

ΣΠΟΥΔΑΙ - ΤΙΤΛΟΙ  
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑΙ ΕΡΓΑΣΙΑΙ

ΘΕΟΔΩΡΟΥ ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ  
ΥΦΗΓΗΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΑΘΗΝΑΙ 1957

## I. ΤΙΤΛΟΙ ΚΑΙ ΣΠΟΥΔΑΙ

Ἐγεννήθην ἐν Μοσσιτισίῳ Καλαβρύτων τὸ 1916. Τὰ ἐγκύκλια μαθήματα διήκουσα ἐν Ἀθήναις ἀποφοιτήσας τοῦ Ἡ' Γυμνασίου τὸ ἔτος 1932. Τὸ αὐτὸ ἔτος ἐνεγράφημ, κατόπιν εἰσιτηρίων ἐξετάσεων, εἰς τὸ Χημικὸν Τμῆμα τῆς Φυσικομαθηματικῆς Σχολῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν, ἔλαβον δὲ τὸ πτυχίον τοῦ Χημικοῦ τὸν Μάϊον τοῦ 1937.

Μετὰ τὴν λήψιν τοῦ πτυχίου μου, προτάσει τοῦ καθηγητοῦ κ. Σ. Γαλανοῦ, μοὶ ἐχορηγήθη ὑποτροφία διὰ σπουδᾶς εἰς Γερμανίαν. Ἡ ἀναχώρησίς μου ὁμως παρεμποδίσθη ὑπὸ τοῦ Γενικοῦ Ἐπιτελείου Στρατοῦ, λόγῳ τῆς ἐν τῷ μεταξὺ ἐπιλογῆς μου ὡς ὑποψηφίου ἐφέδρου ἀξιωματικοῦ.

Τὸ 1944 ὑπέβαλον εἰς τὴν Φυσικομαθηματικὴν Σχολὴν τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν διατριβὴν ἐπὶ διδακτορία, ἀνηγορεύθη δὲ διδάκτωρ τῶν Φυσικῶν καὶ Μαθηματικῶν Ἐπιστημῶν (Κλάδος Χημείας) τυχὼν τοῦ βαθμοῦ «ἄριστα».

Τὸ ἔτος 1952 ὑπέβαλον ἐπὶ ὑφηγεσίᾳ διατριβὴν εἰς τὴν Φυσικομαθηματικὴν Σχολὴν ἐκλεγείς ὑπὸ ταύτης ὑφηγητῆς τῆς Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. Κατὰ τὸ ἐπόμενον ἔτος μοὶ ἀνετέθη διὰ μίαν τριετίαν ἡ διδασκαλία τοῦ μαθήματος τῆς Φυσικοχημείας.

Κατὰ τὸ ἔτος 1954 ἐπελέγημ ὡς ὑπότροφος τῆς National Academy of Sciences, H.P.A., προσκληθεὶς ἵνα ἐργασθῶ ἐρευνητικῶς εἰς τὸ ἐν Washington National Bureau of Standards. Κατὰ Ἰούνιον 1954, τυχὼν ἐτησίας ἐκπαιδευτικῆς ἀδείας, μετέβην εἰς Washington καὶ ἀμέσως ἀνέλαβον ὑπηρεσίαν εἰς τὴν Electrodeposition Section τοῦ N.B.S.

Ἡ ἀρχικῶς δι' ἐν ἔτος ὑποτροφία μου παρετάθη, κατόπιν προτάσεως τῆς National Academy of Sciences, ἐπὶ ἐν εἰσέτι

ἔτος. Διὰ λόγους ὅμως ὑπηρεσιακῶν ἀναγκῶν τὸ Πανεπιστήμιον Ἀθηνῶν δὲν ἐνέκρινεν εἰμὴ τρίμηνον παρατάσιν τῆς ἐκπαιδευτικῆς μου ἀδείας. Κατόπιν τούτου διέκοψα τὴν ἐν Ἀμερικῇ ἐργασίαν μου ἐννέα μῆνας πρὸ τῆς λήξεως τῆς ὑποτροφίας καὶ ἐπανῆλθον εἰς τὴν θέσιν μου.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς 16μῆνου περιῦπου παραμονῆς μου εἰς Ἀμερικὴν, πλὴν τῆς καθαρῶς ἐρευνητικῆς ἐργασίας, παρηκολούθησα τὰ ἀκόλουθα μαθήματα, διδασκόμενα εἰς τὸ Graduate School τοῦ N.B.S.

1. Radiation Physics (ἐν ἐξάμηνον).
2. Chemical Thermodynamics (δύο ἐξάμηνα).
3. Special Topics in Advanced Inorganic Chemistry (δύο ἐξάμηνα).
4. Advanced Inorganic Analytical Chemistry (δύο ἐξάμηνα).

Παρηκολούθησα ἐπίσης ἀνελλιπῶς τὰς εἰς τὸ N.B.S. δοθείσας διαλέξεις καὶ σεμινάρια ὡς καὶ ὅλας τὰς ὑπὸ τῶν διαφόρων τμημάτων τοῦ N.B.S. δοθείσας κατατοπιστικὰς διὰ τὸ ἐπιστημονικὸν προσωπικὸν τῶν λοιπῶν τμημάτων ὁμιλίαις καὶ ἐπιδείξεις ἐπὶ τῆς δραστηριότητός των.

Τέλος παρηκολούθησα τὰ ἀκόλουθα ἐπιστημονικὰ Συνέδρια :

α) Συνέδριον τῆς American Electroplaters' Society (N. Ὑόρκη, Ἰούλιος 1954).

β) Συνέδριον τῆς Electrochemical Society (Cincinnati, Μάϊος 1955).

