὸ περιοδικὸν «Χημεία καὶ Μεταλλουργία».

Μέρος τῆς ἐπιστημονικῆς καὶ κοινωνικο - μορφωτικῆς δράσεως τῶν δύο Συνδέσμων ἐκτελεῖται ἀπὸ κοινοῦ καὶ ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τὸ τμήμα «Χημεία καὶ Φαρμακευτικὴ» τοῦ Συνδέσμου Ἐπιστημονικῶν Ἐργατῶν.

### Περὶ Ἰνστιτούτων Χημικῶν Ἐρευνῶν ἐν Βουλγαρίᾳ.

Ὁμιλία καθηγητοῦ Δρ Μόνεφ, Διευθυντοῦ τοῦ Ἰνστιτούτου Ἐρεῦνης διὰ τὴν Χημικὴν Βιομηχανίαν ἐν Σόφια.

Ἀξιότιμοι συνάδελφοι,

Εἰς τὴν Λαϊκὴν Δημοκρατίαν τῆς Βουλγαρίας ὑπάρχουν δέκα Ἰνστιτούτα Ἐρευνῶν, τὰ ὁποῖα ἐργάζονται ἐπὶ τῶν πεδίων τῆς Χημικῆς Βιομηχανίας καὶ Μεταλλουργίας. Ταῦτα εἶναι τὰ ἀκόλουθα:

1. Ἰνστιτούτον Ἐρεῦνης διὰ τὴν Χημικὴν Βιομηχανίαν.
2. Ἰνστιτούτον Ἐρεῦνης διὰ τὴν Φαρμακευτικὴν Βιομηχανίαν.
3. Ἰνστιτούτον Ἐρεῦνης διὰ τὰ μὴ βαρῆα μέταλλα.
4. Ἰνστιτούτον Ἐρεῦνης διὰ τὰ βαρῆα μέταλλα.



5. Ίνστιτούτον Ἐρεῦνης διὰ τὴν κατεργασίαν τοῦ ἐλαστικοῦ καὶ τῶν πλαστικῶν.

6. Ίνστιτούτον Ἐρεῦνης διὰ τὴν Χημείαν τοῦ πετρελαίου καὶ κώκ.

7. Ίνστιτούτον Ἐρεῦνης διὰ τὴν Οἰνοποιίαν καὶ Ζυθοποιίαν.

8. Ίνστιτούτον Ἐρεῦνης διὰ τὴν Δερματοποιίαν, Γουνοποιίαν καὶ Ὑποδηματοποιίαν.

9. Ίνστιτούτον Ἐρεῦνης διὰ τὴν Βιομηχανίαν Ἐδωδίων.

10. Ίνστιτούτον Ἐρεῦνης διὰ τὴν Βιομηχανίαν τῶν πυριτικῶν ἐνώσεων καὶ τῶν δομικῶν ὑλῶν.

Αὐτὰ τὰ Ίνστιτούτα ἐργάζονται ἐπὶ προβλημάτων, συνδεομένων μετὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ ἀντιστοιχοῦντος βιομηχανικοῦ κλάδου.

Ἡ ἐπιστημονικὴ ἐπεξεργασία ἐνὸς θέματος εἰς αὐτὰ τὰ Ίνστιτούτα κλείει συνήθως μετὰ ἓνα κανονισμόν (ὑπηρεσιακὴν προδιαγραφὴν) εἴτε μετὰ μίαν τεχνολογίαν παραγωγῆς ὄρισμένου προϊόντος, εἴτε μετὰ μίαν σύστασιν πρὸς βελτίωσιν τῶν ὑπαρχουσῶν τεχνολογιῶν μετὰ τὸν σκοπὸν ἐξοικονομήσεως πρώτων ὑλῶν, ἐνεργείας καὶ ἐργασίας.

Ἐὰν πρόκειται διὰ νέαν τεχνολογίαν, ὑποχρεοῦνται τὰ Ίνστιτούτα νὰ παραδώσουν εἰς τὰς ἐνδιαφερομένης ὑπηρεσίας ἢ ἐπιχειρήσεις, ἐκτὸς γραπτῆς τεχνολογίας καὶ σχέδια διὰ τὸ ἀντίστοιχον τμήμα ἢ ἐρστάσιον.

Ἄς δοθοῦν μερικὰ σχετικὰ παραδείγματα :

Τὸ Ίνστιτούτον Ἐρεῦνης τῆς Χημικῆς Βιομηχανίας εἶναι ὑποχρεωμένον κατὰ τὸ τέλος αὐτοῦ τοῦ ἔτους νὰ παραδώσῃ εἰς τὰς ἐνδιαφερομένης ὑπηρεσίας καὶ ἐπιχειρήσεις τὰς ἀκολούθους τεχνολογίας : διὰ τὴν παραγωγὴν δεξυλωριδίου τοῦ χαλκοῦ ἐπὶ βάσεως μεταλλικοῦ χαλκοῦ διὰ τὴν παραγωγὴν ἐπιφανειακῶς ἐνεργῶν μέσων (τεχνητῶν σαπῶνων) βάσει ἀμέσου ὀξειδώσεως ὄρισμένου κλάσματος πετρελαίου δι' αἰέρος διὰ τὴν παραγωγὴν τερεφθαλικοῦ ὀξέος ἐκ βενζοϊκοῦ ὀξέος διὰ τὴν παραγωγὴν τριχλωρο-ὀξεικοῦ νατρίου ἐπὶ βάσεως ἀκετόνης, διὰ τὴν ἀντικατάστασιν τοῦ κολοφωνίου διὰ συνθετικῶν οὐσιῶν εἰς τὴν παραγωγὴν τοῦ χάρτου κλπ.

Διὰ νὰ ἐξασφαλισθῇ ὀρθὴ καὶ ἀποτελεσματικὴ διεξαγωγὴ τῆς ἐρευνητικῆς ἐργασίας, ἔχουν τῶρα τὰ Ίνστιτούτα μίαν ὄρισμένην ὑφὴν ὀργανώσεως. Βασικὰ μέρη εἶναι τὰ ἐπιστημονικὰ τμήματα, ὑφισταμένων ἐπίσης καὶ βοηθητικῶν τμημάτων.

Οὕτως ἔχει π.χ. τὸ Ίνστιτούτον διὰ τὴν Χημικὴν Βιομηχανίαν 6 ἐπιστημονικὰ τμήματα, τοῦτέστι : δι' ἀνόργανον τεχνολογίαν, δι' ὀργανικὴν τεχνολογίαν, διὰ σύνθεσιν μακρομοριακῶν ἐνώσεων καὶ τεχνητῶν ὑλῶν, διὰ χημικὰ μέσα προστασίας τῶν φυτῶν καὶ διὰ τὴν βιομηχανίαν κυτταρίνης ὡς ἐπίσης τὴν χημικὴν κατεργασίαν τῶν ἰνῶν τοῦ ξύλου.

Πρὸς βοήθειαν τῶν ἐπιστημονικῶν τμημάτων ἰδρύθησαν τὰ ἀκόλουθα εἰδικὰ τμήματα : Διὰ σχεδίασιν καὶ κατασκευὴν, οἰκονομικὸν γραφεῖον, γραφεῖον ἐπιστημονικῶν-τεχνικῶν πληροφοριῶν, τεχνικὸν ἐργαστήριον, ἠλεκτροτεχνικὸν ἐργαστήριον καὶ ὑαλοουργεῖον.

