

# Χημικά Χρονικά

## Chimika Chronika

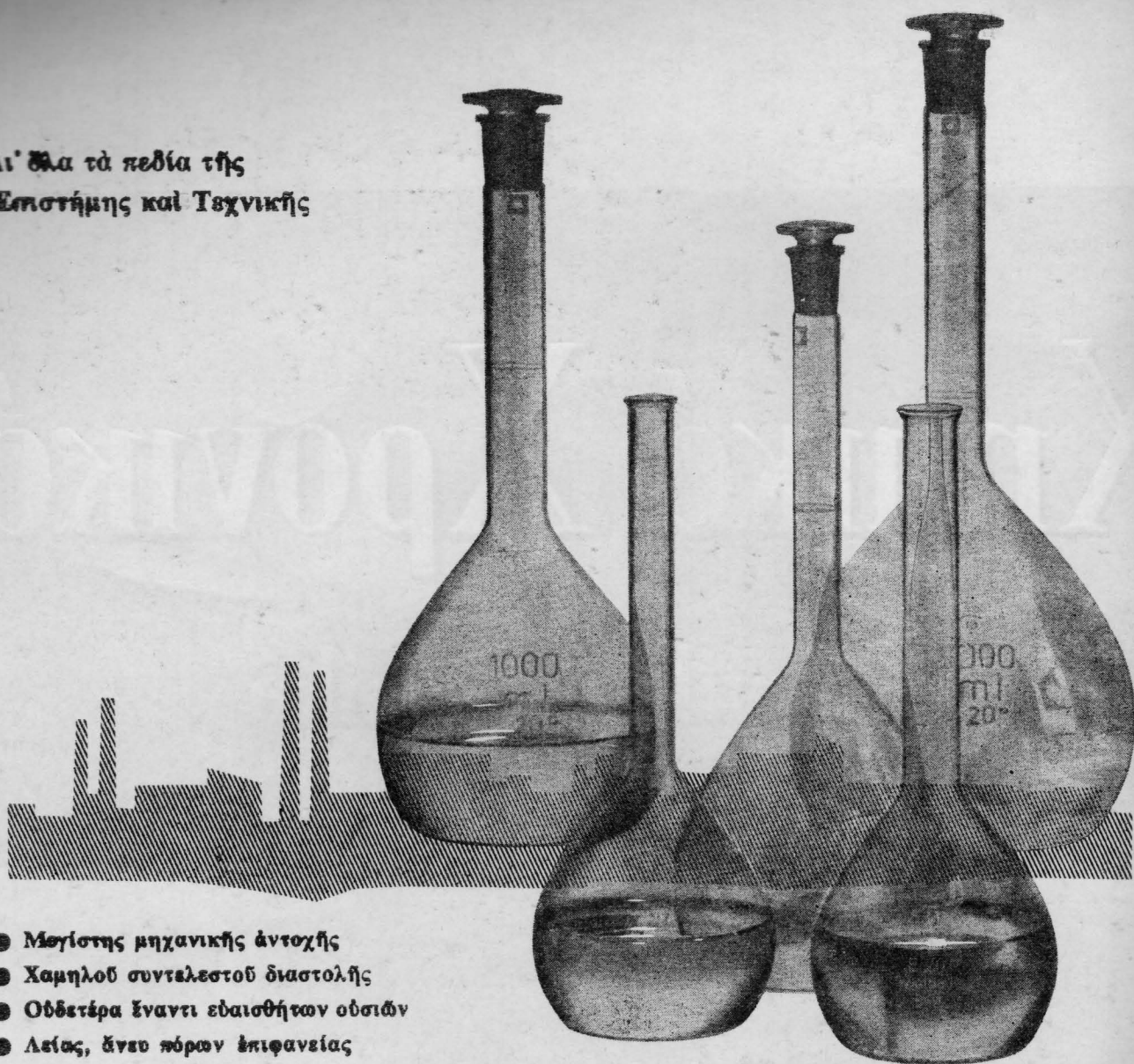
3<sup>ον</sup> Διεθνές Συνέδριον Χρωματογραφίας  
Ε.Ε.Χ. καὶ Γ.Α.Μ.Σ.  
Ἄθῆναι 18 - 25 Σεπτεμβρίου 1965

Τόμος 30  
Volume

ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ  
AUGUST  
1965

Ἄριθμός 8  
Number

Δι' όλα τὰ πεδία τῆς  
Ἑπιστήμης καὶ Τεχνικῆς



- Μᾶξιςτῆς μηχανικῆς ἀντοχῆς
- Χαμηλὸς συντελεστὸς διαστολῆς
- Οὐδέτερα ἔναντι εὐαισθητῶν οὐσιῶν
- Λείας, ἄνευ πόρων ἐπιφανείας

# JENA<sup>ER</sup> GLAS<sup>®</sup>

DURAN 50 - GERÄTEGLAS 20

G 20A

Διάρκῆς παρακαταθήκη διὰ Ν. ΕΛΛΑΔΑ  
Φαρμακεῖον Π. Α. ΜΑΡΙΝΟΠΟΥΛΟΥ - Ἀθῆναι  
Ἑλ. Βενιζέλου & Πατησίων Τηλ. 624.901 - 624.906

Διάρκῆς παρακαταθήκη διὰ Β. ΕΛΛΑΔΑ!  
ΑΘ. ΠΑΠΑΠΟΣΤΟΛΟΥ - Θεσσαλονίκη  
Ὁδὸς Ἑγνατίας 72 - Τηλ. 75.704 - 23.910



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

Γενικοὶ Ἀντιπρόσωποι:  
Δρ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ - ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟ-Ι-ΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙ  
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 ΚΟΥΡΚΟΥΛΑΣ  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΙΑΒΗΣ  
ΖΩΗ ΞΕΝΑΚΗ - ΒΑΡΛΑ  
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗΣ  
ΙΩΑΝΝΗΣ ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ  
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΣ  
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ  
ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΣ  
ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΦΩΤΑΚΗΣ  
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΧΟΥΛΗΣ

Ἐκ τοῦ Δ. Σ. Ἐνώσεως Ἑλλήνων 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 σχετικὴ μὲ τὰ «Χημικά Χρονικά» ἀποστέλλεται πρὸς τὸν Διευθυντὴν Συντάξεως, «Χημικά Χρονικά», Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147).

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

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

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

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

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

# Χημικά Χρονικά

## Chimika Chronika

Αὐγουστος 1965

Τόμ. 30 - Ἀρ. 8

### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Oxydierung der Zellulose mit Hypochlorit in Gegenwart von anorganischen Ionen und Carbamid. Von K. Dimov und W. Lalewa . . . . .	123
Clutamate Biosynthesis in an Organism Lacking a Krebs Tricarboxylic Acid Cycle. IV. Isolation and Characterization of $\gamma$ -Hydroxyglutamic Acid in <i>Acetobacter suboxydans</i> . By Y. Sekizawa, M. Maragou-dakis, T.E. King and V. Cheldelin . . . . .	131
«Measurements of void effects on the reactivity». By N. G. Chrysochoides. . . . .	137
Ἐφαρμογὴ περιθλάσεως νετρονίων εἰς τὴν Χημείαν. Ὑπὸ Δ. Τσακαρισιάνου . . . . .	142
Περίληψεις ἐργασιῶν ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου	150

### ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΔΕΛΤΙΟΝ

Σταθεροποίησης τοῦ πολυβινυλοχλωριδίου (PVC). Ὑπὸ Θ. Ἀκριτίδη . . . . .	115
Προσυμποσιακὰ θερινὰ μαθήματα : Ἀεριο-χρωματογραφία . . . . .	122
Ὑποτροφία εἰς Ἑλληνα χημικόν . . . . .	123
Ψήφισμα Ε.Ε.Χ. . . . .	123
Π.Σ. Ἐργαστηριακῶν Χημικῶν Ἐλευθέρων Ἐπαγγελματιῶν . . . . .	123
Στήλη Βιβλιοθήκης . . . . .	123
Ἐπιστολὴ πρὸς τὴν σύνταξιν . . . . .	125

Ἐπιμέλεια : Τυπογραφεῖον Γερασίμου Α. Γεωργιάδη — Ἀθήναι.

## ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ

Ἡ Σ.Ε. τῶν Χημικῶν Χρονικῶν πρὸς διευκόλυν-  
σιν τῶν ἀναγνῶστών 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, συμβουλευόμενοι τὰς λεπτομερεῖς ὁδηγίας τὰς δη-  
μοσιευθείσας εἰς τὸ τεῦχος Ἰανουαρίου 1962 (27 Β,  
σελ. 1-3). Κατωτέρω παρέχονται πρόσθετοι 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-  
σῖαι συντεταγμέναι εἰς γλῶσσαν, πλὴν τῆς Ἑλληνικῆς,  
Ἀγγλικῆν, Γαλλικῆν ἢ Γερμανικῆν.

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

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

— Ὡς πρὸς τὸ θέμα τοῦ συμβολισμοῦ, ἂν καὶ  
τοῦτο παρουσιάξῃ γενικῶς σοβαρὰς δυσχερείας, συ-  
νιστᾶται ἢ χρησιμοποίησιν 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 χρησιμοποίησιν τῶν εἰς τὰς Ἀνωτάτας  
Σχολὰς ἐν χρήσει ὄρων. Προκειμένου δὲ περὶ μὴ ἀπο-  
δοθέντων εἰσέτι ὄρων, μία προσυνηθὴς μετὰ τῆς  
Σ.Ε. θὰ ἦτο ἐξυπηρετικὴ. Εἶναι πάντως ἐντὸς τῶν ἐπι-  
διώξεων τῆς Σ.Ε. ἢ ἀντιμετώπισιν τοῦ θέματος τούτου.

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

# Oxydierung der Zellulose mit Hypochlorit in Gegenwart von anorganischen Ionen und Carbamid\*

K. DIMOV\*\* und W. LALEWA\*\*\*

Es wird die Oxydierung der Zellulose bei 20°C mit niedrigen (0,1 gr/l) und hohen (2 gr/l) Konzentrationen von Natriumhypochlorit in kurzen (2 St.) und langen (16 St.) Einwirkungszeiten bei Gegenwart verschiedener Mengen (0 bis 0,1 % auf Zell) der Katalysatoren Kobaltnitrat, Nickelsulfat — Kaliumdichromat, Carbamid, Mangansulfat und Kaliumbichromat in Bezug auf die Entstehung spezifischer Gruppen (—CO—, —CHO, —COOH), die Oxydationsstufe und den Einfluss auf den DPG, untersucht und die erhaltenen Ergebnisse diagrammatisch dargestellt.

Kobaltnitrat und in geringerem Grade Mangansulfat erhöhen den Gehalt von Ketogruppen der Zellulose und die Oxydationsstufe und vermindern den DPG.

Kaliumbichromat erhöht den Gehalt von Carboxylgruppen der Zellulose und den DPG., während es die Oxydationsstufe vermindert.

Nickelsulfat — Kaliumbichromat erhöhen den Gehalt aller spezifischen Gruppen der Zellulose und die Oxydationsstufe, während sie den DPG herabsetzen.

Carbamid erhöht den Gehalt aller spezifischen Gruppen der Zellulose und die Oxydationsstufe, während es stark den DPG. herabsetzt.

Die Untersuchung der Zelluloseoxydation, durchgeführt mit verschiedenen Oxydierungsmitteln, hat grosse theoretische und praktische Bedeutung. Diese Oxydation vollzieht sich in grösserem oder kleinerem Masse bei fast allen technologischen Prozessen, die mit der Herstellung und Verarbeitung der Zellulose verbunden sind. Im Molekül der Zellulose häufen sich dabei unterschiedliche funktionelle Gruppen an. In Abhängigkeit von der Art dieser Gruppen kann die Zellulose modifiziert und ihre Eigenschaften in gewünschter Richtung geändert werden.

Das Natriumhypochlorit hat breite Anwendung beim Bleichen der Zellulose gefunden; deswegen sind auch die Wandlungen, die sich als Folge seiner oxydierenden Wirkung ergeben, untersucht worden (1,2,3). Es wurde auch festgestellt, dass die Metalle, die Hydrate und Salze einen Einfluss auf die oxydierende Wirkung des Hypochlorits in Bezug auf die Zellulose ausüben (4,5).

Vorliegende Untersuchung ist der völligen Klärung dieser Frage gewidmet. Es wurde der Einfluss von Kobalt nitrat, Kupfersulfat, Ferrosulfat, Zinksulfat, Kaliumchlorid, Kaliumferrozyanid, Natriumvanadat, ferner von p Phenylendiamin, Mangansulfat, Kaliumbichromat, Carbamid und von einem Gemisch aus Nickelsulfat

und Kaliumbichromat bei der Oxydierung der Zellulose mit Hypochlorit überprüft.

Die vorangehenden Untersuchungen zeigten, dass eine wesentliche Rolle für die Veränderung der funktionellen Zusammensetzung der Zellulose bei der oxydierenden Wirkung des Natriumhypochlorits die Kobaltionen, das Bichromation, das Gemisch aus Nickel- und Bichromationen und das Carbamid spielen. Aus diesem Grunde hatten die weiteren Untersuchungen zum Ziele speziell diese Rolle bei der Oxydierung der Zellulose mit Natriumhypochlorit zu klären.

Die Versuche wurden unter folgenden Bedingungen, die durch die vorangehenden Untersuchungen als optimal bezeichnet sind, durchgeführt: Temperatur 20°C, Konzentration der Hypochloritlösung in g/l aktiven Chlors - 0,1 und 2 g/l, Konzentration des Katalysators in Prozenten bezogen auf das Gewicht des Materials — von 0,0025 bis 0,1 %, Dauer des Prozesses — 2 Stunden und 16 Stunden und M = 1 : 50.

Als Ausgangsmaterial wurde medizinische Watte von folgender Zusammensetzung benutzt: Feuchtigkeit - 6,8 %, Carboxylgruppen - 0,80 %, Uroncarboxylgruppen - 0,08 %, Carbonylgruppen - 0,11 %, Aldehydgruppen - 0,01 %, Ketongruppen - 0,10 %, durchschnittlicher Polymerisationsgrad (DPG) 1700 - 1800.

Die Bestimmung der funktionellen Gruppen erfolgte nach den in einem früheren Beitrag von uns über die Oxydation der Zellulose mit Hypochlorit (6) angeführten Verfahren.

Es wurde festgestellt, dass obenerwähnte Metallionen eine katalytische Wirkung auf die Oxydation der Zellulose mit Natriumhypochlo-

\* Diese Arbeit wurde am Chemisch-Technologischen Institut ausgeführt. Sofia, Bulgarien.

\*\* Textil- und Leder-Abteilung am Chemisch-Technologischen Institut, Sofia, Bulgarien.

\*\*\* Textil- und Leder-Abteilung am Chemisch-Technologischen Institut, Sofia, Bulgarien.

rit haben. Es werden dabei, in Zusammenhang mit dem benutzten Ion unterschiedliche Werte sowohl für die Oxydationsstufe und den DPG, als auch für die verschiedenen funktionellen Gruppen, festgestellt.

### Ketogruppen

Wie aus den Graphiken 1 und 2 zu ersehen ist, bewirken sämtliche erwähnte Metallionen mit Ausnahme der Bichromationen, ein Wachstum der Ketogruppen im Vergleich mit der festgestellten Zahl dieser Gruppen bei Oxydierung unter gleichen Bedingungen mit Natriumhypochlorit ohne Metallionen. Dieses Anwachsen vollzieht sich am empfindlichsten in Gegenwart von Mangan- und insbesondere von Kobaltionen, wobei maximale Werte zu verzeichnen sind (vierfache Erhöhung bei Konzentration der Kobaltionen 0,1% bezogen auf das Gewicht des Materials und des aktiven Chlors 2 g/l).

Bedeutend kleinere Werte ergeben sich bei Benutzung von Carbamid und dem gemischten Katalysator aus Nickel- und Bichromationen; eine etwas wesentlichere Erhöhung erlangt man bei Benutzung des erwähnten Mischkatalysators und zwar bei Versuchen unter härtesten Bedingungen (2 g/l NaOCl und Oxydationsdauer - 16 Stunden).

Was die Bichromationen anbelangt, so wurde hierbei festgestellt, dass statt der erwarteten Erhöhung der Ketogruppen, eine bedeutende Senkung ihres Gehalts, im Vergleich mit dem bei Oxydierung der Zellulose mit Hypochlorit allein unter gleichen Bedingungen festgestellt und auch in Bezug auf den Gehalt in der Ausgangszellulose, wahrnehmbar ist. Der Gehalt an Ketogruppen erreicht ein Minimum ( $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen) schon bei niedrigsten Konzentrationen des Bichromats (0,0025%) und mit Erhöhung der Konzentration variiert er nicht oder steigt nur schwach an.

Diese Ergebnisse können eine Erklärung in der Annahme finden, dass die Anwesenheit von Bichromationen eine Oxydierung der Ketogruppen in Carboxylgruppen bewirken. Die erhaltenen Werte für den Carboxylgruppengehalt (Graphiken 5,6) unter den oben zitierten Bedingungen bestätigen jedoch nicht diese Annahme. Es könnte möglich sein, dass die Carboxylgruppen, die zufolge Oxydierung der Ketogruppen entstehen, stabile Komplexe mit dem Chrom bilden, welche sich unter den Bedingungen der Carboxylgruppenbestimmung nicht zerstören lassen und zusehends niedrigere Werte dafür als die tatsächlichen ergeben. Zur Unterstützung dieser Annahme diene die Tatsache, dass unter gleichen Oxydationsbedingungen statt gesenkter erhöhte Werte für den durchschnittlichen Poly-

merisationsgrad (Graphiken 9,10) erhalten werden. Untersuchungen zur Klärung dieser interessanten Tatsachen sind im Gange.

Mit Erhöhung der Katalysatorkonzentration bei der Oxydation der Zellulose mit Hypochlorit in Gegenwart von Kobaltionen ist eine empfindliche Erhöhung des Ketogruppengehalts bei Konzentration des Katalysators über 0,025% zu bemerken (Graphik 1,2). Wenn die Oxydation

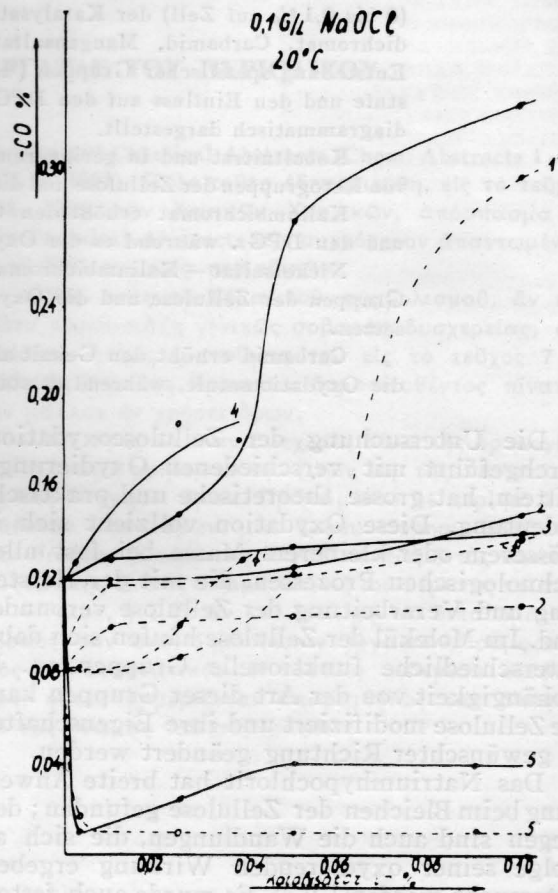


Abb. 1.

Erklärung für die Abbildungen 1-10.

1	—	Katalysator	—	Co <sup>2+</sup>	—	16 St
1'	-----	Katalysator	—	Co <sup>2+</sup>	—	2 St
2	—	Katalysator	—	Ni <sup>2+</sup> + Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	—	16 St
2'	-----	Katalysator	—	Ni <sup>2+</sup> + Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	—	2 St
3	—	Katalysator	—	Carbamid	—	16 St
3'	-----	Katalysator	—	Carbamid	—	2 St
4	—	Katalysator	—	Mn <sup>2+</sup>	—	16 St
4'	-----	Katalysator	—	Mn <sup>2+</sup>	—	2 St
5	—	Katalysator	—	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	—	16 St
5'	-----	Katalysator	—	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	—	2 St

in Gegenwart der übrigen Metallionen erfolgt, ist die maximale Erhöhung bei fast allen Versuchsbedingungen bei einer Konzentration des Katalysators bis 0,025% zu verzeichnen, wo-

rauffin der Ketogruppengehalt keine Änderung von Bedeutung erfährt.

Eine empfindliche Steigerung der Ketogruppen im Vergleich mit milderen Bedingungen, ist

Nickel- und Bichromationen und bei dem Carbamid; mit dem Mischkatalysator erhält man hierbei den maximalen Wert (ca 2 Mal grösser

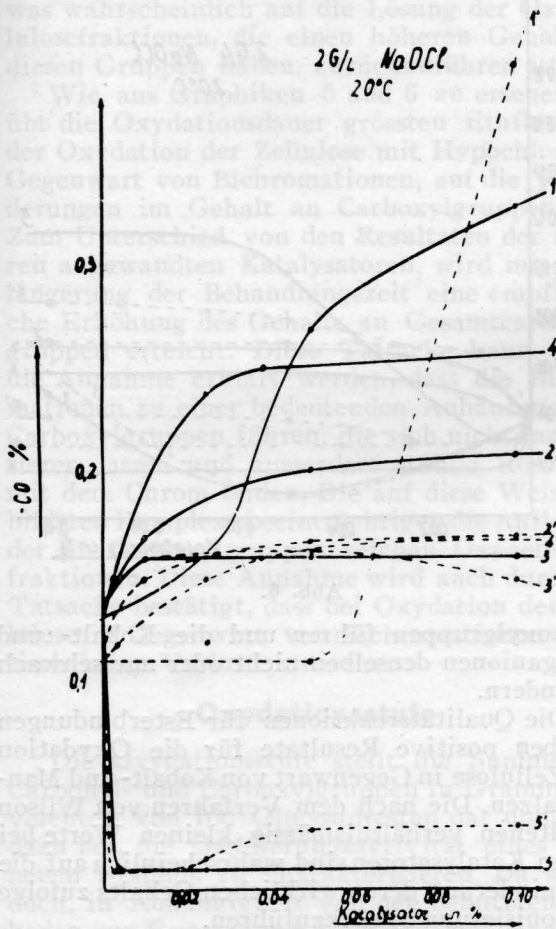


Abb. 2.

erreichbar, wenn sich die Oxydation in einer längeren Zeit (16 Stunden) und bei Erhöhung des Hypochloritgehalts (2 g/l) vollzieht und nur in Gegenwart von Manganionen.

Die Qualitätsreaktionen für α-Oxyketongruppierungen (7) ergeben positive Resultate für die Oxyzelluloseprodukte, welche unter den Versuchsbedingungen in Gegenwart von Kobalt- und Mangansalzen erhalten werden, was für die Bildung derselben bei den in Frage kommenden Bedingungen spricht.

**Aldehydgruppen**

Der Einfluss der untersuchten Katalysatoren unter den Versuchsbedingungen auf die Veränderung des Aldehydgruppengehalts bei der Oxydation der Zellulose mit Hypochlorit, wie dies zu erwarten war, ist sehr schwach (Graph. 3,4). Eine Erhöhung dieses Gehalts erreicht man bei Benutzung des Mischkatalysators bestehend aus

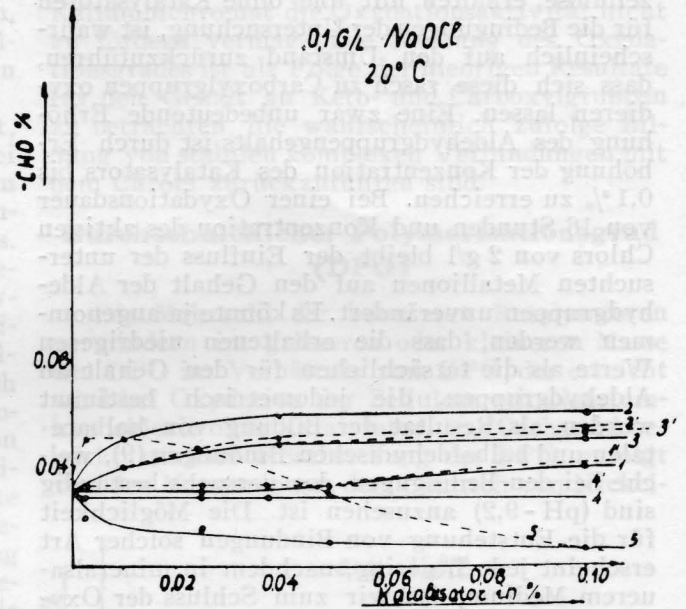


Abb. 3.

als der bei Oxydation mit Natriumhypochlorit ohne Katalysator bei gleichen Bedingungen erhaltene Wert) und zwar für die härtesten Bedingungen der Untersuchung (Prozessdauer 16

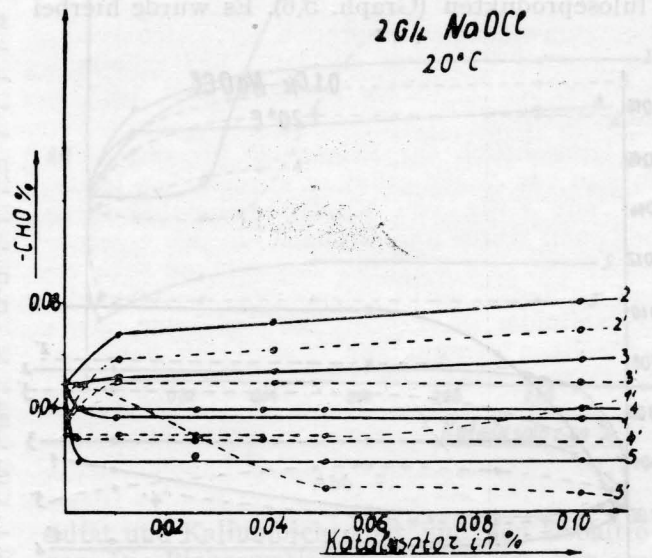


Abb. 4.

Stunden und Konzentration des aktiven Chlors - 2 g/l).

Die Kobalt- und Manganionen beeinflussen fast nicht den Gehalt an Aldehydgruppen und die Bichromationen bewirken eine nicht bedeu-

tende Verminderung desselben. Der niedrige Gehalt an Aldehydgruppen in der bei Oxydation der Zellulose mit Hypochlorit erhaltenen Oxyzellulose, erhalten mit und ohne Katalysatoren für die Bedingungen der Untersuchung, ist wahrscheinlich auf den Umstand zurückzuführen, dass sich diese rasch zu Carboxylgruppen oxydieren lassen. Eine zwar unbedeutende Erhöhung des Aldehydgruppengehalts ist durch Erhöhung der Konzentration des Katalysators bis 0,1% zu erreichen. Bei einer Oxydationsdauer von 16 Stunden und Konzentration des aktiven Chlors von 2 g/l bleibt der Einfluss der untersuchten Metallionen auf den Gehalt der Aldehydgruppen unverändert. Es könnte ja angenommen werden, dass die erhaltenen niedrigeren Werte als die tatsächlichen für den Gehalt an Aldehydgruppen, die jodometrisch bestimmt wurden, als Resultat der Bildung von halbacetalen und halbaldehydischen Bindungen (9), welche bei den Bedingungen des versuchs beständig sind (pH-9,2) anzusehen ist. Die Möglichkeit für die Entstehung von Bindungen solcher Art erscheint jedoch gering, nachdem in mineral-saurem Medium, das wir zum Schluss der Oxydation haben, diese Bindungen nicht beständig und dem Zerfall ausgesetzt sind (10).

**Carboxylgruppen**

Die Metallionen im Hypochlorit-Oxydationsbade beeinflussen wesentlich den Gehalt an Gesamtcarboxylgruppen in den erhaltenen Oxyzelluloseprodukten (Graph. 5,6). Es wurde hierbei

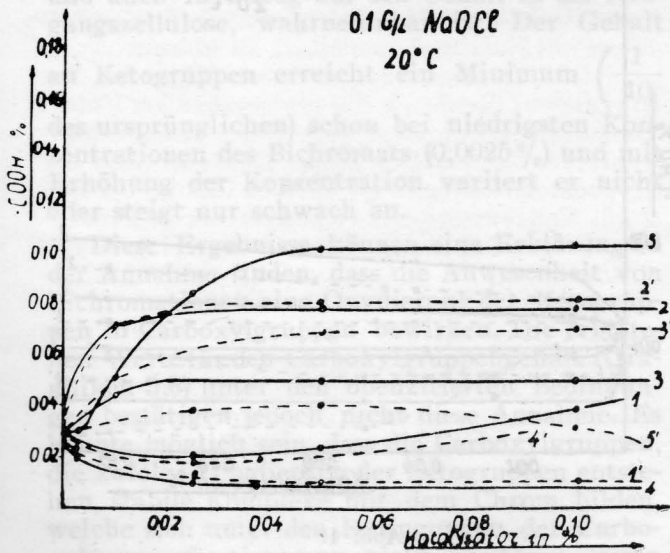


Abb. 5.

festgestellt, dass die verschiedenen benutzten Katalysatoren auf verschiedene Art die Carboxylgruppen der Zellulose beeinflussen und zwar

die Bichromationen das Gemisch von Bichromat- und Nickelionen und das Carbamid zur Erhöhung der Werte für den Gesamtgehalt an

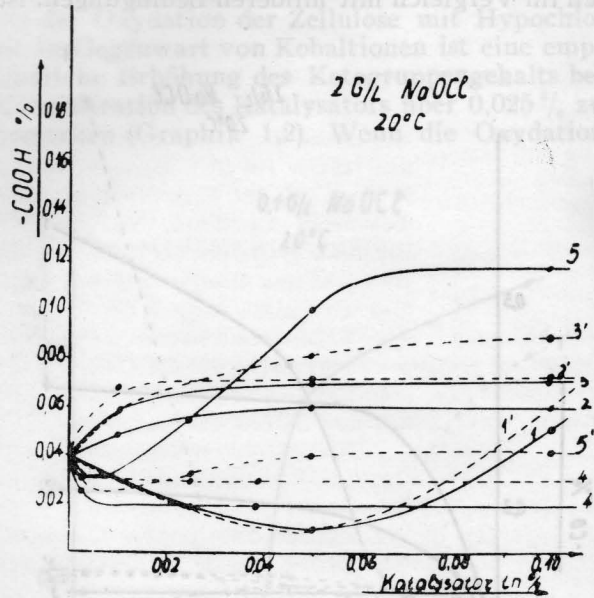


Abb. 6.

Carboxylgruppen führen und die Kobalt- und Manganionen denselben nicht oder nur schwach verändern.

Die Qualitätsreaktionen für Esterbindungen ergeben positive Resultate für die Oxydation der Zellulose in Gegenwart von Kobalt- und Mangansalzen. Die nach dem Verfahren von Wilson erhaltenen verhältnismässig kleinen Werte bei diesen Katalysatoren sind wahrscheinlich auf die Verminderung deren wirklichen Gehalts zufolge Lactonisierung zurückzuführen.

Ein Maximalgehalt an Carboxylgruppen bei den Bedingungen unserer Versuche ist bei Oxydationsdauer 24 Stunden und mittelhohen Konzentrationen des aktiven Chlors (1 g/l) zu erreichen. Dieser beläuft sich auf 0,5% und ist um ca 10 Mal höher als der Gehalt, der feststellbar ist bei Oxydation nur mit Natriumhypochlorit ohne Katalysator(11).

Grösste Veränderung des Gesamtgehalts an Carboxylgruppen, im Verhältnis zum festgestellten bei Oxydation der Zellulose nur mit Hypochlorit, wird erreicht bei 0,02% Katalysator. Bei Anwendung von Bichromation ist eine Ausnahme zu beobachten. Hierbei steigt der Gehalt an Carboxylgruppen bis 0,05% Katalysator.

