

σου τινός διὰ διαφόρους ουσίας καθίσταται ἐμφανεστέρα διὰ τῆς ὑπὸ τοῦ Tswett ἀνακαλυφθείσης μεθόδου προσροφήσεως.

Ἐὰν ἀφήσωμεν διάλυμά τι, περιέχον σειρὰν προσροφωμένων οὐσιῶν νὰ διέλθῃ διὰ μιᾶς κατακορύφου στήλης ἐκ τοῦ προσροφητικοῦ μέσου, θὰ παρατηρήσωμεν, ὅτι αἱ οὐσίαι προσροφῶμεναι καταλαμβάνουσι διάφορα ὕψη ἐπὶ τῆς στήλης. Τὰ ὕψη ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν ἰκανότητα τοῦ ὕλικου τῆς στήλης νὰ συγκρατῆ τὰς διαφόρους δι' αὐτῆς διερχομένας οὐσίας. Ἀρχικῶς προσροφῶνται αἱ εὐκολώτερον προσροφῶμεναι οὐσίαι, διαδεχόμεναι κανονικῶς ὑπὸ τῶν δυσκόλως προσροφωμένων. Ἐὰν π. χ. τὸ διάλυμα περιέχῃ μίγμα χρωμάτων, ἡ στήλη τοῦ Tswett διὰ τῆς προσροφητικῆς τῆς ἐκλεκτικότητος διαχωρίζει καὶ συγκρατεῖ αὐτὰ εἰς διάφορα ὕψη. Ὁ ἀποχωρισμὸς οὗτος δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ διὰ παρασκευαστικοῦ σκοπούς. Διότι διαχωριζομένης τῆς στήλης εἰς τὰς διαχωριστικὰς ἐπιφανείας τῶν ἐμφανιζομένων ζωνῶν, ἐπιτυγχάνεται ἡ παρασκευὴ τῶν προσροφηθεῖσων οὐσιῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν δι' ἐκλούσεως αὐτῶν μὲ διαλυτικόν τι μέσον.

Ἡ μέθοδος ἐφηρμόσθη τὸ πρῶτον εἰς διαλύματα χλωροφύλλης, ἀποδείξασα, ὅτι ἡ χρωστικὴ αὕτη οὐσία συνίσταται ἐκ δύο συστατικῶν. Τελευταίως ἡ ἐκλεκτικὴ προσρόφησης διὰ τῆς στήλης τοῦ Tswett ἐφηρμόσθη ὑπὸ τοῦ Schwalb πρὸς ἀποχωρισμὸν τῶν κατιόντων τῶν βαρέων μετάλλων. Ὄταν ἀφήσωμεν νὰ διέλθῃ διὰ μιᾶς στήλης ἐξ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου ὕδατικὸν διάλυμα περιέχον τὰ κάτωθι ἰόντα τῶν βαρέων μετάλλων:

Sb<sup>+++</sup>, Bi<sup>+++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, Fe<sup>+++</sup>, UO<sub>2</sub><sup>++</sup>, Pb<sup>++++</sup>, Hg<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Ag<sup>+</sup>,

Zn<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>.

παρατηροῦμεν, ὅτι ταῦτα συγκρατῶνται εἰς διάφορα ὕψη τῆς στήλης κατὰ τὴν ἀναγραφείσαν σειρὰν. Ὁ ἀποχωρισμὸς αὐτὸς δὲν εἶναι βεβαίως ἀπ' εὐθείας ὁρατός, διότι τὰ ἰόντα εἶναι ἄχροα. Ἐὰν ὅμως ἀφήσωμεν νὰ διέλθῃ διὰ τῆς στήλης διάλυμα ἐκ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, γενομένης τῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ τῶν ἰόντων τοῦ θείου καὶ τῶν βαρέων κατιόντων, ταῦτα προδίδουσι τὴν εἰς διάφορα ὕψη θέσιν των διὰ τοῦ χρώματος τῶν σουλφιδίων των.