Τὰ Ίνστιτούτα διευθύνονται ἀπὸ ἓνα Διευθυντὴν, ἓνα Διοικητικὸν Διευθυντὴν, ἓνα Ἀναπληρωτὴν τοῦ

Διευθυντοῦ διὰ τὴν ἐπιστημονικὴν ἐργασίαν ἢ ἓνα ἐπιστημονικὸν Γραμματέα.

Ὡς ἰδιαιτέρως σημαντικὸν ὄργανον τῶν Ίνστιτούτων θεωρεῖται τὸ Ἐπιστημονικὸν Συμβούλιον, ὡς μέλη αὐτοῦ ἀνακηρύσσονται προτάσει τοῦ Διευθυντοῦ ὑπὸ τοῦ οἰκείου Ὑπουργοῦ Ὑψηγῆται ἐπιστημονικοὶ ἐργάται τοῦ Ίνστιτούτου τῶν Ἀνωτάτων Σχολῶν καὶ τῆς Ἀκαδημίας Ἐπιστημῶν. Τὸ Ἐπιστημονικὸν Συμβούλιον ἐλέγχει καὶ ἐπικυρώνει τὰ ἐτήσια πεπραγμένα τῆς ἐπιστημονικῆς ἐρεῦνης τοῦ Ίνστιτούτου ὡς ἐπίσης τὸ σχέδιον (τὰ θέματα) προβλεπομένων ἐπιστημονικῶν ἐργασιῶν τοῦ ἐπομένου ἔτους. Ἐπικυρώνει ἀκόμη τοὺς βαθμοὺς ἐπιστημονικῶν ἐργασιῶν κλπ.

Εἰς τὰ ἐπίσημα Ίνστιτούτα ὑπάρχουν δύο κατηγορίαι ἐπιστημόνων ἐργατῶν : ἐπιστημονικοὶ συνεργάται καὶ ὑπερεπιστημονικοὶ συνεργάται. Οἱ πρῶτοι μὲν διορίζονται μετὰ διαγωνισμόν εἰς τὴν σχετικὴν εἰδικότητα, οἱ δεῦτεροι δὲ μετὰ διαγωνισμόν εἰς ἐπιστημονικὰ ἔργα.

Ἡ πιστοδότησις τῶν ἐπισήμων Ίνστιτούτων Ἐρεῦνης διενεργεῖται ταυτοχρόνως μέσῳ τριῶν πηγῶν : ἀπὸ συνομολογημένας συμβάσεως μετὰ ἐπιχειρήσεις, ὅταν τὰ Ίνστιτούτα ἐπεξεργάζονται τὰ θέματά των ἀπὸ συμβάσεως μετὰ τὴν Ἐπιτροπὴν διὰ Χημείαν καὶ Μεταλλουργίαν, ὅταν τὰ θέματα ἐν τῷ σχεδίῳ ἐπροτάθησαν ἀπ' αὐτὴν τὴν Ἐπιτροπὴν ἀπὸ τὸν κρατικὸν προϋπολογισμόν διὰ πολὺπλοκα προβλήματα, τὰ ὅποια ἀφοροῦν περισσότερα Ὑπουργεῖα.

Τὰ μέσα διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν ἐπιστημῶν εἰς τὰς ἐπιχειρήσεις συναθροίζονται διὰ μηνιαίων κρατήσεων 0,5% ἐπὶ τοῦ κόστους τῆς σχεδιαζομένης παραγωγῆς.

Ἐὰν π.χ. ἡ ἐπιχείρησις «X» δεῖν νὰ ἔχη μίαν σχεδιασμένην παραγωγὴν 100.000.000 λέβα, τότε ἀφαιροῦνται ἀπὸ αὐτὴν τὴν ἐπιχείρησιν 500.000 λέβα διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς ἐπιστήμης.

Τὸ συναθροισθὲν ποσὸν κατανέμεται περίπου οὕτω : 30% διαβιβάζει ἡ ἐπιχείρησις εἰς τὴν Ἐπιτροπὴν διὰ Χημείαν καὶ Μεταλλουργίαν, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖ αὐτὰ τὰ μέσα πρὸς πιστοδότησιν τῶν ἐνδιαφερόντων αὐτὴν θεμάτων. Τὸ ὑπόλοιπον ποσὸν δύναται ὁ διευθυντὴς τῆς ἐπιχειρήσεως νὰ ἐξοδεύσῃ μόνον διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς ἐπιστήμης καὶ τεχνικῆς π.χ. διὰ τὴν πιστοδότησιν διαφόρων θεμάτων, ἐπεξεργαζομένων ὑπὸ τῶν ἐπισήμων Ίνστιτούτων, ὡς ἐπίσης ὑπὸ τῶν Βάσεων διὰ τεχνικὴν ἀνάπτυξιν τῶν ἐπιχειρήσεων ἢ τῶν ἀντιστοίχων ἐδρῶν τῶν Ἀνωτάτων Σχολῶν.

Ὑπάρχουν περιπτώσεις, καθ' ἃς δι' ἓνα θέμα ἐργάζονται περισσότερα Ίνστιτούτα, συμπεριλαμβανομένων ἐκείνων τῆς Ἀκαδημίας τῶν Ἐπιστημῶν. Πρὸς ἀποφυγὴν ἐνδεχομένων ἐπαναλήψεων ἐμφανίζεται εἰς αὐτὰς τὰς περιπτώσεις ἓνα Ίνστιτούτον ὡς διευθύνον καὶ τὰ ἄλλα ὡς συντελοῦντα. Ἡ ἐργασία ἐκτελεῖται συμφώνως πρὸς γενικὸν σχέδιον συντονισμοῦ. Ἡ πιστοδότησις αὐτῶν τῶν θεμάτων, διενεργεῖται ἀπὸ τὰς αὐτὰς πηγὰς μετὰ τὴν διαφορὰν, ὅτι ἡ σύμβασις ἐπὶ ὅλοκληρον τοῦ ποσοῦ συνομολογεῖται μετὰ τὸν ὀργανισμόν πιστοδοτήσεως καὶ τοῦ διευθύνοντος Ίνστιτούτου. Τὸ τελευταῖον κατόπιν πιστοδοτεῖ μετὰ τὴν σειράν του τὰ ὑπόλοιπα Ίνστιτούτα βάσει συνομολογούμενων συμβάσεων.

## Η ΚΙΝΗΣΙΣ ΤΗΣ Ε.Ε.Χ.

## Τὰ πρακτικά τοῦ Συνεδρίου τῆς Α.Ι.Δ.Ε.Σ.

Ἐξεδόθησαν, ὑπὸ τὴν ἐπιμέλειαν τοῦ Προέδρου τῆς Ὀργανωτικῆς Ἐπιτροπῆς τοῦ Συνεδρίου Καθηγητοῦ Ε.Μ.Π. κ. Γ. Παρισάκη, εἰς τόμον καὶ διατίθενται (εἰς τοὺς ἐνδιαφερομένους) ὑπὸ τῆς Ε.Ε.Χ. εἰς τὴν τιμὴν κόστους τῶν 100 δραχμῶν. Ὁ τόμος εἶναι πολυτελής ἐκ 470 σελίδων. Τὸ Δ.Σ. συνιστᾷ εἰς τὰ μέλη τῆς Ε.Ε.Χ. ὅπως ἀποκτήσουν τὸν τόμον, διότι περιέχει ἐργασίας ἐπιστημονικὰς καὶ ὁμιλίαις πολὺ ἐνδιαφερούσας τοὺς χημικούς.