Die Erhöhung der Konzentration des aktiven Chlors im Oxydationsbade in Gegenwart der aufgezählten Katalysatoren führt zur empfindlichen Erhöhung des Gehalts an Gesamtcarboxylgruppen nur bei Benutzung von Bichromationen und Carbamid. Bei allen übrigen angewandten Katalysatoren bewirkt die Erhöhung der Konzentration des aktiven Chlors im Oxyda-



tionsbade keine wesentlichen Veränderungen des Carboxylgruppengehalts in den erhaltenen Oxyzelluloseprodukten.

Die längere Behandlungsdauer führt gewöhnlich zur Verminderung der Carboxylgruppen, was wahrscheinlich auf die Lösung der Oxyzellulosefraktionen, die einen höheren Gehalt an diesen Gruppen haben, zurückzuführen ist.

Wie aus Graphiken 5 and 6 zu ersehen ist, übt die Oxydationsdauer grössten Einfluss bei der Oxydation der Zellulose mit Hypochlorit in Gegenwart von Bichromationen, auf die Veränderungen im Gehalt an Carboxylgruppen aus. Zum Unterschied von den Resultaten der anderen angewandten Katalysatoren, wird mit Verlängerung der Behandlungszeit eine empfindliche Erhöhung des Gehalts an Gesamtcarboxylgruppen erreicht. Diese Tatsache kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Bichromationen zu einer bedeutenden Anhäufung von Carboxylgruppen führen, die sich nicht lactonisieren lassen und ausserdem stabile Komplexe mit dem Chrom bilden. Die auf diese Weise gebildeten Komplexe beeinträchtigen die Auflösung der an Carboxylgruppen reichen Oxyzellulosefraktionen. Diese Annahme wird auch durch die Tatsache bestätigt, dass bei Oxydation der Zellulose in Gegenwart von Bichromationen praktisch keine Verluste entstehen.

**Oxydationsstufe**

Die Oxydationsstufe stellt die Summe der Carbonyl- und Carboxylgruppen in Grammäquivalenten von 100 Glucosidresten dar und trägt dazu bei, die Oxydierungsaktivität eines gegebenen Systems zu charakterisieren. Da sie jedoch, in Abhängigkeit von den benutzten Methoden zur Feststellung der Carbonyl- und Carboxylgruppen in den Oxyzellulosen und dem Vorhandensein von verschiedenen Bindungen darin, zur Realisierung von erhöhten oder verminderten Resultaten führen kann, ist dieses Kennzeichen nicht getrennt zu beurteilen, sondern zusammen mit den Veränderungen der einzelnen funktionellen Gruppen.

Wie aus den Graphiken 7 und 8 zu entnehmen ist, bewirken sämtliche untersuchten Metalionen, mit Ausnahme der Bichromationen, eine Steigerung der Oxydationsaktivität des Natriumhypochlorits und als Resultat davon tritt eine Erhöhung des Gehalts an verschiedenen funktionellen Gruppen in den erhaltenen Oxyzelluloseprodukten ein, was bei Oxydation der Zellulose mit Hypochlorit ohne Katalysator nicht der Fall ist.

In Zusammenhang damit und der Oxydationsstufe können die untersuchten Katalysatoren wie folgt gestuft werden: Kobaltnitrat, Gemisch von Nickelsulfat und Kaliumbichromat, Mangansulfat und Carbamid.

Aus den Graphiken ist ersichtlich, dass das Kaliumbichromat im Oxydationsbade zur niedrigeren Oxydationsstufe führt. Wie bereits hervorgehoben bedeutet dies keineswegs, dass das Kaliumbichromat die Oxydationsaktivität nicht zu fördern vermag. Die Senkung des Oxydationsgrades ist als Folge der niedrigen Resultate für den Gehalt an Keto- und Carboxylgruppen zu betrachten, die wahrscheinlich zufolge Bildung von stabilen komplexen Verbindungen mit dem Chrom zurückzuführen sind.

**Durchschnittlicher Polymerisationsgrad (DPG)**

Die Mehrzahl der benutzten Katalysatoren vermindern im grösseren oder kleineren Masse den DPG im Verhältnis zum DPG, der erreicht wird bei Oxydation der Zellulose mit Natriumhypochlorit ohne Katalysator. Das Carbamid bewirkt stärkste Herabsetzung des DPG, gefolgt von den Manganionen, dem Gemisch von Nickel-

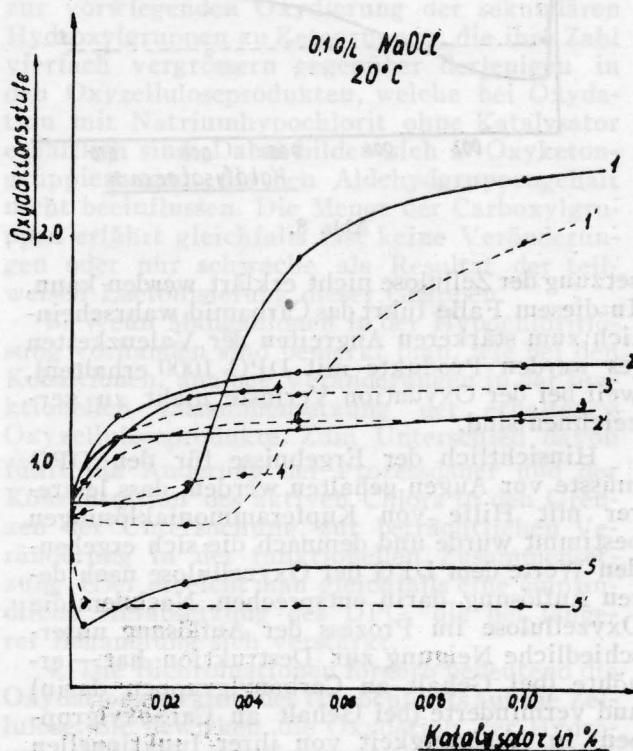


Abb. 7.

sulfat und Kaliumbichromat und den Kobaltionen. Die Bichromationen dagegen erhöhen empfindlich den DPG, der in einzelnen Fällen höhere Werte erreicht als in der Ausgangszellulose (Graphiken, 9 und 10). In den meisten Fällen fällt das Ansteigen der Destruktionsstufe der erhaltenen Oxyzelluloseprodukte mit der Erhöhung der Oxydationsstufe zusammen. Beim Carbamid jedoch erhält man fast in allen Fälle

tiefsten Polymerisationsgrad, welcher der Oxydationsstufe nicht entspricht und durch die Veränderungen in der funktionellen Zusammen-

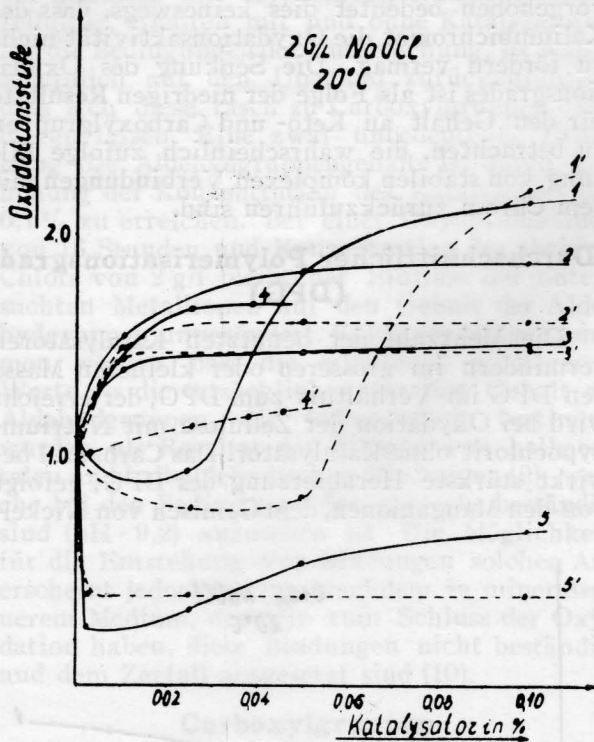


Abb. 8.

setzung der Zellulose nicht erklärt werden kann. In diesem Falle führt das Carbamid wahrscheinlich zum stärkeren Angreifen der Valenzketten (es werden Produkte mit DPG 1000 erhalten), weil bei der Oxydation Verluste nicht zu verzeichnen sind.

Hinsichtlich der Ergebnisse für den DPG müsste vor Augen gehalten werden, dass letzterer mit Hilfe von Kupferammoniaklösungen bestimmt wurde und demnach die sich ergebenden Werte dem DPG der Oxyzellulose nach deren Auflösung darin entsprechen. Nachdem die Oxyzellulose im Prozess der Auflösung unterschiedliche Neigung zur Destruktion hat — erhöhte (bei Gehalt an Carbonylgruppen darin) und verminderte (bei Gehalt an Carboxylgruppen) in Abhängigkeit von ihrer funktionellen Zusammensetzung, ist der zu bestimmende DPG stark von den vorhandenen funktionellen Gruppen in den untersuchten Oxyzelluloseprodukten abhängig. So z.B. (Graphiken 9,10) bei Durchführung der Oxydation in Gegenwart von Manganionen bei Behandlungsdauer 16 Stunden, ist eine höhere Destruktionsstufe wahrnehmbar als diejenige, erhalten unter gleichen Bedingungen mit Gemisch von Nickel — und Bichromationen, obgleich die Oxydationsstufe bei Anwendung des Mischkatalysators eine höhere ist. Die An-

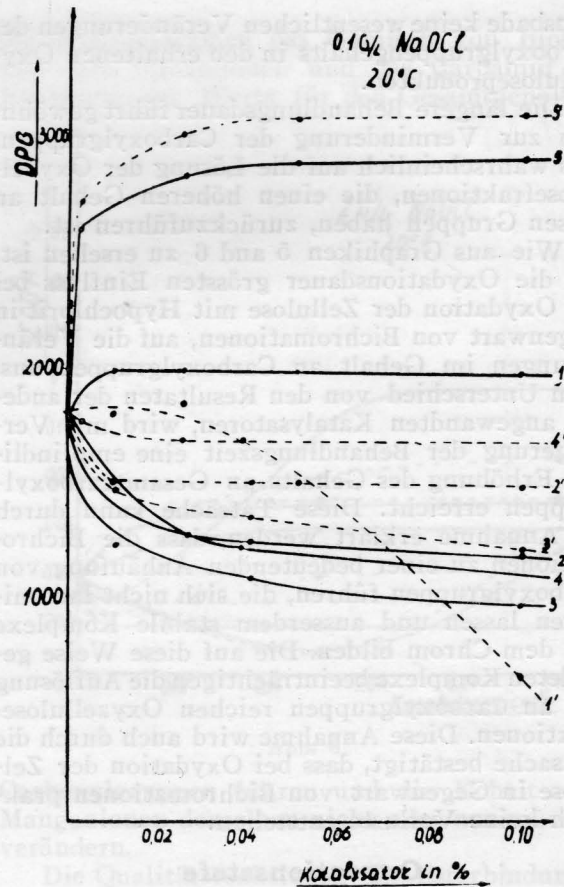


Abb. 9.

gaben über die funktionellen Gruppen zeigen jedoch, dass bei den zitierten Bedingungen eine bedeutend grössere Anzahl von Ketogruppen (Graphiken 1,2) mit Manganionen erhalten werden können, die zur gesteigerten Destruktion der erhaltenen Oxyzelluloseprodukte in der Kupferammoniaklösung führt. Die Veränderungen in der Destruktionsstufe, für die meisten Fälle der Versuchsbedingungen, in Zusammenhang mit der Konzentration des Katalysators, des aktiven Chlors im Oxydationsbade und der Behandlungsdauer, entsprechen den betreffenden Veränderungen in der funktionellen Zusammensetzung der erhaltenen Oxyzelluloseprodukte. Eine Ausnahme bilden die erhaltenen Ergebnisse für den DPG bei Durchführung der Oxydation in Gegenwart von Bichromat — und Kobaltionen.

Wie bereits oben ausgeführt wurde, führten die Bichromationen noch bei niedrigsten Konzentrationen des Katalysators (0,0025%) zur empfindlichen Erhöhung des DPG. Dabei ist zu bemerken, dass bei niedriger Konzentration des aktiven Chlors im Oxydationsbade (0,1 g/l) die Destruktion bei einer Prozessdauer von 2 Stunden schwächer ist als diejenige, die sich bei 16 Stunden Prozessdauer vollzieht. Wie zu erwar-

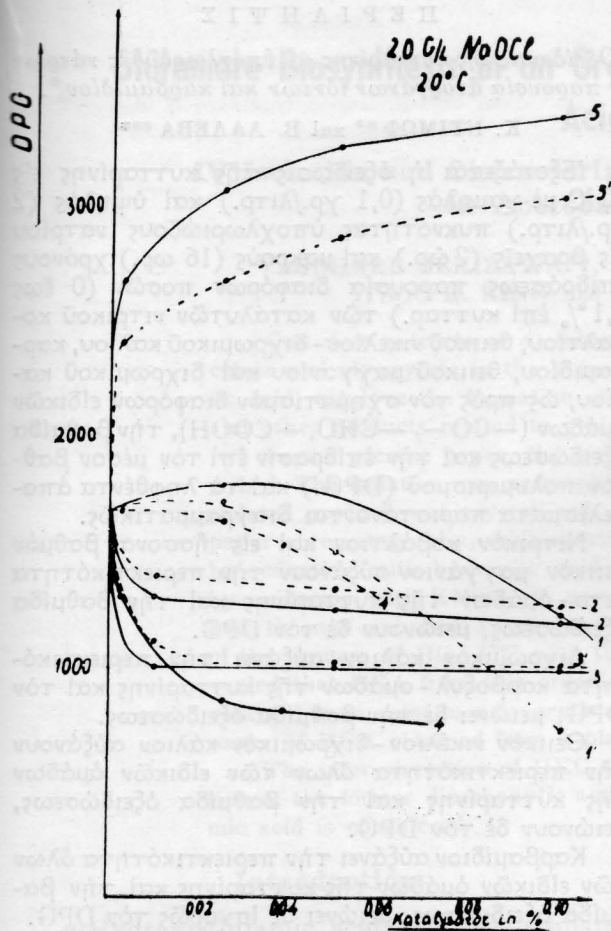


Abb. 10.

ten war, verhalten sich die erhaltenen Resultate für die hohen Konzentrationen des aktiven Chlors ganz umgekehrt. Mit Rücksicht auf die erhaltenen Angaben über die Veränderungen in der funktionellen Zusammensetzung und die Ausbeute an erhaltenen Oxyzelluloseprodukten bei Benutzung von Bichromationen im Oxydationsbade und die Eignung des Chroms zur Bildung von komplexen Verbindungen, kann angenommen werden, dass die Steigerung des DPG der erhaltenen Oxyzelluloseprodukte auf die Bildung von stabilen komplexen Verbindungen zwischen den Carboxylgruppen und dem Chrom zurückzuführen ist.

Auf ähnliche Weise lässt sich die erreichte höhere Polymerisation der mit Hilfe von Kobaltionen bei Oxydation binnen 16 Stunden erhaltenen Oxyzellulose erklären, da bekanntlich das Kobalt ein typischer Komplexbildner ist.

Die sich ergebende höhere Destruktion der Oxyzelluloseprodukte bei Prozessdauer 2 Stunden im Vergleich mit der längeren Prozessdauer von 16 Stunden bei 0,1% — iger Konzentration der Kobaltionen im Oxydationsbade bezogen auf das Gewicht des Materials ist wahrscheinlich

auf die geringere Menge von Carboxylgruppen und den höheren Gehalt an Ketogruppen zurückzuführen.

Auf Grund der erörterten Untersuchungen und der erhaltenen Resultate können folgende Schlussfolgerungen gemacht werden:

1. In Zusammenhang mit der Erhöhung der Oxydierungsaktivität des Natriumhypochlorits bei Oxydation der Zellulose können die untersuchten Verbindungen in folgende Reihe geordnet werden: Kobaltnitrat, Gemisch von Nickelsulfat und Kaliumbichromat, Mangansulfat und Carbamid.

Das Kaliumbichromat katalysiert gleichfalls die Oxydation des Natriumhypochlorits, nachdem jedoch zur Zeit der Untersuchungen der genaue Wert der Oxydationsstufe als Katalysator nicht berechnet werden konnte, ist dieses in obiger Einreihung nicht berücksichtigt.

2. Stärkste katalytische Wirkung von allen untersuchten Metallionen zeigten die Kobaltionen. Ihre Anwesenheit im Oxydationsbade führt zur vorwiegenden Oxydierung der sekundären Hydroxylgruppen zu Ketogruppen, die ihre Zahl vierfach vergrößern gegenüber derjenigen in den Oxyzelluloseprodukten, welche bei Oxydation mit Natriumhypochlorit ohne Katalysator erhältlich sind. Dabei bilden sich  $\alpha$ -Oxyketongruppierungen, die den Aldehydgruppengehalt nicht beeinflussen. Die Menge der Carboxylgruppen erfährt gleichfalls fast keine Veränderungen oder nur schwache als Resultat der teilweisen Lactonisierung dieser Gruppen.

3. Wenn Manganionen in der Hypochloritlösung vorhanden sind bemerkt man, wie bei den Kobaltionen, analoge Veränderungen in der funktionellen Zusammensetzung der erhaltenen Oxyzelluloseprodukte. Zum Unterschied davon führt die Änderung der Prozessdauer und der Konzentration des aktiven Chlors in den Grenzen der Untersuchung, zur beträchtlichen Veränderung in der funktionellen Zusammensetzung. Hier erreicht man gleichfalls eine empfindliche Herabsetzung des DPG, die bei längerer Behandlung sich verstärkt.

4. Die Bichromationen fördern bedeutend die Oxydationswirkung des Hypochlorits auf die Zellulose. Sie bewirken die Oxydation der Hydroxyl-, Aldehyd- und Ketogruppen zu Carboxylgruppen. Infolgedesem wird eine wesentliche Erhöhung des Carboxylgruppengehalts erreicht (zehnfach).

Das Bichromation, zum Unterschied von allen übrigen untersuchten Katalysatoren, führt zur Erhöhung des DPG in den erhaltenen Oxyzelluloseprodukten.

5. Dergemischte Katalysator von Nickel- und Bichromationen in den Hypochloritlösungen führt zur Oxydation der Hydroxylgruppen zu Aldehyd-, Carboxyl- und Ketogruppen; am stärk-

sten wachsen dabei die Aldehydgruppen an (zweifach).

6. Das Carbamid beeinflusst nicht wesentlich die oxydierende Wirkung des Hypochlorits. Es wirkt jedoch fördernd. Bei diesem Katalysator bemerkt man varhältnismässig das stärkste Sinken des DPG in Gegenüberstellung mit der Polymerisationsstufe der Oxyzellulose, die bei Oxydation mit Hypochlorit ohne Katalysator anfällt.

## L I T E R A T U R

1. Schipov A., Jassenitschkov L. H.: «*Tekstilnaja promischlenost*», **11**, 37 (1950).
2. Kawersnewa E. D., Iwanov B. I., Salowa A.: *Isw. Ak. Nauk. UdSSSR, otdel «Chim. Nauk»*, **2**, 301 (1952).
3. Epstein J.: *Textilrundschaue*, **16**, 9-10, 434, 494-500 (1961).
4. Erxleben J.: *Handbuch der Textilien - Veredlung* Fachverlag Gehile - Schön (1959).
  - a. Kaufmann H. *Ztg f. angew. Chem.* (1931).
  - b. Kind und Bauer *Text. Ber.* (1931).
5. Turner H. A.: *J. Soc. Dyers and Colorists*, **61**, 255 (1954).
6. Dimov K., Lalewa W., Garvanska R.: «*Das Papier*», **18**, 6 256 (1964).
7. Kawersnewa E. D., Salowa N.: *Isw. Ak. Nauk UdSSSR, Otd. «Chim. Nauk»*, **6**, 782 (1951).
8. Ströle U. *Makromol. Chem.* **1**, 20 (1956).
9. Sihtola H.: *Faserforschung und Textiltechn.*, **7**, 304, 309 (1962).
10. Karrer Paul: *Lehrbuch der organischen Chemie*.
11. Untersuchung über die Oxydation der Zellulose mit Hypochlorit in Gegenwart von Kaliumbichromat nicht veröffentlicht.
12. Kawersnewa E. D., Iwanow B. I., Krilowa G. A. *Isw. Ak. Nauk UdSSSR Otd. «Chim. Nauk»*, **1** (1957).

## Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Ὁξειδωσις τῆς κυτταρίνης με̄ υποχλωριῶδες νάτριον παρουσία ἀνοργάνων ἰόντων καὶ καρβαμίδιον\*.

K. ΝΤΙΜΩΦ\*\* καὶ Β. ΛΑΛΕΒΑ\*\*\*

Ἐξετάζεται ἡ ὀξειδωσις τῆς κυτταρίνης εἰς 20 °C με̄ χαμηλὰς (0,1 γρ./λιτρ.) καὶ ὑψηλὰς (2 γρ./λιτρ.) πυκνότητος ὑποχλωριώδους νατρίου εἰς βραχεῖς (2 ὥρ.) καὶ μακροὺς (16 ὥρ.) χρόνους ἐπιδράσεως παρουσία διαφόρων ποσῶν (0 ἕως 0,1% ἐπὶ κυτταρ.) τῶν καταλυτῶν νιτρικοῦ κοβαλτίου, θειικοῦ νικελίου-διχρωμικοῦ καλίου, καρβαμίδιον, θειικοῦ μαγγανίου καὶ διχρωμικοῦ καλίου, ὡς πρὸς τὸν σχηματισμὸν διαφόρων εἰδικῶν ὁμάδων (—CO—, —CHO, —COOH), τὴν βαθμίδα ὀξειδώσεως καὶ τὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τὸν μέσον βαθμὸν πολυμερισμοῦ (DPG.) καὶ τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα παριστάνονται διαγραμματικῶς.

Νιτρικὸν κοβάλτιον καὶ εἰς ἥσσονα βαθμὸν θειικὸν μαγγάνιον αὐξάνουν τὴν περιεκτικότητα κετο-ὁμάδων τῆς κυτταρίνης καὶ τὴν βαθμίδα ὀξειδώσεως, μειώνουν δὲ τὸν DPG.

Διχρωμικὸν κάλιον αὐξάνει τὴν περιεκτικότητα καρβοξυλ-ὁμάδων τῆς κυτταρίνης καὶ τὸν DPG, μειώνει δὲ τὴν βαθμίδα ὀξειδώσεως.

Θειικὸν νικέλιον-διχρωμικὸν κάλιον αὐξάνουν τὴν περιεκτικότητα ὄλων τῶν εἰδικῶν ὁμάδων τῆς κυτταρίνης καὶ τὴν βαθμίδα ὀξειδώσεως, μειώνουν δὲ τὸν DPG.

Καρβαμίδιον αὐξάνει τὴν περιεκτικότητα ὄλων τῶν εἰδικῶν ὁμάδων τῆς κυτταρίνης καὶ τὴν βαθμίδα ὀξειδώσεως, μειώνει δὲ ἰσχυρῶς τὸν DPG.

\* Αὐτὴ ἡ ἐργασία ἐξετελέσθη εἰς τὸ Χημικὸ-Τεχνολογικὸν Ἰνστιτούτον, Σόφια, Βουλγαρία.

\*\* Τμῆμα ὑφανσίμων ὕλων καὶ δέρματος τοῦ Χημικὸ-Τεχνολογικοῦ Ἰνστιτούτου, Σόφια, Βουλγαρία.

\*\*\* Τμῆμα ὑφανσίμων ὕλων καὶ δέρματος τοῦ Χημικὸ-Τεχνολογικοῦ Ἰνστιτούτου, Σόφια, Βουλγαρία.

# Glutamate Biosynthesis in an Organism Lacking a Krebs Tricarboxylic Acid Cycle\*

## IV Isolation and Characterization of $\gamma$ -Hydroxyglutamic Acid in *Acetobacter suboxydans*

YASUHARU SEKIZAWA \*\*, MICHAEL E. MARAGOUDAKIS \*\*\*  
TSOO E. KING and VERNON H. CHELDELIN

Cell-free extracts of *A. suboxydans* incubated with a mixture of oxaloacetate and glyoxylate in the presence of a nitrogen source (alanine or aspartic acid) catalyze the formation of dicarboxylic amino acids, including HGA and other products related to glutamic acid biosynthesis in this organism.

In the present paper, the isolation and characterization of HGA is described. The isolation was accomplished by Dowex-1-chromatography and the isolated product was crystallized. The crystalline product was identified by paper chromatography, melting point and mixed melting point determination, by reduction with hydriodic acid and red phosphorus to glutamic acid, and by oxidation with  $\text{KMnO}_4$  to aspartic acid. Its identity was further established through infrared spectroscopy. The comparison of the infrared spectra of the isomers of HGA \*\*\*\* with the enzymatic HGA from *A. suboxydans* revealed that HGA from this organism has the same configuration as the one obtained from rats, namely *erythro*-L-HGA. This compound is the diastereoisomer of HGA obtained from a plant source (*Phlox decussata*).

The interconversion of HKG to HGA has been discussed and the position of the former dicarboxylic amino acid in the pathway leading to glutamic acid is considered.

### Introduction

$\gamma$ -Hydroxyglutamic acid was first isolated from *Phlox decussata* leaves by Virtanen and Hietala (1) and was chemically synthesized by Benoiton and Bouthillier (2). The four isomers of synthetic  $\gamma$ -hydroxyglutamate were obtained chromatographically by separation of the two diastereoisomeric racemates and enzymatic resolution of each of the latter, and their configuration was established by chemical degradation (3).

The metabolic interest in  $\gamma$  hydroxyglutamate has been heightened in recent years by the fact that it was recognized as a metabolic

intermediate in the enzymatic degradation of hydroxyproline (4-6) in rats, where it was further metabolized to glyoxylate and pyruvate through the intermediate formation of  $\alpha$ -hydroxy- $\gamma$ -ketoglutarate by transamination with oxaloacetate. It was also reported (7) that  $\gamma$ -hydroxyglutamate was decarboxylated to  $\alpha$ -hydroxy- $\gamma$ -aminobutyrate in rat brain but not in liver, just as glutamate is decarboxylated to  $\gamma$ -aminobutyrate.

A different metabolic interest of  $\gamma$ -hydroxyglutamate arose in *A. suboxydans* when it was observed that this compound was related to glutamate biosynthesis in this organism. In a previous communication (8) preliminary information has been disclosed, suggesting that glutamate and  $\gamma$ -hydroxyglutamate are formed when glyoxylate and oxaloacetate are enzymatically condensed by *A. suboxydans* in the presence of a nitrogen source. The observation was made more intriguing because of the realization that the entire Krebs cycle (9) is absent or at most largely nonfunctional in this organism. This organism can, however, synthesize glutamate and aspartate by routes other than the Krebs cycle.

The condensation of oxaloacetate with glyoxylate is one of these possible pathways (8, 10) that leads to glutamic acid through a series of intermediates  $\gamma$ -Hydroxyglutamate (HGA) arises from  $\alpha$ -hydroxy- $\gamma$ -ketoglutarate, presumably by transamination (6) or through the action of

\* Supported by grants-in-aid from the U.S. Public Health Service, The Nutrition Foundation, and the American Cancer Society, Oregon Division. Published with the approval of the Monographs Publications Committee, Oregon State University, School of Science, Department of Chemistry.

\*\* Visiting scientist from the Research Laboratories, Meiji Seika Kaishi Ltd., Tokyo, Japan.

\*\*\* Scholar of Greek State Scholarship Foundation, Athens, Greece. Present address: Albert Einstein Medical Center, Philadelphia, Pa.

\*\*\*\* The abbreviations used are: HGA,  $\gamma$ -hydroxyglutamic acid, *erythro*-L or *erythro*-D-HGA and *threo*-L or *threo*-D-HGA, the respective antipode of each racemate; HKG,  $\alpha$ -hydroxy- $\gamma$ -ketoglutarate.

glutamic dehydrogenase (11). Its fate and metabolic role in *Acetobacter suboxydans* are under investigation. This paper is concerned with the isolation and characterization of HGA and its metabolic relation to the intermediates of the glyoxylate-oxaloacetate pathway.

### Materials and methods

Growth of cells of *A. suboxydans*, protein determination, keto acid and amino acid determinations, and paper chromatography was performed as described in the previous paper (12).  $\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -ketoglutarate (HKG) and  $\gamma$ -hydroxyglutamate (HGA) were synthesized as described previously (12).

Enzymatically formed HGA from *A. suboxydans* was isolated from the reaction mixture by Dowex-1-chromatography (13). The product was crystallized and converted to glutamic acid by reduction according to Virtanen and Hietala (1).

[ $^{14}\text{C}_2$ ] Glyoxylate was obtained recently from Nuclear Research Chemicals, but because it was not previously available, most of the experiments described here were done with [ $^{14}\text{C}$ ] glyoxylate synthesized from [ $^{14}\text{C}$ ] tartaric acid, obtained from Nuclear-Chicago Corporation as follows: 50  $\mu\text{C}$  of [ $^{14}\text{C}$ ] tartrate were mixed with 150 mg of tartaric acid and dissolved in 6 ml of water to which 98 mg of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were added with cooling. To this mixture, the stoichiometric amount of sodium periodate in 4 ml of  $\text{H}_2\text{O}$  was added dropwise, with shaking at 50°C. The mixture was left overnight at room temperature during which the tartaric acid was oxidized to glyoxylate which was extracted with ethyl acetate and crystallized by concentration under vacuum. The product gave a single spot of glyoxylate on paper chromatograms.

Degradation of the [ $^{14}\text{C}$ ] HGA (formed enzymatically from [ $^{14}\text{C}$ ] glyoxylate plus oxaloacetate) was performed after reductive conversion to [ $^{14}\text{C}$ ] glutamate was mixed with authentic L-glutamate and recrystallized four times by dissolving it in a stoichiometric amount of 1 N NaOH and crystallization by the addition of acetic acid to adjust the pH to 3.0. The total radioactivity of the above material was measured with the persulfate combustion method as described by Chen and Lauer<sup>14</sup>. The carboxyl group (carbon No. 1) adjacent to the amino group was removed by ninhydrin decarboxylation according to Van Slyke *et al* (15). Carbon atom No. 5 was removed as  $\text{CO}_2$  by Schmidt's reaction in an especially designed apparatus (16). The [ $^{14}\text{CO}_2$ ] yielded in the above reactions was trapped as carbonate by one hundred percent excess base in NaOH and precipitated as [ $^{14}\text{C}$ ]  $\text{BaCO}_3$  which was counted in a thin window gas flow, low background counter (Nuclear-Chicago Corporation).

Other radioactive materials were counted in a tri-Carb liquid scintillation counter under counting efficiency 44-48 percent.

The materials oxaloacetate, glyoxylate, L-glutamic acid, glutamic decarboxylase, DPN<sup>+</sup> and DPNH were obtained from Sigma Chemical Company.

## Results

### Isolation and Identification of $\gamma$ -Hydroxyglutamate

Incubation of cell-free extracts of *A. suboxydans* with a mixture of oxaloacetate and glyoxylate in the presence of a nitrogen source gave rise to L-glutamic and  $\gamma$ -hydroxyglutamic acids. Figure 1 shows a typical elution pattern of these acidic amino acids from a Dowex-1-acetate column.

For isolation of L-glutamic and  $\gamma$ -hydroxyglutamic acids, a mixture of 5 mmoles of glyoxylate, 5 mmoles of oxaloacetate, 5 mmoles of L-alanine, 5 mg pyridoxal phosphate, 5 mg DPNH and 50 ml of M/20 phosphate buffer pH 7.4 was incubated with 50 ml of a supernatant fraction of sonically disintegrated cells (17) centrifuged at 2500xg (protein 25 mg/ml) at 30°C for six hours.

The ninhydrin-positive peak, fraction 30-35, corresponding to glutamic acid, was evaporated under vacuum and the L-glutamic acid was recrystallized three times. The yield was 2.8 mg and its identity was established by paper chromatography, infrared spectroscopy, and mixed melting point with authentic L-glutamic acid.