γ) Συνέδριον τῆς Electrochemical Society (Pittsburgh, H.P.A., Ὀκτώβριος 1955). Εἰς τὸ τελευταῖον τοῦτο ἀνεκοίωσα αὐτοπροσώπως τὰ ἀποτελέσματα τῆς μετὰ τοῦ προϊσταμένου τῆς Electrodeposition Section Dr. A. Brenner ἐρευνητικῆς ἐργασίας μας.

Κατὰ τὴν ἐν Ἀμερικῇ παραμονὴν μου ἐξελέγην μέλος τῶν ἀκολουθῶν ἐπιστημονικῶν Ἑταιριῶν :

- α) τῆς Electrochemical Society,
- β) τῆς Society of Sigma Xi, District of Columbia Chapter.

Διετέλεσα κατ' ἐπανάληψιν μέλος, ἀπὸ δὲ τοῦ Ὀκτωβρίου 1956 διευθυντῆς τῆς Συντακτικῆς Ἐπιτροπῆς τοῦ ὑπὸ τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν ἐκδιδομένου μηνιαίου περιοδικοῦ «Χημικὰ Χρονικά».

## II. ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΠΗΡΕΣΙΑ

Τὸ ἔτος 1934, ὄν δευτεροετῆς φοιτητῆς τῆς Χημείας, προσελήφθην ὑπὸ τοῦ Καθηγητοῦ κ. Καραγκούνη ὡς ὑποβοηθὸς τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας.

Κατὰ τὸ ἔτος 1937 προετάθην ὡς ἀναπληρωτῆς ἐπιμελητῆς τοῦ αὐτοῦ Ἐργαστηρίου. Εἰς τὴν θέσιν ταύτην ὑπηρετήσα ἀμισθὶ κατὰ τὸ πανεπιστημιακὸν ἔτος 1937 — 1938, καθ' ὅσον ὁ διορισμός μου προσέκρουσεν εἰς οἰκονομικοὺς λόγους. Μέχρι τοῦ Ὀκτωβρίου 1939, ὅτε καὶ ἐστρατεύθην, ἐξηκολούθησα προσφέρων ἀμισθὶ τὰς ὑπηρεσίας μου εἰς τὸ Ἐργαστήριον Φυσικοχημείας.

Ὡσαύτως κατὰ τὰ ἔτη 1943 — 45 εἰργάσθην ἀμισθὶ εἰς τὸ Ἐργαστήριον Φυσικοχημείας.

Τὸ 1945, κατόπιν προτάσεως τοῦ Καθηγητοῦ κ. Καραγκούνη, διωρίσθην βοηθὸς τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας.

Κατὰ τὸ ἔτος 1949 προετάθην ὑπὸ τοῦ Καθηγητοῦ κ. Κ. Ἀλεξοπούλου, Διευθυντοῦ τότε τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας, διὰ τὴν θέσιν τοῦ Ἐπιμελητοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου, εἰς ἣν καὶ διωρίσθην τὸν Ἰανουάριον τοῦ 1951.

Τὸ ἔτος 1954 διωρίσθην ἐπὶ τριετῇ θητείᾳ ἐντεταλμένος Ὑφηγητῆς τῆς Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

## III. ΣΤΡΑΤΙΩΤΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ

Τὸν Ὀκτώβριον τοῦ ἔτους 1939 κατετάγην ὡς ὑποψήφιος ἔφεδρος ἀξιωματικὸς εἰς τὴν Σχολὴν Κερκύρας, ὑπηρετήσας ἐν συνεχείᾳ καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τοῦ Ἑλληνοϊταλικοῦ πολέμου εἰς τὴν ζώνην τῶν πρόσω ὡς ἀξιωματικὸς τοῦ 33ου Συντάγματος.

Κατὰ τὸ Δεκεμβριανὸν κίνημα ἐπεστρατεύθη ἀπὸ Ἰανουαρίου 1945 μέχρι Μαρτίου 1946.

Κατὰ τὸν ἀντισυμμοριακὸν ἀγῶνα ὑπηρέτησα καὶ πάλιν εἰς τὰς τάξεις τοῦ Στρατοῦ ἀπὸ Ὀκτωβρίου 1948 μέχρι Φεβρουαρίου 1950.

#### IV. ΔΙΔΑΣΚΑΛΙΑ

Ἀπὸ τοῦ ἔτους 1947 ἀνέλαβον τὴν διεξαγωγὴν τοῦ Φροντιστηρίου εἰς τὸ μάθημα τῆς Φυσικοχημείας, ἀπὸ δὲ τοῦ ἐπομένου πανεπιστημιακοῦ ἔτους μοι ἀνετέθη ἡ διδασκαλία φροντιστηριακῶν μαθημάτων Φυσικοχημείας εἰς τοὺς τεταρτοετείς φοιτητὰς τοῦ Χημικοῦ καὶ Φυσικοῦ Τμήματος.

Κατὰ τὸ ἀκαδημαϊκὸν ἔτος 1951 — 52 ἐδίδαξα Εἰσαγωγὴν εἰς τὴν Χημείαν εἰς τοὺς ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ μετεκπαιδευόμενους Δημοδιδασκάλους.

Ἀπὸ τοῦ ἔτους 1954, ὅτε μοι ἀνετέθη ἡ διδασκαλία τοῦ μαθήματος τῆς Φυσικοχημείας, διδάσκω Φυσικοχημείαν εἰς τοὺς τεταρτοετείς τοῦ Χημικοῦ καὶ Φυσικοῦ Τμήματος, συμφώνως πρὸς τὸ πρόγραμμα τῆς Σχολῆς. Ἀπὸ τοῦ ἔτους 1946 κατευθύνω τὰς ἐργαστηριακὰς ἀσκήσεις τῶν τεταρτοετῶν φοιτητῶν τοῦ Φυσικοῦ καὶ Χημικοῦ Τμήματος εἰς τὸ μάθημα τῆς Φυσικοχημείας.