Ὁ διαχωρισμὸς τῶν οὐσιῶν διὰ τῆς ἐκλεκτικῆς προσροφήσεως τῆς στήλης τοῦ Tswett καθίσταται ἐμφανεστερος διὰ τῆς λεγομένης ἐμφανίσεως, ἧτις συνίσταται εἰς τὴν δίοδον διαλυτικοῦ τινος μέσου δι' αὐτῆς. Διὰ διαδοχικῆς ἐκλούσεως καὶ προσροφήσεως ἡ συγκράτησις τῶν οὐσιῶν εἰς διάφορα ὕψη γίνεται τελειότερα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Γ'.

# Ἡ ΑΤΟΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ Ἡ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΚΟΥΑΝΤΩΝ

### § 1. Ἡ ἱστορικὴ ἐξέλιξις τῆς ἀτομικῆς θεωρίας καὶ τὸ περιοδικὸν σύστημα τῶν στοιχείων.

Ἡ ἰδέα ὅτι ἡ ὕλη δὲν δύναται νὰ διαιρεθῇ ἐπ' ἄπειρον, ἀλλὰ μόνον μέχρι ὁρισμένων συγκεκριμένων σωματίων, μὴ περαιτέρω τμητῶν καὶ διὰ τοῦτο ὀνομασθέντων ἀτόμων, ἐξεφράσθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Ἑλλήνων φιλοσόφων Δημοκρίτου καὶ Λευκίππου περὶ τὰ 580 π. Χ. ἐπὶ τῇ βάσει καθαρῶς φιλοσοφικῶν συλλογισμῶν. Πειραματικὰς ἀποδείξεις ἀπέφευγον οἱ ἀρχαῖοι Ἕλληνες, θεωροῦντες αὐτὰς οὐχὶ οὐσιώδεις διὰ τὴν γνῶσιν τῶν φυσικῶν φαινομένων, ἧτις, κατὰ τὴν γνώμην των, ἀποκτᾶται τὸ καλλίτερον διὰ συλλογισμοῦ.

Ὡς ἀπαρχὴν τῆς σημερινῆς ἀτομικῆς θεωρίας θεωροῦμεν τὴν ὑπὸ τοῦ ἄγγλου χημικοῦ Dalton τὸ ἔτος 1808 γενομένην ἀνακάλυψιν τοῦ νόμου τῶν σταθερῶν καὶ πολλαπλῶν ἀναλογιῶν τῶν χημικῶν ἐνώσεων. Ἡ χημικὴ ἀνάλυσις δεικνύει, ὅτι αἱ ἀναλογίαι καθ' ὅσας τὰ διάφορα στοιχεία εἰσέρχονται εἰς τὰς ἐνώσεις των, εἶναι πάντοτε αἱ αὐταί, εἴτε ἀπλαῖ, εἴτε πολλαπλαῖ. Εὐρίσκομεν π. χ. ὅτι πάντοτε ἐν γραμμαρίον ὕδρογόνου ἐνοῦται μετὰ 35,5 γραμμαρίων χλωρίου, ἢ ὅτι 16 γραμμάρια ὀξυγόνου ἐνοῦνται μετὰ 2 γραμμαρίων ὕδρογόνου κ. ο. κ.

Ἡ ἀπλουστερα ἐρμηνεία ἡ ὁποία θὰ ἠδύνατο νὰ δοθῇ εἰς τὸν νόμον τοῦτον, ὅστις ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς χημείας, εἶναι ὅτι ἐν γραμμαρίον ὕδρογόνου ἀντιπροσωπεύει ὁρισμένον ἀριθμὸν ἀτόμων, ἅτινα ἐνοῦνται πάντοτε μετὰ τοῦ αὐτοῦ ἀριθμοῦ ἀτόμων χλωρίου ὅστις περιέχεται εἰς τὰ 35,5 γραμμάρια αὐτοῦ.