The ninhydrin-positive fractions 95-105, corresponding to HGA, were cooled and evaporated under a vacuum several times, after addition of water, to remove all acetic acid. The residue was dissolved in a minimum amount of hot water and the pH was adjusted to 3.0 with pyridine. A mixture of acetone-ethanol (1:1) was added to this solution in an amount sufficient to cause cloudiness. The mixture was kept in the refrigerator overnight and the fine crystals of HGA were collected by centrifugation and recrystallized twice. Thus 3.2 mg of product were obtained, melting point of 180-184°C, which was not changed by mixing with authentic HGA. One- and two-dimensional paper chromatograms of the isolated compound revealed the same  $R_f$  value as the authentic HGA.

The identity of HGA was further established by oxidation of the isolated product to aspartic acid. One mg of  $\gamma$ -hydroxyglutamate and 0.8 mg  $\text{KMnO}_4$  and 1 ml of 20 percent  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 20 ml of  $\text{H}_2\text{O}$  were incubated at 10°C for thirty minutes. After the end of this period the manganese dioxide was removed by centrifugation and the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  by stoichiometric amounts of barium hydroxide. In the evaporated solution the L-aspartic acid formed could be detected on paper chromatograms.

HGA was further reduced to glutamic acid (1) as follows: 1 mg of the HGA was reduced with 0.3 ml of 47 percent hydriodic acid and 2 mg red phosphorus in a small sealed tube at 120°C for three hours. The red phosphorus was centrifuged out and the glutamic acid formed was identified on a paper chromatogram from the evaporated solution.

### Isolation of labeled $\gamma$ -hydroxyglutamate from [ $^{14}\text{C}$ ] glyoxylate

When one of the condensing components (either

glyoxylate or oxaloacetate) was labeled, the enzymatic products (glutamic acid and HGA) were also labeled.

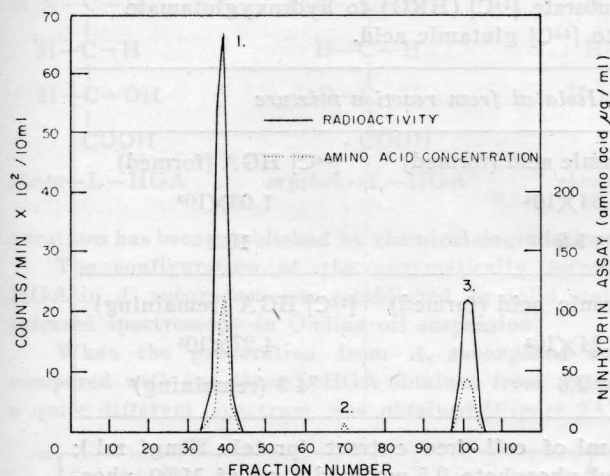


Fig. 1. Elution pattern of acidic amino acids formed enzymatically by *A. suboxydans*. The reaction mixture contained: [ $1-^{14}C$ ] glyoxylate 100  $\mu$ moles ( $1.75 \times 10^6$  counts/min), oxaloacetate 100  $\mu$ moles, L alanine 100  $\mu$ moles, DPNH 1 mg, pyridoxal phosphate 1 mg, 2 ml M/50 phosphate buffer, pH 6.5, and 3 ml cell-free extract (protein 25 mg/ml), total volume 10 ml; incubated at 30°C for six hours.

The reaction mixture, after heating in a boiling water bath for ten minutes and centrifuging, was passed through a Dowex column (66  $\times$  1.6 cm) at the top of which the acidic compounds were adsorbed, while the neutral compounds were washed away with 100 ml of distilled water. The column was eluted with an exponential gradient, with 200 ml of water initially in the mixing chamber and 0.5 N acetic acid in the reservoir. 8 ml fractions were collected. Peak 1 is glutamic acid, Peak 2 aspartic and Peak 3 HGA.

Figure 1 shows an elution pattern of the amino acids from a Dowex-1-acetate column as described previously. Ninhydrin assay peaks coincide with the radioactivity peaks. Table IA shows the quantitative results obtained from the experiment described under Figure 1. From the ratio of specific activities of [ $^{14}C$ ] glyoxylate and that of the isolated products, it can be seen that essentially no dilution of the formed amino acids from other precursors has taken place; therefore, a fairly direct route must exist from glyoxylate plus oxaloacetate to glutamate and  $\gamma$ -hydroxyglutamate, even though the percent conversions are relatively small. This is true whether alanine or aspartate serves as the source of the amino group. Aspartate favors somewhat the formation of L-glutamate, although the specific activity in glutamate and  $\gamma$ -hydroxyglutamate are virtually identical (Table I-B).

**$\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -ketoglutarate (HKG) as precursor of  $\gamma$ -hydroxyglutamate (HGA)**

This keto acid, which appears to be a direct precursor of  $\gamma$ -hydroxyglutamate and an intermediate of glutamic acid formation, has been isolated from the *A. suboxydans* culture medium and from incubation mixtures of cell-free extracts of *A. suboxydans* with oxaloacetate and glyoxylate in the absence of a nitrogen source. It has also been chemically synthesized. The details of the isolation and procedures for synthesis, as well as the determination of configuration of HKG, have been discussed in the preceding publication (12).

A radioactive sample of HKG was prepared from the enzymatically formed and isolated [ $5-C^{14}$ ]  $\gamma$ -hydroxyglutamate. This was done by a nonenzymatic deamination reaction described by Goldstone and Adams (6). The [ $5-C^{14}$ ] HKG formed (19 percent yield) was isolated from the reaction mixture by Dowex-1 chromatography, and crystallized. The isolated [ $5-C^{14}$ ] HKG was incubated with cell-free extracts of *A. suboxydans*

Table I.—Incorporation of [ $1-^{14}C$ ] Glyoxylate into L-Glutamate and  $\gamma$ -Hydroxyglutamate in *A. suboxydans*

		Radioactivity			
		Total counts/min	Specific activity counts/min $\mu$ mole	Percent Conversion	Ratio *
A	[ $1-^{14}C$ ] Glyoxylate (added)	$1.7 \times 10^6$	$1.5 \times 10^4$	—	—
	L-Glutamic Acid (isolated)	$2.3 \times 10^4$	$9.9 \times 10^3$	1.3	1.52
	$\gamma$ -Hydroxyglutamic Acid (isolated)	$1.1 \times 10^4$	$8.5 \times 10^3$	0.6	1.80
B	[ $1-^{14}C$ ] Glyoxylate (added)	$2.9 \times 10^6$	$1.4 \times 10^4$	—	—
	L-Glutamic Acid (isolated)	$5.4 \times 10^4$	$8.9 \times 10^3$	1.8	1.57
	$\gamma$ -Hydroxyglutamic Acid (isolated)	$4.4 \times 10^3$	$7.7 \times 10^3$	0.2	1.82

Experimental Conditions were detailed in the legend of Figure 1. A, with L-alanine as amino donor; B, with L-aspartate as amino donor.

\* Ratio =  $\frac{\text{Specific activity of added } [1-^{14}C \text{ glyoxylate (added)}]}{\text{Specific activity of glutamate or HGA (isolated)}}$

as described in Table II. This table summarizes the radioactivity found in the glutamic HGA fractions when [5-<sup>14</sup>C] HKG was the starting material as compared

with the fact that no extensive dilution of the radioactivity took place during the formation of [<sup>14</sup>C] HGA from [<sup>14</sup>C] labeled precursors, have been considered as

Table II.— Conversion of α-hydroxy-γ-ketoglutarate [<sup>14</sup>C] (HKG) to hydroxyglutamate (HGA) and of [<sup>14</sup>C] HGA to [<sup>14</sup>C] glutamic acid.

Incubated with <i>A. suboxydans</i>	Isolated from reaction mixture	
	[ <sup>14</sup> C] L-glutamic acid (formed)	[ <sup>14</sup> C] HGA (formed)
[5- <sup>14</sup> C] HKG		
Total counts/min $5.34 \times 10^5$	$0.64 \times 10^4$	$1.03 \times 10^5$
Percent conversion	1.2	19.3
[5- <sup>14</sup> C] HGA	[ <sup>14</sup> C] L-glutamic acid (formed)	[ <sup>14</sup> C] HGA (remaining)
Total counts/min $5.74 \times 10^5$	$3.24 \times 10^3$	$4.27 \times 10^5$
Percent conversion	0.6	74.3 (remaining)

[5-<sup>14</sup>C] HKG or [5-<sup>14</sup>C] HGA was incubated with 3 ml of cell-free extract (protein 28mg/ml); DPNH 0.5 mg, L-alanine 5 μmoles, pyridoxal phosphate 0.5 mg, and 4 ml of M/50 phosphate buffer, pH 7.4. Total volume 10 ml; incubation at 30°C for six hours.

with the radioactivity incorporated when [5-<sup>14</sup>C] HGA was incubated with cell-free extracts under the same conditions. HKG can be converted to HGA enzymatically more readily than to L-glutamate; HKG appears to be a fairly direct precursor of HGA. However, HGA is related and can itself be converted to glutamic acid in this organism, albeit in small amount. It appears, however, to be a side product, the role and the fate of which are under investigation in *A. suboxydans*.

#### Degradation of HGA

The localization of the label on the carbon skeleton of the γ-hydroxyglutamate was of interest. The experiment described in Figure 1 was repeated several times in order to obtain a sufficient amount of radioactive γ-hydroxyglutamate from [1-<sup>14</sup>C] glyoxylate and oxaloacetate. This was converted to glutamic acid by reduction with hydriodic acid and red phosphorus as already described. The resulting radioactive glutamic acid was mixed with authentic L-glutamic acid (500 mg) and recrystallized several times. The Schmidt reaction liberated carbon atom No. 5 which accounted for 80 percent of the total radioactivity. On the other hand, ninhydrin degradation liberated carbon atom No. 1, which accounted for less than 5 percent of the total radioactivity (Table III). These findings, together

evidence for the condensation scheme described in the previous paper (12), leading to the formation of HGA from glyoxylate plus OAA.

A very similar labeling pattern was observed for the glutamic acid isolated from the same radioactive precursor (data not shown) suggesting a fairly direct condensation yielding the precursor keto acids of the two amino acids.

#### Configuration of HGA formed by *A. suboxydans*

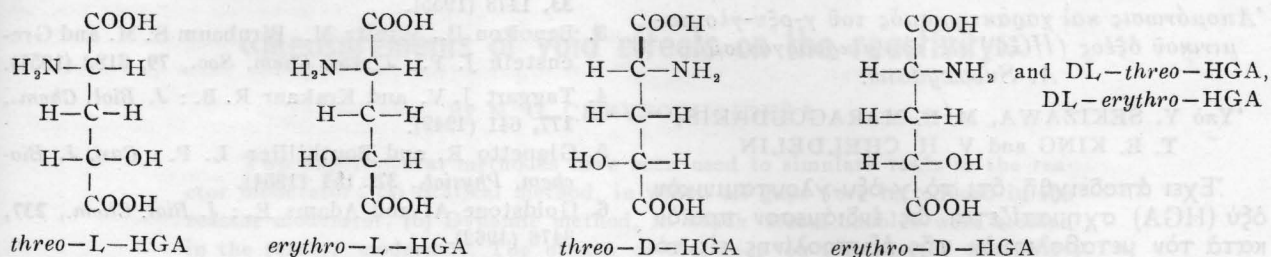
HGA has two asymmetric carbon atoms; therefore, four possible optical isomers and two racemates exist (Table IV). The two racemates, according to the Rules for the Nomenclature of Natural Amino Acids and related substances (18) should be designated respectively γ-hydroxy-DL-glutamic and allo-γ-hydroxy-DL-glutamic acid. However, Goldstone and Adams (6) have been using the names *erythro*-4-hydroxy-DL<sub>s</sub>-glutamic acid and *threo*-4-hydroxy-DL<sub>s</sub>-glutamic acid for these racemates. This is a modification of Rule II adopted by the American Chemical Society. All the above forms have been prepared synthetically (2) and the four isomers were obtained by enzymatic resolution. The *erythro*-L-HGA prevails in preparations from mammalian liver (19), whereas *threo*-L-HGA was isolated from *Phlox decussata* (1). The configuration of the above pre-

Table III.— Degradations of enzymatically formed γ-Hydroxyglutamate from [1-<sup>14</sup>C] Glyoxylate and Oxaloacetate in *A. suboxydans*.

	Radioactivity		
	counts/min/mmoles carbon	counts/min/mmole of γ-hydroxyglutamate	percent of total
Total (Wet combustion)	28.6	143	100
C-1 (ninhydrin degradation)	6.2	6.2	4.2
C-5 (Schmidt reaction)	115	115	80



Table IV.— Possible Stereoisomers of HGA



parations has been established by chemical degradations.

The configuration of the enzymatically formed HGA in *A. suboxydans* was established by solid state infrared spectroscopy in Ondina oil suspension.

When the preparation from *A. suboxydans* was compared with the *threo-L-HGA* obtained from *Phlox*, a quite different spectrum was obtained (Figure 2A),

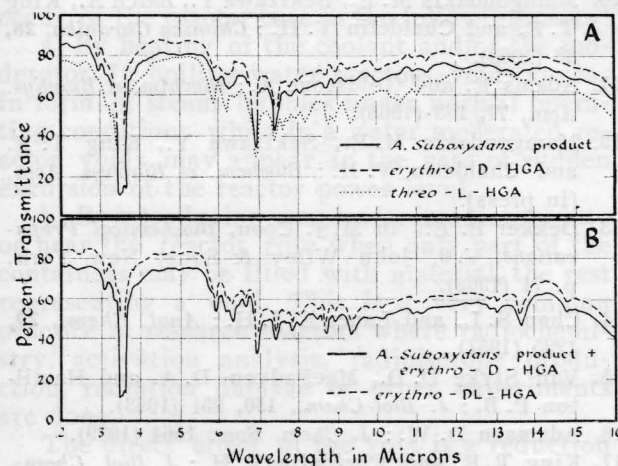


Fig. 2. Steric identification of enzymatically formed HGA by infrared spectroscopy.

Samples of HGA were suspended in Ondina oil

although the main absorption frequencies, characteristic of the functional groups, were similar. On the other hand, when the HGA from *A. suboxydans* was compared to an authentic sample of *erythro-D-HGA*, a very similar spectrum was obtained (Figure 2A). From this similarity of the spectra, it must be concluded that the two compounds are either identical stereochemically, or that they are optical enantiomers. If they are optical enantiomers, they should form a racemic compound when crystallized together, which must be indistinguishable from the *erythro-DL-HGA*. The latter possibility appears to be true, because when the preparation from *A. suboxydans* was recrystallized with *erythro-D-HGA* from a water solution by the addition of acetone-ethanol (1:1), the crystalline product obtained had an infrared spectrum identical with a recrystallized preparation of *erythro-DL-HGA* (Figure 2B).

Therefore, since the enzymatic product forms a racemic mixture when recrystallized with *erythro-D-HGA*, it must be concluded that the enzymatic product from *A. suboxydans* has the *erythro-L*-configuration.

No detectable amounts of the *threo-L*-isomer isolated from *Phlox* were obtained from *A. suboxydans*.

**Discussion**

The observations described suggest that HGA arises through an enzymatic condensation of oxaloacetate plus glyoxylate in *A. suboxydans*. This condensation reaction appears to be a new source for HGA. It is not yet known how widespread this reaction may be in tissues in general. It is one of the first reactions of an enzymatic sequence known to lead to glutamic acid in this organism; another involves the condensation of acetate with pyruvate to yield the same amino acid (10). The formation of glutamic acid through this reaction sequence is of importance in this organism because it cannot be synthesized in appreciable amounts through the Krebs cycle, which appears to be nonfunctional (9, 20).

The metabolic significance of the formation of HGA in *A. suboxydans* has not yet been established. The interest of this amino acid in mammalian systems is related to the well established fact that HGA is an intermediate in the metabolism of L-hydroxyproline (4-6). HGA is further metabolized in rats by reversible cleavage to glyoxylate and pyruvate through the intermediate formation of the keto acid HKG. The reversibility of the cleavage of HKG to glyoxylate and pyruvate in mammalian systems (6) suggests that the condensation of glyoxylate with pyruvate might be possible in *A. suboxydans*. However, such a condensation reaction has not been demonstrated in this organism (8).

It is of interest that the enzymatic HGA from *A. suboxydans* is exclusively the *erythro-L-HGA* which is the isomer isolated from mammalian systems as an intermediate of L-hydroxyproline metabolism and the diastereoisomer of the HGA isolated from *Phlox decussata*.

**Acknowledgements**

This work has benefited greatly by gifts of the following materials: *erythro-γ*-hydroxyglutamate, by D.T. Kaneko, Osaka, Japan; *threo-γ*-hydroxy-L-glutamate (from *Phlox*), Dr. E.E. Dekker, the University of Michigan.

We are indebted to Dr. D.J. Reed for the suggestion for the synthesis of [1-<sup>14</sup>C] glyoxylate used.

## Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Ἀπομόνωσης καὶ χαρακτηρισμοῦ τοῦ γ-οξυ-γλουταμινικοῦ ὀξέος (HGA) εἰς τὸν μικροοργανισμόν *A. Suboxydans*.

Ὑπὸ Y. SEKIZAWA, M. E. MARAGOUidakis, T. E. KING and V. H. CHELDELIN

Ἐχει ἀποδειχθῆ ὅτι τὸ γ-οξυ-γλουταμινικὸν ὀξύ (HGA) σχηματίζεται ὡς ἐνδιάμεσον προϊόν κατὰ τὸν μεταβολισμόν τῆς ὀξυπρολίνης εἰς τὸ ἥπαρ τοῦ μύος, διασπώμενον περαιτέρω εἰς γλυοξυλικὸν καὶ πυροσταφυλικὸν.

Εἰς τὸν μικροοργανισμόν *A. suboxydans* καὶ πιθανὸν εἰς ἕτερα βιολογικὰ συστήματα τὸ HGA ἔχει σχέσιν μὲ τὴν βιοσύνθεσιν τοῦ γλουταμινικοῦ ὀξέος ἐκ τοῦ γλυοξυλικοῦ καὶ ὀξαλοξικοῦ, μὲσω μιᾶς σειρᾶς βιοχημικῶν ἀντιδράσεων.

Ἡ παρούσα ἐργασία ἀναφέρεται εἰς τὴν ἀπομόνωσιν καὶ χαρακτηρισμόν τοῦ HGA ἀπὸ γλυοξυλικὸν καὶ ὀξαλοξικὸν εἰς ἐκχυλίσματα κυττάρων τοῦ μικροοργανισμοῦ *A. suboxydans*. Ὁ σχηματισμὸς τοῦ HGA ὡς καὶ ἡ μετατροπὴ του εἰς τὸ ἀντίστοιχον κετοξύ α-οξυ-γ-κετο-γλουταρικόν (HKE) ἐμελετήθη ἐπίσης διὰ τῆς χρήσεως [<sup>14</sup>C-] γλυοξυλικοῦ ὀξέος.

Ἡ ἀπομόνωσις τοῦ HGA ἐγένετο διὰ Dowex-1 χρωματογραφίας καὶ τὸ κρυσταλλικὸν προϊόν ἐχαρακτήρισθη διὰ χρωματογραφίας χάρτου, προσδιορισμοῦ τοῦ σημείου τήξεως ὡς καὶ διὰ χημικῶν μεθόδων (ἀναγωγῆς τοῦ ἀπομονωθέντος HGA εἰς γλουταμινικὸν διὰ HI ἢ ὀξειδώσεως τούτου διὰ KMnO<sub>4</sub> εἰς ἀσπαραγινικόν).

Τὸ προϊόν (HGA) ἐχαρακτήρισθη περαιτέρω δι' ὑπερύθρου φασματογραφίας (infrared spectroscopy). Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν φασμάτων τῆς ἀπομονωθείσης ἐνώσεως καὶ τοῦ αὐθεντικοῦ HGA προκύπτει ὅτι τὸ προϊόν τοῦ *A. suboxydans* εἶναι τὸ erythro L-ἰσομερὲς ἀποκλειστικῶς. Ἄξιον ἰδιαιτέρας μνείας εἶναι τὸ γεγονός ὅτι ἀμφότερα τὰ διαστεροῖσομερῆ εὑρέθησαν εἰς τὸ ἥπαρ τοῦ μύος (erythro-L, καὶ threo-L), ἐνῶ μόνον τὸ threo-L ἀπεμονώθη ἀπὸ φυτὰ (*Phlox decussata*).

(Ἐλήφθη τῇ 5ῃ Μαΐου 1965)

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

1. Vitranen A. I. and Hietala P. K.: *Acta Chem. Scand.*, **9**, 175 (1955).

2. Benoiton L. and Bouthillier L. P.: *Can. J. Chem.*, **33**, 1473 (1955).
3. Benoiton L., Winitz M., Birnbaum S. M. and Greenstein J. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6192 (1957).
4. Taggart J. V. and Krakaur R. B.: *J. Biol. Chem.*, **177**, 641 (1949).
5. Gianetto R. and Bouthillier L. P.: *Can. J. Biochem. Physiol.*, **32**, 154 (1954).
6. Goldstone A. and Adams E.: *J. Biol. Chem.*, **237**, 3476 (1962).
7. Bouthillier L. P. and Binette Y.: *Can. J. Biochem. Physiol.*, **39**, 1930 (1961).
8. Sekizawa Y., Maragoudakis M. E., Kerwar S. S., Flikke M., Baich A., King T. E. and Cheldelin V. H.: *Biochem. and Biophys. Research Commun.*, **9**, 361 (1962).
9. Cheldelin V. H.: *Metabolic Pathways in Microorganisms*, John Wiley & Sons p. 2 (1961).
10. Maragoudakis M. E., Sekizawa Y., Baich A., King T. E. and Cheldelin V. H.: *Chimika Chronika*, **28**, 33 (1963).
11. Adams E. and Goldstone A.: *Biochim. et Biophys. Acta*, **77**, 133 (1963).
12. Maragoudakis M. E., Sekizawa Y., King T. E. and Cheldelin V. H.: *Biochem. et Biophys. Acta*, (in press).
13. Dekker E. E., in M. J. Coon, *Biochemical Preparations*, V. 9, John Wiley & Sons, New York, p. 71 (1962).
14. Chen S. L. and Lauer K. J. H.: *Anal. Chem.*, **29**, 1225 (1957).
15. Van Slyke D. D., MacFadyen D. A. and Hamilton P. B.: *J. Biol. Chem.*, **150**, 251 (1943).
16. Adamson D. W.: *J. Chem. Soc.*, 1564 (1939).
17. King T. E. and Cheldelin V. H.: *J. Biol. Chem.*, **220**, 177 (1956).
18. Anon.: Commission on the Nomenclature of Biological Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5575 (1960).
19. Adams E. and Goldstone A.: *J. Biol. Chem.*, **235**, 3504 (1960).
20. Kitos P. A., Wang C. H., Mohler B. A., King T. E. and Cheldelin V. H.: *J. Biol. Chem.*, **233**, 1295 (1958).

(Department of Chemistry and Science Research Institute, Oregon State University, Corvallis, Oregon).

(Received May 5, 1965)

# «Measurements of void effects on the reactivity»

By N. G. CHRYSOCHOIDES \*

Two experimental methods have been used to simulate voids in the reactor moderator: (a) Statical method, in which air gaps were introduced in the reactor moderator, (b) Dynamic method, in which steam bubbles were created in the reactor moderator. The effects of the voids on the reactor reactivity were measured and the void coefficients were evaluated. The first method, which simulates better the case of uniformly distributed air in the moderator, gives accurate results. The proposed second method, which simulates better the case of real steam bubble formation in the moderator, is simple and gives satisfactory results for fair approximation.

## Introduction

In an operating nuclear reactor, voids may occur in the reactor core in the following ways:

a) By heating of the coolant and/or the moderator. In boiling water reactors, voids appear in form of steam bubbles under normal operating conditions while in a water moderated reactor voids may appear in the case of sudden excursion of the reactor power level.

b) By introducing samples for irradiation into or near the reactor core when only part of the containers may be filled with material, the rest representing a void. This is a very common practice in research reactors where radiochemistry, activation analysis, radioisotope production, radiation damage or other experiments are done.

The direct effect of the void is a reduction of the moderator density which indirectly affects the various factors of  $k_{eff}$ .

A big effect appears on the resonance escape probability,  $p$ , and the thermal utilization factor,  $f$ , and a smaller effect on the fast fission factor,  $\epsilon$ , and the number of fission neutrons,  $\eta$ , produced per thermal neutron absorbed in U-235. Also, the thermal diffusion area,  $L^2$ , the buckling,  $B^2$ , and the age,  $\tau$ , are density dependent, thus the overall void effect is a change of  $k_{eff}$  and therefore of the reactor reactivity.

The void coefficient of reactivity associates the void effect with the reactivity changes and is usually defined in two ways:

a) The steam void coefficient which is the change in reactivity,  $\delta\rho$ , per introduced void  $\delta V$  in the moderator and is given in  $\% \frac{\delta k}{k} / \text{cm}^3$ .

b) The fractional void coefficient which is the change in reactivity,  $\delta\rho$ , per percentage change in moderator volume  $\frac{\delta V}{V}$  where  $V$  could be either the moderator volume of the whole

core or the moderator volume of one particular fuel element and is given in  $\% \frac{\delta k}{k} / \% \frac{\delta V}{V}$ .

The void coefficient together with the temperature coefficient (1) is a very important factor for the reactor operation, safety and experiments: e.g. in a water moderated reactor, if the void and temperature coefficients are negative, a sudden power rise will cause a temperature increase and steam bubble formation, which in turn will introduce a negative reactivity in the reactor and reduce the power level.

The theoretical calculation of the void coefficient depends on the model used for the reactor, and once this model has been chosen, the calculation is straightforward, at least in principle (2, 3)

The purpose of the present study is the experimental examination of the effects of the moderator voids on the reactivity, and the importance of the space dependency in the core of the Democritus Nuclear Reactor which is a swimming pool type 1 MW, light water moderated and cooled reactor (4).

Two methods were used to simulate voids in the reactor moderator: a) *Statical Method*, in which plexiglass stringers with air gaps in between them were introduced in the reactor moderator. b) *Dynamic Method*, in which steam bubbles were created in the reactor moderator.

## Experimental Devices, Procedure and Results

*Statical Method*: The steam void coefficient was obtained by measuring the reactivity change associated with a known void, introduced in the reactor moderator.

Specially designed plexiglass stringers were used in this case, Fig. 1. Each stringer was composed of two plates fixed together with twelve air gaps in between them along its active length, (active length is the part of the stringer which corresponds to the active part of the fuel element when the stringer is inside it). Each gap had a volume of 1,8 cm<sup>3</sup> thus, a total 21,6 cm<sup>3</sup> void could be introduced by each stringer.

\* Present address: Nuclear Research Center «Democritus», Aghia Paraskevi, Athens.

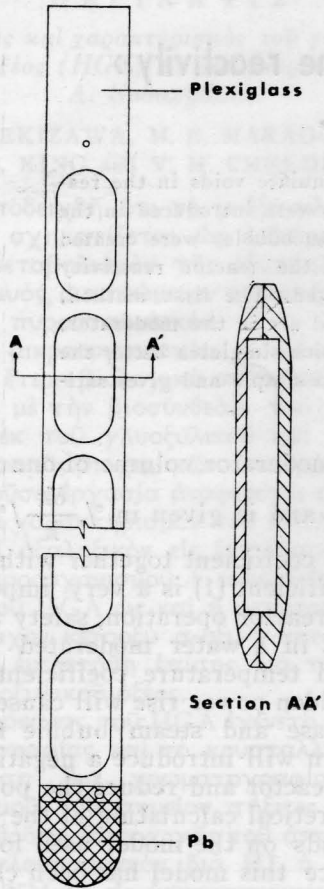


Fig. 1: Plexiglass stringer for void coefficient measurements.

Stringers could be easily inserted into the channels inbetween the plates of each fuel element, from the reactor bridge. The fuel elements of the reactor are of the MTR type, twelve plates, 20% enriched in U-235, Fig. 2.

The worth of the regulating rod was sufficient  $(0,26\% \frac{\delta k}{k})$  for compensation in all cases. Thus, no one of the safety rods was moved during the experiments. All control rods were inserted by the same amount.

All experiments were performed at low power, 5-100 Watts, thus poison and temperature effects were avoided.

The moderator temperature during the experiments was about 18°C.

Reactivity changes due to the introduced voids were measured both by use of a calibrated rod and by the period method. No significant differences were observed between the two methods.

The measurements were made in each channel of the four elements (B-5, Γ-5, Γ-6, Γ-7) of one quarter of the reactor core, Fig. 3. Because of the core symmetry, the results could be extended to the whole core.

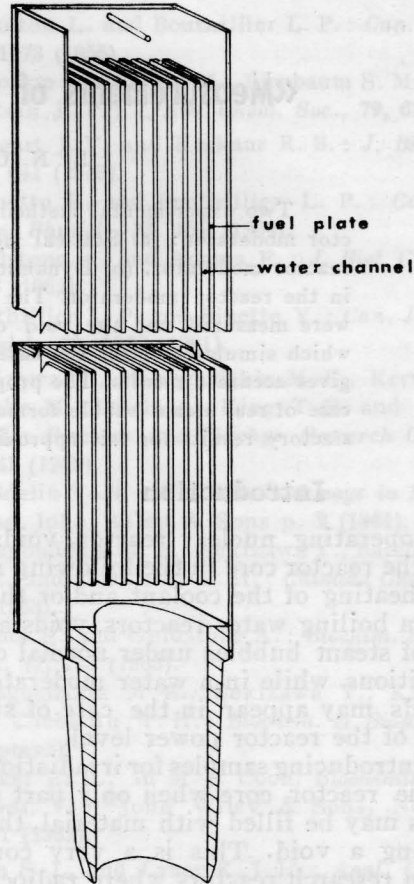


Fig. 2: Standard fuel element.

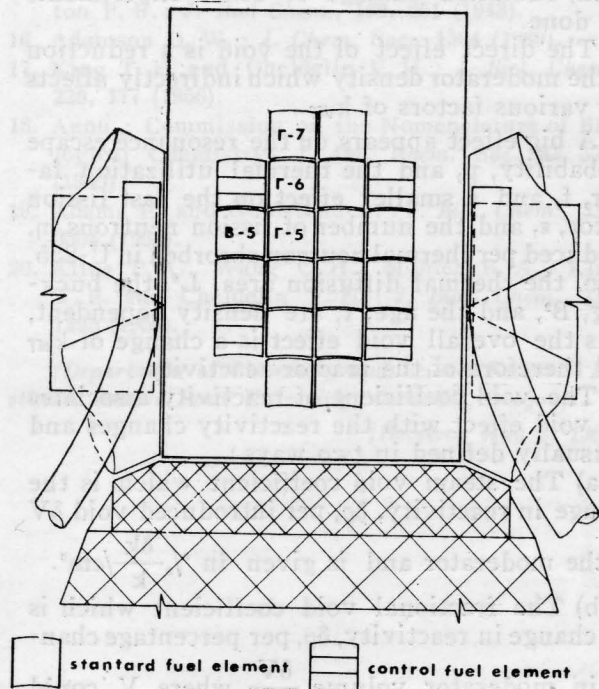


Fig. 3: Core configuration, Critical mass 3.213,52 gr. U-235, Excess reactivity  $1,32\% \frac{\delta k}{k}$ .

Measurements were repeated with the same stringers, but with the air gaps filled with water, thus, the effect of the plastic stringer itself on the reactivity change was found and then, the net effect of the void was determined.

The results of the above measurements are tabulated in table I. Curves of Fig. 4 are plots of the steam

$$\text{av. steam void coeff. } \langle b \rangle = \frac{\langle \delta Q \rangle_{\text{channel } N}}{\sum_{i=1}^N \delta V_i} \quad (1)$$

where :

$$\langle \delta Q \rangle_{\text{channel}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_i \delta V_i = \text{average reactivity change par channel,}$$

Table I.— Void coefficient measurements with stringers.