#### V. ΠΡΩΤΟΤΥΠΟΙ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑΙ ΜΕΛΕΤΑΙ

Παραλλήλως πρὸς τὴν ἀπασχόλησίν μου εἰς τὴν διδασκαλίαν τοῦ μαθήματος καὶ ἄσκησιν τῶν φοιτητῶν καὶ κατὰ τὰ μεταξὺ τῶν στρατεύσεών μου διαστήματα ἠσχολήθην καὶ με ἐρευνητικὴν ἐργασίαν, δημοσιεύσας τὰς ἀκολούθους πρωτοτύπους μελέτας, καλυπτούσας διαφόρους τομεῖς τῆς Φυσικοχημείας :

1) *Eine Apparatur zur Messung der Dipolmomente von freien Radikalen*. Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν **12**, 328 (1937). (Ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ Καθηγητοῦ κ. Γ. Καραγκούνη καὶ κ. Γ. Δρίκου).

Ἡ μέτρησις τῶν διπολικῶν ροπῶν τῶν τριαρυλομεθυλικῶν ριζῶν πρὸς ἐξαγωγὴν συμπερασμάτων ὡς πρὸς τὴν ἐπίπεδον ἢ πυραμιδικὴν μορφήν τούτων ἀπαιτεῖ, λόγῳ τοῦ εὐοξειδώτου χαρακτῆρος τῶν ριζῶν, ἐργασίαν ὑπὸ πλήρη ἀποκλεισμὸν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος.

Εἰς τὴν μελέτην ταύτην περιγράφεται ἡ κατασκευή, συναρμολόγησις καὶ λειτουργία ὑαλίνης συσκευῆς, ἡ ὁποία ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν, τῶν πυκνοτήτων καὶ τῶν δεικτῶν διαθλάσεως βενζολικῶν διαλυμάτων τῶν τριαρυλομεθυλικῶν ριζῶν κατὰ τρόπον συνεχῆ καὶ μετὰ τὸ αὐτὸ πάντοτε ποσοδὸν διαλύματος τῆς ρίζης.

Ἡ περιγραφομένη συσκευή ἐπιτρέπει ὡσαύτως τὴν παρασκευὴν τῆς ρίζης, τὸν καθαρισμὸν ταύτης δι' ἀνακρυσταλλώσεως, τὴν ἀραιώσιν τῶν διαλυμάτων καὶ λοιπὰς διαδικασίας ὑπὸ ἀποκλεισμὸν τοῦ ἀέρος. Ἀπασαὶ αἱ μετρήσεις διεξάγονται εἰς ἀκριβῆς θερμοστατικὸν σύστημα.

Διὰ τὴν μέτρησιν τῶν πυκνοτήτων, ἡ ὁποία παρουσίασε καὶ τὰς μεγαλύτερας δυσχερείας, ἐχρησιμοποιήθη τελικῶς ἠλεκτρομαγνητικὴ μέθοδος. Χαρακτηριστικὸν πρὸς τούτους τῆς συσκευῆς εἶναι ὅτι καθ' ὅλας τὰς φάσεις τῶν μετρήσεων τὰ διαλύματα τῶν ριζῶν δὲν ἔρχονται εἰς ἐπαφὴν μετὰ τὸ λίπος στροφίγγων καὶ ἐσφυρισμένων κώνων.

2) *Dipolmomentmessungen an freien Radikalen*. Z. Physik. Chem. (B) **47**, 343 (1940). (Ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ Καθηγητοῦ κ. Γ. Καραγκούνη.)

Ἡ εἰς τὴν προηγουμένην μελέτην ἀναφερομένη συσκευή ἐτροποποιήθη, ἰδιαιτέρως ὡς πρὸς τὴν μέθοδον προσδιορισμοῦ τῶν πυκνοτήτων. Ἀντὶ τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς μεθόδου ἐχρησιμοποιήθη τοιαύτη ἐκ μικρῶν ὑαλίνων κολυμβητῶν. Ἀπὸ μεγάλων ἀριθμῶν κολυμβητῶν, τῶν ὁποίων ἡ μέση πυκνότης προσδιορίσθη διὰ συγκρίσεως πρὸς τὴν πυκνότητα καθαρωτάτου βενζολίου εἰς διαφόρους θερμοκρασίας, ἐπελέγησαν τελικῶς ὄρισμένοι ἐξ αὐτῶν, τῶν ὁποίων αἱ τιμαὶ πυκνότητος ἐκάλυπτον κατὰ τρῶ-

πον συνεχῆ καὶ μὲ τὴν ἀπαιτουμένην ἀκρίβειαν τὴν ὑπὸ μέτρησην περιοχὴν πυκνοτήτων τῶν βενζολικῶν διαλυμάτων τῶν ὑπὸ μελέτην ριζῶν.

Ἐμετρήθησαν αἱ διηλεκτρικαὶ σταθεραὶ καὶ αἱ πυκνότητες εἰς διαφόρους θερμοκρασίας καὶ συγκεντρώσεις βενζολικῶν διαλυμάτων τριφαινυλομεθυλίου καὶ τριδифαινυλομεθυλίου.