Ἐπὶ τῇ εὐκαιρίᾳ δηλοῦται καὶ πάλιν εἰς τὰ μέλη τῆς Ε.Ε.Χ. ὅτι διατίθενται δωρεὰν οἱ τόμοι τῶν Α' καὶ Β' Πανελληνίων Συνεδρίων Χημικῶν. Οἱ ἐπιθυμοῦντες δύνανται νὰ τοὺς λάβουν ἀπὸ τὰ Γραφεῖα τῆς Ε.Ε.Χ.

## Δωρεὰ

Ἐπὶ τῇ συμπληρώσει διαιτίας ἀπὸ τοῦ θανάτου τοῦ Γεωργίου Στάθη, Χημικοῦ ἡ σύζυγος Δήμητρα καὶ τὰ τέκνα του κατέθεσαν δραχμὰς πεντακοσίας (500) ὑπὲρ τοῦ Ταμείου Ἀλληλοβοηθείας Χημικῶν.

## Ἡ Στέγη τοῦ Χημικοῦ

Νέαι δηλώσεις συμμετοχῆς εἰς τὸν ἔρανον ὑπὲρ τῆς «Στέγης τοῦ Χημικοῦ» εἶναι αἱ ἑξῆς:

215) Βάττης Κων/νος	πρώτη εἰσφορά	δρχ.	500
216) Παυλίδης Κλέων	»	»	500
217) Τεγόπουλος Μενέλαος	νέα εἰσφορά	»	1.000
218) Νικολογιάννης Βασίλειος Γ'	»	»	5.000
219) Σύνδεσμος Συνταξιούχων Τ.Ε.Α.Χ.	νέα	»	2.000
220) Κολοκοτρώνη - Καμπάνη Ἑλένη	νέα εἰσφ.	»	100
221) Εὐαγγέλου Ἰωάννης	πρώτη εἰσφορά	»	1.000
222) Ροδόπουλος Ἰωάννης	νέα	»	100

## ΣΤΗΛΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ

P. Lindner: *Atlas der Mikroskopischen Grundlagen der Gärungskunde*. Band 1, 2. Berlin, Parey, 1927, 188, 134 Seite.

W. Henneberg: *Handbuch der Gärungsbakteriologie* Band 1, 2, Berlin. Parey, 1926, 585, 388 Seite.

P. Lindner: *Mikroskopische und Biologische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben*. Berlin, Parey, 1930, 683 Seite.

Zentralblatt für Bakteriologie. *Parasitenkunde*. Jena, Fischer, 1930, 552 Seite.

Γ. Κοοκηνᾶ: *Πρακτικὸν Ἐγχειρίδιον*. Ἀθῆναι, Λεῶνη, 1913, 86 σελ.

A. Besson: *Technique Microbiologique*. Paris, Bailliere, 1928, 518 pages.

Κ. Κυριαζίδου: *Μέθοδοι Ὑγιεινῆς Ἐργείνης*. Ἀθῆναι, «ΕΣΤΙΑ», 1935, 479 σελ.

A. Nicolle: *Elements de Microbiologie Generale et d' Immunologie* Paris, Doin, 1926, 333 pages.

P. Charpentier: *Les Microbes*. Paris, Rieder, 1927, 77 pages.

M. Arthus: *Precis de Physiologie Microbienne*. Paris, Masson, 1921, 392 pages.

Memoires de M. M. Tyndall et Pasteur: *Les Microbes Organises*. Paris, Gauthier, Viliars, 1878, 231 pages.

A. Calmette: *Manuel Technique de Microbiologie et Serologie*. Paris, Masson, 1926, 592 pages.

Ch. Dopter, Sacquepée: *Precis de Bacteriologie*. Paris, Bailliere, 1921, 468 pages.

C. Stich: *Bakteriologie und Sterilisation im Apothekenbetrieb*. Berlin, Springer, 1904, 76 Seite.

J. Guiart, Grimbert: *Precis de Diagnostic*. Paris, Lamarre, 1922, 988 pages.

E. Kayser: *Microbiology Agricole*. Paris, 1905, 436 pages.

A. Guilliermond: *Les Levures*. Paris, 1912, 538 pages.

E. Cuvreur: *Precis de Microscopie*. Paris, Bailliere, 348 pages.

L. Hygonneng: *Precis de Chimie Physiologique et Pathologique*. Paris, Doin, 1912, 598 pages.

Pozzi - Escot: *Les Serums Immunisants*. Paris, Rousset, 1906, 106 pages.

A. Gautier: *La Chimie de la Cellule Vivante*. Paris, Masson, 203 pages.

M. Langeron: *Precis de Microscopie*. Paris, Masson, 1916, 796 pages.

Σ. Δοντᾶ: *Ἀσκήσεις Φυσιολογικῆς Χημείας*. Ἀθῆναι, Σακελλαρίου, 1925, 121 σελ.

E. Merck: *Techniques de Chimie Medicale*. Darmstadt, 1935, 180 pages.

Δ. Χασιώτου: *Ἱστολογία Φυσιολογικὴ τοῦ Ἀνθρώπου καὶ τῶν Ζώων*. Ἀθῆναι, Πέρρη, 1888, 181 σελ.

C. Strzowsky: *Cours de Chimie Physiologique et Pathologique et Guide de Laboratoire*. Lausanne, Payot, 1910, 152 pages.

S. Edlbacher: *Lehrbuch der Physiologischen Chemie*. Berlin, 1942, 349 Seite.

Χαρ. Μαρίνου: *Βιταμῖναι καὶ Ἀβιταμινώσεις*. Ἀθῆναι, Δημητράκου, 1937, 539 σελ.

E. Abderhalden: *Lehrbuch der Physiologischen Chemie*. Berlin, Urban, 1906, 736 Seite.

Κ. Παναγοπούλου: *Ἀναλυτικὴ καὶ Ἐφηρμοσμένη Βιοχημεία*. Ἀθῆναι, 1953, 411 σελ.

Fr. Czapek, H. Gyttenberg, E. Baur: *Physiologie und Ökologie*. Berlin, Tenbner, 1917, 328 Seite.

J. Govaerts: *Les Isotopes Lourds en Biologie*. Paris, Masson, 1947, 36 pages.

A. Strohl, M. Berger: *Les Isotopes Radioactifs en Biologie*. Paris, Masson, 1946, 106 pages.

Ἀθ. Λακκοπούλου: *Ἡ Χλωροφύλλη κατὰ τὰς Νεωτέρας Ἐργείνας*. Ἀθῆναι, Μουστοπούλου, 1917, 31 σελ.

Δ. Βασιλείου: *Συμβολὴ εἰς τὴν Μελέτην τῶν Διατα-*



ραχών του Μεταβολισμού του 'Οξάλικοῦ 'Οξέος. 'Αθήναι, Παπαδογιάννη, 1937, 115 σελ.