Number of channel	Fuel el. posit. B-5		Fuel el. posit. Γ-5		Fuel. el. posit. Γ-6		Fuel. el. posit. Γ-7	
	$\% \frac{\delta k}{k}$ per stringer	Steam void coefficient $\frac{\delta k}{k} / \text{cm}^3$	$\% \frac{\delta k}{k}$ per stringer	Steam void coefficient $\frac{\delta k}{k} / \text{cm}^3$	$\% \frac{\delta k}{k}$ per stringer	Steam void coefficient $\frac{\delta k}{k} / \text{cm}^3$	$\% \frac{\delta k}{k}$ per two stringer	Steam void coefficient $\frac{\delta k}{k} / \text{cm}^3$
between fuel el.	-0,0163	$-7,55 \times 10^{-4}$	-0,0214	$-9,91 \times 10^{-4}$	-0,0203	$-9,40 \times 10^{-4}$	-0,0126	$-5,83 \times 10^{-4}$
1	-0,0151	$-6,99 \times 10^{-4}$	-0,0236	$-10,92 \times 10^{-4}$	-0,0177	$-8,19 \times 10^{-4}$	-0,0203	$-4,70 \times 10^{-4}$
2	-0,0143	$-6,62 \times 10^{-4}$	-0,0205	$-9,49 \times 10^{-4}$	-0,0170	$-7,87 \times 10^{-4}$	-0,0191	$-4,42 \times 10^{-4}$
3	-0,0169	$-7,82 \times 10^{-4}$	-0,0213	$-9,86 \times 10^{-4}$	-0,0179	$-8,29 \times 10^{-4}$	-0,0143	$-3,31 \times 10^{-4}$
4	-0,0164	$-7,59 \times 10^{-4}$	-0,0241	$-11,15 \times 10^{-4}$	-0,0179	$-8,29 \times 10^{-4}$	-0,0124	$-2,87 \times 10^{-4}$
5	-0,0159	$-7,36 \times 10^{-4}$	-0,0218	$-10,09 \times 10^{-4}$	-0,0173	$-8,01 \times 10^{-4}$	-0,0074	$-1,71 \times 10^{-4}$
7	-0,0149	$-6,89 \times 10^{-4}$	-0,0208	$-9,63 \times 10^{-4}$	-0,0157	$-7,27 \times 10^{-4}$		
8	-0,0149	$-6,89 \times 10^{-4}$	-0,0196	$-9,07 \times 10^{-4}$	-0,0147	$-6,80 \times 10^{-4}$		
9	-0,0139	$-6,43 \times 10^{-4}$	-0,0202	$-9,35 \times 10^{-4}$	-0,0136	$-6,30 \times 10^{-4}$		
10	-0,0147	$-6,80 \times 10^{-4}$	-0,0187	$-8,66 \times 10^{-4}$	-0,0134	$-6,20 \times 10^{-4}$		
11	-0,0108	$-5,00 \times 10^{-4}$	-0,0205	$-9,49 \times 10^{-4}$	-0,0121	$-5,60 \times 10^{-4}$		
Av. void coeff.		$-6,85 \times 10^{-4}$		$-9,78 \times 10^{-4}$		$-7,29 \times 10^{-4}$		$-3,40 \times 10^{-4}$

void coefficient vs void position in each of the four fuel elements. The average steam void coefficient of a

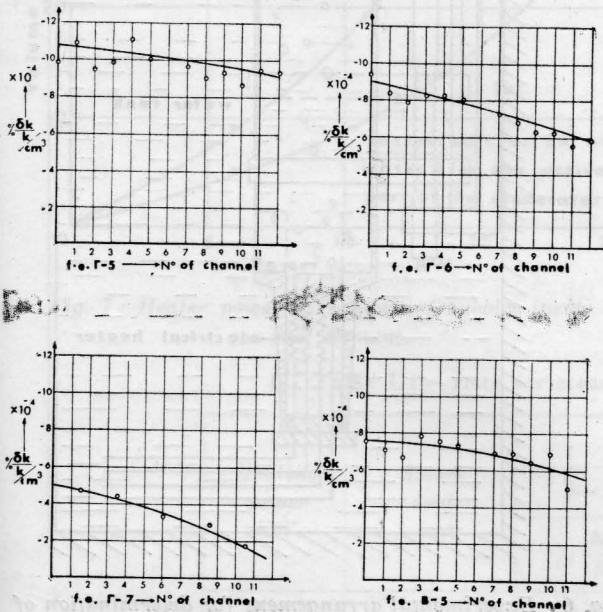


Fig. 4: Steam void coefficient vs void position.

fuel element or of the core can be calculated from the steam void coefficient of the individual channels:

$b_i$  = steam void coefficient of each channel,  
 $\delta V_i$  = void introduced in the  $i^{\text{th}}$  channel = constant throughout the fuel element and the core= $\delta V_c$ ,  
 $N$  = number of channels.

Thus from (1) one obtains :

$$\frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_i \delta V_i N}{\sum_{i=1}^N \delta V_i} = \frac{\delta V_c \sum_{i=1}^N b_i}{N \delta V_c} = \frac{\sum_{i=1}^N b_i}{N} \quad (2)$$

From (2) the following average void coefficients for the four fuel elements are obtained :

Average steam v.c. of f.e.

$$B-5 = -6,85 \times 10^{-4} \% \frac{\delta k}{k} / \text{cm}^3$$

Average steam v.c. of f.e.

$$\Gamma-5 = -9,78 \times 10^{-4} \% \frac{\delta k}{k} / \text{cm}^3$$

Average steam v.c. of f.e.

$$\Gamma-6 = -7,29 \times 10^{-4} \% \frac{\delta k}{k} / \text{cm}^3$$

Average steam v.c. of f.e.

$$\Gamma-7 = -3,40 \times 10^{-4} \% \frac{\delta k}{k} / \text{cm}^3$$

In Fig. 5 the average s.v.c. for each fuel element

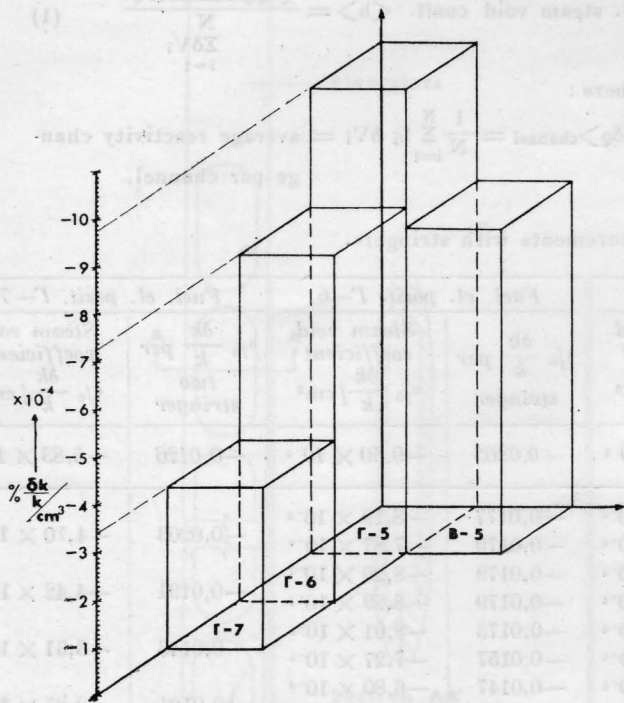


Fig. 5: Void position importance.

is presented in three-coordinate system. Each coefficient is illustrated by a parallelepiped of a height analogous to the average s.v.c.

Experiments were also performed in fuel elements B-5, Γ-5 by using stringers with 9, 6 and 3 air gaps (instead of 12) and estimating the corresponding average s.v.c. of the fuel element at each time. Thus, the variation of the void coefficient as a function of the introduced void was determined.

Results of the above measurements are tabulated in table II.

Table II.— Reactivity change as a function of introduced void.

Void introduced uniformly with stringers, cm <sup>3</sup>	Fuel element position Γ-5	Fuel element position B-5
	$\% \frac{\delta k}{k}$	$\% \frac{\delta k}{k}$
43,6 cm <sup>3</sup>	-0,104	-0,062
97,2 cm <sup>3</sup>	-0,157	-0,087
145,8 cm <sup>3</sup>	-0,201	-0,135
194,4 cm <sup>3</sup>	-0,226	-0,131

The average fractional void coefficients of each fuel element can be evaluated from the above values of the steam void coefficients by knowing that the moderator volume of each fuel element is 2400 cm<sup>3</sup>, thus,

$$\text{Average f.v.c. of f.e. B-5} = -0,016 \frac{\% \frac{\delta k}{k}}{\% \frac{\delta V}{V}}$$

$$\text{Average f.v.c. of f.e. } \Gamma-5 = -0,023 \frac{\% \frac{\delta k}{k}}{\% \frac{\delta V}{V}}$$

**Dynamic Method:** Several methods have been tried in the past to create air bubbles in the moderator of a fuel element (5). In the present study, a new approach is applied, where real steam bubbles are created in the moderator.

The main advantage of this method is that steam bubbles correspond more to the real reactor situation in the case of an excursion than the air bubbles.

The disadvantage is the difficulty in estimating the temperature and bubble distribution in the fuel element moderator.

Steam bubbles were created in the moderator of the fuel element by means of an electrical heater, placed at the bottom of the fuel element. The heater was composed of 3 Cr-Ni resistances, 7 Ohms each, 0,9 mm

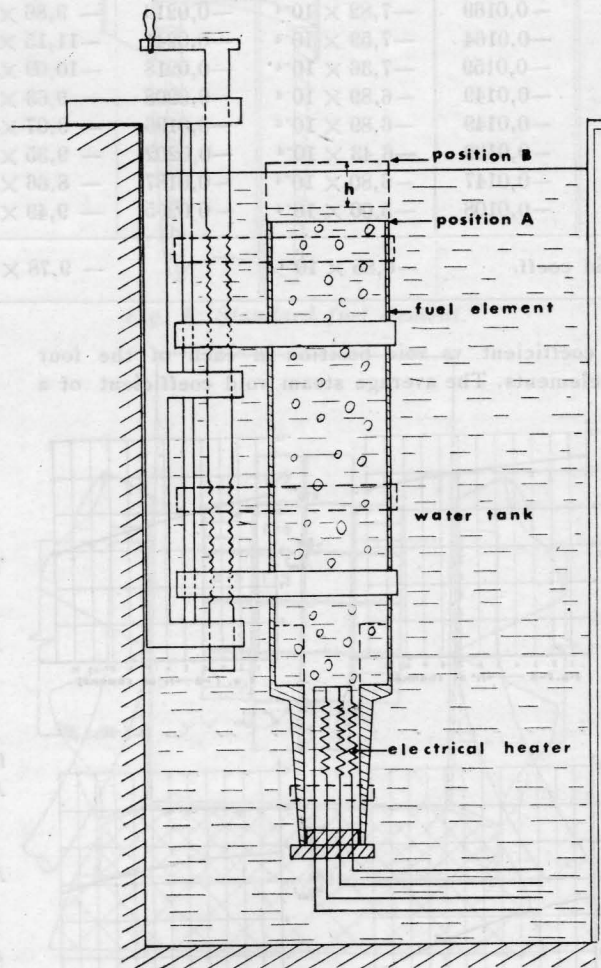


Fig. 6: Experimental arrangement for determination of the volume of steam bubbles inside the moderator of the fuel element.

*h* = decrease of the water level inside the fuel after the heater is turned off.

in diameter, Y connected. By a selector switch one or more resistances could be turned on at a time.

First, experiments were done with a dummy fuel element in a water tank, to obtain a calibration curve, power of heater vs volume of steam bubbles in the moderator of the fuel element.

The dummy fuel element could be inserted or withdrawn above the surface of the water tank as illustrated in Fig. 6.

Steam bubbles were created inside the element by turning the heater on (position A). Equilibrium was achieved after 5 min (the temperature distribution in the moderator was continuously recorded by means of thermocouples inserted in the channels of the element).

The volume of the steam bubbles was determined by measuring the volume of the water necessary to fill up the fuel element after the heater was turned off (position B) at equilibrium state.

The accuracy of this method for the volume determination after many measurement was estimated to be about  $\pm 6\%$ . The curve was corrected for 8 m of water depth where the experiment with the actual fuel element took place (correction factor 0,633) and

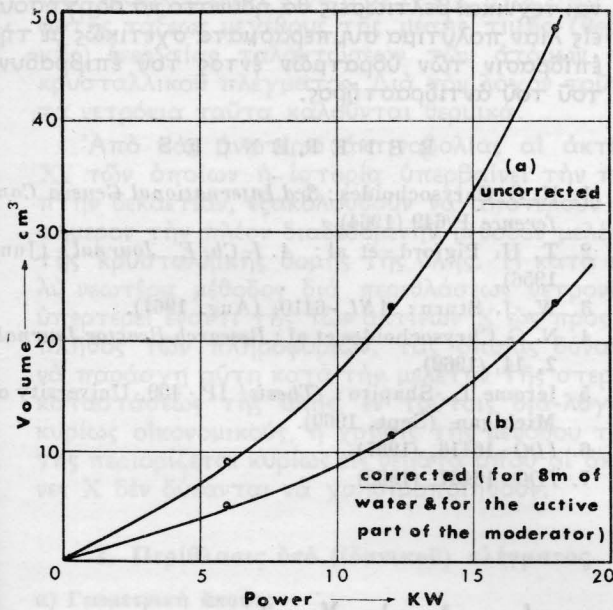


Fig. 7 : Heater power vs volume of bubbles inside the fuel element.

for the active part of the moderator inside the fuel element (correction factor 0,752), Fig. 7.

The increase of the bubble volume formation along the heating resistance was assumed to be linear. Also, the distribution inside each channel of the fuel element was considered to be the same.

Measurements inside the core were performed for fuel elements B-5, Γ-5, Γ-6, Γ-7.

Reactivity change vs steam bubble volume was measured as in the previous statical case.

The results are given in table III.

**Conclusion**

1. All void coefficients were found to be negative as expected.

2. In the statical method the obtained results are very reasonable and at the expected range (6, 7).

3. In the dynamic method :

a) The results given are not corrected for temperature effect. The reason was that the moderator temperature distribution inside the channels of the fuel element was very difficult to be determined. The presence of the plates immediately after the heating source causes very uneven temperature distribution in each channel, thus an average temperature for the moderator of the fuel element was difficult to be estimated.

b) The volume of the steam bubbles was relatively low, thus the temperature effect became more important. Several ways were tried for larger steam bubble volume but the space limitation in the bottom of the fuel element and the special water circulation conditions created in this part, did not allow the use of bigger heating power.

c) The method which was used for the measurements of steam bubble volume inside the fuel element was simple and quick but void distribution inside the fuel element was not considered by this method.

4. The statical method which simulates better the case of uniformly distributed air in the moderator (i.e. during the performance of various experiments), gives accurate results. The proposed dynamic method which simulates bet-

Table III.— Data for steam void coefficient measurements.

Heating power KW	Steam void cm <sup>3</sup>	Fuel element position			
		B-5	Γ-5	Γ-6	Γ-7
		% $\frac{\delta k}{k}$	% $\frac{\delta k}{k}$	% $\frac{\delta k}{k}$	% $\frac{\delta k}{k}$
6	5	-0,0117	-0,0167	-0,0124	-0,0057
12	11	-0,0202	-0,0264	-0,0194	-0,0098
18	23,3	-0,0344	-0,0336	-0,0248	-0,0191

ter the case of real steam bubble formation in the moderator, is simple and gives satisfactory results for fair approximation. However, some technical improvement could lead to very reliable results.

*Acknowledgments:* All the experiments and calculations were performed together with Mr. C. Zikides, to whom the author is very thankful for his valuable assistance. He would also like to thank the reactor staff for their assistance during the course of the experiments. Thanks are due to Miss D. Andreopoulou, secretary of the reactor department for typing this paper in the draft and final form.

#### Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

*Δημιουργία κενού εντός επιβραδυντού πυρηνικού αντιδραστήρα και μειώσεις της επιδράσεως αυτού επί της δραστηριότητας*

Υπό Ν. Γ. ΧΡΥΣΟΧΟΪΔΗ

Η γνώσις τῆς ἐπιδράσεως δημιουργίας «κενού» ἐντὸς τοῦ ἐπιβραδυντοῦ πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρα ἐπὶ τῆς δραστηριότητος αὐτοῦ εἶναι μεγίστης σημασίας, ἀπὸ ἀπόψεως λειτουργίας, ἀσφαλείας καὶ γενικῶς συμπεριφορᾶς αὐτοῦ κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν διαφόρων πειραμάτων.

Διὰ τοῦ ὄρου «κενὸν» ἐννοεῖται ἡ ἀντικατάστασις μέρους τοῦ ἐπιβραδυντοῦ τοῦ ἀντιδραστήρα ὑπὸ ἀέρος ἢ ὕδρατμοῦ. Ἡ συμπεριφορὰ τῶν νετρονίων ἐντὸς τῶν μέσων αὐτῶν εἶναι διαφορετικὴ ἀπὸ τὴν συμπεριφορὰν αὐτῶν ἐντὸς τοῦ ὕλικου τοῦ ἐπιβραδυντοῦ. Τὸ γεγονός αὐτὸ ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς τιμῆς τῶν διαφόρων χαρακτηριστικῶν παραμέτρων τοῦ πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρα καὶ τελικῶς ἐπὶ τῆς δραστηριότητος αὐτοῦ.

Εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην ἐγένοντο μετρήσεις ἐπὶ τοῦ Ἑλληνικοῦ ἀντιδραστήρα, διὰ τῆς τεχνητῆς δημιουργίας κενού κατὰ διαφόρους τρόπους, ἐντὸς τοῦ ἐπιβραδυντοῦ τοῦ ἀντιδραστήρα.

Κατ' ἀρχὴν ἐγένοντο πειράματα διὰ τῆς τοποθετήσεως ἐντὸς τοῦ ἐπιβραδυντοῦ, ὁμοιομόρφως κατανεμημένων, ποσοτήτων ἀέρος. Ἡ ἀκολουθηθεῖσα τεχνικὴ, ἡ ὁποία ἦτο σχετικῶς ἀπλή, ἐπέτρεψε τὴν λήψιν μετρήσεων μεθ' ἱκανοποιητικῆς ἀκριβείας. Τὰ ἐξαχθέντα συμπεράσματα, τὰ ὁποῖα εἶναι λίαν χρήσιμα διὰ τὸν Ἑλληνικὸν ἀντιδραστήρα, παρουσιάζονται ἐντὸς τῆς ἀναμενομένης περιοχῆς τιμῶν, ἀνευ παρεκκλίσεων. Ἐν συνεχείᾳ ἐπραγματοποιήθησαν πειράματα διὰ τῆς τεχνητῆς δημιουργίας ἐντὸς τοῦ ἐπιβραδυντοῦ πραγματικῶν φυσαλλίδων ὕδρατμῶν καὶ ἐμετρήθη ἡ ἐπίδρασις αὐτῶν ἐπὶ τῆς δραστηριότητος τοῦ πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρα.

Ὁ τρόπος αὐτὸς εἶναι πλεονεκτικώτερος, καθόσον πλησιάζει περισσότερο πρὸς τὴν πραγματικότητα, ἔναντι ἄλλων οἱ ὁποῖοι ἔχουν ἐπιχειρηθῆ καὶ οἱ ὁποῖοι συνίστανται εἰς τὴν δημιουργίαν φυσαλλίδων ἀέρος ἐντὸς τοῦ ἐπιβραδυντοῦ. Παρουσιάζει ὁμως καὶ περισσοτέρας τεχνικὰς δυσχερείας, αἱ ὁποῖαι τελικῶς ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς ἀκριβείας τῶν πραγματοποιουμένων μετρήσεων. Πάντως ἡ ἀρχὴ τῆς μεθόδου εἶναι ἀπλή καὶ ὠρισμένη τεχνικαὶ βελτιώσεις θὰ ἠδύνατο νὰ ὀδηγήσουν εἰς λίαν πολῦτιμα συμπεράσματα σχετικῶς μετὰ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ὕδρατμῶν ἐντὸς τοῦ ἐπιβραδυντοῦ τοῦ ἀντιδραστήρα.

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

1. N. G. Chrysochoides : *3rd International Geneva Conference* P/649 (1964).
2. T. H. Pigford, et al : *A. I. Ch. E. Journal*, (June 1956).
3. W. J. Sturn : *ANL - 6410*, (Aug. 1961).
4. N. G. Chrysochoides et al : *Research Reactor Journal*, 2, 14, (1962).
5. Jerome L. Shapiro : (*Thesis*) IP - 459, University of Michigan, (Sept. 1960).
6. *IDO - 16416*, (1957).
7. *IDO - 16437*, (1958).

## Ἐφαρμογαὶ περιθλάσεως νετρονίων εἰς τὴν Χημείαν

Υπό Δ. ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΥ \*

Ἐκτίθενται αἱ βασικαὶ ἀρχαὶ σκεδάσεως ἀπὸ γεωμετρικῆς καὶ φυσικῆς ἀπόψεως. Βάσει τούτων συζητοῦνται τὰ πλεονεκτήματα καὶ μειονεκτήματα τῆς μεθόδου περιθλάσεως νετρονίων ἔναντι τῆς τῶν ἀκτίνων X κατὰ τὰς ἐφαρμογὰς αὐτῶν εἰς τὴν Χημείαν.

### Εἰσαγωγή

Τὸ φαινόμενον τῆς περιθλάσεως ἀποτελεῖ τὴν βάσιν ποικιλίας μεθόδων ἐρεῦνης, αἱ ὁποῖαι εὐρίσκουν εὐρείαν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν Χημείαν, Φυσι-

κὴν, Μεταλλουργίαν, Ὀρυκτολογίαν καὶ γενικῶς εἰς τὴν μελέτην τῆς στερεᾶς καταστάσεως τῆς ὕλης.

Αἱ διὰ τῶν μεθόδων τούτων λαμβανόμεναι πληροφορίαι ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν φύσιν τῆς ἀλληλεπιδράσεως τῆς ἐκάστοτε χρησιμοποιουμένης ἀκτινοβολίας μετὰ τῆς ἐξεταζομένης ὕλης ἢ δυ-

(\*) Διεύθυνσις: Ἑλληνικὴ Ἐπιτροπὴ Ἀτομικῆς Ἐνεργείας (Κ.Π.Ε. «Δημόκριτος»), Ἀθῆναι.



νατότης όμως έκλογής εξαρτάται από την ικανότητα διεισδύσεως (γραμμικόν συντελεστήν απορροφήσεως) των ακτινοβολιών τούτων εντός τής ύλης, καθ' όσον τὸ ἀποτέλεσμα τῆς περιθλάσεως εἶναι παρατηρήσιμον μόνον διὰ μεγάλων ἀριθμὸν σκεδαζόντων ἀτόμων.

Αἱ ἀπαιτήσεις αὗται περιορίζουν τὸν ἀριθμὸν τῶν δυναμένων νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἀκτινοβολιῶν εἰς: (α) τὰς ἠλεκτρομαγνητικῆς φύσεως ἀκτίνια X, (β) τὰ σωματιακῆς φύσεως νετρόνια καὶ (γ) εἰς εἰδικὰς περιπτώσεις τὰ σχετικῶς μικρὰς διεισδυτικῆς ικανότητος ἠλεκτρόνια.

Ἡ περιοχὴ τιμῶν ἐνεργείας, E, τῶν ἀκτινοβολιῶν τούτων καθορίζεται ἀπὸ τὴν ἀπαιτήσιν ὅπως τὸ μήκος κύματος, λ, αὐτῶν εἶναι τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους πρὸς τὰς εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα ἀποστάσεις μεταξύ τῶν ἀτόμων. Διὰ φωτόνια ἀκτίνων X, ἡ τιμὴ ἐνεργείας, E, εἶναι τῆς τάξεως τῶν δέκα χιλιάδων ἠλεκτρονικῶν βόλτ (E=10<sup>4</sup>eV), διὰ τὰ ἠλεκτρόνια ἀνέρχεται μόλις εἰς ὀλίγα eV, διὰ δὲ τὰ νετρόνια ἡ ἐνέργεια εἶναι τῆς τάξεως μικροῦ κλάσματος τοῦ ἠλεκτρονικοῦ βόλτ (E=0.025 eV), ἥτοι εἶναι τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους τῆς μέσης τιμῆς (θερμικῆς) ἐνεργείας ταλαντώσεων τῶν ἀτόμων τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον τὰ νετρόνια ταῦτα καλοῦνται θερμικά.

Ἀπὸ τὰς ἀνωτέρω ἀκτινοβολίας αἱ ἀκτίνες X, τῶν ὁποίων ἡ ἱστορία ὑπερβαίνει τὴν πέμπτην δεκαετίαν, ἐξακολουθοῦν νὰ ἀποτελοῦν καὶ σήμερον τὴν πλέον διαδεδομένην μέθοδον μελέτης τῆς κρυσταλλικῆς δομῆς τῆς ύλης. Ἡ κατὰ πολὺ νεωτέρα μέθοδος διὰ περιθλάσεως νετρονίων ὑπερτερεῖ ἔναντι τῆς τῶν ἀκτίνων X ὡς πρὸς τὸ πλῆθος τῶν πληροφοριῶν, τὰς ὁποίας δύναται νὰ παράσχη αὕτη κατὰ τὴν μελέτην τῆς στερεᾶς καταστάσεως τῆς ύλης, ἐν τούτοις διὰ λόγους κυρίως οἰκονομικούς, ἢ χρήσις τῆς μεθόδου ταύτης περιορίζεται κυρίως εἰς θέματα ὅπου αἱ ἀκτίνες X δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν.

### 1. Περίθλασις ὑπὸ (ιδανικοῦ) πλέγματος

#### α) Γεωμετρικὴ ἄποψις

Παράλληλος μονοχρωματικὴ δέσμη ἀκτινοβολίας μήκους κύματος, λ<sub>0</sub>, προσπίπτουσα ἐπὶ συστήματος ἀτόμων κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ κυματανύσματος κ<sub>0</sub> (ὅπου τὸ μέτρον |κ<sub>0</sub>|=2π/λ) ὑφίσταται σκέδασιν, ἡ ὁποία διακρίνεται εἰς *ελαστικὴν* καὶ εἰς *μη ελαστικὴν*. Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν τὸ μήκος κύματος, λ, τῆς σκεδασθείσης ἀκτινοβολίας παραμένει σταθερὸν (λ=λ<sub>0</sub>) εἰς δὲ τὴν δευτέραν λ ≠ λ<sub>0</sub>. Ἡ ἐκ σκεδάσεως ἀκτινοβολία διακρίνεται ἐπίσης εἰς *σύμφωνον* καὶ εἰς *ἀσύμφωνον* ἀναλόγως τῆς παρουσιαζομένης ἐπιδεικτικότητος ἢ μὴ συμβολῆς.

Τὸ κυματάνυσμα κ κατὰ τινὰ διεύθυνσιν τῆς σκεδασθείσης δέσμης ὀρίζει μετὰ τοῦ κ<sub>0</sub> τὰ ἀνύσματα (1).

$$\kappa - \kappa_0 = K = \frac{2\pi}{\lambda} S \quad (1.1)$$

ὅπου τὸ μέτρον τοῦ ἀνύσματος σκεδάσεως S εἶναι

$$|S| = 2\eta\theta \quad (1.2)$$

ὅπου 2θ ἡ γωνία σκεδάσεως.

Τὸ πλάτος Y τοῦ ἐκ σκεδάσεως προερχομένου κύματος δίδεται κατὰ τὴν θεωρίαν τῆς περιθλάσεως, ὑπὸ τῆς ἐκφράσεως (2)

$$Y = \sum_n \Phi_n \exp \left[ i \frac{2\pi}{\lambda} S \cdot r_n \right] \quad (1.3)$$

ὅπου r<sub>n</sub> ἡ θέσις τοῦ σκεδαζόντος σημείου (ἀτόμου), σκεδαστικῆς ικανότητος Φ<sub>n</sub>. Τὸ ἐσωτερικὸν γινόμενον, 2π  $\frac{S}{\lambda}$  · r<sub>n</sub> παριστάνει διαφορὰν φάσεως ὡς πρὸς τὴν σκέδασιν ἐπὶ τοῦ σημείου r<sub>0</sub>=0, ἡ δὲ ἄθροισις νοεῖται ἐφ' ὄλων τῶν ἀτόμων τοῦ συστήματος.

Ἡ παράμετρος Φ<sub>n</sub> (ἢ Φ(r)) εἰς τὴν περίπτωσιν συνεχοῦς κατανομῆς τῆς πυκνότητος ρ(r) τῆς σκεδαζούσης ύλης δύναται νὰ τεθῆ ὑπὸ τὴν μορφήν γινομένου

$$\Phi_n = \Phi_s \rho_n \quad \text{ἢ} \quad \Phi(r) = \Phi_s \rho(r) \quad (1.4)$$

ὅπου Φ<sub>s</sub> παράμετρος μὴ ἐξαρτωμένη ἀπὸ τὴν δομὴν τοῦ σκεδαζόντος σώματος. Συνεπεία τῆς τελευταίας σχέσεως ἡ (1.3) λαμβάνει τὴν μορφήν

$$Y = \Phi_s \sum_n \rho_n \exp \left[ i \frac{2\pi}{\lambda} S \cdot r_n \right] \quad (1.5)$$

$$\text{ἢ} \quad Y = \Phi_s \int \rho(r) \exp \left[ i \frac{2\pi}{\lambda} S \cdot r \right] dr = \Phi_s R \left( \frac{S}{\lambda} \right) \quad (1.5\alpha)$$

ὅπου

$$R \left( \frac{S}{\lambda} \right) = \int \rho(r) \exp \left[ i \frac{2\pi}{\lambda} S \cdot r \right] dr \quad (1.6)$$

παριστᾷ τὸν μετασχηματισμὸν Fourier τῆς συναρτήσεως ρ(r).

Ἡ ἔντασις J<sub>s</sub> τῆς σκεδασθείσης ἀκτινοβολίας, ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὸ πειραματικῶς παρατηρήσιμον μέγεθος, δίδεται ὑπὸ τῆς ἐκφράσεως (ὁ ἀστερίσκος δηλοῖ συζυγὴν τιμὴν)

$$J_s = Y Y^* = |Y|^2 = |\Phi_s|^2 I \left( \frac{S}{\lambda} \right) \quad (1.7)$$

ὅπου ἡ ἔκφρασις (3)

$$I \left( \frac{S}{\lambda} \right) = R \left( \frac{S}{\lambda} \right) R^* \left( \frac{S}{\lambda} \right) \quad (1.8)$$

εἶναι γνωστὴ ὡς συνάρτησις ἐντάσεως. Αὕτη, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν παράμετρον |Φ<sub>s</sub>|<sup>2</sup> ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν δομὴν τοῦ σκεδαζόντος σώματος.

Εἰς τὴν περίπτωσιν κρυσταλλικοῦ πλέγματος ἡ διερεύνησις (2) δεικνύει ὅτι ἡ συνάρτησις ἐντάσεως I  $\left( \frac{S}{\lambda} \right)$  λαμβάνει (μεγίστας) τιμὰς διαφο-

ρους του μηδενός *μόνον* δι' ώρισμένης τιμής του αντίστροφου άνυσματος,  $\frac{S}{\lambda}$  (και κατάλληλον προσανατολισμόν του κρυσταλλικού πλέγματος).

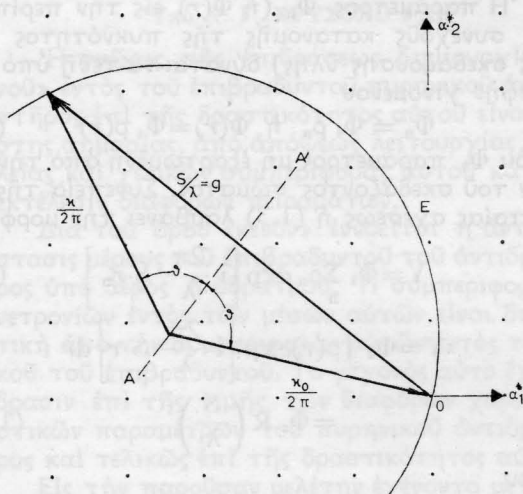
Αί συνθήκαι αύται έκφράζονται διά τής γνωστής σχέσεως Bragg,  $2d\eta\mu\theta = n\lambda$ , ή όποία δύναται νά γραφή ώς

$$\left| \frac{S}{\lambda} \right| = n \frac{1}{d} \quad (1.9)$$

ήτοι κατά τήν σχέσηιν Bragg τόν αντίστροφον άνυσμα  $\frac{S}{\lambda}$  διά μέγιστα σκεδάσεως είναι άκέραιον

(*n*) πολλαπλάσιον του αντίστροφου τής άποστάσεως *d* μεταξύ των δικτυωτών επιπέδων επί των όποιων λαμβάνει χώραν ή «ανάκλασις».