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων ἐδείχθη ὅτι ἡ μοριακὴ πόλωση, τόσον τοῦ ἑξαφαινυλαιθανίου ὅσον καὶ τοῦ τριδифαινυλομεθυλίου, δὲν παρουσιάζει ἐξάρτησιν ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν καὶ τὴν θερμοκρασίαν. Τοῦτο συνεπάγεται ἔλλειψιν πολώσεως ἐκ προσανατολισμοῦ καὶ ἐπομένως ἔλλειψιν διπολικῆς ροπῆς. Ἡ πειραματικῶς εὑρεθεῖσα τιμὴ ὀλικῆς πολώσεως διὰ τὸ τριδифαινυλομεθύλιον συμφωνεῖ ἱκανοποιητικῶς μὲ τὴν ἀθροιστικῶς ὑπολογισθεῖσαν ἠλεκτρονικὴν πόλωσιν, ἀύξηθεῖσαν κατὰ 15% διὰ τὴν ἀτομικὴν πόλωσιν τοῦ τριδифαινυλομεθυλίου. Εἰς τὸν τελευταῖον ὑπολογισμόν δὲν ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν προσαύξημα διὰ τὴν ἰδιαιτέραν τριθενῆ κατάστασιν ἑνὸς ἐκ τῶν ἀτόμων ἀνθρακος τῆς ρίζης.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐξάγεται ὅτι αἱ μελετηθεῖσαι ρίζαι δὲν δύνανται νὰ ἔχουν δομὴν δικαιολογοῦσαν πολικότητα. Τὸ μονῆρες ἠλεκτρόνιον τούτων δὲν δύναται νὰ ἔχη σταθερὰν θέσιν εἰς τὸ μόριον, ἀλλὰ, ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν ἐπὶ κβαντομηχανικῶν βάσεων ἐρειδομένην θεωρίαν τοῦ E. Hückel, πρέπει νὰ κατανέμεται στατιστικῶς ἐφ' ὅλοκλήρου τοῦ μορίου τῆς ρίζης.

3) *Συμβολὴ εἰς τὸ πρόβλημα τῆς μεσομερείας τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Μετρήσεις διπολικῶν ροπῶν ἐλευθέρων ριζῶν.* Διδακτορικὴ διατριβή. Πανεπιστήμιον Ἀθηνῶν, 1944. Ἐδημοσιεύθη εἰς Χημικὰ Χρονικὰ 8, 25.

Εἰς ταύτην ἐν ἀρχῇ ἐκτίθενται αἱ παλαιότεραι περὶ χημικοῦ δεσμοῦ ἀντιλήψεις εἰς τὴν Ὄργανικὴν Χημίαν, ἡ ἠλεκτρονικὴ θεωρία τοῦ δεσμοῦ ὡς καὶ ἡ κυματομηχανικὴ ἐρμηνεία τοῦ ἀτομικοῦ δεσμοῦ. Ἀκολουθεῖ ἡ εἰσαγωγὴ τῆς ἐννοίας τοῦ ἠλεκτρομεροῦς φαινομένου ἐν συσχετισμῷ μὲ τὴν ὑπαρξίν διπλῶν δεσμῶν εἰς ἐπίπεδον μόριον. Ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὰ ἀνωτέρω εἰσάγεται

καὶ συζητεῖται ἡ ἐννοία τῆς μεσομερείας εἰς τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις. Ἀκολουθεῖ τέλος ἡ κυματομηχανικὴ ἐρμηνεία τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ τόσον κατὰ L. Pauling ὅσον καὶ κατὰ E. Hückel.

Εἰς τὸ δεύτερον μέρος τῆς μελέτης ἐξετάζεται τὸ πρόβλημα τῶν ἐλευθέρων ριζῶν γενικῶς, καὶ ἰδιαιτέρως ἀπὸ τῆς πλευρᾶς τῆς σταθερότητος τούτων μὲ βάσιν τὴν μεσομέρειαν.

Ἀκολουθοῦν πειραματικὰ δεδομένα ἐπὶ μετρήσεων διπολικῶν ροπῶν, ἐκ τῶν ὁποίων συνάγεται ὅτι τὸ μόριον τῶν μελετηθεῖσων ἐλευθέρων ριζῶν πρέπει νὰ ἔχη ἐπίπεδον διάταξιν. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει εἶναι δυνατόν διὰ τοῦ μονήρους ἠλεκτρονίου τῆς ρίζης νὰ δημιουργηθοῦν μεσομερεῖς καταστάσεις μετὰ τῶν βενζολικῶν πυρήνων τῆς ρίζης καὶ οὕτω νὰ ἐρμηνευθῇ ἡ σταθερότης ταύτης.

Παρόμοια συμπεράσματα ἐξάγονται καὶ ἐκ συγκρίσεως τῶν διπολικῶν ροπῶν τῶν τριῶν φαινυλαμινῶν. Εἰς ταύτας ἡ αὔξησις τῶν φαινυλικῶν ὁμάδων συνοδεύεται μὲ μείωσιν τῆς πολικότητος τοῦ μορίου τῶν ἀμινῶν λόγῳ τῆς τάσεως πρὸς ἐπιπέδωσιν τοῦ μορίου τούτων.

Τέλος κατὰ παρόμοιον τρόπον δικαιολογεῖται ἡ ἔλλειψις βασικῶν ἰδιοτήτων εἰς τὴν τριφαινυλαμίνην, κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς ἀλειφατικὰς ἀμίνιας. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς τριφαινυλαμίνης καὶ ἀναλόγων ἀμινῶν δὲν κατορθοῦται ἡ τοποθέτησις ἑνὸς πρωτονίου εἰς τὸ μονῆρες ἠλεκτρονικὸν ζεύγος τῆς ἀμίνης, καθ' ὅσον τὸ ζεύγος τοῦτο, λόγῳ τῆς ἐπιπέδου διατάξεως τοῦ μορίου, δὲν εἶναι ἐντοπισμένον, ὡς εἰς τὰς ἀλειφατικὰς ἀμίνιας, ἀλλὰ κατανέμεται ἐφ' ὅλοκλήρου τοῦ μορίου.

4) *Θερμομετρικαὶ τιτλοδοτήσεις.* Διατριβὴ ἐπὶ ὑψηλοῦ. Ἀθῆναι, 1952.