'Αν. Χρηστομάνου: Προβλήματα Βιοχημείας. 'Αθήναι, «ΕΣΤΙΑ», 1937, 96 σελ.

Κ. Μελισσηνοῦ: Περὶ Αἱματοβλαστῶν. 'Αθήναι, 1900, 48 σελ.

Γ. Βάρβογλη: 'Η Σημερινή Θέσις τῆς 'Ερεῖνης τῶν Βιταμινῶν. 'Αθήναι, Ξένου, 1935, 82 σελ.

Al. Ascoli: *Grundriss der Serologie*. Wien, Safar, 1921, 258 Seite.

A. Fodor: *Das Fermentproblem*. Dresden, Steinkopff, 1922, 269 Seite.

A. Bertho, W. Grassmann: *Biochemisches Praktikum*. Berlin, Leipzig, Gruynter, 1936, 252 Seite.

E. Leitz: *Die Enzyme*. Braunschweig, Vieweg, 1926, 221 Seite.

K. Bernhauer: *Garungschemisches Praktikum*. Berlin, Springer, 1939, 289 Seite.

A. Darier: *Vaccius Serunus et Ferments*. Paris, Doin, 1912, 458 pages.

A. Χρηστομάνου: *Βιολογική Χημεία*. Τόμοι 1, 2. 'Αθήναι, Χριστοδούλου, 1948, 613 σελ.

L. Bard: *Precis des Examens de Laboratoire*. Paris, Masson, 1911, 759 pages.

G. Dommergue: *Traité pratique d'Analyse des Urines*. Paris, Maloine, 1901, 174 pages.

Pozzi - Escot: *Phenomenes de Reduction dans les Organismes*. Paris, Rousset, 1905, 91 pages.

Pozzi - Escot: *Nature des Diastases*. Paris, Rousset, 1903, 109 pages.

M. Tracey: *Proteins and Life*. London, Pilot Press, 1948, 148 pages.

N. Fiessinger, P. Marie: *Les Ferments Digestifs des Lencocytes*. Paris, Maloine, 1910, 185 pages.

Pozzi - Escot: *Les Diastases et leurs Applications*. Paris, Masson, 1900, 217 pages.

E. Ozard: *La Pratique des Fermentations Industrielles*. Paris, Gauthier - Villars, 1903, 163 pages.

M. Laer: *La Chimie des Fermentations*. Paris, Masson, 1935, 342 pages.

G. Pellerin: *Formulaire des Laboratoires Modernes*. Paris, François, 1929, 444 pages.

A. Χατζηαργύρη: *Μέθοδοι 'Ερεῖνης τῆς 'Ανταλλαγῆς τῆς 'Υλης καὶ τῆς 'Ενεργείας*. 'Αθήναι, Σακελλαρίου, 1915, 488 σελ.

A. Rouchese: *Guide Pratique pour l'Analyse des Urines*. Paris, Bailliere, 1912, 385 pages.

W. Kopaczewski: *Traité de Biocolloïdologie*. Paris, Gauthier - Villars, 1931, 257 pages.

R. Höber: *Physikalische Chemie der Zelle und der Gennabe*. Hälfte 1, 2, Leipzig, 1924, 876 Seite.

Γ. Ματθαιοπούλου: *Ανάλυσις τῶν Οὐρῶν*. 'Αθήναι, «ΕΣΤΙΑ», 1905, 438 σελ.

P. Thomas: *Cours de Chimie Biologique*. I Partie, Generale. Paris, Les Presses Universitaires de France, 1926, 345 pages.

P. Thomas: *Cours de Chimie Biologique*. II Partie Speciale. Paris, Les Presses Universitaires de France, 1929, 379 pages.

P. Thomas: *Manuel de Biochimie*. Paris, Masson, 1936, 945 pages.

R. Perrier: *Cours Elementaire de Zoologie*. Paris, Masson, 1918, 858 pages.

A. Lir, H. Legaugueux: *Les Produits de la Mer*. Paris, Challamel, 1917, 189 pages.

L. Gerardin: *Zωολογία*. Μετάφρασις Ν. 'Αποστολίδου. 'Αθήναι, 'Αποστολόπουλος, 1898, 583 σελ.

A. Γεωργακοπούλου: *Κατὰ τῆς 'Ακριδος*. 'Αθήναι, Βεργιαντίτου, 1901, 85 σελ.

Ν. Γερμανοῦ: *'Ο Βίος τῶν Ζώων*. 'Αθήναι, 'Ελευθεροδάκης, 1932, 714 σελ.

L. Jourbin: *La Vie dans les Oceans*. Paris, Flammarion, 1916, 332 pages.

E. Hartmann: *Le Darwinisme*. Paris, Alcan, 1889, 171 pages.

E. Haeckel: *Origine de l'Homme*. Paris, Frères, 68 pages.

A. Brachet: *L'Oeuf et les Facteurs de l'Ontogenese*. Paris, Doin, 388 pages.

Penguin Books: *New Biology*. No 9. Great Britain, Johnson, 1950, 128 pages.

Penguin Books: *New Biology*. No 10. Great Britain, Johnson, 1951, 128 pages.

Ch. Rohant: *Du Transformisme et de la Generation Spontanée*. Paris, Bailliere, 1890, 148 pages.

L. Blaringheim: *Pasteur et le Transformisme*. Paris, Masson, 1923, 254 pages.

E. Metchnikoff: *Μελέται περὶ τῆς 'Ανθρωπίνης Φύσεως*. Μετάφρασις Α. Γεωργιάδου. 'Αθήναι, 1913, 199 σελ.

Α. Βύχνερ: *'Ο Δαρβινισμός*. Μετάφρασις Α. Φαρμακοπούλου. 'Αθήναι, Φέξη, 1910, 210 σελ.

E. Haeckel: *'Η Καταγωγή τοῦ 'Ανθρώπου*. Μετάφρασις Α. Φαρμακοπούλου. 'Αθήναι, Φέξη, 1910, 75 σελ.

Ch. Darwin: *Περὶ τῆς Γενέσεως τῶν Εἰδῶν*. Μετάφρασις Ν. Καζαντζάκη. 'Αθήναι, Φέξη, 1915.

*Allgemeine Biologie*. Berlin, Leipzig, Teubner, 1915, 661 Seite.

M. Aron: *Vie et Reproduction*. Paris, Masson, 1929, 361 pages.

E. Frisch: *Du und das Leben*. Berlin, Deutschen Verlag, 1936, 368 Seite.

A. Cresson: *L'Espece et son Serviteur*. Paris, Alcan, 1913, 344 pages.

C. Reid: *Excited States in Chemistry and Biology*. London, Butterworths, 1957, 212 pages.

P. Hugonneng: *Nouvelle Methode de Clarification et Conservation des Vins*. Lyon, Jevain, 1889, 32 pages.

Ι. Καρρά, 'Αγγ. 'Αγγελοπούλου: *'Η Φορολογία τοῦ Οἴνοπνεύματος ἐν 'Ελλάδι*. 'Αθήναι, 'Εθνικὸν Τυπογραφεῖον, 1934, 95 σελ.