Είς τόν αντίστροφον χώρον (\*) ή συνθήκη ανακλάσεως Bragg άποδίδεται διά του διαγράμματος σκεδάσεως Ewald (Σχ. 1).



Σχ. 1. Διάγραμμα σκεδάσεως κατά Ewald. Ο άρχή αντίστροφον πλέγματος,  $\kappa_0/2\pi$  και  $\kappa/2\pi$  άνίσματα κατά τήν διεύθυνσιν άρχικής και σκεδασθείσης δέσμης άντιστοιχως,  $2\theta$  γωνία σκεδάσεως,  $S/\lambda = g$  και *E* σφαίρα του Ewald.

(\*) Τό άνυσμα  $S/\lambda$  τής σχέσεως (1.9) έχει διαστάσεις αντίστροφου μήκους. Τουτό δύναται νά άπεικονισθή εις τόν αντίστροφον χώρον, ήτοι χώρον εις τόν όποιον οι τρεις άξονες έχουν διαστάσεις αντίστροφου μήκους.

Είς τήν μελέτην κρυσταλλικού πλέγματος ό αντίστροφος χώρος είναι γνωστός ώς αντίστροφον πλέγμα, εις τό όποιον αι άκμαι  $a^*$  όρίζονται εκ των άκμων *a* κυψελίδος του συνήθους πλέγματος διά των σχέσεων (4).

$$a_i \cdot a^*_j = \text{σταθερά } \delta_{i,j} \quad (i,j=1,2,3)$$

$$\delta_{i,j} = 1, \text{ διά } i=j$$

$$= 0, \text{ διά } i \neq j$$

Η τιμή τής σταθεράς είναι αυθαίρετος, λαμβάνεται όμως συνήθως ώς 1 (εις τήν κρυσταλλογραφίαν) ή  $2\pi$ . Ο αντίστροφος χώρος συμπίπτει πρός τόν χώρον όρμων όταν ή όρμη μετράται εις μονάδας *h* ή *k* (ανάλογως τής τιμής τής σταθεράς 1 ή  $2\pi$ ).

Κατά τό διάγραμμα Ewald, τά μέγιστα Bragg παρουσιάζονται όταν τό αντίστροφον άνυσμα  $S/\lambda$ , συμπίπτει πρός άνυσμα *g* του αντίστροφου πλέγματος, διά τό όποιον ισχύει ή σχέσηιν

$$g = g_1 a_1^* + g_2 a_2^* + g_3 a_3^* \quad (1.10)$$

όπου  $g_1, g_2, g_3$  άκέραιοι άριθμοί.

Έκ τής σχέσεως (1.10) προκύπτει ότι τό αντίστροφον άνυσμα  $S/\lambda$  είναι κβαντισμένον.

#### β) Φυσική άποψις

Η σχέσηιν (1.1) γραφομένη ώς

$$\hbar K = \hbar \kappa - \hbar \kappa_0 = 2\pi \hbar \frac{S}{\lambda} \quad (1.11)$$

όπου  $2\pi \hbar$  ή σταθερά (δράσεως) του Planck, έκφράζει κατά τήν κυματομηχανικήν (5) τήν κατά τήν σκέδασιν προσφερομένην εις τόν κρύσταλλον όρμην ( $\hbar K$ ), ή όποία κατά τās σχέσεις (1.10 και 1.11) προκύπτει ότι είναι κβαντισμένη (6).

Είς τήν περίπτωση τής σχέσεως (1.11) ή όρμη,  $\hbar K$ , προσφέρεται εις τόν κρύσταλλον ώς σύνολον. Είναι όμως δυνατόν ή σκέδασις νά συνοδεύεται από δημιουργίαν ή άπορρόφησιν ενός φωτονίου (\*) όρμης  $\hbar q$ , όποτε ή σχέσηιν (1.11) έκφράζεται ώς

$$\hbar \kappa - \hbar \kappa_0 = 2\pi \hbar \frac{S}{\lambda} \pm \hbar q \quad (1.12)$$

ή άπλώς (1)

$$\kappa - \kappa_0 = 2\pi \frac{S}{\lambda} \pm q \quad (1.13)$$

Τό διάγραμμα Ewald εις τήν περίπτωση ταύτην άποδίδεται διά του σχήματος 2.

Η δημιουργία ή άπορρόφησις φωτονίου κατά τήν σκέδασιν συνοδεύεται υπό άντιστοιχου μεταβολής ενεργείας

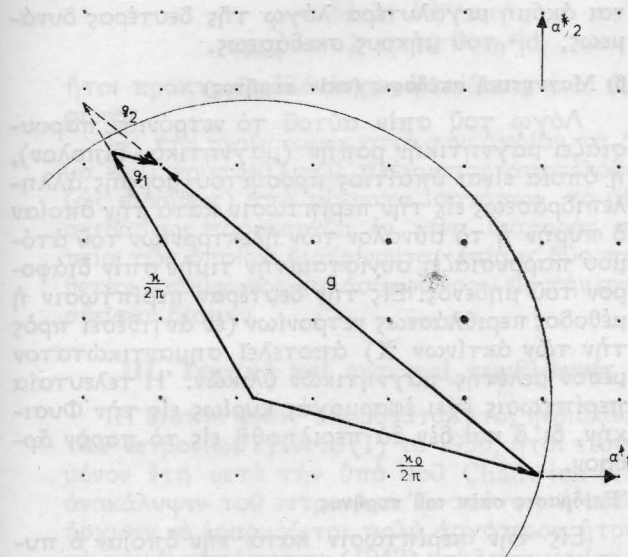
$$E - E_0 - \hbar \nu_q = \hbar \omega_q \quad (1.14)$$

όπου ( $\omega_q$ ),  $\nu_q$  ή (κυκλική) συχνότης του φωτονίου και  $E_0, E$  ή ενέργεια του φωτονίου άκτινων *X* ή του νετρονίου πρό και μετά τήν σκεδασιν. Η περίπτωσης (1.12 ή 13), έν αντιθέσει πρός τήν (1.11) άποτελεί τήν μη έλαστικήν σκεδασιν.

Αύτη εις τήν περίπτωση σκεδάσεως δέσμης νετρονίων άποτελεί σήμερα τήν πλέον σημαντικήν ή και άποκλειστικήν μέθοδον μελέτης τής δυναμικής (\*\*) του κρυσταλλικού πλέγματος.

(\*) Αί ταλαντώσεις ατόμων εις τό κρυσταλλικόν πλέγμα λόγω συζεύξεως άποτελουν έλαστικά κύματα γνωστά ως φωνόνια. Ταύτα κατά τήν θεωρίαν του στερεου σώματος είναι κβαντισμένα, έκαστον δε κυμαάνυσμα έχει: δύο συνιστώσας έγκαρσίας και μίαν διαμήκη.

(\*\*) Η δυναμική του κρυσταλλικού πλέγματος, μελετᾶ τās ταλαντώσεις αυτού και ως έκ τούτου τās έλαστικάς παραμέτρους και έν γένει τās δυνάμεις, αι όποιαί έξασκοονται μεταξύ των δομικών λίθων του στερεου σώματος. Κατά τήν μελέτην ταύτην άφ'ένος επιδιώκεται ή μελέτη του φάσματος των φωνονίων



Σχ. 2. Διάγραμμα Ewald δια την περίπτωσιν μη ελαστικής σκεδάσεως νετρονίων. Είς την περίπτωσιν ταύτην  $|k| = |k_0|$ . Τò (κβαντισμένον) άνυσμα τοῦ αντιστρόφου πλέγματος εὐρίσκειται ἀπὸ τήν σχέσιν

$$g = \frac{x_0}{2\pi} - \frac{x}{2\pi} \pm \frac{q}{2\pi}$$

### II. Ἐπίδρασις διαφόρων παραγόντων ἐπὶ τῆς σκεδάσεως

Ἡ φύσις τῆς ἀλληλεπιδράσεως τῆς ἐκάστοτε χρησιμοποιουμένης ἀκτινοβολίας μετὰ τῆς σκεδάσεως ὕλης καθορίζει, ὡς ἤδη ἀνεφέρθη, τὸ εἶδος τῶν πληροφοριῶν τὰς ὁποίας δύναται νὰ παράσχη ἡ μέθοδος περιθλάσεως. Ἡ ἔννοια π. χ. τῆς συναρτήσεως  $\rho(r)$ , ἀπὸ τὴν ὁποίαν ἐξαρτᾶται ἡ συνάρτησις ἐντάσεως  $I\left(\frac{S}{\lambda}\right)$  ἀλλάσσει μετὰ τῆς χρησιμοποιουμένης ἀκτινοβολίας. Οὕτω: α) εἰς τὴν περίπτωσιν σκεδάσεως ἀκτίνων X ἡ συνάρτησις  $\rho(r)$  ἀναφέρεται εἰς τὴν κατανομὴν τῶν ἠλεκτρονίων, β) εἰς τὴν περίπτωσιν χρησιμοποίησεως δέσμης ἠλεκτρονίων αὕτη ἐξαρτᾶται

ἐνὸς στερεοῦ, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὴν σχέσιν μεταξὺ (κυκλικῆς) συχνότητος καὶ κυματανύσματος τῶν φωνονίων, ἥτοι τὴν *σχέσιν διασκεδάσμοῦ*  $\omega_q = \omega(q)$

Ἡ ἐνέργεια τῶν θερμικῶν νετρονίων  $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$  εἶναι τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους πρὸς τὴν ἐνέργειαν τῶν δημιουργουμένων ἢ ἀπορροφουμένων φωνονίων,  $\hbar\omega_q$ . Ὡς ἐκ τούτου, κατὰ τὴν μὴ ἐλαστικὴν σκεδάσιν (1.14) ἡ μεταβολὴ εἰς τὴν (κινητικὴν) ἐνέργειαν τῶν νετρονίων εἶναι σημαντικὴ καὶ συνεπῶς ἐπιδεκτικὴ μετρήσεως μετὰ τὴν ἀπαιτουμένην ἀκρίβειαν. Αντιθέτως εἰς τὴν περίπτωσιν ἀκτίνων X, ἡ ἐνέργεια τῶν φωτονίων  $h\nu$  δὲν μεταβάλλεται πρακτικῶς κατὰ τὴν δημιουργίαν ἢ ἀπορρόφησιν ἐνὸς φωνονίου ( $h\nu \gg h\nu_q$ ) καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν εἶναι δυνατόν νὰ μετρηθῇ μετὰ τὴν ἀπαιτουμένην ἀκρίβειαν.

ἀπὸ τὴν κατανομὴν τοῦ ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ, ἥτοι τῆς κατανομῆς τὸσον τοῦ ἀρνητικοῦ φορτίου (ἠλεκτρόνια ἀτόμων) ὅσον καὶ τοῦ θετικοῦ φορτίου (πυρήνων), καὶ  $\gamma$  εἰς τὴν περίπτωσιν δέσμης νετρονίων ἢ συνάρτησις  $\rho(r)$  καθορίζεται (συνήθως) ἀπὸ τὴν θέσιν τῶν πυρήνων.

Ἡ κυρίως ὁμως διαφορὰ, μεταξὺ νετρονίων καὶ ἀκτίνων X, ἥτις ἐπηρεάζει σημαντικῶς τὰ διὰ τῆς περιθλάσεως λαμβανόμενα ἀποτελέσματα, ὀφείλεται εἰς τὸν παράγοντα (ἢ διαφορικὴν διατομὴν) σκεδάσεως,  $|b|^2$ , ὁ ὁποῖος περιέχεται εἰς τὴν ἔκφρασιν τῆς παραμέτρου  $|\Phi_s|^2$

$$|\Phi_s|^2 \sim |b|^2 \tag{2.1}$$

τῆς σχέσεως (1.7) τὴν ἀναφερομένην εἰς τὴν ἔντασιν τῆς σκεδασθείσης δέσμης. Ἡ διαφορικὴ διατομὴ σκεδάσεως,  $|b|^2$ , ἔχει διαστάσεις ἐπιφανείας εἶναι δὲ ἀνάλογος τῆς πιθανότητος τὴν ὁποίαν ἔχει ἓν νετρόνιον νὰ σκεδασθῇ ὑπὸ πυρήνος ἐντὸς τῆς μονάδος στερεᾶς γωνίας.

Ἡ ἔκφρασις

$$\sigma = 4\pi|b|^2 \tag{2.2}$$

γνωστὴ ὡς ὀλικὴ διατομὴ σκεδάσεως, εἶναι ἀνάλογος τῆς πιθανότητος τὴν ὁποίαν ἔχει ἓν νετρόνιον νὰ σκεδασθῇ ὑπὸ πυρήνος πρὸς οἰανδήποτε κατεύθυνσιν. Τὸ μέγεθος,  $b$ , τὸ ὁποῖον εἰς τὴν γενικὴν περίπτωσιν δύναται νὰ ἔχη μιγαδικὴν μορφήν, καλεῖται μῆκος (ἢ πλάτος) σκεδάσεως.

**Διαφορικὴ διατομὴ σκεδάσεως,  $|b|^2$ , νετρονίων**

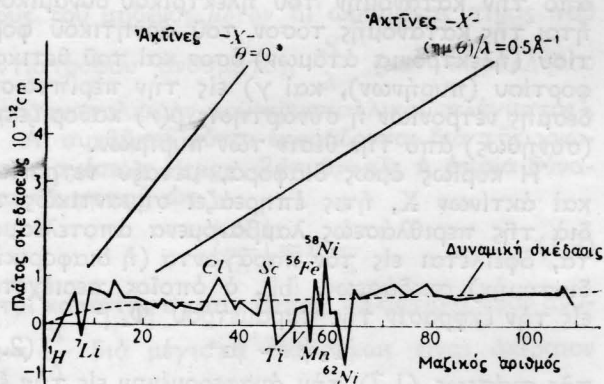
Ἡ σκέδασις (θερμικῶν) νετρονίων ὑπὸ ἀτόμων δυνατόν νὰ προέρχεται ἀπὸ τὰς ἀκολουθούς δύο μορφὰς ἀλληλεπιδράσεως: α) *Πυρηνικὴ σκέδασις*: Αὕτη κατὰ τὴν πυρηνικὴν φυσικὴν διακρίνεται εἰς *δυναμικὴν* καὶ *σιντονισμόν*. Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ὁ πυρὴν συμπεριφέρεται ὡς ἀδιαπέρατος σφαῖρα (hard sphere), ὁπότε τὸ ἀντίστοιχον μῆκος σκεδάσεως συμπίπτει πρὸς τὴν ἀπόστασιν δράσεως τῶν πυρηνικῶν δυνάμεων, ἥτοι πρὸς τὴν «ἀκτίνα» τοῦ πυρήνος. Τὸ  $b_{δυν.}$  αὐξάνει ὀμαλῶς (κατὰ τὸ πρότυπον τῆς ὑγρᾶς σταγόνης) μετὰ τῆς κυβικῆς ρίζης τοῦ μαζικοῦ ἀριθμοῦ τοῦ πυρήνος (Σχ. 3).

Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν, ὁ πυρὴν παρουσιάζει σχετικὴν «διαφάνειαν», τὸ δὲ ἀντίστοιχον μῆκος σκεδάσεως,  $b_{συντ.}$  ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συμπεριφορὰν τοῦ νετρονίου ἐντὸς τοῦ πυρήνος. Πλὴν ὀλίγων ἐξαιρέσεων τὸ  $b_{συντ.}$  ἔχει πραγματικὰς (θετικὰς ἢ ἀρνητικὰς) τιμάς, μεταβάλλεται δὲ ἀπὸ πυρήνα εἰς πυρήνα. Συνεπῶς τῶν μεταβολῶν τούτων αἱ τιμαὶ τοῦ εἰς τὸν πυρὴνα ἀναφερομένου μήκους σκεδάσεως (\*)

$$b = b_{δυν.} + b_{συντ.} \tag{2.3}$$

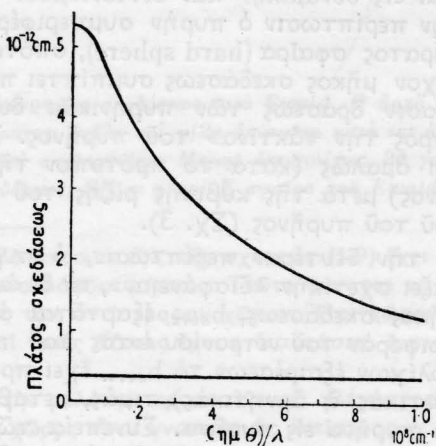
παρουσιάζουν ἀποκλίσεις ἀπὸ τὰς τιμάς  $b_{δυν.}$  ὡς δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα 3.

(\*) Ἡ σχέσις (2.3) ἀποτελεῖ ἀπλοποιημένην προσέγγισιν τοῦ τύπου Breit - Wigner τῆς Πυρηνικῆς Φυσικῆς.



Σχ. 3. Πλάτος (1) σκεδάσεως  $|b|^2$ , ως συνάρτησις τού μαζικού αριθμοῦ. Ἡ ἐστιγμένη καμπύλη ἀποδίδει τὴν συνιστώσαν,  $b_{δυν.}$ , τῆς δυναμικῆς σκεδάσεως, ἐνῶ ἡ πλήρης ἀποδίδει τὸ ἄθροισμα  $b = b_{δυν.} + b_{συντ.}$ . Αἱ ἀποκλίσεις ἀπὸ τοῦ ὀμαλοῦ ὄρου  $b_{δυν.}$  εἶναι εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις σημαντικαί, π. χ. τὰ ἰσότοπα  $Ni^{58}$  καὶ  $Ni^{62}$ . Πρὸς σύγκρισιν ἀποδίδονται, περιπτώσεις παράγοντος μορφῆς διὰ σκέδασιν ἀκτίνων X, εἰς τὰς ὁποίας φαίνεται σαφῶς ἡ ταχέα αὔξησις (μετὰ τὸ ατομικοῦ ἀριθμοῦ).

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀκτίνων X τὸ μήκος σκεδάσεως (ἢ παράγων μορφῆς τοῦ ἀτόμου) παρουσιάζει δύο οὐσιώδεις διαφοράς, ἧτοι: α) αὐξάνει ταχέως μετὰ τοῦ ατομικοῦ ἀριθμοῦ τοῦ ἀτόμου καὶ β) δι' ὠρισμένον ἄτομον (καὶ μήκους κύματος λ) ἐλαττοῦται ταχέως μετὰ τῆς γωνίας σκεδάσεως  $2\theta$ , ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν περίπτωσιν νετρονίων εἰς τὰ ὅποια τὸ  $b$  παραμένει σταθερὸν (ἰσότροπος σκέδασις) Σχ. 4.



Σχ. 4. Πλάτος (1) σκεδάσεως  $|b|^2$  (καὶ παράγων μορφῆς,  $fa$ , ἀτόμου) διὰ νετρόνια (καὶ ἀκτίνας X), ως συνάρτησις τῆς παραμέτρου  $(\eta\mu\theta)/\lambda$ . Εἰς τὴν περίπτωσιν νετρονίων (ii) τοῦτο (πυρηνική σκέδασις) εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς γωνίας σκεδάσεως, ἐνῶ εἰς τὴν περίπτωσιν ἀκτίνων X (ἀνω) τοῦτο ἐλαττοῦται ταχέως (i).

Ἡ ἐπίδρασις τῶν διαφορῶν τούτων ἐπὶ τῆς τιμῆς τῆς ἐντάσεως τῆς σκεδασθείσης δέσμης εἶ-

ναι ἀκόμη μεγαλύτερα λόγω τῆς δευτέρας δυνάμεως,  $|b|^2$  τοῦ μήκους σκεδάσεως.

**β) Μαγνητικὴ σκέδασις (σπιν πυρήνος)**

Λόγω τοῦ σπιν αὐτοῦ τὸ νετρόνιον παρουσιάζει μαγνητικὴν ροπὴν (μαγνητικὸν δίπολον), ἢ ὁποία εἶναι ὑπαίτιος προσθέτου μορφῆς ἀλληλεπιδράσεως εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ πυρὴν ἢ τὸ σύνολον τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου παρουσιάζει συνισταμένην τιμὴν σπιν διαφορῶν τοῦ μηδενός. Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν ἡ μέθοδος περιθλάσεως νετρονίων (ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν τῶν ἀκτίνων X) ἀποτελεῖ σημαντικώτατον μέσον μελέτης μαγνητικῶν ὑλικῶν. Ἡ τελευταία περίπτωσις ἔχει ἐφαρμογὰς κυρίως εἰς τὴν Φυσικὴν, δι' ὃ καὶ δὲν θὰ περιληφθῆ εἰς τὸ παρὸν ἄρθρον.

**Ἐπίδρασις σπιν τοῦ πυρήνος**

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ πυρὴν παρουσιάζει σπιν, I, τὸ μήκος σκεδάσεως τῆς ἐκφράσεως (2.3) δύναται νὰ λάβῃ δύο τιμὰς  $b_+$  καὶ  $b_-$ , αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς δύο δυνατότητας σκεδάσεως,  $I + \frac{1}{2}$ ,  $I - \frac{1}{2}$ .

Λόγω τῆς τοιαύτης μορφῆς ἀλληλεπιδράσεως ἢ ἐκ σκεδάσεως προερχομένη δέσμη παρουσιάζεται ὡς ἄθροισμα δύο προσθετέων, ἧτοι τὴν *σύμφωνον* ἀκτινοβολίαν, ἧτις εἶναι ἐπιλεκτικὴ συμβολῆς (μέγιστα Bragg) καὶ τὴν *ἀσύμφωνον*, ἧτις δὲν εἶναι ἐπιλεκτικὴ συμβολῆς καὶ συνεισφέρει μόνον εἰς τὴν αὐξήσιν τῆς παρασίτου ἀκτινοβολίας (ὑπόστρωμα, Background). Ἡ διερεύνησις δεικνύει ὅτι ἡ ὀλικὴ διατομὴ σκεδάσεως  $\sigma$  εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην δίδεται ὡς (1)

$$\sigma = \sigma_{\text{συμφ.}} + \sigma_{\text{ἀσυμφ.}} \quad (2.4)$$

ὅπου

$$\sigma_{\text{συμφ.}} = 4\pi \langle b \rangle^2 = 4\pi [w_+ b_+ + w_- b_-]^2 \quad (2.5)$$

$$\sigma_{\text{ἀσυμφ.}} = \sigma - \sigma_{\text{συμφ.}} = 4\pi [(w_+ b_+^2 + w_- b_-^2) - \langle b \rangle^2] \quad (2.6)$$

καὶ

$$w_+ = \frac{I + 1}{2I + 1}, \quad w_- = \frac{I}{2I + 1} \quad (2.7)$$

ὅπου  $w_+$  καὶ  $w_-$  ἐκφράζουν ἀντιστοίχως τὰς πιθανότητες τῶν σκεδάσεων  $I + \frac{1}{2}$  ἢ  $I - \frac{1}{2}$

ὥστε

$$w_+ + w_- = 1 \quad (2.8)$$

Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις, ὡς τὸ ὑδρογόνον (τὸ ὁποῖον παρουσιάζει ἐνδιαφέρον ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως), αἱ τιμαὶ

$$b_+ = + 1,04 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

$$b_- = - 4,7 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

$$I = \frac{1}{2}$$

δίδουν

$$\sigma = 81 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_{\text{συμφ}} = 2 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

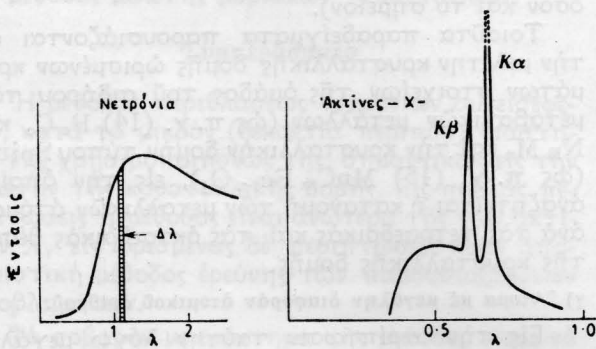
ήτοι πρακτικῶς ὀλόκληρος ἡ σκεδάσις εἶναι ἀσύμφωνος.

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ ἄτομα τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος ἀποτελοῦνται (ὡς συνήθως) ἀπὸ μίγματα ἰσοτόπων, τὸ μῆκος σκεδάσεως παρουσιάζει ἐν γένει διαφορὰς, συνεπεία τῶν ὁποίων διακρίνονται ἐπίσης δύο προσθετέοι—σύμφωνος καὶ ἀσύμφωνος—εἰς τὴν σκεδάσειαν δέσμη.

### III. Τεχνικὴ καὶ συσκευαὶ περιθλάσεως

Ἡ διαπίστωσις τῆς δυνατότητος περιθλάσεως τῶν νετρονίων ἐγένετο (1) τὸ 1936, ἥτοι τέσσαρα μόνον ἔτη μετὰ τὴν ὑπὸ τοῦ Chadwick (1932) ἀνακάλυψιν τοῦ νετρονίου. Ἐν τούτοις ἡ μέθοδος ἤρχισεν νὰ ἐφαρμόζεται πολὺ ἀργότερον, ἥτοι μετὰ τὴν ἐγκατάστασιν (1942) καὶ λειτουργίαν τῶν πυρηνικῶν ἀντιδραστήρων. Τὸ πρῶτον κρυσταλλικὸν φασματομέτρον νετρονίων ἐγκατεστάθη (7) τὸ 1945 εἰς Argonne National Laboratory (ΗΠΑ). Κατὰ τὰ πρῶτα ἔτη αἱ συσκευαὶ αὗται ἐχρησιμοποιοῦντο πρὸς μέτρησιν ἐνεργειακοῦ φάσματος τῶν νετρονίων τῶν ἀντιδραστήρων ἢ ὡς ἐπιλογεῖς νετρονίων ὠρισμένης ἐνεργείας (μονοχρωμάτων) πρὸς μέτρησιν διαφόρων πυρηνικῶν σταθερῶν (διατομαί: ἀπορροφήσεως, σκεδάσεως, ἐνεργοποιήσεως κτλ.).

Ἡ ἀρχὴ μονοχρωματισμοῦ δέσμης νετρονίων στηρίζεται ἐπὶ τῆς ἀνακλάσεως Bragg, ὡς καὶ εἰς τὰς ἀκτίνας X. Τὰ φάσματα τῆς ἀρχικῆς δέσμης δεικνύονται διὰ τὰς δύο περιπτώσεις εἰς τὸ σχῆμα 5.



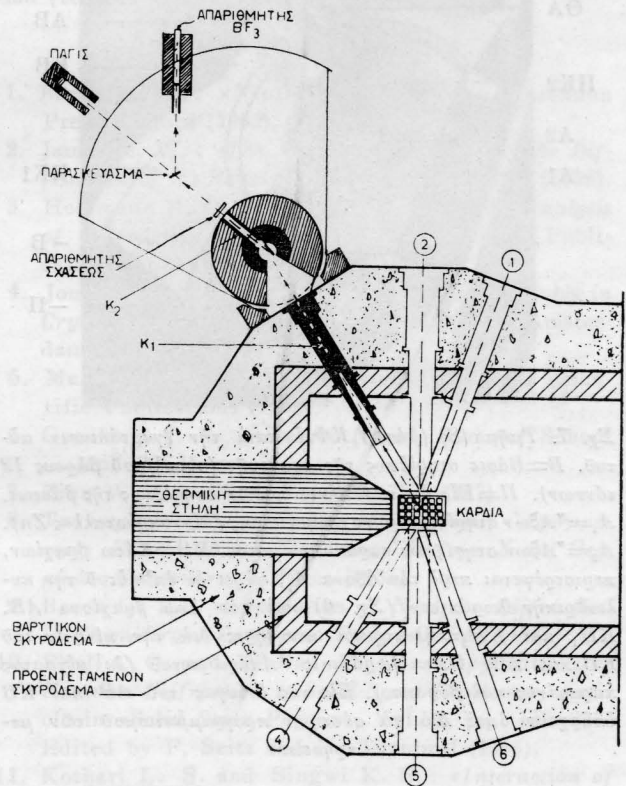
Σχ. 5. Φάσματα (1) ἀρχικῆς δέσμης νετρονίων (ἀριστερὰ) καὶ ἀκτίνων X (δεξιὰ) ὡς συνάρτησις τοῦ μήκους κύματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν νετρονίων τὴν μονοχρωματικὴν δέσμην ἀποτελεῖ ἡ γραμμοσκιασμένη ταινία χαρακτηριζομένη ἀπὸ μικρὰν ἔντασιν καὶ σχετικῶς μεγάλην διασπορὰν μήκους κύματος Δλ.

Ἀπὸ ἀπόψεως ἐντάσεως πηγῶν ἡ κατάστασις ἔχει ὡς ἑξῆς: Ἡ ἀντικείμενος λυχνίας ἀκτίνων X ἐκπέμπει περίπου  $10^{16}$  φωτόνια  $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ , τιμὴ ἢ ὁποία εἶναι ἑκατονταπλασίαι τῆς μεγαλυτέρας ροῆς ( $10^{14}$  νετρόνια  $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ), ἀντιδραστήρων μεγάλης ἰσχύος. Ἐπὶ πλέον τὰ ἐκπεμπόμενα φω-

τόνια ἀκτίνων X εἶναι σχεδὸν μονοχρωματικὰ (ιδίως ὅταν χρησιμοποιῆται κατάλληλος ἠθμός), καθόσον ἡ ἔντασις τῆς χαρακτηριστικῆς ἀκτινοβολίας, Κα, εἶναι περίπου πενήντα φορές μεγαλυτέρα τοῦ ὀλικοῦ συνεχοῦς φάσματος. Ἀντιθέτως εἰς τὴν περίπτωσιν νετρονίων τὸ φάσμα αὐτῶν, κατὰ τὴν ἐκπομπὴν ἐκ τῆς καρδίας τοῦ ἀντιδραστήρος εἶναι περίπου ἀνάλογον πρὸς τὸ συνεχῆ τῶν ἀκτίνων X (ἀκολουθεῖ κατανομὴν Maxwell).

Συνεπεία τῆς καταστάσεως ταύτης ἡ ἔντασις τῆς χρησιμοποιουμένης μονοχρωματικῆς δέσμης νετρονίων εἶναι κατὰ παράγοντα τῆς τάξεως μερικῶν χιλιάδων μικροτέρα δέσμης ἀκτίνων X.

Τὰ μειονεκτήματα ταῦτα ἀντισταθμίζονται ἀφ' ἐνὸς μὲν διότι ἡ λειτουργία ἐνὸς ἀντιδραστήρος

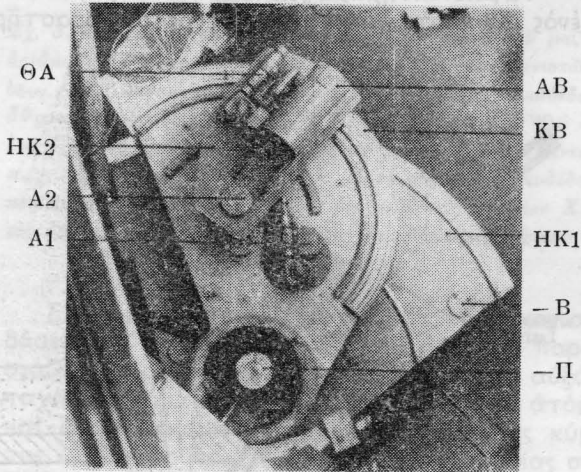


Σχ. 6. Πορεία (8) δέσμης εἰς κρυσταλλικὸν φασματομέτρον νετρονίων—ΚΦΝ—(ἐγκατεστημένου εἰς τὸν πυρηνικὸν ἀντιδραστήρα τοῦ Κ.Π.Ε. «Δημόκριτος»). Ἡ ἐκ τῆς καρδίας τοῦ ἀντιδραστήρος δέσμη νετρονίων διαμορφώνεται διὰ τοῦ κατευθυντήρος Κ<sub>1</sub> προσπίπτουσα δὲ ἐπὶ μονοκρυστάλλου (Zn, ἔδρα 002) μονοχρωματίζεται δι' ἀνακλάσεως κατὰ Bragg ἐξερχομένη διὰ τοῦ κατευθυντήρος Κ<sub>2</sub>. Ὁ ἀπαριθμητὴς (σχάσεως) καταγράφει διαρκῶς τὴν ἔντασιν τῆς (μονοχρωματικῆς) δέσμης πρὸ τῆς προσπίψεως ἐπὶ τοῦ ὑπὸ μελέτην παρασκευάσματος. Ὁ ἀπαριθμητὴς BF<sub>3</sub>, δυνάμενος νὰ περιστρέφεται περὶ τὸ παρασκευάσμα ὡς ἄξονα καταγράφει τὴν ἔντασιν τῆς σκεδαθείσης δέσμης. Τὸ κυλινδρικὸν γραμμοσκιασμένον τμήμα ἀποτελεῖ θωράκισιν ἔναντι νετρονίων (ἐκ μίγματος παραφίνης καὶ βόρακος) τὸ δὲ ἐντὸς αὐτοῦ μέλαν τμήμα ἀποτελεῖ θωράκισιν (ἐκ μολύβδου) ἔναντι ἀκτινοβολίας γ. Ἡ παγίς ἀπορροφᾷ τὴν διὰ τοῦ παρασκευάσματος διερχομένην δέσμη.