Ἐκ τῶν βασικῶν μειονεκτημάτων τῆς παλαιᾶς ταύτης μεθόδου τιτλοδοτήσεως τῶν Dutoit καὶ Grobet εἶναι ἡ κατὰ κανόνα μὴ εὐθύγραμμος πορεία τῶν λαμβανομένων διαγραμμάτων θερμοκρασίας — ὄγκου προστιθεμένου ἀντιδραστηρίου. Τοῦτο καθιστᾷ τὴν μέθοδον εἴτε μειονεκτοῦσαν εἰς ταχύτητα ἔναντι ἀναλόγων

ἄλλων, εἴτε ὀλιγώτερον ἀκριβῆ εἰς περίπτωσιν μὴ ἐπαρκῶν πειραματικῶν σημείων διὰ τὸν διὰ προεκβολῆς τῶν κλάδων τοῦ διαγράμματος ἀκριβῆ καθορισμὸν τοῦ σημείου τομῆς καὶ ἐπομένως τοῦ ἰσοδυνάμου σημείου.

Εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην, μετὰ ἀνασκόπησιν τῆς ἐξελίξεως τῆς μεθόδου, ἀναζητοῦνται οἱ παράγοντες οἱ ὅποιοι καθιστοῦν ταύτην μειονεκτικὴν. Ἀναγνωρίζονται ὡς βασικώτεροι μεταξὺ τούτων, ἡ μεταβολὴ τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ συστήματος κατὰ τὴν πορείαν τῆς τιτλοδοτήσεως, ἡ ὑφισταμένη διαφορά θερμοκρασίας μεταξὺ ἀντιδραστηρίου καὶ τιτλοδοτουμένου διαλύματος, ἡ θερμότης ἀραιώσεως καὶ αἱ θερμοκαὶ διαρροαί. Ἡ συμβολὴ ἐκάστου τῶν παραγόντων τούτων διερευνᾶται ποσοτικῶς καὶ καθορίζονται αἱ πειραματικαὶ συνθῆκαι αἱ ὅποια εἶναι δυνατὸν νὰ ἐξαλείψουν πρακτικῶς τὰ μειονεκτήματα τῆς μεθόδου.

Ἡ μέθοδος ὑπὸ τὴν διεσκευασμένην μορφήν ἐφηρομόσθη εἰς τὰς ἀκολούθους περιπτώσεις: Τιτλοδοτήσεις ὀξεικοῦ ὀξέος μὲ ἀμμωνίαν. Τιτλοδοτήσεις ὀρθοφωσφορικοῦ ὀξέος μὲ σαφῆ ἐμφάνισιν καὶ τῶν τριῶν σταδίων ἐξουδετερώσεως. Τιτλοδοτήσεις ἀνιλίνης. Σύγχρονος τιτλοδοτήσεις ἀνθρακικῶν καὶ ὀξίνων ἀνθρακικῶν ὡς καὶ μίγματος ἀνθρακικοῦ καὶ καυστικοῦ νατρίου. Τιτλοδοτήσεις βενζιδίνης διὰ θεικοῦ νατρίου. Τιτλοδοτήσεις ἐλαϊκοῦ ὀξέος ὡς καὶ π-νιτροφαινόλης εἰς ἀλκοολικὸν καὶ αἰθεραλκοολικὸν διάλυμα.

Ἐπίσης εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὀξύτητος ἐλαίων ἡ μέθοδος ἔδωσε λίαν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα μετὰ προσθήκην μικρᾶς ποσότητος φαινόλης. Ἡ παρουσία τῆς φαινόλης ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν δέσμευσιν τοῦ μετὰ τὸ ἰσοδύναμον σημείου ἐλευθέρου ἀλλκάλεως καὶ οὕτω τὴν παρεμπόδισιν τῆς ὑδρολύσεως τῶν γλυκεριδίων. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον καὶ ὁ τελικὸς κλάδος τοῦ διαγράμματος βραίνει εὐθυγράμμως.

5) *Isolation of Solution at the Cathode Interface and Calculation of Concentration Polarization.* Ἀνεκινώθη τὴν 13 Ὀκτωβρίου 1955 εἰς τὸ ἐν Pittsburgh Ἡνωμένων Πολιτειῶν

Συνέδριον τῆς Electrochemical Society. Ὑπὸ δημοσίευσιν εἰς τὸ J. Electrochem. Soc. (Ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ διευθυντοῦ τῆς Electrodeposition Section τοῦ N. B. of Standards, Dr. A. Brenner.)

Εἰς τὴν μελέτην ταύτην περιγράφεται μέθοδος ἐπιτρέπουσα τὴν ἀπομόνωσιν καὶ παραλαβὴν διαλύματος ἐκ τῆς στοιβάδος διαχύσεως κατὰ τὴν διάρκειαν ἠλεκτρολύσεως. Κύριον χαρακτηριστικὸν τῆς μεθόδου εἶναι ἡ χρησιμοποίησις ὡς καθόδου λεπτοτοίχου κυλινδρικοῦ δοχείου ἐκ μικροπόρου ἀνοξειδώτου χάλυβος. Δι' ἀπλῆς πειραματικῆς διατάξεως ἐπιτυγχάνεται ἡ διὰ βραδυτάτης κινήσεως τοῦ διαλύματος τοῦ λουτροῦ ἠλεκτρολύσεως μετατόπισις τῆς στοιβάδος διαχύσεως πρὸς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς πορώδους κοίλης καθόδου ἄνευ διαταραχῆς τῆς ἀποκατασταθείσης εἰς τὴν μεσεπιφάνειαν καθόδου - διαλύματος μονίμου καταστάσεως.