Ἀργότερον, διὰ τῆς ἐρεῦνης τῆς συμπεριφορᾶς τῶν στοιχείων εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν, ἐδείχθη, ὅτι ἡ φυσικωτέρα ἐρμηνεία τῆς σταθερότητος καὶ πολλαπλότητος τῶν ἀναλογιῶν εἶναι ἡ παραδοχὴ, ὅτι ἐν ἄτομον ὕδρογόνου ἐνοῦται μεθ' ἐνὸς ἀτόμου χλωρίου, δύο δὲ ἄτομα αὐτοῦ μεθ' ἐνὸς ἀτόμου ὀξυγόνου. Ἡ ὑπόθεσις αὕτη εὔρε τὴν ἰσχυροτέραν αὐτῆς βάσιν εἰς τὴν θεωρίαν τοῦ Avogadro, καθ' ἣν ποσότης τις ἀερίων ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἐξωτερικὰς συνθήκας πίεσεως καὶ θερμοκρασίας, περιέχει τὸν αὐτὸν

ἀριθμὸν ἀτόμων. Ἡ ὑπόθεσις τοῦ Avogadro ἠρμηνεύθη ἀργότερον διὰ τῆς κινητικῆς θεωρίας, ὡς εἶδομεν εἰς τὴν σελίδα 77, τῆς ὁποίας προϋπόθεσις εἶναι τὸ ἀδιαίρετον τῶν ἀτόμων, δηλαδή ἡ ἀτομιστικὴ κατασκευὴ τῆς ὕλης.

Μεγίστην ὠθησιν ἔλαβε ἡ ἀτομικὴ θεωρία ἀφ' ὅτου κατορθώθη νὰ ὑπολογισθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων, ἅτινα περιέχει ἓν γραμμομόριον οἰουδήποτε στοιχείου, δηλαδή ὁ ὀνομαζόμενος ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt. Ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὴν σελίδα 88, ἐντελῶς διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμοῦ τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ ἤγαγον εἰς τὴν αὐτὴν πάντοτε ἀριθμητικὴν τιμὴν, ἧτοι  $6,06 \times 10^{23}$ .

Ἐκ παραλλήλου πρὸς τὴν ἔρευναν τῶν φυσικῶν ἐπὶ τῆς συστάσεως τῆς ὕλης, οἱ χημικοὶ, διὰ τῆς συστηματικῆς παρατηρήσεως τῶν ιδιοτήτων τῶν στοιχείων ἀνεῦρον τὰς ἐξῆς κανονικότητας.

Κατατάσσοντες τὰ στοιχεῖα κατ' αὔξον ἀτομικὸν βάρους παρατηροῦμεν, ὅτι αἱ ιδιότητες αὐτῶν μετὰ παρέλευσιν ὀρισμένου ἀριθμοῦ στοιχείων ἐπανερχονται. Ἡ σειρά τῶν στοιχείων, ἧτις περιλαμβάνεται μεταξὺ δύο στοιχείων ὁμοίων ιδιοτήτων, ὀνομάσθη περίοδος, τὸ δὲ ἐκ τοιούτων περιόδων ἀποτελούμενον σύστημα περιοδικὸν σύστημα αὐτῶν.

Ὡς ἀπαρχὴν τοῦ περιοδικοῦ συστήματος πρέπει νὰ θεωρήσωμεν τὰς ὑπὸ τοῦ Döbereiner τὸ ἔτος 1828 ἀνακαλυφθείσας τριάδας, δηλαδή ὁμάδας ἀποτελουμένης ἐκ τριῶν στοιχείων, ὁμοιαζόντων εἰς τὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς αὐτῶν ιδιότητας. Π. χ. ἐγένετο ἐνωρὶς ἀντιληπτόν, ὅτι αἱ ὁμάδες Li, Na, K, - Ca, Sr, Ba, - Cl, Br, J σχηματίζουν ἐνώσεις λίαν ὁμοιαζούσας μεταξὺ αὐτῶν. Τὰ ἄλατα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν π. χ. εἶναι ἄλατα ἀποτελούμενα ἐξ ἑνὸς δισθενοῦς μετάλλου, ὁμοιάζοντα εἰς τὴν διαλυτότητα των, ἡ δὲ ὁμάς ἄλογόνων εἶναι σύστημα μονοσθενῶν ἠλεκτροαρνητικῶν στοιχείων.