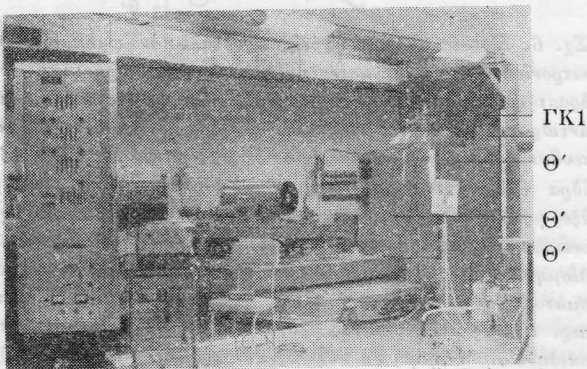
παρέχει την δυνατότητα εγκαταστάσεως και συγχρόνου λειτουργίας πολλών πειραματικών συσκευών, άφ' έτέρου δέ έκ τής ποιότητος τών λαμβανόμενων πληροφοριών (όταν τά μελετώμενα θέματα έχουν έκλεγή καταλλήλως).

Έκ τής άνωτέρω συζητήσεως προκύπτει ότι αί εγκαταστάσεις συσκευών περιθλάσεως νετρονίων πρέπει πάντοτε νά συνοδεύονται από εγκαταστάσεις άκτίων X, από τās όποιās θά λαμβάνονται όλοι αί δυνατά πληροφορία πρό τής χρησιμοποίησεως νετρονίων.

Είς τά σχήματα 6, 7 και 8 δίδονται πληροφορίες σχετικά πρός τήν πρώτην έν Έλλάδι εγκα-



Σχ. 7. Τμήμα (8) (βάσις) ΚΦΝ κατά τήν εγκατάστασιν αυτού. Β=Βάσις στηρίξεως τής συσκευής (συνολικού βάρους 12 τόννων). Π=Είς έκ τών πέντε ποδών στηρίξεως τής βάσεως. Α<sub>1</sub>=Αξων στηρίξεως μονοχρωμάτωρος (Μονοκρύσταλλος Ζη). Α<sub>2</sub>=Αξων στηρίξεως παρασκευάσματος. ΚΒ=Κάτω βραχίον, περιστρέφεται περί τόν άξονα Α<sub>1</sub>, φέρει δέ επ' αυτού τήν κυλινδρικήν θωράκισην (Σχ. 6) και τόν άνω βραχίονα ΑΒ. ΚΗ<sub>1</sub> και ΚΗ<sub>2</sub>=ήλεκτροικοί κινητήρες διά τήν κίνησιν του ΚΒ και ΑΒ. ΘΑ=Θωράκισις Απαριθμητού (έκ μίγματος παραφίνης και βόρακος). Είς τās άντιγας του ΑΒ και ΚΒ υπάρχουν όπαι διά τó σύστημα προγραμματισμού τών μετρήσεων.



Σχ. 8. Κρυσταλλικόν φασματόμετρον νετρονίων (8) έν λειτουργία. Άριστερά διακρίνεται τó ηλεκτρονικόν σύστημα προγραμματισμού και καταγραφής τών μετρήσεων.

τασταθεΐσαν και τεθεΐσαν είς λειτουργίαν (1964) συσκευήν περιθλάσεως νετρονίων (8).

#### IV. Έφαρμογαί είς προβλήματα Χημείας

Είς τó παρόν τμήμα (IV) θά αναφέρωμεν κατ' έπιλογήν μερικās άπό τās έφαρμογās τής περιθλάσεως νετρονίων είς προβλήματα ένδιαφέροντα τήν Χημείαν. Ό ένδιαφερόμενος, διά πληρεστέραν έννημέρωσιν, αναγνώστης δύναται νά ανατρέξη είς τήν άναφερομένην βιβλιογραφίαν (9, 10, 11, 12).

##### α) Καθορισμός θέσεως πυρήνων

Ό καθορισμός τών θέσεων τούτων διά τής περιθλάσεως άκτίων X στηρίζεται επί τής παραδοχής ότι ή κατανομή τών ήλεκτρονίων (ήλεκτρονικού νέφους) τών άτόμων παραμένει σφαιρική είς τήν περίπτωσιν κατά τήν όποιαν ταύτα εύρίσκονται είς τó κρυσταλλικόν πλέγμα. Τούτο άποτελεί ίκανοποιητικήν προσέγγισιν είς τήν περίπτωσιν βαρέων άτόμων. Άντιθέτως δι' έλαφρά άτομα ή προσέγγισις αύτη είναι άνεπαρκής. Παράδειγμα άποτελεί ή έρευνα δομής του γραφίτου (13) κατά τήν όποιαν διεπιστώθη ή όρθότης του υπό του Bernal προταθέντος προτύπου και ότι ή κατανομή ήλεκτρονίων ήτο όντος διάφορος.

Άνάλογοι έρευναι δυνατόν νά παρουσιάσουν ένδιαφέρον είς τήν μελέτην όργανικών κρυστάλλων και δη διά τήν αναζήτησιν λεπτομερειών είς τήν κατανομήν του ήλεκτρονικού νέφους.

##### β) Άτομα με παραπλήσιον άτομικόν άριθμόν.

Είς τήν περίπτωσιν ταύτην ή σκεδαστική ίκανότης (πλάτος σκεδάσεως  $|b|^2$ ) τών άτόμων τούτων διά τās άκτίνας X είναι πρακτικώς ή αύτή, ένω άντιθέτως διά τά νετρόνια δυνατόν νά παρουσιάσουν διαφοράς (τόσον είς τήν άπόλυτον τιμήν όσον και τó σημείον).

Τοιαύτα παραδείγματα παρουσιάζονται είς τήν μελέτην κρυσταλλικής δομής ώρισμένων κραματικών στοιχείων τής ομάδος του σιδήρου τών μεταβατικών μετάλλων (ώς π. χ. (14) F<sub>e</sub> C<sub>0</sub> και N<sub>13</sub> M<sub>n</sub> και τήν κρυσταλλικήν δομήν τύπου Spinel (ώς π. χ. (15) Mn<sub>C<sub>x</sub></sub> Fe<sub>2-x</sub> O<sub>4</sub>), είς τήν όποιαν αναζητείται ή κατανομή τών μεταλλικών άτόμων ανά τās τετραεδρικές και τās όκταεδρικές θέσεις τής κρυσταλλικής δομής.

##### γ) Άτομα με μεγάλην διαφοράν άτομικού άριθμού.

Είς τήν περίπτωσιν ταύτην λόγω μεγάλης διαφοράς τής ίκανότητος σκεδάσεως αί άκτίνες X δέν δύναται νά παράσχουν άκριβείς πληροφορίας διά τήν θέσην τών άτόμων τούτων είς τó κρυσταλλικόν πλέγμα. Άντιθέτως τούτο έπιτυγχάνεται διά χρησιμοποίησεως περιθλάσεως νετρονίων είς τά όποια αί διαφοραί ίκανότητος σκεδάσεως είναι γενικώς μικραί. Άντιπροσωπευτικά παραδείγματα τάξεων τοιούτων ένώσεων είναι:

(i) Υδρίδια: Νατρίου (16), Άσβεστίου (17), Χαλκού (18), Παλλαδίου (19).

(ii) Καρβίδια βαρέων μετάλλων: Βολφραμίου (20), Ούρανίου (21, 22).

(iii) Νιτρίδια: Ουρανίου (23).

(iv) Ώξειδια: Μολύβδου (24, 25), Ύδραργύρου (26, 27), Ουρανίου (28).

(v) Θέσεις ύδρογόνου εις: Άλογονίδια άμμωνίου (29, 30) και φωσφίδια και ύποφωσφίδια (31).

Τά άποτελέσματα ταύτα άποτελοϋν άφ' ένός συμπλήρωσιν τών γνώσεων έπί τής κρυσταλλικής δομής (Κρυσταλλοχημεία) τής ύλης, άφ' έτέρου δέ έπιτρέπουν τήν μελέτην του χημικού δεσμού μεταξύ τών στοιχείων και δή ιδιαιτέρως τών στοιχείων ύδρογόνου, όξυγόνου, άζώτου κλπ.

#### δ) Ίσοτοπική ύποκατάσταση

Ή περίπτωση αύτη είναι αντίστοιχος τής ισόμορφου ύποκαταστάσεως, ήτις χρησιμοποιείται συχνά εις τήν μέθοδον περιθλάσεως άκτίνων Χ, προκειμένου νά έξαχθοϋν συμπεράσματα σχετιζόμενα με παράγοντας μορφής τών άτόμων. Ή ίσοτοπική ύποκατάσταση είναι, κατ' άρχήν, άνωτέρα καθόσον αύτη, έν αντίθέσει προς τήν ισόμορφον ύποκατάστασιν, οϋδόλως έπηρεάζει τήν κρυσταλλικήν δομήν.

Ή μέθοδος αύτη δέν εύρίσκει έπί του παρόντος, εύρείαν έφαρμογήν λόγω τής δυσκολίας έξερέσεως τών άπαιτουμένων ποσοτήτων καθαρών ίσοτόπων και τής παρασκευής δειγμάτων.

Ή συνηθεστέρα περίπτωση ίσοτοπικής ύποκαταστάσεως είναι: ή του ύδρογόνου ύπο δευτερίου.

Εις τήν περίπτωση ίσοτοπικής ύποκαταστάσεως έλαφρών στοιχείων, παρά τó γεγονός ότι δέν έπηρεάζει τήν κρυσταλλικήν δομήν, δυνατόν νά έπιδρξ έπί τής τιμής του πλάτους ταλαντώσεως εις τρόπον ώστε νά άποδειχθί ένδιαφέρουσα μέθοδος μελέτης μοριακών ταλαντώσεως.

#### Συμπεράσματα

Ή μέθοδος περιθλάσεως νετρονίων συνεισέφερεν, κατά τó μικρόν (δεκαετία περίπου) διάστημα τής χρησιμοποιήσεώς της, σημαντικώς εις τήν μελέτην τής κρυσταλλικής δομής. Εις πολλές περιπτώσεις ή μέθοδος είναι άνωτέρα τής τών άκτίνων Χ, εις ώρισμένας δέ περιπτώσεις είναι άποκλειστική μέθοδος έρεύνης τών παρουσιαζομένων προβλημάτων.

Τó σοβαρόν μειονέκτημα τής μεθόδου είναι τó ύψηλόν κόστος λειτουργίας τών αντιδραστήρων, οί όποιοί άποτελοϋν τήν άπαιτουμένην πηγήν νετρονίων. Ή αντιμετώπισις του μειονεκτήματος τούτου έπιτυγχάνεται μόνον διά καλού προγραμματισμού συνόλου πειραμάτων και συντονισμού λειτουργίας αυτών, εις τρόπον ώστε ή κατά συσκευήν αναλογία του κόστους λειτουργίας του αντιδραστήρος νά είναι κατά τó δυνατόν μικρότερα.

Εϋχαριστίαι: Εϋχαριστώ θερμώς τήν Δίδα Α. Σταθάτου διά τόν κόπον δακτυλογραφήσεως του κειμένου εις τήν πρόχειρον και τελικήν αύτου μορφήν.

#### S U M M A R Y

*Application of neutron diffraction in Chemistry.*

By DENIS TSAKARISSIANOS \*

The basic principles of diffraction are exposed from the geometrical and physical point of view in order to demonstrate the advantages and disadvantages of neutron over x-ray diffraction method with respect to their applications to chemistry.

The article is followed by application of the method on magnetic materials and lattice dynamics.

\* Present address: Greek Atomic Energy Commission (N.R.C. «Democritus») Athens, Greece.

#### B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Bacon G. E.: «*Neutron Diffraction*», Clarendon Press, Oxford (1962).
2. James R. W.: «*The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*», C. Bell and Sons Ltd (1958).
3. Hosemann R. and Bagchi S. N.: «*Direct Analysis of Diffraction by Matter*», North Holland Publishing Company (1962).
4. Jones H.: «*Brillouin Zones and Electronic States in Crystals*», North Holland Publishing Co., Amsterdam (1960).
5. Mandl: «*Quantum Mechanics*». Butterworths Scientific Publications (1957).
6. Goedkoop J. A.: «*Lecture Notes*», Summer School in Mol (1963).
7. Zinn W. H.: *Phys. Rev.*, **71**, 752 (1947).
8. Τσακαρισιάνοσ Δ.: «*Έρευνα Ήλεκτρονίων Άγωγιμότητος Νι και Co διά Σκεδάσεως Άκτίνων Χ και Θεομικών Νετρονίων*», Αθήναι (1965).
9. Bacon G. E.: «*Application of Neutron Diffraction in Chemistry*», Pergamon Press, Oxford (1963).
10. Shull C. G. and Wollan E. O.: «*Applications of Neutron Diffraction to Solid State Problems*», Article in «*Solid State Physics*», Vol. **2**, p.p. 137-217. Edited by F. Seitz and D. Turnbull (1956).
11. Kothari L. S. and Singwi K. S.: «*Interaction of Thermal Neutrons with Solids*», Article in «*Solid State Physics*», Vol. **8**, p.p. 109-190. Edited by F. Seitz and D. Turnbull (1959).
12. Sidhu S. S., Heaton Le Roy and Mueller M. H.: «*Neutron Diffraction Techniques and their Applications to some Problems in Physics*», *J. Appl. Phys.* **30**, 1323-1340 (1959).
13. Bacon G. E.: *Acta Cryst.*, **5**, 492 (1952).
14. Shull C. G. and Siegel S.: *Phys. Rev.*, **75**, 1008 (1949).
15. Pickart S. J. and Nathans R.: *Phys. Rev.*, **116**, 317 (1959).
16. Shull C. G., et al.: *Phys. Rev.*, **73**, 842 (1948).
17. Bergsma J. and Loopstra B. O.: *Acta Cryst.*, **15**, 92 (1962).
18. Goedkoop J. A. and Andresen A. F.: *Acta Cryst.*, **8**, 118 (1955).

19. Worsham J. E., Wilkinson M. K. and Shull C. G.: *J. Phys. Chem. Sol.*, **3**, 303 (1957).
20. Leciejewicz J.: *Acta Cryst.*, **14**, 220 (1961).
21. Austin A. E.: *Acta Cryst.*, **5**, 492 (1959).
22. Atozi M. and Medrud R. C.: *J. Chem. Phys.*, **31**, 332 (1959).
23. Mueller M. M. and Knott H. W.: *Acta Cryst.*, **11**, 751 (1958).
24. Kay M. I.: *Acta Cryst.*, **14**, 80 (1961).
25. Leciejewicz J.: *Acta Cryst.*, **14**, 66 (1961).
26. Aurivillius K.: *Acta Chem. Scand.*, **10**, 852 (1956).
27. Aurivillius K. and Carlsson I. B.: *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1297 (1958).
28. Andresen A. F.: *Acta Cryst.*, **11**, 612 (1958).
29. Levy H. A. and Peterson J. W.: *Phys. Rev.*, **86**, 766 (1952).
30. — —: *J. Chem. Phys.*, **21**, 366 (1953).
31. Loopstra B. O.: Jener - Publications No 15, Institut for Atomenergi, Kzeller, Norway (1958).

## ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Συστηματικά άποκλίσεις από την άρχήν των αντίστοιχων καταστάσεων.** E. A. Guggenheim και C. J. Wormald. *J. Chem. Phys.* **42**, 3775 (1965).—Οι συγγραφείς ονομάζουν «άπλά ρευστά» ουσίες, αί όποιαί (ώς π.χ. αί Ar, Kr, Xe, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO και CH<sub>4</sub>) εις άέριον ή ύγρην κατάστασιν ύπακούουν εις την άρχήν των αντίστοιχων καταστάσεων, δεικνύουν δηλ. τά έξής τρία χαρακτηριστικά: 1) 'Η κρίσιμος τιμή του συντελεστού συμπιεστικότητος  $PV/RT$  είναι δι' όλας  $0.290 \pm 0.002$ . 2) 'Η τάσις των άτμών των,  $p$ , έξαρτάται έκ της θερμοκρασίας κατά την σχέση  $\ln(P_c/p) = A(T_c - T)/T$ , όπου  $P_c$  και  $T_c$  είναι ή κρίσιμος πίεσις και θερμοκρασία και  $A = 5.35 \pm 0.03$ . 3) 'Η έξάρτησις του δευτέρου συντελεστού virial,  $B$ , έκ της θερμοκρασίας δίδεται υπό της σχέσεως  $B/V_c = 0.430 - 0.886(T_c/T) - 0.694(T_c/T)^2$ . Ούτω, αί ιδιότητες ίσορροπίας δια τά άπλά ρευστά καθορίζονται υπό δύο ανεξαρτήτων παραμέτρων, π.χ.  $T_c$  και  $P_c$ . Εις τά λοιπά, όμως, ρευστά παρατηρούνται άποκλίσεις.

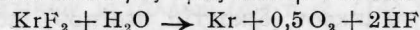
'Εν τούτοις μεταξύ των τελευταίων διακρίνονται κατηγοριαί ουσιών, ως π.χ. όμόλογοι σειραί ύδρογονανθράκων, δια τόν καθορισμόν των ιδιοτήτων ίσορροπίας των όποιων άρκεί ή γνώσις μιās μόνον επί πλέον παραμέτρου. Τάς ουσίας αυτές οι συγγραφείς ονομάζουν «κανονικά ρευστά».

'Εκτεταμένοι και άκριβείς προσδιορισμοί των συντελεστών  $B$ , κεκορεσμένων και 1-άκορεστων ύδρογονανθράκων, δεικνύουν ότι δια τά κανονικά ρευστά μία άπλή και χρήσιμος παράμετρος είναι ό αριθμός των άτόμων άνθρακος του κανονικού κεκορεσμένου ύδρογονάνθρακος, ό όποιος όμοιάζει με την ύπ' όψιν ουσίαν κατά τό δυνατόν περισσότερον. 'Ο αριθμός ούτος,  $n$ , δύναται να ύπολογισθί έκ της πειραματικής τιμής της σταθεράς  $A$ . 'Εκ του  $n$  και άνευ άλλων προϋποθέσεων δύναται να ύπολογισθί ή τιμή του  $(PV/RT)_c$  με άκρίβειαν 2% και ή τιμή του  $B/V_c$  με άκρίβειαν 1% εις  $T = \frac{1}{2} T_c$ .

Τά άνωτέρω δέν ισχύουν δια τά μη κανονικά ρευστά ως είναι τό ύδωρ, ή άμμωνία, αί άμίνια κλπ., δηλ. ουσίαί μεταξύ των μορίων των όποιων δύναται να

οχηματισθοϋν δεσμοί ύδρογόνου. Οι ύδρογονάνθρακες γενικώς δύναται να θεωρηθοϋν ως κανονικά ρευστά, ως έπίσης και τά CH<sub>3</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Cl, CCl<sub>4</sub> και C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.  
Κ. Πολυδωρόπουλος.

**Παρασκευή K<sub>2</sub>CrF<sub>6</sub> και φάσματα NMR αϋτου.** F. Schreiner, J. G. Malm και J. C. Hindman *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 25 (1965).—Τό διφθοριούχον κρυπτόν παρεσκευάσθη δι' ήλεκτρικών έκκενώσεων έντός μίγματος των στοιχείων του, εις ταπεινήν πίεσιν (20mm) και θερμοκρασίαν (-183°). 'Η αϋτή τεχνική άνεφέρειτο προηγουμένως εις την παρασκευήν τετραφθοριούχου κρυπτού, πλην όμως οι άνωτέρω έρευνηταί δέν άνευρον τοιοϋτον προϊόν, έργασθέντες εις μίγματα διαφορετικής αναλογίας ήτοι F:Kr από 1,1:1 έως 2:1 και μάλιστα είτε ή ψύξις έγέμετο υπό ύγρου άζώτου είτε υπό ύγρου όξυγόνου, με τά αϋτά πάντοτε άποτελέσματα. Τό καθαρόν προϊόν είναι λευκόν κρυσταλλικόν σώμα έξαχνούμενον εις θερμοκρασίαν κατωτέραν του 0° και διατηρούμενον έν ξηρώ δοχείω pyrex ή εις δοχείον έκ πολυχλωροτριφθοροαιθυλενίου. Είναι ίσχυρόν μέσον φθοριώσεως διατηρούμενον εις την θερμοκρασίαν του ξηρού πάγου (-78°), ένω εις την θερμοκρασίαν δωματίου διασπάται αϋτομάτως. 'Η άνάλυσις της έν λόγω ουσίας ώδήγησεν εις τόν τύπον K<sub>2</sub>CrF<sub>6</sub>, ή δε ύδρόλυσις αϋτου είναι άνάλογος πρός εκείνην του XeF<sub>2</sub> ήτοι:



'Αναφέρονται έπίσης αί μετρήσεις των φασμάτων NMR επί της χημικής μετατοπίσεως δια τό φθόριον-19, του K<sub>2</sub>CrF<sub>6</sub> διαλυθέντος έντός άνύδρου ύδροφθορικού όξέος. 'Η τιμή  $\sigma_F$  αϋτου εύρέθη ίση πρός  $(374 \times 10^{-6})$  δια διάλυμα 4,6 moles K<sub>2</sub>CrF<sub>6</sub> άνά kg ύδροφθορίου και  $(362 \times 10^{-6})$  δια διάλυμα 16,4 moles K<sub>2</sub>CrF<sub>6</sub> άνά kg HF, άμφοτέρων μετρηθέντων εις 0°. Αί τιμαί αϋταί συμφωνούν με εκείνην ήτις άναφέρεται εις δείγμα K<sub>2</sub>CrF<sub>6</sub>,  $(373 \times 10^{-6})$ , πράγμα τό όποίον καταδεικνύει ότι πράγματι αί μετρήσεις έγέγοντο επί του διφθοριούχου κρυπτού και όχι του τετραφθοριούχου. Τέλος θεωρητικοί ύπολογισμοί επί των δεσμών του K<sub>2</sub>CrF<sub>6</sub>, άνάλογοι πρός εκείνους επί XeF<sub>2</sub> ώδήγησαν εις τιμάς άποτελεσμάτων αί όποιαί συμφωνούν άπολύτως πρός τάς πειραματικάς ληφθείσας.  
I. Κοντογιαννάκος

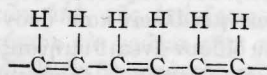


## ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΙΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟΥ (PVC)

Υπό ΘΕΟΔ. ΑΚΡΙΤΙΔΗ

Μία από τὰς πρώτας φροντίδας εἰς τὴν προετοιμασίαν μιᾶς συνθέσεως βασιζομένης ἐπὶ τοῦ PVC, εἶναι καὶ ἡ ἐκλογή τοῦ καταλλήλου σταθεροποιητοῦ.\* Ὡς ἡ λέξις δηλοῖ, ὁ σταθεροποιητὴς χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν σταθεροποίησιν τοῦ PVC. Διὰ τὴν διευκόλυνωμεν τὴν κατανόησιν τοῦ ρόλου ποὺ παίζει ἕνας σταθεροποιητὴς, θὰ προσπαθῆσωμεν νὰ δώσωμεν μίαν εἰκόνα τῶν μεταβολῶν, τὰς ὁποίας ὑφίσταται τὸ PVC.

Κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ PVC ὡς καὶ κατὰ τὴν ἐκθεσιν αὐτοῦ εἰς τὸ φῶς, λαμβάνουν χώραν ὀρισμέναι χημικαὶ ἀντιδράσεις, τῶν ὁποίων ἡ φύσις δὲν εἶναι πλήρως γνωστὴ. Γενικῶς ὅμως παραδεχόμεθα ὅτι τὸσον ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φωτὸς ὅσον καὶ τῆς θερμότητος λαμβάνουν χώραν: α) Ἀπελευθέρωσις HCl μὲ σύγχρονον ἐμφάνισιν διπλῶν δεσμῶν, καὶ ταυτοχρόνως ἐμφάνισις χρώματος προφανῶς λόγῳ τῶν συζυγιακῶν διπλῶν δεσμῶν.



β) Ὁξειδωσις τῶν διπλῶν δεσμῶν καὶ σχηματισμὸς καρβονυλικῶν καὶ καρβοξυλικῶν ομάδων, αἵτινες συντελοῦν ἐπίσης εἰς τὴν ἐμφάνισιν χρώματος, καὶ γ) Διάσπασις τῆς ἄλυσου καὶ ἐπανασύνδεσις μετ' ἄλλης παρακειμένης. Ὅλαι αὐταὶ αἱ μεταβολαὶ ἔχουν ὡς συνέπειαν τὴν ἐμφάνισιν ἢ ἀλλαγὴν τοῦ χρώματος τοῦ PVC καὶ τὴν μεταβολὴν τῶν φυσικῶν αὐτοῦ ἰδιοτήτων. Ἡ ἀλλαγὴ χρωματισμοῦ λαμβάνεται ὡς πρῶτον κριτήριον τῆς σταθερότητος τοῦ μίγματος. Βεβαίως ἡ ἐμφάνισις ἢ ἡ ἀλλαγὴ τοῦ χρώματος γίνεται εἰς συντομώτερον χρονικὸν διάστημα, ἀπ' ὅτι ἀπαιτεῖται διὰ τὴν μεταβολὴν τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων του.

Ὅλας αὐτὰς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις καὶ γενικῶς τὰς μεταβολὰς τὰς ὁποίας ὑφίσταται ἕνα μὴ σταθεροποιημένον PVC καλεῖται νὰ τὰς παρεμποδίσῃ ἢ ἀναστρίψῃ ὁ σταθεροποιητὴς.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω γίνεται ἀντιληπτὸν ὅτι ἕνας καλὸς σταθεροποιητὴς πρέπει νὰ ἔχῃ ὅσον τὸ δυνατόν περισσοτέρας ἰκανότητάς ἐκ τῶν κάτωθι:

1. Νὰ συγκρατῇ τὸ ἀπελευθερούμενον HCl ἢ τὸ νὰ ἀντιδρᾷ μετ' αὐτοῦ.

2. Νὰ ἀντιδρᾷ μὲ τοὺς διπλοῦς δεσμοὺς ἵνα ἀποφεύγεται ἡ ἐμφάνισις χρώματος.

3. Νὰ ἐνεργῇ ὡς παγίς τῶν ἐλευθέρων ριζῶν ἵνα παρεμποδίσῃ τὴν αὐτοκατάλυσιν τῶν ἤδη ἀναφερομένων ἀντιδράσεων.

\* Ὁ σταθεροποιητὴς δύναται νὰ εἶναι μία καθορισμένη χημικὴ συνθέσεως ἔνωσις ἢ καὶ συνδυασμὸς διαφόρων χημικῶν ἐνώσεων.

4. Νὰ ἀπορροφᾷ τὴν υπεριώδη ἀκτινοβολίαν.

5. Νὰ ἐνεργῇ ὡς ἀντιοξειδωτικὸν ὥστε νὰ παρεμποδίσῃ τὸν σχηματισμὸν ὑπεροξειδίων.

Διεξαχθεῖσαι βασικαὶ μελέται ἀποδεικνύουν ὅτι ἐνῶ οἱ σταθεροποιηταὶ δὲν δύνανται νὰ παρεμποδίσουν πλήρως τὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ PVC, δύνανται νὰ παρεμποδίσουν τὴν ἐπιτάχυνσιν τῆς ἀποσύνθεσεως, ἥτις ὑποβοηθεῖται ὑπὸ τῶν προϊόντων τῆς ἀποικοδομήσεως.

Οἱ σταθεροποιηταὶ λοιπὸν εἶναι ἐκεῖνοι οἱ ὁποῖοι «ἐπισκευάζουν» τὰς καταστροφὰς ποὺ ἐπῆλθον εἰς τὸ PVC, λόγῳ τῆς ἀποσύνθεσεως, συγχρόνως δὲ κατευθύνουν τὴν ἀποικοδόμησιν πρὸς ὀλιγωτέραν ἐπιβλαβῆ μορφήν\*\*, καὶ τέλος μηδενίζουν τὰς ἀποικοδομητικὰς ἐνεργείας τῶν διαφόρων συστατικῶν τῆς συνθέσεως.

### Ἱστορικὴ ἐξέλιξις

Ἡ παρούσα πείρα ἢ σχετιζομένη μὲ τὴν χρῆσιν τῶν σταθεροποιητῶν εἶναι ἀπόρροια πείρας τοῦ παρελθόντος, τῆς τεχνικῆς προόδου καὶ τῶν βιομηχανικῶν ἐφαρμογῶν εἰς τοιοῦτον βαθμὸν ὥστε ἡ ἐξέτασις ὅλων αὐτῶν καθίσταται ἀναγκαία.

Κατωτέρω παραθέτομεν πίνακα τῶν πλέον σημαντικῶν ἐξελιξεων κατὰ χρονολογικὴν σειρὰν.

1. Σταθεροποιητὴς μολύβδου. 2. Σταθεροποιητὴς ὀργανικῶν ἐνώσεων κασσιτέρου. 3. Ἄλατα καδμίου. 4. Μίγματα καδμίου-βαρίου. 5. Μίγματα καδμίου βαρίου + ὀργανοφωσφορώδης ἔνωσις γνωστὴ ὡς Chelator\*\*\*. 6. Μίγματα καδμίου-βαρίου + ὀργανοφωσφορώδης ἔνωσις + ἐποξειδωμένος πλαστικοποιητὴς (εἰς μικρὰς συγκεντρώσεις). 7. Διαλυτὰ ἄλατα τοῦ καδμίου μὲ φαινολικά ἄλατα τοῦ βαρίου + ὀργανοφωσφορώδη ἔνωσις + ἐποξειδωμένα ἔλαια + ἀπορροφητὰς υπεριώδους ἀκτινοβολίας. 8. Ἄλατα ψευδαργύρου μὲ ἄλατα μετάλλων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν.

Πρὶν προχωρήσωμεν εἰς τὴν ἐξέτασιν τῶν σταθεροποιητῶν πρέπει νὰ τονίσωμεν ὅτι τὰ κυριώτερα κριτήρια διὰ τὴν ἐπιλογὴν αὐτῶν εἶναι ἀπ' ἐνὸς ἡ ἐπιτευξίς ἐπιθυμητοῦ ἀρχικοῦ χρώματος καὶ ἀπ' ἑτέρου ἡ καλὴ θερμικὴ ἀντοχὴ αὐτοῦ.

### Σταθεροποιητὴς μολύβδου

Οἱ σταθεροποιηταὶ τοῦ μολύβδου παρέχουν καλὴν

\*\* Εἰς τὸ κεφάλαιον «σταθεροποιητὴς καδμίου» δίδεται σχετικὸν παράδειγμα.

\*\*\* Chelators ὀνομάζονται ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι δεσμεύουν τὰ ἐντὸς τοῦ PVC μεταλλικὰ ἰόντα, τὰ ὁποῖα θὰ ἠδύναντο νὰ δράσουν καταλυτικῶς εἰς τὴν διάσπασιν τοῦ PVC.