Τὸ ἐσωτερικὸν τῆς πορώδους καθόδου πληροῦται δι' ὄργανοκοῦ ὑγροῦ εἰς τὸ ὅποιον οὐδὲν τῶν συστατικῶν τοῦ λουτροῦ πρακτικῶς διαλύεται. Τοῦτο ἀφ' ἐνὸς μὲν μηδενίζει πρακτικῶς τὴν πτώσιν τῆς ὑδροστατικῆς πίεσεως καθ' ὅλον τὸ ὕψος τοῦ ἠλεκτροδίου καὶ οὕτω ἐξασφαλίζεται ἡ ὁμοιόμορφος ροὴ τοῦ διαλύματος διὰ τῶν πόρων, ἀφ' ἑτέρου δὲ διευκολύνει τὴν ἄνοδον τοῦ εἰσερχομένου εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ δοχείου διαλύματος ἐκ τῆς καθοδικῆς στοιβάδος διαχύσεως καὶ οὕτω καθιστᾷ εὐχερῆ τὴν παραλαβὴν τούτου.

Εἰδικὴ φροντίς ἐλήφθη διὰ τὴν βελτίωσιν τῆς ὁμοιογενείας τῶν πόρων τοῦ ἠλεκτροδίου.

Τὰ ληφθέντα διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἀποτελέσματα δίδουν τὰς μεγαλύτερας τιμὰς μειώσεως τῆς συγκεντρώσεως εἰς τὴν μεσεπιφάνειαν τοῦ εἰς τὴν κάθodon ἀποτιθεμένου ἰόντος καὶ ἐπομένως πρέπει νὰ θεωρηθοῦν ὡς τὰ πλέον ἱκανοποιητικὰ ἐναντι τῶν μέχρι τοῦδε ἐπιτευχθέντων δι' ἄλλων μεθόδων.

Ἐκ τῶν ληφθέντων ἀποτελεσμάτων κατέστη δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐκ συγκεντρώσεως πολώσεως, τῆς ὁποίας ὁ διαχωρισμὸς ἀπὸ τὴν ἀπ' εὐθείας μετρομένην ὀλικὴν πόλωσιν εἶναι, ὡς γνωστὸν, λίαν δυσχερῆς.

Τέλος τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων διερευνῶνται ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὑπὸ τοῦ Keulegan διατυπωθείσης θεωρίας ὡς πρὸς τὴν ὑδροδυναμικὴν πλευρὰν τῆς καθοδικῆς στοιβάδος διαχύσεως.

6. *Method of Isolating the Diffusion Layer Existing at the Interface between an Electrode and the Solution.* 4 Μαγτίου 1957. (Ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ διευθυντοῦ τῆς Electrodeposition Section, N.B.S. Dr. A. Brenner.)

Τὰ ἀποτελέσματα ἐρευνῶν ἐπὶ τῆς χρησιμοποιήσεως μικροπόρων ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος ἠλεκτροδίων διαφόρων σχημάτων, τόσον διὰ πρακτικούς σκοπούς, ὅσον καὶ διὰ θεωρητικὰς μελέτας εἰς τὸ πεδίου τῆς ἠλεκτρολύσεως, ὑπεβλήθησαν εἰς τὴν N.B.S. Committee of Patents H.P.A. πρὸς χορήγησιν U.S. Patent. Ὡς μᾶς ἐπληροφόρησεν ἢ ὡς ἄνω ἐπιτροπή, ἢ ὑποβληθεῖσα αἴτησις ἐγένετο κατ' ἀρχὴν δεκτὴ.

Εἰς τὴν ἐργασίαν ταύτην περιγράφεται μέθοδος χρησιμοποιήσεως μικροπόρου ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος ἠλεκτροδίου πρὸς ἐπίτευξιν καλύτερων ἀποτελεσμάτων ὡς πρὸς τὴν ἀφαίρεσιν δι' ἠλεκτρολύσεως ἑνὸς ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ ὑπὸ ἠλεκτρολύσιν διαλύματος, ὅσον καὶ διὰ τὴν ἀπομόνωσιν καὶ παραλαβὴν προϊόντων ἀντιδράσεως ἐπὶ τοῦ πορώδους ἠλεκτροδίου. Ὡς χαρακτηριστικὸν παράδειγμα διὰ τὴν πρώτην περίπτωσιν ἀναφέρεται ἡ ἐπιτευχθεῖσα εἰς λουτρὸν ἐκ θεικοῦ χαλκοῦ πρακτικῶς πλήρης ἐξάντησις εἰς χαλκὸν τοῦ διερχομένου διὰ τοῦ πορώδους ἠλεκτροδίου διαλύματος, διὰ δὲ τὴν δευτέραν περίπτωσιν ἡ ἔκροθ διὰ τοῦ πορώδους ἠλεκτροδίου καυστικοῦ νατρίου συγκεντρώσεως 0,1 κατὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν διαλύματος χλωριούχου νατρίου.

Περαιτέρω διερευνῶνται τὰ πλεονεκτήματα τῆς μεθόδου ταύτης ἔναντι ἀντιστοίχων τῶν Boeringer and Sons and Messinger (Patent 109051) καὶ ἰδιαιτέρως τῆς National Carbon Company, εἰς τὰς ὁποίας χρησιμοποιεῖται πορώδης γραφίτης ἀντὶ ἀνοξειδώτου χάλυβος. Εἰδικώτερον αἱ ἐπιτευχθεῖσαι βελτιώσεις εἰς τὴν ἡμετέραν μέθοδον ἔναντι τῆς τοιαύτης μετὰ γραφίτην συνοψίζονται εἰς βελτίωσιν α) τῶν ὕλικῶν κατασκευῆς, β) τῆς ποιότητος

τοῦ πορώδους (παράγοντος βασικοῦ διὰ τὴν ἐπίτευξιν ὁμοιομορφου ροῆς καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τοῦ ἠλεκτροδίου) καὶ γ) τῆς διαδικασίας παραλαβῆς τοῦ ἐξερχομένου τῆς κυψέλης διαλύματος.

7) *Φυσικὴ ἀνατάραξις εἰς φυγόκεντρον πεδίου.* Χημικὰ Χρονικὰ 22, 137 (1957). (Ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ κ. Α. Φαμπρικάνου).