Α. Κωνσταντινίδου, Ο. Στεφανοπούλου, Α. Μαρανή: *Πρῶται 'Υλαι Παραγωγῆς Οἴνοπνεύματος καὶ Μέθοδοι Κατεργασίας αὐτῶν. Ζυμομηχαναὶ Βιομηχανίαί*. Τόμος 1ος. 'Αθήναι, 1951, 176 σελ.

Α. Κωνσταντινίδου, Ο. Στεφανοπούλου, Α. Μαρανή: *'Αποστάγματα - Οἴνοπνευμα Θεωρία καὶ Τεχνική τῆς*

Ἀποστάξεως. Ζυμομηχαναὶ Βιομηχανία. Τόμος 2ος. Ἀθήναι, 1952, 216 σελ.

J. Dujardin, S. Salleron, L. et R. Dujardin: *Notice sur les Instruments de Precision Appliques a l'Oenologie*. Paris, 951 pages.

Gallard: *Du Vinage et les Falsifications des Vins*. Paris, Bailliere, 32 pages.

M. Henninger: *Sur Quelques Derives de l'Erythrite et les Formines des Alcools Polyatomiques*. Paris, Gauthier - Villars, 1886, 31 pages.

J. Laborde: *Cours d'Oenologie*. Tome I. Paris, Mulo, 1908, 336 pages.

E. Barbet: *La Vinerie*. Paris, Dunod, Pinat, 1912, 187 pages.

E. Morance: *La Vin et la Loi des Fraudes*. Paris, Dunod, Pinat, 51 pages.

P. Carles: *Les Derives Tartriques*. Paris, Mulo, 1912, 215 pages.

A. Bouffard: *La Case des Vins*. Montpellier, Coulet, 1897, 13 pages.

Δ. Ἀραπάκη: *Γλεῦκος, Οἰνόγλενος καὶ Οἶνος*. Ἀθήναι, 1957, 160 σελ.

X. Rocques: *Les Eaux de Vie et Liqueurs*. Paris, Gauthier - Villars, 220 pages.

Ἰπουργεῖον Οἰκονομικῶν, Διεύθυνσις Χημικῶν Ἐργαστηρίου: *Εἰδικοὶ Πίνακες Προσδιορισμοῦ Οἰνοπνεύματος καὶ Σακχάρου*. Ἀθήναι, Ἐθνικὸν Τυπογραφεῖον, 1923, 40 σελ.

A. Thiel, R. Strohecker: *Taschenbuch für die Le-ben-Smittelchemie*. Berlin, Gruyter, 1938, 169 Seite.

G. Foëx: *Rapport sur le Platrage des Vins*, Paris, Coulet, 1888.

K. Μαρίτσα: *Πρακτικὴ Οἰνολογία*. Ἀθήναι, Σιδέρη, 1937, 93 σελ.

Σπ Χασιώτου: *Ὁ Οἶνος*. Ἀθήναι, 1903, 108 σελ.

Σ. Σταματιάδου: *Οἰνοποιία*. Ἀθήναι, Κολλάρος, 1923, 258 σελ.

K. Στεφανίδου: *Οἰνοποιία*. Ἀθήναι, Τυπογραφεῖον Φυλακῆς - Σχολῆς Ἀβέρωφ, 1932, 61 σελ.

Οἰνολογικὸν Ἐργαστήριον: *Οἱ Οἰνοπῶλαι Ἀθηνῶν*. Ἐπιμέλεια X. Κουτσογιαννοπούλου. Ἀθήναι, 1934, 256 σελ.

K. Στασινόπουλου: *Τὸ Κρασί*. Ἀθήναι, «Η ΝΟΜΙΚΗ», 1904, 272 σελ.

## Η ΚΙΝΗΣΙΣ ΤΩΝ ΚΛΑΔΙΚΩΝ ΣΥΛΛΟΓΩΝ

### Σύλλογος Χημικῶν Ἀχαΐας

Δραστηριότης τοῦ Συλλόγου κατὰ τὸ διάστημα ἀπὸ Νοεμβρίου 1964 ἕως καὶ Μαΐου 1965.

Τὴν 10ην Νοεμβρίου 1964 ἔγινε ὁμιλία τοῦ συναδέλφου κ. Ὁρ. Ἀγγελίδη με θέμα «Τὸ πρόβλημα τῆς Οἰκονομικῆς Ἀναπτύξεως καὶ ὁ ρόλος τῶν Ἐπιστημόνων».

Τὴν 9ην Ἰανουαρίου εἰς τὸ κέντρον «Παλῆα Πάτρα» εἰς συνεστίασιν τῶν μελῶν τοῦ Συλλόγου Χημικῶν Ἀχαΐας ἔγινε τὸ κόψιμο τῆς πίττας.

Τὴν 28ην Ἰανουαρίου ἐ.ἔ. ἔγινε ὁμιλία τοῦ συναδέλφου κ. Γκέλη με θέμα:

«Ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ τῆς Ἰνσουλίνης».

Τὴν 7ην Φεβρουαρίου ἐ.ἔ. ἔγινε ἡ Γενικὴ Συνέλευσις τῶν μελῶν τοῦ Συλλόγου Χημικῶν Ἀχαΐας.

Τὴν 3ην Μαρτίου ἐ.ἔ. ἔγινε ἡ συνεστίασις τῶν μελῶν τοῦ Συλλόγου Χημικῶν Ἀχαΐας καὶ τῶν φίλων τῶν εἰς τὸ κέντρον «Βίλυ Πάρκ».

Ἔλαβον μέρος 120 περίπου ἄτομα καὶ ἔγινε κλήρωσις διὰ τὴν διανομὴν τῶν δώρων πού προσέφεραν οἱ Βιομήχανοι τῶν Πατρῶν.

Ὅλοι οἱ παρευρεθέντες ἔλαβον δῶρα.

Τὴν 16ην Μαΐου ὁ Σύλλογος Χημικῶν Ἀχαΐας διοργάνωσεν Ἐκδρομὴν εἰς Κρεμαστὰ Ἀχελώου πρὸς ἐπίσκεψιν τῶν ἔργων τοῦ Ὑδροηλεκτρικοῦ ἔργοστασίου τῆς Δ.Ε.Η. Ἔλαβον μέρος 35 ἄτομα.

Τοὺς ἐκδρομεῖς κατετόπισεν εἰς τὰ τοῦ ὄλου ἔργου ὁ συνάδελφος τῆς Δ.Ε.Η. κ. Γκριζος.

### Πανελληνίος Σύλλογος Χημικῶν Βιομηχανίας

#### Διακήρυξις

Κύριε Συνάδελφε,

Τὸ Νέον Διοικητικὸν Συμβούλιον τὸ προελθὸν ἀπὸ τὰς ἀρχαίαιρας τῆς 11 Ἀπριλίου 1965 ἀπευθύνει θερ-

μὸν συναδελφικὸν χαιρετισμὸν πρὸς ὄλους τοὺς συναδέλφους Χημικούς.