θερμικήν άντοχήν και χαρακτηρίζονται εκ τής προοδευτικής και ούχι άποτόμου άλλαγής χρώματος (ως συμβαίνει με τους σταθεροποιητάς καδμίου και ψευδαργύρου), ήτις έπέχεται λόγω άποσυνθέσεως. Μερικοί μάλιστα από τους σταθεροποιητάς του μολύβδου παρέχουν έξαιρετικήν σταθερότητα εις τὸ φῶς. Άλατα του μολύβδου τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται ὡς σταθεροποιητὰ εἶναι :

Στεατικός μολύβδος, διβασικός στεατικός μολύβδος, διβασικός άνθρακικός μολύβδος, τριβασικός θειικός μολύβδος, διβασικός φωσφορώδης μολύβδος, διβασικός φθαλικός μολύβδος, διβασικός σαλικυλικός μολύβδος κ.λ π.

Οἱ σταθεροποιητὰ του μολύβδου χρησιμοποιοῦνται εις πολλάς εφαρμογὰς του PVC. Μολονότι ὅμως εκπληροῦν τὸν πρωταρχικὸν σκοπὸν του σταθεροποιητοῦ, ἐν τούτοις μερικὰ ἀπὸ τὰς δευτερευούσας ιδιότητάς των, ἐπιβάλλουν σοβαροὺς περιορισμοὺς εις τὴν χρῆσιν των λόγω : 1) Τῆς τοξικότητός των. 2) Τῆς ιδιότητός των νὰ ἀντιδρῶν μετὰ τῶν θειούχων ἐνώσεων και παρέχουν ἔγχρωμα προϊόντα σχηματιζομένων οὕτω κηλίδων, ὀφειλομένων εις τὸν σχηματισμὸν θειούχου μολύβδου (Sulphur Staining). 3) Τῆς ἀδυναμίας των νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν παραγωγὴν διαφανῶν προϊόντων.

Οἱ σταθεροποιητὰ του μολύβδου χρησιμοποιοῦνται εὐρύτατα εις συνθέσεις PVC δι' ἠλεκτρικὰ καλώδια. Αἱ καλύτεραι συνθέσεις διὰ ἠλεκτρικὰς εφαρμογὰς ἐπιτυγχάνονται διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως του διβασικοῦ φθαλικοῦ μολύβδου. Ἡ χρησιμοποιήσις του ἄλατος αὐτοῦ του μολύβδου ἔναντι τῶν ἄλλων ἐπιβάλλεται εις ὅλας τὰς περιπτώσεις ὅπου ἀπαιτεῖται α) ἡ διατήρησις τῆς ἐπιμηκύνσεως β) ἐλαχίστη ὁσμῆ.

Ὁ στεατικός μολύβδος παρουσιάζει και λιπαντικὰς ἰκανότητας, ἔχει ὅμως περιορισμένην ἰκανότητα ἐνσωματώσεως εις συνθέσεις PVC.

Ὁ διβασικός φωσφορώδης μολύβδος παρέχει τὴν καλύτεραν ἐξ ὄλων τῶν σταθεροποιητῶν του μολύβδου προστασίαν ἀπὸ τὴν ὑπεριώδη ἀκτινοβολίαν.

Ὁ τριβασικός θειικός μολύβδος παρέχει τὴν καλύτεραν θερμικὴν άντοχήν ἐξ ὄλων τῶν σταθεροποιητῶν του μολύβδου.

Τέλος πρέπει νὰ τονισθῆ ὅτι ἡ σταθεροποιητικὴ ἰκανότης ἐνὸς σταθεροποιητοῦ μολύβδου δὲν ἐξαρτᾶται ἐκ του ὀλικοῦ περιεχομένου αὐτοῦ εις μολύβδον, ἀλλ' ἐκ του περιεχομένου ποσοστοῦ τὸ ὁποῖον δύναται νὰ ἀπελευθερωθῆ και νὰ ἀντιδράσῃ.

### Ὁργανοκασσιτερικὰ ἐνώσεις

Ἡ ἀνακάλυψις τῶν ὀργανοκασσιτερικῶν σταθεροποιητῶν ἤνοιξεν τὴν ὁδὸν πρὸς τὴν τεχνολογίαν τῆς σταθεροποιήσεως του PVC. Διὰ πρώτην φορὰν κατέστη δυνατὴ ἡ παραγωγή προϊόντων με κρυσταλλικὴν διαφάνειαν, καλὴν θερμικὴν άντοχήν, καλὴν άντοχήν εις τὸ φῶς και ἀπληλαγμένην του κινδύνου ἐμφανίσεως ἐγχρωμῶν προϊόντων ἐκ τῆς ἀντιδράσεως μετὰ θειούχων ἐνώσεων.

Οἱ τύποι τῶν ὀργανοκασσιτερικῶν ἐνώσεων ποὺ ἀνεπτύχθησαν συμπεριελάμβανον διβούτυλο-διλαυρικὸν κασσίτερον και διβούτυλο-μηλεϊνικὸν κασσίτερον

ὡς και θειοπαράγωγα τῶν ὀργανοκασσιτερικῶν ἐνώσεων. Ὅλοι οἱ ὡς ἄνω τύποι χρησιμοποιοῦνται βιομηχανικῶς παρὰ τὴν ὑψηλὴν τιμὴν των. Ὁ διβούτυλο-διλαυρικὸς κασσίτερος ἔχει και λιπαντικὰς ἰκανότητας ὃ δὲ διβούτυλο-μηλεϊνικὸς κασσίτερος εἶναι λίαν ἀποτελεσματικὸς ὡς πρὸς τὴν θέρμανσιν, λόγω ὅμως του περιορισμένου του «συμβαίαστοῦ» του (compatibility), δίδει κάποιαν κολλητικότητα (tackiness). Συνδυασμὸς τῶν δύο αὐτῶν προϊόντων δίδει καλὰ ἀποτελέσματα.

Αἱ θειοῦχοι ὀργανοκασσιτερικὰ ἐνώσεις εἶναι οἱ πλέον ἰσχυροὶ ἔναντι τῆς θερμάνσεως σταθεροποιητὰ, οἱ ὁποῖοι ἀνεπτύχθησαν μέχρι σήμερον. Ἡ ἀνάπτυξις των ἔλαβε χώραν μετὰ ἑπταετίαν ἀπὸ τῆς ἐμφανίσεως τῶν ὀργανοκασσιτερικῶν σταθεροποιητῶν. Ἐκ τῆς κατηγορίας αὐτῆς ὑπάρχουν δύο γενικοὶ τύποι, τὰ ἀλκυλο-μερκαπτίδια κασσίτερου και τὰ ἀλκυλοκασσιτερικὰ παράγωγα τῶν θειοξέων. Ἡ δευτέρα κατηγορία ἔχει μικροτέραν ἰκανότητα λιπάνσεως και καλύτερον ἀρχικὸν χρῶμα ἀπὸ τὰ μερκαπτίδια.

Ἡ σταθερότης εις τὸ φῶς τῶν προϊόντων τούτων εἶναι μικρὰ και ἡ ὁσμῆ των ἔντονος.

Παρὰ τὰ δύο ἀνωτέρω μειονεκτήματα των εὐρίσκουν χρῆσιν εις μὴ πλαστικοποιημένας συνθέσεις PVC (Rigid PVC) λόγω τῆς ἐξαιρετικῆς θερμικῆς άντοχῆς των. Οἱ τύποι αὐτοὶ τῶν σταθεροποιητῶν δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν παρουσία σταθεροποιητῶν μολύβδου και ἄλλων μετάλλων καθ' ὅσον δι' ἀντιδράσεως μετὰ του θείου δίδουν ἀνεπιθυμητοὺς ἀποχρώσεις.

Εἰδικοὶ ὀργανοκασσιτερικοὶ σταθεροποιητὰ χρησιμοποιοῦνται εις μὴ πλαστικοποιημένας συνθέσεις PVC, προοριζομένας διὰ σωλήνας διοχετεύσεως ποσίου ὕδατος και τοῦτο λόγω τῆς μικρᾶς ἐκχυλίσεως ποὺ ὑφίστανται ὑπὸ του ὕδατος. Εἰς τὴν Εὐρώπην ἐπιτρέπεται ἡ χρῆσις μερικῶν ἐκ τῶν ὀργανοκασσιτερικῶν ἐνώσεων διὰ τὴν κατασκευὴν προϊόντων, τὰ ὁποῖα θὰ ἔλθουν εις ἐπαφὴν με τροφὰς. Ἀντιθέτως εις Ἀμερικὴν οὐδεμία ἐγκρισις ἐδόθη μέχρι στιγμῆς ὑπὸ τῆς Food and Drug Administration (F.D.A.) διὰ τὴν χρῆσιν τῶν σταθεροποιητῶν αὐτῶν πρὸς τὸν ὡς ἄνω σκοπὸν.

Αἱ τιμαὶ τῶν ὀργανοκασσιτερικῶν σταθεροποιητῶν εἶναι πολὺ ὑψηλαὶ και ὡς ἦτο φυσικὸν ἐστάθησαν ἐμπόδιον εις τὴν γενίκευσιν τῆς χρήσεώς των. Χρησιμοποιοῦνται δὲ μόνον εις εἰδικὰς περιπτώσεις ἤτοι ἐκεῖ ὅπου οἱ ἄλλοι σταθεροποιητὰ δὲν δύναται νὰ ἀνταπεξέλθουν.

### Σταθεροποιητὰ καδμίου

Ὡς ἦτο φυσικὸν, λόγω τῆς ὑψηλῆς τιμῆς τῶν ὀργανοκασσιτερικῶν ἐνώσεων, ἡ ἔρευνα ἐστράφη πρὸς τὴν ἀνεύρεσιν σταθεροποιητῶν βασιζομένων ἐπὶ ἄλλων μετάλλων. Ἡ ἔρευνα δὲ αὐτὴ ὠδήγησεν εις τὴν ἀνάπτυξιν τῶν σταθεροποιητῶν καδμίου, ἤτις ἀπεδείχθη σημαντικῆς βιομηχανικῆς σπουδαιότητος.

Άλατα του καδμίου με δξέα ἀπὸ του ὀξικου μέχρι και του στεατικού δίδουν προϊόντα με καλὸν ἀρχικὸν χρῶμα και καλὴν σταθερότητα εις τὸ φῶς. Ἐκ τῶν ἁλάτων του καδμίου ἀρχικῶς ἐχρησιμοποιήθη τὸ ναφθενικὸν κάδμιον, με τὸ ὁποῖον ἐπετεύχθησαν θαυ-

μάσιον αρχικόν χρώμα και διαφάνεια. Ἡ σταθερότης ὅμως ὡς πρὸς τὴν θέρμανσιν ὄλων τῶν ἀλάτων τοῦ καδμίου ἦτο τελείως ἀνεπαρκής, καθ' ὅσον κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς θερμικῆς κατεργασίας τοῦ μίγματος μετὰ μικρὸν χρονικὸν διάστημα καθίστατο τοῦτο μέλαν.

Ἡ ἀνάμιξις ἢ ἡ συγκαθίζις τῶν ἀλάτων τοῦ καδμίου μετὰ καρβοξυλικῶν ἀλάτων τοῦ βαρίου ἐβελτίωσαν τὴν θερμικὴν ἀντοχὴν τῶν πρώτων.

Ἐκ τῶν ἐνώσεων τοῦ βαρίου ὡς ἢ πλέον ἱκανοποιητικὴ πὺν εὑρέθη διὰ τὸν ὡς ἄνω σκοπὸν ἦτο τὸ Κικινελαϊκὸν βάριον. Οὕτω, ὁ συνδυασμὸς καπρυλικοῦ καδμίου καὶ κικινελαϊκοῦ βαρίου ἀπετέλεσε τὸ πρῶτον σύστημα σταθεροποιήσεως τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποιήθη εἰς εὐρεϊαν κλίμακα. Διὰ καταλλήλου προσαρμογῆς τῶν ἀναλογιῶν τοῦ καδμίου ὡς πρὸς τὸ βάριον δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν διαφόρους ἀποχρώσεις ὡς πρὸς τὸ ἀρχικὸν χρώμα, διαφάνειαν καὶ προσοδευτικὴν μεταβολὴν χρώματος. Γενικῶς ὅσον ἢ συγκέντρωσις εἰς βάριον γίνεται μεγαλυτέρα τόσο καλυτέρα καθίσταται ἢ θερμικὴ σταθερότης εἰς βάρος τοῦ ἀρχικοῦ χρώματος. Ὁ τρόπος κατὰ τὸν ὁποῖον τὰ ἄλατα τοῦ καδμίου βελτιώνουν τὸ ἀρχικὸν χρώμα εἶναι δυνατόν νὰ παρακολουθηθῆ διὰ τῆς ἐπεξεργασίας μιᾶς συνθέσεως PVC περιεχοῦσης 1,2 μέρη λαυρικοῦ βαρίου ἀνὰ 100 μέρη PVC καὶ 1 μέρος ἐνὸς φωσφορῶδου σταθεροποιητοῦ ἀνὰ 100 μέρη PVC εἰς ζυμωτήριον καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 162°C. Μετὰ πάροδον 5 λεπτῶν ἀπὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς κατεργασίας εἰς τὸ ζυμωτήριον τὸ χρώμα τῆς συνθέσεως ἀρχίζει νὰ γίνεται ἐρυθρὸν ἀν δὲ κατὰ τὴν στιγμὴν αὐτὴν προστεθοῦν 0,8 μέρη λαυρικοῦ καδμίου θὰ παρατηρήσωμεν ὅτι τὸ χρώμα τῆς συνθέσεως μετὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου καθίσταται προσοδευτικῶς ἀνοικτότερον. Ἀπὸ τὰς γενομένας παρατηρήσεις ἐπὶ τῶν χρήσεων τῶν διαφόρων ἀλάτων τοῦ βαρίου διεπιστώθη ὅτι τὸ κικινελαϊκὸν βάριον ἔδωσε καλυτέραν θερμικὴν ἀντοχὴν ἀπὸ ἄλατα τοῦ βαρίου μετὰ κεκορεσμένα ὀξεῖα. Πιθανῶς ἕνας λόγος τῆς συμπεριφορᾶς αὐτῆς τῆς ἀκορέστου ἐνώσεως εἶναι ἢ ὑπαρξίς διπλοῦ δεσμοῦ, ὅστις ὑποκείμενος εἰς ὀξειδῶσιν παίζει τὸν ρόλον τοῦ ἀντιοξειδωτικοῦ. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ, ἢτοι ἢ διὰ τῆς ἐνεργείας ὡς ἀντιοξειδωτικοῦ τοῦ ἀκορέστου ἄλατος τοῦ βαρίου καλυτέρα θερμικὴ ἀντοχὴ, δὲν ἦτο λίαν ἐπιθυμητόν, καθ' ὅσον τὰ προϊόντα τῆς ὀξειδώσεως ὡς ἔγχρωμα προσέδιδαν βαθύτερον χρώμα εἰς τὸ PVC. Δὲν πρέπει δὲ νὰ μᾶς διαφεύγῃ ὅτι τὸ ἀρχικὸν χρώμα πὺν ἐλάμβανον διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ πρώτου συστήματος καδμίου - βαρίου ἦτο κιτρινωπόν.

Ὡς ἤδη ἀνεφέρθη ἢ δρᾶσις τοῦ κικινελαϊκοῦ ὡς ἀντιοξειδωτικοῦ ἐβελτίωνε τὴν θερμικὴν ἀντοχὴν, δι' αὐτὸ ἢ ἔρευνα ἐστράφη πρὸς τὴν ἀνεύρεσιν ὕλικῶν τὰ ὁποῖα θὰ ἔπαιζον τὸν ρόλον τοῦ ἀντιοξειδωτικοῦ. Ἡ ἔρευνα αὐτὴ κατέληξεν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τριτοταγῶν φωσφιδίων. Τὰ προϊόντα αὐτὰ γνωστὰ ὡς chelators, ἀντιπροσωπεύονται ἀπὸ τὸ πρῶτον προϊόν τοῦ εἴδους πὺν ἐκνυλοφόρησε ἐμπορικῶς, τὸ φωσφορῶδες τριφαινύλιον. Ἡ προσθήκη μικροῦ ποσοστοῦ ἐκ τοῦ chelator εἰς τὸ σύστημα βαρίου - καδμίου βελτιώνει τὸ ἀρχικὸν χρώμα καὶ ἐπαυξάνει εἰς τὸ διπλάσιον ἢ καὶ τριπλάσιον τὴν θερμικὴν ἀντοχὴν. Ἡ παρουσία ἐνὸς

chelator εἰς ἕνα συνδυασμὸν κεκορεσμένων ἀλάτων βαρίου - καδμίου μᾶς παρέχει ἐξαιρετικὴν θερμικὴν ἀντοχὴν. Εἰς τὸ σύστημα πλέον βαρίου - καδμίου chelator ἐξακολουθοῦν νὰ ὑπάρχουν μειονεκτήματα. Τὰ κικινελαϊκὰ ἐξακολουθοῦν νὰ μὴ δίδουν καλὸν ἀρχικὸν χρώμα.

Ἀναμφιβόλως τὰ λαυρικά θὰ ἐξουδετέρωναν τὰ κικινελαϊκὰ ἐὰν τὰ κεκορεσμένα ἄλατα δὲν παρουσίαζαν τὴν τάσιν νὰ προκαλοῦν plate out. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ μὴ συμβιβαστὸν ὄρισμένων συστατικῶν μιᾶς συνθέσεως PVC ὑπὸ τὰς συνθήκας ἐργασίας μετὰ ἐπακόλουθον τὴν ἐναπόθεσιν τῶν γενικῶς ἐπὶ τῶν μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν τῶν μηχανημάτων. Ἡ ἐναπόθεσις αὐτὴ ἐπηρεάζει δυσμενῶς τὴν ποιότητα τοῦ παραγομένου φύλλου ἐκ PVC καὶ ἐπὶ πλέον δυσχεραίνει τὴν ἐν θερμῷ συγκόλλησιν τῶν φύλλων μειώνει δὲ καὶ τὴν ἱκανότητα τυπώσεως τῶν προϊόντων. Μία ἀπὸ τὰς συνήθεις αἰτίας προκλήσεως «plate out» εἶναι οἱ σταθεροποιηταί. Τὰ μεταλλικὰ ἄλατα τῶν στεατικῶν, λαυρικῶν καὶ μυριστικῶν ὀξέων προκαλοῦν plate out.

Ἀμφότερα τὰ συστήματα ἐχρησιμοποιήθησαν εὐρύτατα μέχρις ὅτου ἐμφανίσθησαν οἱ ἐποξειδωμένοι πλαστικοποιηταί περὶ τὸ 1950.

Ἡ προσθήκη ἐποξειδωμένων προϊόντων ὡς τὸ ἐποξειδίου τοῦ ἐλαίου τῆς σόγιας (εἰς ποσοστὸν 3-10% ἐπὶ τοῦ πλαστικοποιητοῦ), εἰς τὸ σύστημα βαρίου - καδμίου chelator ἐβοήθησεν εἰς μέγα βαθμὸν τὴν αὐξίσην τῆς θερμικῆς σταθερότητος τοῦ συστήματος λόγω τῆς συνεργαστικῆς τῶν δρᾶσεως, ὡς καὶ εἰς τὴν βελτίωσιν τῆς σταθερότητος εἰς τὸ φῶς.

Τὸ σύστημα πλέον βαρίου - καδμίου + chelator + ἐποξειδίου εὐρεν εὐρεϊαν καὶ γενικὴν χρῆσιν εἰς τὴν βιομηχανίαν τοῦ PVC. Ἡ προσθήκη ὅμως τοῦ ἐποξειδίου εἰς τὸ σύστημα βαρίου - καδμίου + chelator, ἐκτὸς τῶν ἐπιθυμητῶν πλεονεκτημάτων τὰ ὁποῖα μᾶς προσέφερε, ἔδωσεν ἀφορμὴν εἰς τὴν ἐμφάνισιν ἐξανθήσεως, ὡς ἐπίσης ἐμφάνισιν κολλητικότητος τῆς ἐπιφανείας τῶν προϊόντων μετὰ ἐπακόλουθα τὸ plate out ἐπὶ τῶν κυλίνδρων βαθυτυπώσεως (embossers) ὡς καὶ ἐπὶ τῶν φιλιερῶν τῶν κεφαλῶν τῶν μηχανῶν ἐκβολῆς.

Ἡ ἐξέτασις τοῦ φαινομένου ἀπέδειξεν ὅτι τοῦτο ὀφείλετο εἰς τὴν χρῆσιν τῶν ἐποξειδίων ἐν συνδυασμῷ μετὰ ἀκορέστους ἐνώσεις, ὡς τὰ κικινελαϊκὰ ἄλατα τοῦ βαρίου καὶ καδμίου καθ' ὅσον ταῦτα ἀντιδρῶν μετὰ ἀποτελεσματικὸν σχηματισμὸν προϊόντων τὰ ὁποῖα δὲν παρουσιάζουν καμμίαν ἱκανότητα ἐνσωματώσεως ἐντὸς τοῦ PVC. Κατόπιν τῶν παρατηρήσεων αὐτῶν ἢ χρῆσις τῶν κικινελαϊκῶν ἀλάτων τοῦ βαρίου καὶ καδμίου περιορίσθη εἰς τὸ ἐλάχιστον πρὸς ὄφελος τῶν ἀλάτων τῶν κεκορεσμένων ὀξέων. Τὸ πρόβλημα ὅμως τοῦ plate out παρέμεινε, μέχρις ὅτου ἀνεπτύχθησαν ὑγροὶ σταθεροποιηταί βάσεως φαινολικοῦ βαρίου.

Οἱ ὑγροὶ σταθεροποιηταί τοῦ εἴδους αὐτοῦ δίδουν ὄχι μόνον ἐξαιρετικὴν διαφάνειαν, ἐλάχιστον plate out καὶ προσοδευτικὴν ἀλλαγὴν τῶν χρωμάτων, ἀλλὰ καὶ ἐξαιρετικὴν ἀντοχὴν εἰς τὸ φῶς. Τὸ σύστημα αὐτὸ τῶν ὑγρῶν σταθεροποιητῶν περιέχει ἐπίσης μίαν ὀργανοφωσφορῶδη ἔνωσιν ὡς π.χ. φωσφορῶδες τριφαινύλιον. Ἄλλαι φωσφορῶδες ἐνώσεις πλεονεκτοῦν διότι

παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα εις την υδρολύσειν, ήτις είναι επακόλουθον τής απορροφήσεως υγρασίας εκ του ατμοσφαιρικού αέρος. Υδρολυόμεναι φωσφορώδεις ενώσεις είναι λίαν επιβλαβείς δια την θερμικήν σταθερότητα.

#### Σταθεροποιηταί ψευδαργύρου

Ἡ ἐπομένη ἐξέλιξις πού ἐπῆλθε σχεδόν ταυτοχρόνως ἀφεώρα τὸν τρόπον τής χρησιμοποιήσεως τῶν ἐνώσεων τοῦ ψευδαργύρου. Τὰ ἄλατα αὐτὰ δὲν ἔχαιρον καμμίας ἐκτιμήσεως μέχρις οὗ ἤρχισεν ἡ ἔρευνα διὰ τὴν ἐξεύρεσιν μὴ τοξικῶν σταθεροποιητῶν οἱ ὅποιοι νὰ ἱκανοποιῶν τὰς ἀπαιτήσεις τής F.D.A.

Ὁ στεατικός ψευδαργύρος δίδει ἐξαιρετικὸν ἀρχικὸν χρώμα, ἀλλὰ διὰ πολὺν περιορισμένον χρόνον, μετὰ τὴν παρόδον τοῦ ὁποίου ἐπέρχεται ἀπότομος μελάνωσις τής συνθέσεως.

Παρατηροῦμεν δηλαδὴ τὰ ἴδια ἀποτελέσματα τὰ ὅποια λαμβάνομεν μετὰ τὸ κάδμιον μετὰ τὴν διαφοράν, ὅτι ὁ χρόνος πού ἀπαιτεῖται μέχρις οὗ ἐπέλθῃ τὸ μαύρισμα εἶναι πολὺ μικρότερος διὰ τὸν ψευδαργύρον.

Τὰ καρβοξυλικά ἄλατα τοῦ ἀσβεστίου, ἐνῶ αὐτὰ καθ' ἑαυτὰ εἶναι μᾶλλον ἀσθενεῖς σταθεροποιηταί, παρουσιάζουν πολὺ ἐνδιαφέρουσαν συνεργαστικὴν δράσιν ὅταν χρησιμοποιηθοῦν ἐν ἀναμίξει μετὰ τὸν ψευδαργύρον.

Ὁ στεατικός ψευδαργύρος ἐν συνδυασμῷ μετὰ βενζοϊκὸν ἀσβέστιον ἔδωσαν προϊόντα μετρίως σταθεροποιητῶν, ὅταν ὁμοῦς ὁ συνδυασμὸς αὐτὸς ἐχρησιμοποιήθη μαζί μετὰ ἐποξειδίου ἐλαίου σόγιας, ἡ σταθερότης ἐβελτιώθη εἰς σημεῖον ἀφάνταστον. Μία περαιτέρω ἐλαφρὰ βελτίωσις εἰς τοὺς μὴ τοξικοὺς σταθεροποιητῶν δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν διὰ τής χρησιμοποιή-

σεως παραγῶγων τής βουτυλο-παρακρεζόλης.

Μετὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου ἐγένετο γνωστὸν ὅτι ὠρισμένα ρητῖνα ἐμφανίζουσι καλύτεραν θερμικὴν ἀντοχὴν ὅταν τὸ σύστημα τής σταθεροποιήσεως περιέχῃ μικρὰς ποσότητας ψευδαργύρου, ἐνῶ ἀντιθέτως ἄλλων ρητινῶν ἡ θερμικὴ ἀντοχὴ δὲν ἐπηρεάζεται ἢ καὶ ἐπηρεάζεται ἀντιστρόφως.

Ἡ διαφορὰ βεβαίως αὐτὴ προκύπτει ἐκ τῶν διαφορῶν πού ὑπάρχουν εἰς τὰς ρητῖνας, ἤτοι ἐκ τῶν ξένων ὑλῶν πού παραμένουν εἰς τὰς ρητῖνας κατὰ τὸν πολυμερισμὸν αὐτῶν, καὶ αἱ ὁποῖαι ξένα ὑλικά διαφέρουν ἀπὸ ρητίνην εἰς ρητίνην ὅχι μόνον ὡς πρὸς τὴν φύσιν, ἀλλὰ καὶ εἰς τὰ ποσοστὰ πού συναντῶνται.

Μία σύνθεσις PVC σταθεροποιημένη μετὰ σύστημα βαρίου-καδμίου μόνον, καθίσταται κιτρίνη παρουσία θειούχων ἀλάτων, ἐὰν ὁμοῦς εἰς τὴν σύνθεσιν συμπεριληφθῇ ψευδαργύρος, τότε τὸ «κιτρίνισμα» μειώνεται σημαντικῶς ἢ καὶ ἐξαλείφεται. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν πολλοὶ σύνθετοι σταθεροποιηταί περιέχουν καὶ ὑγρὰς ψευδαργυρικὰς ἐνώσεις διαλελυμένας ἐντὸς τοῦ πλαστικοποιητοῦ. Ἐπίσης κυκλοφοροῦν ὑγροὶ σταθεροποιηταί τοῦ τύπου βαρίου-καδμίου, οἱ ὅποιοι δύνανται νὰ ἀναμιχθοῦν ἐπωφελῶν μετὰ ἀναλόγους ποσότητας ὑγρῶν προϊόντων ψευδαργύρου, ἕκαστος τῶν ὁποίων περιέχει καὶ chelators.

Μία περαιτέρω βελτίωσις τοῦ συστήματος βαρίου-καδμίου ἐπετεύχθη μετὰ τὴν πενταερευθητόλη. Ἡ συνύπαρξις αὐτῆς τής τετραϋδροξυ-ἐνώσεως εἰς τὸν συνδυασμὸν βαρίου-καδμίου, ὅπου τὸ κάδμιον περιέχεται εἰς μεγάλην ποσότητα, ἔδωσε μερικοὺς ἀπὸ τοὺς πλέον ἰσχυροὺς σταθεροποιητῶν αὐτοῦ τοῦ τύπου. Ἡ σταθεροποιητικὴ τῶν ἱκανότης εἶναι ἐπαρκὴς διὰ νὰ συναγωνισθοῦν μετὰ τὰς θειοκασιτερικὰς ἐνώσεις εἰς τὴν σταθεροποίησιν τοῦ σκληροῦ PVC.

(Ἐλήφθη τῇ 30ῃ Δεκεμβρίου 1964)

## ΠΡΟ-ΣΥΜΠΟΣΙΑΚΑ ΘΕΡΙΝΑ ΜΑΘΗΜΑΤΑ: ΑΕΡΙΟ-ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

**Ὁργανωτικὴ ἐπιτροπὴ:** Ἐπιτροπὴ Βιβλιοθήκης Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν.

**Ἡμερομηνία καὶ Τόπος:** 6-18 Σεπτεμβρίου 1965 εἰς τὰ Γραφεῖα τής Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν.

**Συμμετοχὴ:** Δωρεάν διὰ τοὺς Ἑλληνας Συνέδρους τοῦ Συνεδρίου G.A.M.S. κατόπιν ἐγγράφου αἰτήσεως τῶν.

#### Πρόγραμμα

Ἡ ὀργανωτικὴ Ἐπιτροπὴ τῶν θερινῶν μαθημάτων περὶ Ἀεριο-χρωματογραφίας εὐχαρίστως ἀναγγέλει ὅτι ταῦτα θὰ γίνουσι 6-18 Σεπτεμβρίου συμφῶνως μετὰ τὸ γενικὸν πρόγραμμα τὸ ὅποιον ἀκολουθεῖ. Αἱ ᾠραι, τὰ θέματα τῶν διαλέξεων καὶ αἱ πρακτικαὶ ἐφαρμογαὶ ἐπελέγησαν προσεκτικῶς διὰ νὰ ἐξυπηρετήσουσι κατὰ τὸν δυνατὸν τὴν πλειονότητα τῶν Ἑλλήνων χημικῶν.

6 Σεπτεμβρίου, Δευτέρα, εἰς τὰ γραφεῖα τής Ε.Ε.Χ. 7 μ.μ. Εἰσαγωγικὴ ὁμιλία ὑπὸ τής κ. Ζωῆς Μελά-Ἰωαννίδου.

7 Σεπτεμβρίου, Τρίτη, εἰς τὸ Ἀμφιθέατρον τοῦ Νέου Χημείου Παν/μίου Ἀθηνῶν, εἶσοδος ἐκ τής ὁδοῦ Ναυαρίνου, 7 μ.μ. Ἐναρκτήριος Διάλεξις ὑπὸ τοῦ Καθηγη-

τοῦ Φυσικοχημείας κ. Θ. Γιαννακοπούλου: «Εἰσαγωγαί εἰς τὴν Χρωματογραφίαν».

8 Σεπτεμβρίου, Τετάρτη, εἰς τὰ Γραφεῖα τής Ε.Ε.Χ. 7 μ.μ. Διάλεξις ὑπὸ τοῦ Καθηγητοῦ Ἀναλυτικῆς Χημείας τοῦ Πολυτεχνείου Ἀθηνῶν κ. Γ. Παρισάκη:

«Ἡ τεχνικὴ τής Ἀεριο-χρωματογραφίας καὶ αἱ ἐφαρμογαὶ τῆς εἰς τὴν Ἀνόργανον Χημείαν».

9 Σεπτεμβρίου, Πέμπτη, εἰς τὰ Γραφεῖα τής Ε.Ε.Χ. 7 μ.μ. Διάλεξις ὑπὸ τής Ὑψηλῆς Ὁργανικῆς Χημείας τοῦ Παν/μίου Ἀθηνῶν κ. Ε. Δηλάρη. «Ἀεριο-χρωματογραφία καὶ σημασία ταύτης διὰ τὴν Ὁργανικὴν Χημείαν».