Τὰ φαινόμενα μεταφορᾶς ὕλης πρὸς ἢ ἀπὸ τὰς περιοχὰς ἀντιδράσεως ἑτερογενοῦς συστήματος ὑπὸ συνθήκας φυσικῆς ἢ αὐθορμήτου ἀναταράξεως (natural or spontaneous convection) ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ πεδίου βαρύτητος ἔχουν διεξοδικῶς μελετηθῆ τόσον ἀπὸ θεωρητικῆς ὅσον καὶ ἀπὸ πειραματικῆς πλευρᾶς. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἔχει διαπιστωθῆ ὅτι ἡ κατὰ κανόνα παρατηρουμένη μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως καθέτως πρὸς τὴν στοιβάδα διαχύσεως καὶ ἡ ἐκ ταύτης παράλληλος μεταβολὴ τῆς πυκνότητος δημιουργοῦν ρεύματα κατὰ τὴν κατεύθυνσιν τῶν δυνάμεων βαρύτητος, τὰ ὁποῖα καθορίζουν τὴν τελικὴν διαμόρφωσιν τῆς στοιβάδος διαχύσεως. Ἡ ταχύτης τῶν ρευμάτων τούτων, ὡς καὶ τὸ πάχος τῆς στοιβάδος διαχύσεως, ἐξαρτῶνται, σὺν τοῖς ἄλλοις, καὶ ἐκ τῆς ἐνεργοῦ βαρύτητος. Ἡ τελευταία δίδεται ὑπὸ τοῦ γινομένου τῆς σχετικῆς μεταβολῆς τῆς πυκνότητος ἐγγὺς τῆς μεσεπιφανείας καὶ τῆς ἐπιταχύνσεως τῆς βαρύτητος. Ποσοτικαὶ σχέσεις μετὰ τῆς ὡς ἄνω παραμέτρου καὶ τοῦ πάχους τῆς στοιβάδος διαχύσεως ἀφ' ἑνὸς καὶ τῆς ταχύτητος τοῦ ρεύματος ἀναταράξεως ἀφ' ἑτέρου ἔχουν ἐσχάτως διατυπωθῆ θεωρητικῶς.

Ἡ παροῦσα μελέτη ἀσχολεῖται μετὰ τὴν χρησιμοποίησιν φυγόκεντρον πεδίου ἀντὶ τοῦ πεδίου βαρύτητος πρὸς ἐνίσχυσιν τῶν ρευμάτων ἐκ φυσικῆς ἀναταράξεως. Ὡς εἶναι φανερόν, δεδομένου ὅτι ἔχουν ἐπιτευχθῆ εἰς φυγόκεντρος μηχανὰς ἐπιταχύνσεις πολλαπλάσιαι τῆς ἐπιταχύνσεως τῆς βαρύτητος (ὑπὲρ τὸ ἐν ἑκατομμύριον φορές), ἡ ἐπίδρασις τοῦ φυγόκεντρον πεδίου πρέπει νὰ εἶναι καταφανῆς ἐπὶ τῶν φαινομένων τῶν σχετιζομένων μετὰ τὸ πάχος τῆς στοιβάδος διαχύσεως, δηλαδὴ τῶν φαινομένων μεταφορᾶς ὕλης πρὸς ἢ ἀπὸ τὴν μεσεπιφάνειαν.

Πρὸς πιστοποιήσιν τῶν ἀνωτέρω ἐχρησιμοποιήθησαν εἰς περιπτώσεις διαλύσεως ἁλμάτων φυγόκεντρα πεδία με ἐπιταχύνσεις μέχρι 5600 g. Διεπιστώθη λίαν σημαντικὴ αὔξις τῆς μέσης ταχύτητος διαλύσεως ἔναντι τῆς ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν πεδίου τοιαύτης βαρύτητος μόνον. Ἡ ἐπιτευχθεῖσα ταχύτης εἰς τὰ χρησιμοποιηθέντα φυγόκεντρα πεδία ἦτο ἀπολύτως συγκρίσιμος πρὸς τοιαύτην με συνήθη μηχανικὴν ἀνατάραξιν.

Πρὸς ποσοτικὴν παρακολούθησιν τοῦ φαινομένου ἐμετρήθησαν ταχύτητες μεταφορᾶς οὐσίας ἐκ μιᾶς στοιβάδος πρὸς ἑτέραν ἐν ἐπαφῇ, ὑπὸ συνθήκας ἡρεμίας καὶ ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν φυγόκεντρων πεδίων διαφόρων ἐπιταχύνσεων. Διεπιστώθη αὔξις τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς κατὰ πενήκοντα καὶ πλέον φορᾶς διὰ τὸ ἰσχυρότερον (5600 g) ὑφ' ἡμῶν χρησιμοποιηθὲν φυγόκεντρον πεδίου.

Γενικωτέρα διερευνήσις τῶν ἀποτελεσμάτων καταλήγει εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι ἡ ταχύτης μεταφορᾶς αὐξάνει, διὰ τὴν περιοχὴν τῶν χρησιμοποιηθέντων πεδίων, με τὴν τετραγωνικὴν ρίζαν τῆς ἐπιταχύνσεως. Τοῦτο, σχετιζόμενον με τὸ γεγονός ὅτι ἡ θεωρία εἰς τὴν περιπτῶσιν φυσικῆς ἀναταράξεως ὑπὸ τὸ πεδίου βαρύτητος προβλέπει τὴν αὐτὴν ἐξάρτησιν μεταξὺ συνιστώσης ταχύτητος ροῆς κατὰ τὴν κατεύθυνσιν τῆς βαρύτητος καὶ ἐπιταχύνσεως τῆς βαρύτητος, ἀποτελεῖ ἐνδιαφέρον στήριγμα τῶν ληφθέντων ἀποτελεσμάτων.