Εὐχαριστεῖ διὰ τὴν ἐκδηλωθεῖσαν προτίμησιν καὶ αἰσθάνεται ὑπερηφάνειαν διότι ὁ χημικὸς κόσμος κατανῶν πλήρως τὰς εὐθύναις του καὶ τὴν ἀποστολὴν του εἰς τὰ πλαίσια τῶν νέων καταστάσεων σχεδὸν σύσσωμος κατήλθεν εἰς τὰς ἐκλογάς. Ἦδη, ἐνωμένοι καλούμεθα νὰ ἀποδυθῶμεν εἰς νέους ἀγῶνας καὶ ὅλοι μαζὺ συναδελφωμένοι νὰ κινηθῶμε καὶ νὰ ἀγωνισθῶμε διὰ τὴν κατάκτησιν νέων ἐπιστημονικῶν καὶ ἐπαγγελματικῶν διεκδικήσεων.

Τὸ Νέον Διοικητικὸν Συμβούλιον συνελθὸν εἰς 5 μέχρι τοῦδε συνεδριάσεις ἐξήτασεν τὰ διάφορα θέματα τὰ ἀπασχολοῦντα τὸν κλάδον καὶ κατέταξεν αὐτὰ ἀναλόγως τοῦ ἐνδιαφέροντός των καὶ σημασίας των, οὕτως ὥστε συστηματικοποιημένα νὰ προχωρήσῃ εἰς τὴν κατὰ τὸ δυνατόν ἐφαρμογὴν αὐτῶν. Ἄλλωστε καὶ ἡ προεκλογικὴ διακήρυξις ἡμῶν ἀναφέρεται εἰς τὰ θέματα αὐτά καὶ τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον θὰ θεωρηθῇ ἐπιτυχὸν καὶ εὐτυχές, ἐὰν κατορθώσῃ με τὴν βοήθειαν καὶ συμπαράστασιν σας νὰ προωθήσῃ καὶ ἐπιλύσῃ ὅσον τὸ δυνατόν περισσότερα.

Εἰς τὴν σειρὰν προτεραιότητος τῶν θεμάτων ἔρχεται ἡ καταγγελία τῆς Συλλογικῆς Συμβάσεως καὶ ἡ ὑπογραφή Νέας. Ἀκολουθοῦν ἡ μείωσις τοῦ ὀρίου ἡλικίας πρὸς συνταξιοδότησιν, ἡ ἐπέκτασις τοῦ ἐπιδόματος τῆς ἀνθυγιεινῆς ἐργασίας εἰς ὄλους τοὺς ἐν τῇ βιομηχανίᾳ ἀσχολουμένους συναδέλφους καὶ ἡ πιστὴ ἐφαρμογὴ τοῦ Ν. 3518. Ἡ αὔξησις τῶν πόρων τοῦ Τ.Ε.Α Χ. καὶ ἡ μείωσις τῶν ὠρῶν ἐργασίας εἶναι εἰς τὰ ἐνδιαφέροντα τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου καὶ θὰ καταβληθῇ κάθε δυνατὴ προσπάθεια πρὸς τὰς κατευθύνσεις αὐτάς.

Ὅσον ἀφορᾷ τὸν Μορφωτικὸν καὶ Κοινωνικὸν Τομέα, πρέπει νὰ αὐξηθοῦν αἱ ἐπαφαὶ με τὰς ἀρμοδίας



Κυβερνητικής 'Υπηρεσίας, ώστε ή προβολή του κλάδου νά καταστή μεγαλύτερα. Θά προγραμματίσωμε έπισημονικώς έκδρομάς εις τό έξωτερικόν καθώς και διαλέξεις επί διαφόρων έπισημονικῶν θεμάτων.

'Εν συνεργασία μετ' το ΕΛ.ΚΕ.ΠΑ. θά προγραμματίσωμεν σεμινάρια έπιμορφωτικά. 'Εν τέλει τό Διοικητικόν Συμβούλιον θά θεωρήσῃ μεγάλην έπιτυχίαν εάν κατορθώσῃ και συγκαλέσῃ κατά τόν χρόνον τῆς θητείας του ένα Συνέδριον Βιομηχανικῆς ἀναπτύξεως έντός τῆς Ε.Ο.Κ.

Πιστεύοντες εις τήν καλήν διάθεσιν ὄλων τῶν Συναδέλφων και εις τήν ἀμέριστον ὑποστήριξιν των ἐφ' ὄλων τῶν πεδίων τό Διοικητικόν Συμβούλιον θά προσπαθήσῃ νά φανῇ ἀντάξιον τῆς ἀποστολῆς του και τῆς έμπιστοσύνης σας, και καλεῖ ὄλους τοὺς έν τῇ βιομηχανίᾳ ἐργαζομένους συναδέλφους ὅπως ἐγγραφοῦν εις τόν Σύλλογον.

'Ο Πρόεδρος 'Ιω. Σπέης. 'Ο Γεν. Γραμματεὺς Δημ. Βουλαλάς. Π. Στύλογλου 'Αντιπρόεδρος, Β. Παπααναγιώτου Εἰδ. Γραμματεὺς, Ι. Βαλσάμης Ταμίας. Τὰ Μέλη: Θ. 'Αργυρίου, Π. Ξυθάλης, Β. Παπαγιάννης, Στ. Χατζηγιαννακός.

Π.Σ.Χ.Β.

26 Μαΐου 1965

Κύριε Συνάδελφε,

Προκειμένου νά καταγγελθῇ ή Συλλογική Σύμβα-

σις και έν ὄψει τῶν συναντήσεών μας μετ' εκπροσώπους τοῦ 'Υπουργείου 'Εργασίας, 'Ελλήνων Βιομηχάνων κλπ. παρακαλοῦμεν θερμῶς, ὅπως ΑΝΩΝΥΜΩΣ συμπληρώσετε και ἀποστείλετε τό παρόν, ὅσον τό δυνατόν συντομώτερον, εις τόν Πανελλ. Σύλλογον Χημικῶν Βιομηχανίας, ὁδὸς Κάνιγγος 27, 'Αθήνας (147).

'Η ἀπάντησίς σας θά θεωρηθῇ ένίσχυσις τῶν προσπαθειῶν μας και ἀπόδειξις τοῦ ένδιαφέροντός σας. Μὴν ἀμφιβάλλετε ὅτι ή νίκη προϋποθέτει ένότητα, θερμῇ συμπαράστασιν και ὄγκον.

'Επίσης, εὐχαρίστως σᾶς καθιστῶμεν γνωστόν, ὅτι καθημερινῶς τὰ γραφεῖα τοῦ Συλλόγου παραμένουν ἀνοικτὰ ἀπὸ 7-9 μ.μ. και πάντοτε ένα μέλος τοῦ Δ.Σ. θά εὐρίσκειται κατά τὰς ὥρας αὐτάς, πρὸς παροχήν οἰασδήποτε πληροφορίας και πρὸς ἀμεσώτεραν ἐπαφήν μας.

Με συναδελφικούς χαιρετισμούς  
ΤΟ ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΟΝ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΝ

'Εργάζομαι εις Βιομηχανίαν (.....)

(Πλαστικῶν - Χρωμάτων - 'Υφαντουργίας κ.λ.π.)

Κατὰ τήν σύμβασιν (ἐπιδόματα κλπ.) ἔπρεπε νά λαμβάνω μισθόν.....

Πραγματικά μου ἀποδοχαί.....

(Συμπεριλαμβανομένων και τυχόν δώρων κατά τόν ἰσολογισμόν κλπ.).