10 Σεπτεμβρίου, Παρασκευή, εἰς τὰ Γραφεῖα τής Ε.Ε.Χ. 7 μ.μ. Διάλεξις ὑπὸ τοῦ Διδάκτορος Χημείας κ. Κ. Σάνδρη, Βασιλικὸν Ἰδρυμα Ἐρευνῶν, Ἀθῆναι. «Ἐφαρμογαὶ τής Ἀερίου χρωματογραφίας εἰς τὴν Φαρμακευτικὴν Χημείαν».

13 Σεπτεμβρίου, Δευτέρα, εἰς τὰ Γραφεῖα τής Ε.Ε.Χ. 7 μ.μ. Διάλεξις ὑπὸ τοῦ Διδάκτορος Χημείας κ. Κ. Ἀναστασάκη, Γενικὸν Χημείον τοῦ Κράτους, Ἀθῆναι. «Περὶ τῶν ἐφαρμογῶν τής Ἀεριο-χρωματογρα-

φίας εις τὰ Πετρελαιοειδή· καὶ τὰ Καυσάερια».

14 Σεπτεμβρίου, Τρίτη, εις τὰ Γραφεῖα τῆς Ε.Ε.Χ. 7 μ.μ. Διάλεξις ὑπὸ τοῦ Βιοχημικοῦ κ. Γ. Λεβῆ, Βιοχημικὸν Ἐργαστήριον Νοσοκομείου Ἀλεξάνδρα, Ἀθῆναι. «Ἐφαρμογαὶ τῆς Ἀερίου χρωματογραφίας εις τὴν βιοχημείαν».

Ἐπὶ πλέον τῶν ἀνωτέρω διαλέξεων ἔχουν προγραμματισθῆ ὀμιλίαι τεχνικοῦ ἐνδιαφέροντος καθὼς καὶ πρακτικαὶ ἔφαρμογαὶ διαφόρων τύπων Ἀεριο-Χρωματογράφων, οἱ ὅποιοι θὰ ἐγκατασταθοῦν εις τὰ Γραφεῖα τῆς Ε.Ε.Χ. Ἡ παρακολούθησις τῶν πρακτικῶν ἐφαρμογῶν θὰ γίνῃ καθ' ὁμάδας.

8 Σεπτεμβρίου, Τετάρτη καὶ ὥρα 8 μ.μ. καθὼς καὶ

9 Σεπτεμβρίου Πέμπτη, καὶ ὥρα 6 μ.μ. Ὁ διδάκτωρ τῆς Χημείας κ. Δ. Χούλης, Shell Ἀθῆναι, θὰ περιγράψῃ λεπτομερῶς καὶ θὰ ἐξηγήσῃ τὴν λειτουργίαν μιᾶς ἀπλῆς ἐργαστηριακῆς συσκευῆς Ἀεριοχρωματογραφίας.

9-14 Σεπτεμβρίου. Ὁ χημικὸς κ. Π. Καλόξυλος, Ὑπουργεῖον Ἐμπορίου, θὰ ἐκθέσῃ τὰς μεθόδους γενικῶς ἀναλύσεως λιπαρῶν ὕλων καὶ θὰ προβῆ εἰς πρακτικὰς ἐφαρμογὰς ἐπὶ συσκευῆς Ἀεριοχρωματογραφίας F.M.-Model, ἐγκατεστημένης εις τὸ Εἰδικὸν Ἐργαστήριον Ἐρευνῶν τοῦ Ὑπουργείου Ἐμπορίου. Αἱ ὥραι καὶ αἱ ὁμάδες θ' ἀνακοινωθοῦν ἐν καιρῷ.

11-13 Σεπτεμβρίου εις τὰ Γραφεῖα τῆς Ε.Ε.Χ., ὁ χημικὸς κ. Π. Ζαρίτας, Carlo-Erba, Ἀθῆναι, θ' ἀναπτύξῃ βασικὰς ἀπόψεις καὶ τεχνικὰς ἐξελίξεις καὶ λεπτομερείας τῶν συσκευῶν Ἀεριο-χρωματογραφίας Carlo Erba.

16-18 Σεπτεμβρίου. Ὁ κ. Ρου, Τεχνικὸς τῆς Carlo Erba Milan Italia θὰ δώσῃ δύο ἢ τρεῖς διαλέξεις καὶ θὰ προβῆ εἰς ἐπιδείξεις καὶ ἐφαρμογὰς ἐπὶ Ἀεριο-χρωματογράφων Carlo Erba εις τὰ γραφεῖα τῆς Ε.Ε.Χ., ἐπὶ τῶν προβλημάτων ἀναλύσεως διαλυτῶν λιπαρῶν ὀξέων, στεροειδῶν πτητικῶν ὀργανικῶν ὀξέων κλπ.

14-16 Σεπτεμβρίου. Ὁ κ. Urs L. Kuppel, Τεχνικὸς τῆς Wilkens Instrumanets Research AG, θὰ δώσῃ τρεῖς τεχνικὰς ὀμιλίαι καὶ θὰ προβῆ εἰς ἐπιδείξεις καὶ ἐφαρμογὰς ἐπὶ τοῦ Model Aerograph εις τὰ γραφεῖα τῆς Ε.Ε.Χ.

16-18 Σεπτεμβρίου. Εἰδικὸς Τεχνικὸς ἐπιστῆμων ἐκ τῆς Perkin Elmer, Ἑλβετίας θὰ προβῆ εἰς ὀμιλίαις ἐπιδείξεις καὶ ἐφαρμογὰς εἰς ἐγκατεστημένους εις τὰ γραφεῖα τῆς Ε.Ε.Χ. Ἀεριοχρωματογράφους.

Ἡ ὀργανωτικὴ ἐπιτροπὴ γνωστοποιεῖ εἰς τοὺς μέλλοντας νὰ συμμετάσχουν Ἑλλήνας Χημικοὺς ὅτι ἐλή-

φθῃ πρόνοια ὥστε αἱ ὀμιλίαι τῶν ξένων τεχνικῶν καθὼς καὶ αἱ συζητήσεις ἐπὶ τεχνικῶν θεμάτων νὰ μεταφράζονται εἰς τὴν Ἑλληνικὴν.

Διὰ περισσοτέρας λεπτομερείας: Δις Μ. Γαζῆ. Τηλ. 621-524.

#### ΥΠΟΤΡΟΦΙΑ ΔΙ' ΕΛΛΗΝΑ ΧΗΜΙΚΟΝ

Ἡ Ἐνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν δέχεται αἰτήσεις διὰ τὴν χορήγησιν ὑποτροφίας μεταπτυχιακῶν σπουδῶν τοῦ «Centro Corrosioni Marine di Genova», ἀφορῶσαν τὴν διάβρωσιν ἐκ θαλασσοῦ ὕδατος.

Ἀπαραίτητα προσόντα ὑποψηφίου:

- 1) Δίπλωμα Χημείας.
- 2) Ἡλικία μέχρι 35 ἐτῶν.
- 3) Γνώσις Ἰταλικῆς γλώσσης.

Αἰτήσεις γίνονται δεκταὶ διὰ τὸ ἀκαδημαϊκὸν ἔτος 1965-66 μέχρι 30/9/1965.

Σχετικὰς πληροφορίας παρέχει ἡ Ἐνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν, ὁδὸς Κάνιγγος 27, Ἀθῆναι 147, Τηλ. 621.524.

#### ΨΗΦΙΣΜΑ ΤΗΣ Ε.Ε.Χ.

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ε.Ε.Χ. ἐπὶ τῆς δημιουργηθείσης συνταγματικῆς καὶ πολιτικῆς κρίσεως ἐξέδωκε τὸ κάτωθι δημοσιευόμενον ψήφισμα:

«Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 28.8.65 ἀντιμετώπισαν τὴν κατάστασιν, ἣτις ἐδημιουργήθη μετὰ τὰ γενόμενα τῶν τελευταίων ἡμερῶν, ἅτινα ἐσχάτως τάλαιπωροῦν καὶ ἀνακόπτουν τὴν πρόοδον τῆς ἐξελίξεως τῆς ἐκβιομηχανίσεως τῆς Ἑλλάδος, ποιεῖ ἔκκλησιν εἰς πάντα ἀρμόδιον ὅπως μεριμνήσῃ διὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἡρεμίας καὶ τῆς πολιτικῆς ὁμαλότητος εἰς τὴν Χώραν μας».

#### ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΣ ΣΥΛΛΟΓΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΩΝ

Τὸ ἐκ τῶν ἀρχαιρειῶν τῆς 9ης Ἰουλίου ἐ.ξ. ἐκλεγέν Διοικητικὸν Συμβούλιον τοῦ Πανελληνίου Συλλόγου Ἐργαστηριακῶν Χημικῶν Ἐλευθέρων Ἐπαγγελματιῶν κατηρτίσθη εἰς σῶμα ὡς κάτωθι:

Πρόεδρος: Σπυρίδων Παπαγεωργόπουλος, Ἀντιπρόεδρος: Νικόλαος Κασιώτης, Γεν. Γραμματεὺς: Γεώργιος Ἀργυρός, Ταμίας: Ἄγγελος Ζάππας, Κοσμητῶν: Κων/νος Πολυμενάκος, Σύμβουλοι: Γ. Καλλιέρης, Ἀρ. Κουφόπουλος, Ἑλ. Μαραβελίδης, Κ. Τσίρος.

#### ΣΤΗΛΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ

Ο. Στεφανόπουλου: *Οἶνοπνευματικὴ Ζύμωσις καὶ Ἀπόδοσις*. Ἀθῆναι, 1948, 28 σελ.

M. Schoen: *Faits Nouveaux et Nouvelles Hypotheses dans la Chimie des Fermentations*. Paris, Masson, 1939, 84 pages.

H. Neuville: *Les Ferments Industriels d'Extreme Orient*. Paris, Masson, 190 pages.

E. Diederich: *L' Action Diastasique dans les Fermentations Industriels*. Paris, Rousset, 1906, 181 pages.

W. Oechsner be Coninck: *Lecons sur les Fermentations*, Paris, Masson, 1911, 132 pages.

A. Guillanb: *Les Ferments Figures*. Paris, Baillie-re, 1876, 117 pages.

L. Ambard, S. Trautmann: *Mecanisme des Reactions Fermentaires*. Paris, Masson, 1937, 101 pages.

A. Φωκᾶ: *Εἰσαγωγή εἰς τὴν μελέτην τῶν ζυμώσεων*. Ἀθῆναι, Ἀθηναϊκὸν Τυπογραφεῖον, 1911, 166 σελ.

G. Gimel: *Guide de l'Emploi de l'Acide Sulfureux en Vinification*. Nancy, 1911, 137 pages.

J. Ventre: *Les Levures dans la Vinification*. Mont-pellier, Coulet, 1911, 153 pages.

- A. Bouffard : *Les Microbes de la Vinification*. Montpellier, Coulet, 1899, 7 pages.
- A. Bouffard : *Etude Comparée de Quelques Procèdes de Vinification*. Montpellier, Coulet, 1889, 30 pages.
- J. Henri Faber : *Analyse de Vins*. 261 pages.
- R. Brunet : *Le Materiel Vinicole*. Paris, Bailliere, 1925, 456 pages.
- Οίνολογικὸν Ἐργαστήριον Πύρλα καὶ Σία. *Γενικὴ Οἰνολογία*. Ἀθῆναι, 202 σελ.
- I. Ζαγανιάρη : *Οἰνοποιία*. Ἀθῆναι, Ἑλληνικὴ Ἐκδοτικὴ Ἑταιρία, 1949, 228 σελ.
- I. Ζαγανιάρη : *Οἰνοποιία*. Ἀθῆναι, «ΕΡΜΗΣ», 1931, 230 σελ.
- L. Levy : *Les Mouts et les Vins en Distillerie*. Paris, C. Naud, 1903, 633 pages.
- J. Henri Fabre : *Traité Encyclopedique des Vins*. Tome I. 1928, 40 pages.
- K. Böning : *Krankheiten des Tabaks*. München, Datterer, 1928, 40 Seite.
- Καπνολογικὸν Ἴνστιτούτον τῆς Ἑλλάδος : *Περὶ Συντηρήσεως τοῦ Καπνοῦ*, ὑπὸ Θ. Ἀνδρεάδου. Δράμα, 1936, 27 σελ.
- F. K. Reckert : *Der Tabak sein Anbau und Seine Verarbeitung*. Berlin, Schabe ; 1942, 248 seite.
- I. Παπουτσοπούλου, I. Τζιβορόκιν : *Ἐρσεννα ἐπὶ τῶν Ἐδαφῶν τοῦ Νομοῦ Λαρίσης*. Ἀθῆναι, Ὑπουργεῖον Γεωργίας, 1936, 260 σελ.
- K. Κίννα, N. Μουσομούτη : *Τὸ Κτηνοτροφικὸν Πρόβλημα τῆς Ἑλλάδος*. Ἀθῆναι, 1940, 269 σελ.
- L. Bussard, G. Fron : *Tourteaux de Graines Oleagineuses*. Paris, C. Amat, 248 pages.
- Ch. Mariller : *Manuel du Distillateur*. Paris, Bailliere, 1923, 301 pages.
- F. Charmeux : *L' Art de Conserver les Raisins de Table*. Paris, 1904, 167 pages.
- P. Hasluck : *Manuel Pratique de Vannerie*. Paris, Tignol, 132 pages.
- P. Coste - Floret : *Les Residus de la Vendange*. Montpellier, Coulet, 1901, 226 pages.
- F. Turie : *Recherches sur la Pratique du Salage et sur la Salure Naturelle des Vins*. Paris, Bailliere, 1894, 38 pages.
- A. Pouriau : *Manuel du Chimiste - Agriculteur*. Paris, J. Hetzel, 460 pages.
- Ch. Mariller, J. Grosfilley : *Le Controle Chimique en Distillerie*. Paris, Dunod, 1939, 341 pages.
- X. Βαϊάνου : *Ἑλληνικὰ Ἔργα μετὰ Εἰσαγωγῆς περὶ Ἐργῶν ἐν Γένει*. Ἀθῆναι, Ἑλληνικὸς Ταπητουργικὸς Ὄργανισμὸς, 1940, 152 σελ.
- F. Pawlowski : *Les Methodes Analyses en Brasserie*. Paris, Dunod, 1931, 304 pages.
- B. Κριμπά : *Ἑλληνικὴ Ἀμπελογραφία*. Τόμος Γ'. Ἀθῆναι, Ὑπουργεῖον Γεωργίας, 1949, 206 σελ.
- L. François, R. Vallier : *Les Industries Agricoles et Alimentaires*. Paris, H. Dunod, E. Pinat, 1914, 252 pages.
- M. Περτέση : *Προβλήματα Θεωρητικῆς καὶ Ἐφαρμοσμένης Χημείας*. Ἀθῆναι, Ἐλευθερουδάκης, 1936, 96 σελ.
- K. Hofmann, V. Hofmann : *Anorganische Chemie*. Vieweg, 1939, 770 Seite.
- Γ. Λευκαδίτη : *Τὰ Συνθετικὰ Ἐλαστικὰ Πολυμερῆ καὶ αἱ Κυριώτεραι Ἐφαρμογαὶ των*. Ἀθῆναι, 1959, 70 σελ.
- P. Guichard : *L' Eau dans l' Industrie*. Paris, Bailliere, 1894, 404 pages.
- F. Krezil : *Adsorptionstechnik*. Dresden, Leipzig, Steinkopff, 1935, 122 Seite.
- A. Kufferath : *Filtration und Filter*. Berlin, Bodenbender, 1942, 309 Seite.
- B. Block : *Clarification et Separation des Liquides*. Paris, Dunod, 1931, 382 pages.
- P. Razous : *Les Dechets et Sous - Produits Industriels*. Paris, Dunod, 1937, 510 pages.
- Eug. Collin, Em. Perrot : *Les Residus Industriels Utilisés par l' Agriculture comme Aliments et comme Engrais*. Paris, A. Joanin, 1904, 295 pages.
- P. Pascal : *Syntheses et Catalyses Industrielles*. Paris, J. Hermann, 1924, 443 pages.
- K. Memmler : *Materialprüfungswesen*. Berlin, W. Gruyter, 1930, 105 Seite.
- A. Chaplet : *Où en est la Chimie Industrielle*. Paris, Gauthier - Villars, 1928, 285 pages.
- E. Lawrence, H. Weisinger : *Models in Semi - Technical Exposition*. New York, Brace and co., 1943, 404 pages.
- Fr. Martius : *Betriebsgefahren in der Chemischen Industrie*. Berlin, Limpert, 1939, 360 Seite.
- P. Dunsheath : *A. Century of Technology*. London, Hutchinson's Scientific and Technical Publications, 1951, 328 pages.
- What Industry Owes to Chemical Science*: Cambridge, W. Heffer, 350 pages.
- A. Lübke : *Das Deutsche Rohstoffwunder*. Stuttgart, Forkel, 1942, 560 Seite.
- A. Hirsch : *Industrialized Russia*. New York, Chemical Catalog Company, 1934, 309 pages.
- Political and Economic Planning : *Economic Development in s.e. Europe*. London, Oxford University Press, 1945, 165 pages.
- Office Central de Statistique : *L' Edification Culturelle en U. R. S. S.* Moscou, Editions en Langues Etrangeres, 1958, 320 pages.
- H. Kaufmann : *Der Kanadische Weizenpool*. Berlin Spaeth und Linde, 1932, 234 Seite.
- Σύνδεσμος Ἑλλήνων Βιομηχάνων : *Ἡ Ἑλληνικὴ Βιομηχανία κατὰ τὸ 1947*. Ἀθῆναι, 1948, 141 σελ.
- M. Hessenland : *Deutschlands Kampf um Seine Rohstoffe*. Berlin, Lehmann, 1939, 190 Seite.
- I. Καραβίδα : *Πολιτικὴ Ἐξλεκτισμοῦ*. Ἀθῆναι, 1955, 144 σελ.
- Eu Cradmougin : *L' Essor des Industries Chimiques en France*. Paris, Dunod, Pinat, 1917, 324 pages.
- J. Izart : *Methodes Economiques d' Organisations dans les Usines*. Paris, Dunod, Pinat, 1918, 164 pages.
- F. George : *La Renovation de l' Industrie Chimique Française*. Paris, Albin - Michel, 488 pages.
- Θ. Ραυτοπούλου : *Τὸ Ἐθνικὸν Δίκτυον Ἠλεκτρισμοῦ τῆς Ἑλλάδος*. Τόμος 1ος. Ἀθῆναι, Παπαζήσης, 1946, 248 σελ.
- L. Klimm, O. Starkey, N. Hall : *Introductory Economic Geography*. New York, Brace, 1940, 501 pages.

- E. Riegel: *Industrial Chemistry*. New York, Reinhold Publishing, 1942, 844 pages.
- W. Walker, W. Lewis, W. Mc Adams: *Principes de Chimie Industrielle*. Paris, Dunod, 1933, 741 pages.
- P. Baud: *Traité de Chimie Industrielle*. Tome I. *Grande Industrie Chimique*. Paris, Masson, 1951, 851 pages.
- P. Baud: *Traité de Chimie Industrielle*. Tome II. *Metalloides et Metaux*. Paris, Masson, 1951, 1031 pages.
- P. Baud: *Traité de Chimie Industrielle*. Tome III. *Industries Organiques*. Paris, Masson, 1951, 1120 pages.
- Fr. Peters: *Chemische Technologie der Neuzeit*. Fünf Bände. I Band. Stuttgart, F. Enke, 1952, 802 Seite.
- F. Peters, H. Grossmann: *Chemische Technologie der Neuzeit* II Band, I Teil. Stuttgart, F. Enke, 1932, 876 Seite.
- F. Peters, H. Grossmann: *Chemische Technologie der Neuzeit*. II Band, II Teil. Stuttgart, F. Enke, 1933, 827 Seite.
- F. Peters: *Chemische Technologie der Neuzeit*. III Band. Stuttgart, F. Enke, 1927, 912 Seite.
- F. Peters, H. Grossmann: *Chemische Technologie der Neuzeit*. IV Band. Stuttgart, F. Enke, 1933, 1154 Seite.
- F. Peters, H. Grossmann: *Chemische Technologie der Neuzeit*. V. Band. Stuttgart, F. Enke, 1932, 1001 Seite.
- R. Caband: *Installations Electriques Industrielles*. Paris, Bailliere, 1922, 330 pages.
- «Hütte» des Ingenieurs Taschenbuch. Berlin, W. Ernst, 1938, 1054 Seite.
- W. Möller: *Photozelle Glimmlampe Braunsche Röhre*. Berlin, Deutsch - Literarisches Institut, 208 Seite.
- Ed. Jolly: *Cours Pratique de Machines a Vapeur*. Paris, Dunod, 1924, 375 pages.
- F. Seufert: *Dampfkessel, Dampfmaschinen und Andere Wärmekraft Maschinen*. Leipzig, J. Weber, 1913, 343 Seite.
- H. Krause: *Maschinen Kunde für Chemiker*. F. Vieweg, 1926, 431 Seite.
- E, Berl: *Chemische Industrie-Verfahren*. 3 Bände. Berlin, Springer, 1935, 845, 775, 564 Seite.
- Θ. Ραυτοπούλου: 'Η Άερίαι Τεχνολογία καὶ ἡ Ἐφαρμογὰ τῆς εἰς τὴν Ἑνεργειακὴν Οὐλοποιαν. Πάπιαζῆς, 1945, 156 σελ.
- 'Α. Δεληγιάννη: *Χημικὴ Μηχανολογία*. Τεύχος 1. *Τεχνικὴ τῶν Στερεῶν*. Ἀθῆναι 1956, 122 σελ.
- 'Α. Δεληγιάννη: *Χημικὴ Μηχανολογία*. Τεύχος 2. *Ἐναλλαγὴ Θερμότητος*. Ἀθῆναι 1957, 160 σελ.
- 'Α. Δεληγιάννη: *Ἀνόργανος Χημικὴ Τεχνολογία*. Τεύχος 2. *Χημικὴ Τεχνολογία τοῦ Ὑδατος*. Ἀθῆναι 1956, 150 σελ.
- 'Α. Δεληγιάννη: *Ἀνόργανος Χημικὴ Τεχνολογία*. Τεύχος 3. *Τεχνικὰ Ἀέρια καὶ Ἐξευγενισμὸς τοῦ Ὑδατος*. Ἀθῆναι, 1958.
- O. Johansen: *Handbuch der Baumwollspinnerei*. 2 Bände. Leipzig, Voigt, 440, 404 Seite.
- E. Valko: *Kolloidchemische Grundlagen der Textil Veredlung*. Berlin, Springer, 1937, 682 Seite.
- Π. Κερασσώτη: *Συνθετικὲς Ἴνες*. Ἀθῆναι, 1947, 184 σελ.
- R. Bayer: *Zelwoll Siegt*. Leipzig, Galdmann, 1942, 191 Seite.
- A. Chaplet: *Les Apprets Textiles*. Paris, Gauthier, Villars, 1914, 350 pages.
- M. Dubran: *Textilrohstoffe*. Berlin, Borntraeger, 1932, 237 pages.
- A. Chaplet: *Les Soies Artificielles*. Paris, Gauthier, Villars, 1926, 248 pages.
- L. Jacomet: *Matières Tannantes*. Paris, Liege, Berranger, 1911, 241 pages.
- H. Gnamn: *Taschenbuch für die Lederindustrie*. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H. 1940, 449 Seite.
- A. Vournasos: *Le Tannin de la Noix de Galle*. Paris, Bailliere, 1903, 64 pages.
- E. Μέγκου: *Ἡ διὰ Χρωμίου Βυρσοδεψία*. Ἀθῆναι, Κωνοσταντόπουλος, Δημητριάδης, 1949, 181 σελ.
- Χ. Σωτηροπούλου: *Ἡ Βυρσοδεψία*. Ἀθῆναι, Μ. Τριανταφύλλου, 1934, 149 σελ.
- R. Cherry: *General Leathercraft*. Illinois, Mcknight, 1940, 78 pages.

## ΕΠΙΣΤΟΛΗ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΣΥΝΤΑΞΙΝ

Πρὸς τὴν

Ἐνωσιν Ἑλλήνων Χημικῶν

Κύριοι Συνάδελφοι,

Παρατηρῶ ὅτι ἡ «Ἐνωσις» ἐνεργεῖ ὅπως συσταθῆι «Μέση Σχολὴ Χημικῶν Ἐργοδηγῶν». Τὸ γεγονός μου ἐπροξένησε κατάπληξιν! Οἱ χημικοὶ σήμερον ἀντιμετωπίζοντες δυσκολίας εἰς τὴν ἐξεύρεσιν ἐργασίας εἰς τὰς διαφόρους Βιομηχανίας δὲν εὐρίσκονται εἰς πολὺ εὐχάριστον κατάστασιν. Παρ' ὅλα αὐτὰ ὅμως ἡ Ἐνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν ἐπιδιώκει τὴν ἴδρυσιν τῆς ἀνωτέρω Σχολῆς, μὴ κατανοοῦσα ἀσφαλῶς ὅτι διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ θὰ δημιουργήσῃ μίαν νέαν τάξιν τεχνικῶν ἀναζητούντων ἀνυπάρκτους θέσεις εἰς τοὺς κόλπους τῆς Ἑλληνικῆς Βιομηχανίας. Ἐξ ἄλλου τὸ γεγονός τοῦτο θὰ ἀποτελέσῃ τὴν ἀπαρχὴν μιᾶς διαμάχης μεταξὺ τῶν διπλωματούχων Χημικῶν καὶ τῶν Ἐργοδηγῶν Χημικῶν.

Καθ' ὅσον ἐὰν ὑπάρχουν σήμερον ἡ ἐδημιουργηθῆσαν πιεστικῶς ἐλάχισται θέσεις Ἐργοδηγῶν Χημικῆς Βιομηχανίας, τὰς θέσεις αὐτὰς τὰς κατέχουν χημικοί. Πρὸς ποῖον λοιπὸν σκοπὸν θέλομεν νὰ ἐμπλουτίσωμεν τὴν τάξιν αὐτὴν τῶν τεχνικῶν;

Ἄλλὰ καὶ ἂν ὑπῆρχε ζήτησις παρομοίας ἐργασίας ἐκ μέρους τῆς Βιομηχανίας εἶναι γνωστὸν ἐκ τῶν προτέρων τί θὰ συμβῆ. Θὰ συμβῆ ἐκεῖνο, τὸ ὁποῖον συμβαίνει μὲ τοὺς «Μηχανικοὺς» καὶ «Ὑπομηχανικοὺς» καὶ τυγχάνει γνωστὸν εἰς ὅλους. Ὅρια σαφῆ ἐπαγγελματικῆς ἐργασίας εἰς παρομοίας περιπτώσεις δὲν ὑπάρχουν!

Ὅθεν, Κύριοι Συνάδελφοι, χρειάζεται περίσκεψις πρὸς πάσης ἐνεργείας καὶ ἀποφάσεως.

Μετὰ συναδελφικῶν χαιρετισμῶν

Γ. Σολωμὸς

ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΥΞΗΣΙ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΟΤΗΤΟΣ

Χρώματα Όξυμαχα  
καί για  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ



Χρωτέχ



atom



# CHIMIMPORT

Bucarest - Roumanie

10, Bd. Republicii - B. P. 525

Télex : 184 & 185 - Téléphone : 16 06.36



## Έξάγει :

άνόργανα άλατα, άρωματικούς υδρογονάνθρακες, βοηθητικά διά την βιομηχανίαν όργανικών συνθέσεων, όργανικά χρώματα, διαλύτας, πλαστικός ύλας, βερνίκια και βαφάς, συνθετικό καουτσούκ, βαζελίνη και έλαια βαζελίνης, αιθέρια έλαια, φαρμακευτικά παρασκευάσματα, είδη καλλωπισμού και άρωματοποιίας.

## ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΙ :

ΕΜΠΟΡΙΚΟΝ ΤΜΗΜΑ ΡΟΥΜΑΝΙΚΗΣ ΠΡΕΣΒΕΙΑΣ  
ΑΘΗΝΑΙ-ΧΑΤΖΗΓΙΑΝΝΗ ΜΕΞΗ 5-ΤΗΛ: 715.200

Η  
Α. Ε. ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΔΟΠΟΙΕΙΟΥ ΚΑΙ  
ΚΑΛΥΚΟΠΟΙΕΙΟΥ

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

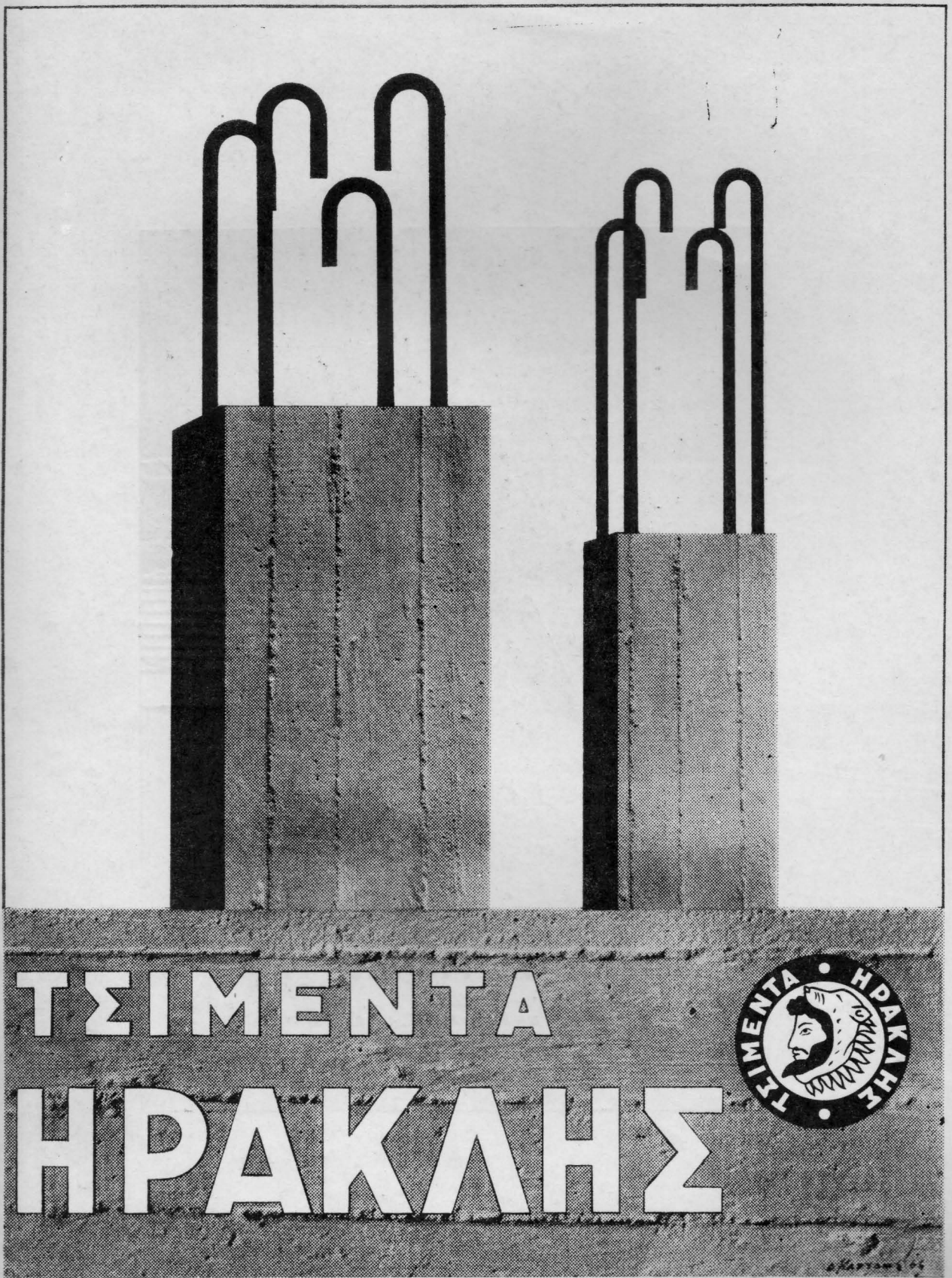
**“ ΠΥΡΚΑΛ,, ”**

**ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ :**

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



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



ΤΣΙΜΕΝΤΑ

ΗΡΑΚΛΗΣ



© Heracles 54