Τὰ ἀποτελέσματα διερευνῶνται καὶ ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς. Ἡ περιγραφομένη μέθοδος ἀποτελεῖ πρακτικῶς χρησιμοποιήσιμον τρόπον ἀναταράξεως τῶν διαφόρων ὑγρῶν περιοχῶν ἑτερογενοῦς συστήματος, χωρὶς τὴν ἐλαχίστην διατάραξιν τῶν ὀρθοκῶν ἐπιφανειῶν τούτου.

## VI. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1) Σχέσις μεταξὺ χημικῆς συντάξεως καὶ χρώματος εἰς ὀργανικὰ ἐνώσεις. Χημικὰ Χρονικά 12, 9 (1947).

Εἰς τὸ ἄρθρον τοῦτο ἐν ἀρχῇ ἐκτίθενται αἱ παλαιότερον δια-

τυπωθεῖσαι θεωρίαι καὶ ἐμπειρικοὶ κανόνες πρὸς ἐρμηνείαν τῆς ἐμφανίσεως χρώματος εἰς τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις.

Ἀκολουθεῖ διερεύνησις τοῦ θέματος τῆς ἀπορροφήσεως τοῦ φωτός εἰς ἁπλᾶ μόρια με βάσιν τὰς σημερινὰς ἀντιλήψεις ἐπὶ τῆς δομῆς τοῦ μορίου καὶ ἰδιαίτερος τῆς διαφορᾶς μεταξὺ σ-καὶ π-δεσμῶν καὶ τῶν συνθηκῶν αὐξήσεως τῶν μεσομερῶν μορφῶν εἰς τὸ μόριον. Αἱ αὐταὶ ἀντιλήψεις χρησιμοποιοῦνται καὶ διὰ τὴν ἐρμηνείαν τῶν χρωμάτων ἐξ ἰοντισμοῦ κλπ.

2) Ἐπιλογή ἀσκήσεων φυσικοχημείας. Βοήθημα ἐκ 200 πολυγραφημένων σελίδων πρὸς χρῆσιν τῶν ἐν τῷ Ἐργαστηρίῳ Φυσικοχημείας ἀσκουμένων φοιτητῶν. Νοέμβριος 1951.

Τὸ συνοπτικὸν τοῦτο βοήθημα, γραφὲν με βασικὸν σκοπὸν τὴν ἐξυπηρέτησιν τῶν ἀσκουμένων ἐν τῷ Ἐργαστηρίῳ Φυσικοχημείας φοιτητῶν, περιλαμβάνει ἐπιλογὴν ἐκ τῶν πλέον βασικῶν φυσικοχημικῶν ἀσκήσεων τῶν ἐκτελουμένων ἢ δυναμένων νὰ ἐκτελεσθοῦν εἰς τὸ Ἐργαστήριον.

Τοῦ καθαρώς πρακτικοῦ μέρους ἐκάστης ἀσκήσεως ἢ ἐκάστης ὁμάδος ἐξ ὁμοειδῶν ἀσκήσεων προηγεῖται σύντομος θεωρητικὴ εἰσαγωγὴ ἀποσκοποῦσα, ἀφ' ἐνὸς μὲν εἰς τὴν πληρεστέραν κατανόησιν τῶν εἰς ἐκάστην ἀσκήσιν περιεχομένων ἐννοιῶν, ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὴν διευκόλυνσιν τῶν ἀσκουμένων διὰ τῆς προσαρμογῆς τῆς σχετικῆς θεωρίας εἰς τὰ πλαίσια τοῦ ὑπὸ ἐπεξεργασίαν θέματος.

3) Σειρὰ ἐκλαϊκευτικῶν ἀρθρῶν ἐπὶ τῆς δομῆς τῆς ὕλης, δημοσιευθέντων κατὰ τὰ ἔτη 1949 — 50 εἰς τὴν Ἐπιθεώρησιν Σώματος Ὑλικοῦ Πολέμου διαρκούσης τῆς τελευταίας στρατεύσεώς μου.

## VII. ΔΙΑΛΕΞΕΙΣ

Ἔλαβον μέρος εἰς τὴν σειρὰν ὁμιλιῶν τοῦ Χημικοῦ καὶ Φυσικοῦ Τμήματος ἐπὶ θεμάτων Χημείας, Φυσικῆς καὶ Φυσικοχημείας διὰ τῶν ἀκολουθῶν διαλέξεων :

1) Σχέσις μεταξὺ χημικῆς συντάξεως καὶ χρώματος.

2) Πολλαρογραφία.

Ἐπίσης κατὰ τὴν εἰς Η. Π. Ἀμερικῆς παραμονὴν μου ὤμι-  
λησα ἐπὶ τῶν ἀκολουθῶν θεμάτων :

1) *Πολυγραφία*. Ὁμιλία εἰς τὸ Graduate School τοῦ  
N.B.S.

2) *Καθοδικὴ στοιβὰς διαχύσεως*. Εἰς συγκέντρωσιν τοῦ τμή-  
ματος Washington - Baltimore τῆς Electrochemical Society.  
[Βραχεῖα περίληψις ταύτης ἐδημοσιεύθη εἰς τὸ J. Electrochem.  
Soc. **103**, 18 c (1956)].

3) Ὁμιλία κατὰ τὴν ἐτησίαν συγκέντρωσιν (11 Μαρτίου 1955)  
τοῦ District of Columbia Chapter τῆς Society of Sigma Xi,  
ἐπ' εὐκαιρίᾳ τῆς ἐπισημοῦ εἰσοδοχῆς μου ὡς μέλους της, με θέμα :  
*Τὸ Πανεπιστήμιον Ἀθηῶν καὶ ἡ ἐπιστημονικὴ δραστηριότης*  
*τοῦ Χημικοῦ τμήματος ἐν αὐτῷ.*