'Η 'Ενωσις 'Ελλήνων Χημικῶν ἐκυκλοφόρησε τὰ πρακτικά τοῦ ὑπ' αὐτῆς και τῆς Α.Ι.Δ.Ε.Σ διοργανωθέντος έν 'Αθήναις 4ου Συνεδρίου τῶν Χημικῶν 'Εμπειρογνομόνων.

Αἱ περιεχόμεναι πρωτότυποι ἐργασίαι, ένδιαφέρουν τὰ μᾶλλον τὸν σύγχρονον Χημικόν τόσο γενικῶς ὅσον και ειδικῶς εις τό καθέκαστον θέμα τό ὅποιον διεξέρχονται.

Διεξοδικώτατα ἀναπτύσσονται τὰ περι τῆς «Χημικῆς πραγματογνωμοσύνης» και τῆς «προτυποποιήσεως» ένῶ τὰ «προβλήματα τῆς γνωματούσεως φυσικῶν και χημικῶν προϊόντων» ἐκτίθενται σαφῶς, προτεινομένων συγχρόνων λύσεων, διὰ μετατροπῆς τῆς ἰσχυοῦσης νομοθεσίας, πρὸς ἀσφαλῆ καταπολέμησιν τῆς νοθείας, και ἐξασφάλισιν πλήρη, εἰ δυνατόν, τῆς δημοσίας υγείας.

Θά ἦτο παράλειψις εάν δὲν ἀνεφέροντο ἰδιαιτέρως μεταξὺ τοῦ πλήθους τῶν ένδιαφερουσῶν πράγματι ἀνακοινώσεων, αἱ ἐργασίαι, τοῦ καθηγητοῦ Μ. MOSINGER, «περὶ τῆς διερευνήσεως τυχόν καρκινογενέσεως τῶν χημικῶν προϊόντων» και τοῦ καθηγητοῦ W. HALDEN, «περὶ τῆς βιολογικῆς ἀξίας τῶν λιπαρῶν ὀξέων και τῆς φυσιολογικῆς ἀξιολογήσεως τοῦ ἐλαιολάδου».

Τέλος μεταξὺ τῶν ἄλλων ἐκτίθενται αἱ ἐργασίαι: «ή χρήσις τῶν θειωδῶν ἀλάτων εις τήν τεχνολογίαν τῶν τροφίμων», «αἱ νέαι τάσεις εις τὸν τομέα τῶν γαλακτωμάτων έν τῇ ἀρτοποιίᾳ», ή «προτυποποιήσις ἀναλυτικῶν μεθόδων ἰδίως τῶν ἀφορωσῶν λιπαρᾶς ὕλης» και ἄλλαι.

Ζητοῦνται πρὸς ἀγορὰν τεύχη τοῦ περιοδικοῦ τῶν μηνῶν 'Ιανουαρίου, 'Απριλίου, Μαΐου και 'Ιουνίου 1964.

Πληροφορία: Διδα Σωφρονᾶ, Τηλ. 621.524

**ΛΕΒΗΤΕΣ, ΚΡΟΥΝΟΙ, ΣΩΛΗΝΩΣΕΙΣ ΚΑΠ.**

**΄Από ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΝ ΧΑΛΥΒΑ**

**Διά Έργαστήρια Καλλυντικῶν  
Φαρμακευτικά καὶ Χημικά  
Έργαστήρια.**

**ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΕΚΤΕΛΕΣΙΣ**

**ΗΛΙΑΣ ΒΟΥΤΕΡΗΣ**

**Άθῆναι (116)**

**ΗΦΑΙΣΤΟΥ 12**

**Τηλ. 234-486**



**ΔΙΕΥΘΥΝΤΗΣ  
ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ  
ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΪΑΣ**

**Η ΕΡΓΑΣΙΑ** Διοικητική και τεχνική διεύθυνσις ἐπαρχιακοῦ ἐργοστασίου κονσερβοποιΐας ὀπωροκηπευτικῶν. Ἐξεύρεσις καὶ προμήθεια τῶν ἀγροτικῶν προϊόντων, ὀργάνωσις, ποιοτικὸς καὶ οἰκονομικὸς ἔλεγχος παραγωγῆς

**ΤΑ ΠΡΟΣΟΝΤΑ** Ἡλικία 35-50 ἐτῶν Σπουδαὶ Μηχανικοῦ ἢ Χημικοῦ ἐπιθυμηταί, ἀλλ' ὄχι ἀπαραίτητοι. Ἀπαραίτητος μακροχρόνιος πείρα καὶ ἀποδεδειγμένη ἰκανότης διοικήσεως, ὀργανώσεως, καθὼς καὶ πλήρης γνώσις τῆς τεχνολογίας τῆς κονσερβοποιΐας τῶν ὀπωροκηπευτικῶν.

**Η ΑΜΟΙΒΗ:** Ἀποδοχαὶ λίαν ἰκανοποιητικαὶ ἀναλόγως τῶν προσόντων.

Ἀποστείλατε ἰδιόχειρον βιογραφικὸν σημείωμα μὲ πλήρη στοιχεῖα σπουδῶν, προυπηρεσίας, προγενεστέρων ἀποδοχῶν καὶ πρόσφατον φωτογραφίαν εἰς τὴν Ὑπηρεσίαν Προσωπικοῦ τῆς Α. Ε. "ΚΑΡΟΛΟΣ ΦΙΞ", Λεωφ. Συγγροῦ 53, μέχρι τῆς 30-6-65. Διὰ περισσότερας πληροφορίας: κ. Α. Παπαδόπουλον, τηλ. 912.003, 8-9 π. μ



Για την αύξηση της παραγωγικότητας



Χρώματα Όξυμαχα  
και για

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ



Χρωτέχ



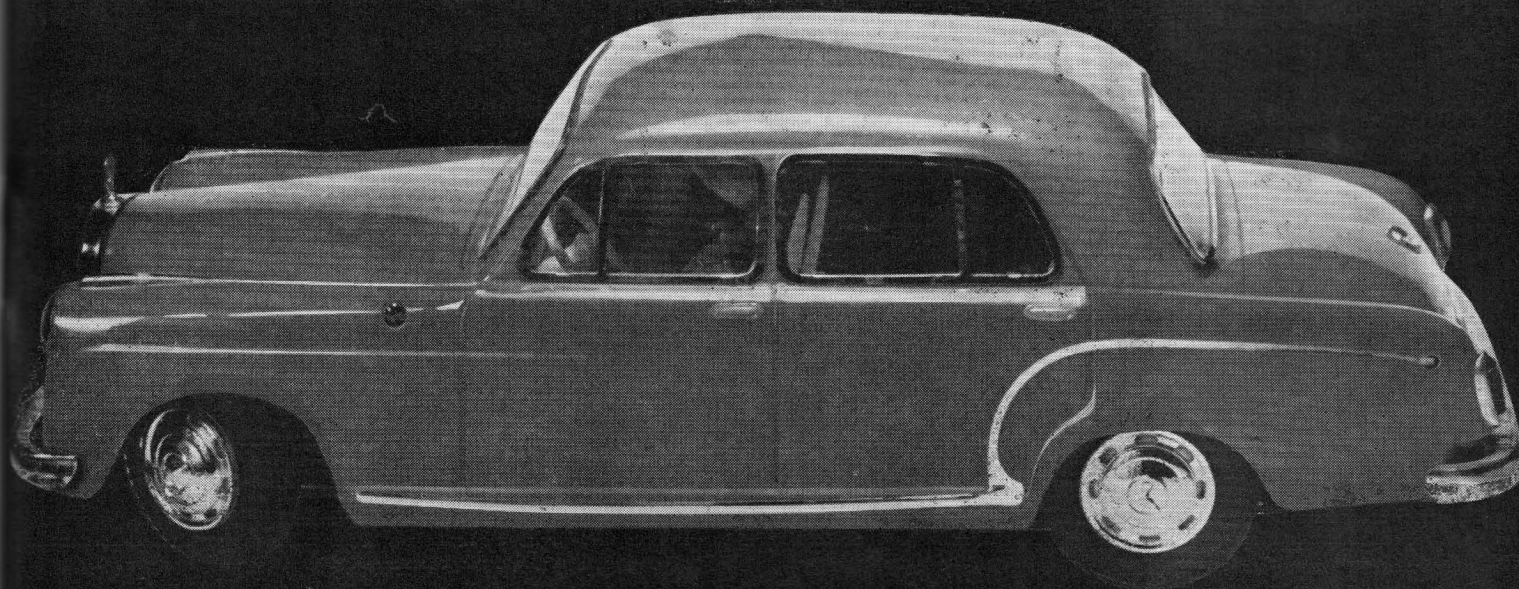
Το CELLIDOR S παραδίδεται τις απαιτούμενες ποσότητες χρωματισμών από διαφανείς ίνες των παιχνιδιών από το θλιγόν αυτό, έτσι και την



ΤΣΙΜΕΝΤΑ  
ΗΡΑΚΛΗΣ







3252

Αυτοκίνητον — παιχνίδι από CELLIDOR S τού οίκου BAYER

Τά παιδιά εύχαρίστως παίζουν με παιχνίδια, τά όποια είναι μικρά αντίγραφα διαφόρων αντικειμένων. Τέτοια άκριβή και με κάθε λεπτομέρειαν αντίγραφα μπορούν νά κατασκευασθοῦν από τό προϊόν CELLIDOR.

Ώρισμένα μέρη τού άπεικονιζόμενου αυτοκινήτου-παιχνιδιού έχουν πάχος μόνον μερικά δέκατα τού χιλιοστομέτρου και όμως τό παιχνίδι είναι μεγάλης άντοχής και δέν σπάζει.

Τό προϊόν CELLIDOR S είναι όχι μόνον κατάλληλον διά τήν άκριβή και λεπτομερή αντιγραφήν μεγάλων αντικειμένων, αλλά διακρίνεται και διά τήν μεγάλην του στιλπνότητα.

Τό CELLIDOR S παραδίδεται εις άπεριόριστον αριθμόν χρωματισμών από διαφανείς έως μάτ παιχνίδια από τό υλικόν αυτό, έστω και εάν

έχουν λεπτά τοιχώματα, άντέχουν εις τήν κακομεταχείρισιν. Με παιχνίδια από CELLIDOR δέν υπάρχει κίνδυνος τραυματισμού τών παιδιών. Διά τούς ως άνω λόγους χρησιμοποιείτε μόνον τό CELLIDOR διά νά έχετε πλαστικά παιχνίδια άρίστης ποιότητας.

Έχετε προβλήματα διά τήν κατασκευήν τών μητρών, διά τήν κατασκευήν τών αντιγράφων-μοντέλων ή θέλετε νά βελτιώσετε τά ήδη υπάρχοντα μοντέλλα σας; Γράψατέ μας, θά σάς βοηθήσωμεν δίδοντας με τά πλαστικά μας λύσιν εις τά προβλήματά σας.

BAYER - LEVERKUSEN - ΓΕΡΜΑΝΙΑ  
Γεν. Αντιπρόσωποι έν Έλλάδι: Δρ Δημ. Α. Δελής  
Α. Ε. Αθήναι — Αγ. Φιλοθέης 17

© cellidor



ΕΝΤΑΥΘΑ

ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗ Ε.Π.Ε.  
ΑΜΑΛΙΑΣ 26 Α, ΤΗΛ. 238.671-75

Δια περιστασιακά παρακαλούμεν όπως αποστέλλετε  
εις την αντιστοιχούσα διεύθυνση

## WACKER-CHEMIE GMBH MÜNCHEN

σε ειδικά κατασκευασμένα και δοκιμασμένα  
πρότυπα δοκιμής. Δια την κατασκευή εκτύπων, δια μω-

### SILICON - Καουτσόκ

σε και πάσης φύσεως μορφολογία εις ειδικά  
προσφωτισμένα. Δια ειδικά κατασκευασμένα, σωληνάκια, μω-

### SILICON - Καουτσόκ

δια βερνίκια ειδικά κατασκευασμένα της κατηγορίας B & H.  
οι των ιδιοτήτων χρωμάτων ALKYL, PROXY κ.λ.π.,  
δια χρωματιστά άθλεκτα εις ύψηλα θερμοκρασία, δια την βελτι-

### SILICON - Ρητίνες

Δέρματα, Υαλοπίνακες, Οικονομικά, Χάρτου κ.λ.π.

### SILICON - Υαλικά αδιεργασμένα

Δια την εξουδετέρωση του άφροντος εις ύδατι και μη ύδατι μέσο.

### SILICON - Αντιφωσφιστικά

θερμοκρασία.

Δι' ενοποίησης τριβής και κουζίνας εις ύψηλα και χαμηλά

### SILICON - Αντανικά

Δι' ειδικά κατασκευασμένα μωσαϊκά

### SILICON - Λιόπη

των παλαιών υαλίων και ειδικά κατασκευασμένα κ.λ.π.

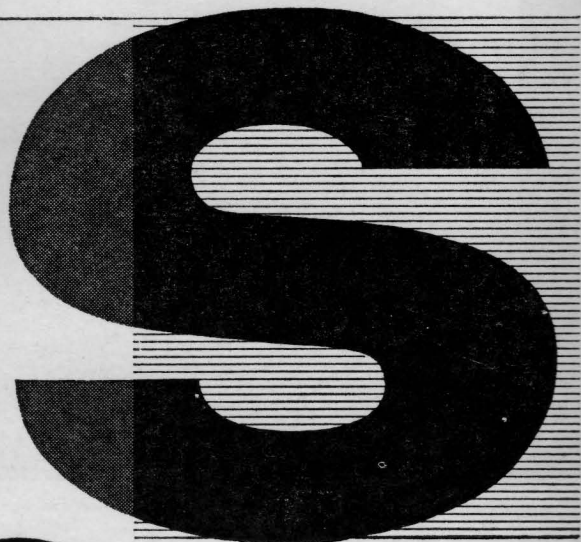
Δι' όργανα ειδικά κατασκευασμένα, αντιστοιχούσα εις την κατασκευή

### SILICON - Έλαια

ΠΡΟΤΥΠΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

WACKER *Silicone*

WACKER





# Τὸ πρῶτο μὲ τρανζίστορ

Bausch & Lomb



Spectronic 20

## Πρῶτον εἰς πωλήσεις Παγκοσμίως

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

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

**Ζητήσατέ μας πληροφοριακὸν ἔντυπον καὶ ἐπίδειξιν...**

**BAUSCH & LOMB**

Rochester N. Y. U.S.A.



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