Κυρίως ὅμως, ὡς ἐπινοήσαντες τὸ περιοδικὸν σύστημα θεωροῦνται οἱ χημικοὶ L. Mayer καὶ Mendelejeff (1869), οἵτινες κατέταξαν τὰ στοιχεῖα κατ' αὔξοντα ἀτομικὸν ἀριθμὸν κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ συμπεριλαμβάνωνται εἰς κατακορύφους ὁμάδας στοιχεῖα ὁμοίων χημικῶν καὶ φυσικῶν ιδιοτήτων. Ὁ οὕτω σχηματιζόμενος πίναξ τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, (σελ. 264) ἀποτελεῖται ἐξ ἑννέα στηλῶν, ἀρχομένων ἀπὸ μιᾶς μηδενικῆς, αἵτινες περιλαμβάνουσιν ἓν ὄλω ἐπὶ τὰς περιόδους τῶν στοιχείων. Τὸ μῆκος τῶν περιόδων αὐτῶν, δηλαδή ὁ ἀριθμὸς τῶν στοιχείων, ὅστις περιλαμβάνεται εἰς ἑκάστην περίοδον, δὲν εἶναι σταθερὸς, ἀλλ' αὐξάνει, αὐξανόμενου τοῦ ἀτομικοῦ βάρους, κατὰ τρόπον κανονικόν. Ἐνῶ ἡ πρώτη περίοδος ἀποτελεῖται ἐκ δύο μόνον στοιχείων, τοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦ ἡλίου, ἡ δευτέρα καὶ τρίτη περίοδος ἀποτελοῦνται ἀπὸ ὀκτῶ στοιχεῖα, ἡ τετάρτη καὶ ἡ πέμπτη ἀπὸ 18 στοιχεῖα, ἡ δὲ ἕκτη καὶ

ἑβδόμη ἀπὸ 32. Τὴν κανονικότητα αὐτὴν δυνάμεθα νὰ ἐκφράσωμεν διὰ τῆς ἐξῆς σειρᾶς ἀριθμῶν:

$$2 \cdot 1^2 = 2 \quad 2 \cdot 3^2 = 18$$

$$2 \cdot 2^2 = 8 \quad 2 \cdot 4^2 = 32$$

Ὅταν ὁμιλῶμεν περὶ μιᾶς περιόδου, ἐννοοῦμεν, ὅτι αἱ χημικαὶ καὶ φυσικαὶ ιδιότητες ἑνὸς στοιχείου ἐπανερχονται μετὰ πάροδον ὀρισμένου ἀριθμοῦ στοιχείων. Π. χ. τὸ λίθιον εἶναι μέταλλον λίαν δραστικόν, ἐνούμενον ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ ὕδατος, δευγόνου, χλωρίου κ.τ.λ. Αἱ μεταλλικαὶ αὐταὶ ιδιότητες ἐξαφανίζονται, ἐφ' ὅσον βαίνομεν ἐπὶ τῆς πρώτης περιόδου ἀπ' αὐτοῦ διὰ τῶν στοιχείων Be, B, C, κτλ. πρὸς τὸ F καὶ Ne, ἵνα ἐμφανισθῶσιν ἐκ νέου εἰς τὸ ἀμέσως μετὰ τὸ Ne ἀκολουθοῦν στοιχεῖον δηλ. τὸ Na, τὸ ὁποῖον ὁμοιάζει εἰς ὅλας τὰς μεταλλικὰς ιδιότητας μετὰ τοῦ λιθίου.

Ἡ κατανομὴ τῶν στοιχείων εἰς τὰς ὀκτῶ στήλας εἶναι ἡ ἐξῆς:

Ἡ μηδενικὴ στήλη περιέχει τὰ ἀέρια He, Ne, Ar, Kr, X, Rn, τῶν ὁποίων τὸ χημικὸν σθένος εἶναι 0. Ταῦτα δὲν δεικνύουσι οὐδεμίαν τάσιν νὰ σχηματίζωσι χημικὰς ἐνώσεις, δι' ὅ καὶ ὀνομάσθησαν εὐγενῆ ἀέρια. Ἡ μετ' αὐτὴν ἀκολουθοῦσα πρώτη στήλη περιέχει τὸ ὑδρογόνον καὶ τὰ ἀλκαλικά μέταλλα Li, Na, K, Rb, Cs, ἅτινα εἶναι λίαν ἠλεκτροθετικά καὶ μονοσθενῆ. Εἰς τὴν αὐτὴν ὅμως στήλην πρέπει νὰ συμπεριληφθῶσι καὶ τὰ μέταλλα Cu, Ag, Au, ἅτινα δὲν ὁμοιάζουσι μὲν ἀπολύτως μετὰ τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων, ἀλλ' εἶναι καὶ αὐτά, εἰς μίαν τῶν βαθμίδων τοῦ σθένους των, μονοσθενῆ καὶ ἀποτελοῦν ἰδιαίτερον μικρὰν ὁμάδα μεταξὺ αὐτῶν. Ἡ παρεμβολὴ τῶν τριῶν στοιχείων ἀρχεται ἀπὸ τῆς τετάρτης περιόδου καὶ ὀφείλεται εἰς τὸ μεγαλείτερον μῆκος αὐτῆς. Εἰς ἑκάστην συνεπῶς τῶν στηλῶν ἔχομεν νὰ διακρίνωμεν τὰς ὁμάδας α καὶ β.

Ἡ δευτέρα στήλη περιλαμβάνει εἰς τὴν ὁμάδα α τὰ δισθενῆ μέταλλα Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, εἰς δὲ τὴν ὁμάδα β τὰ μέταλλα Zn, Cd, Hg, ἅτινα εἶναι ἐξ ἴσου δισθενῆ. Αἱ ὁμοιότητες μεταξὺ τῶν μετάλλων τῆς αὐτῆς ὁμάδος εἶναι μεγάλαι, ὀλιγώτερον δὲ μεταξὺ τῶν στοιχείων δύο διαφόρων ὁμάδων. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον, προχωροῦντες εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ, συναντῶμεν στοιχεῖα τῶν ὁποίων τὸ σθένος αὐξάνει, μέχρις ὅτου φθάσωμεν εἰς τὴν τετάρτην στήλην τὴν περιέχουσαν τὰ στοιχεῖα C, Si, Ge, Sn, Pb κτλ. Ἀπὸ τῆς στήλης αὐτῆς ἀποχωρίζονται τὰ σθένη τῶν στοιχείων ὡς πρὸς τὸ δευγόνον καὶ ὑδρογόνον, δηλαδή τὰ ἀκολουθοῦντα στοιχεῖα διαφέρουσιν ὡς πρὸς τὴν ἰκανότητα νὰ συγκρατῶσιν ἀρνητικὰ καὶ θετικὰ στοιχεῖα. Καὶ τὸ μὲν σθένος ὡς πρὸς τὸ δευγόνον, ὀνομαζόμενον καὶ ἀρνητικὸν σθένος, βαίνει περαιτέρω αὐξανόμενον, τὸ δὲ σθένος ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον, ἀποκα-

λούμενον θεικόν σθένος, ελαττούται. Ούτω τὰ στοιχεῖα τῆς πέμπτῃς στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος N, As, Sb, κ.τ.λ. εἶναι τρισθενῆ μὲν ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον, ὡς δεικνύουν αἱ ἐνώσεις  $\text{NH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  κτλ. πεντασθενῆ ὅμως ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον, ὡς δεικνύουν αἱ ἐνώσεις  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  κτλ. Ἡ κανονικότης αὕτη ἐξακολουθεῖ μέχρι τῆς ὁμάδος α τῆς ἐβδόμης στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, δηλαδὴ τῆς ὁμάδος τῶν ἀλογόνων, ἅτινα εἶναι μονοσθενῆ μὲν ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον ( $\text{HCl}$ ), ἑπτασθενῆ δὲ ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον, ὡς δεικνύουν τὰ ὀξειδία  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  κτλ.

Ὁ Abbe συνώψισεν τὰς κανονικότητας ταύτας εἰς τὸν κατ' αὐτὸν ὀνομασθέντα κανόνα, καθ' ὃν τὸ ἄθροισμα τῶν δύο σθενῶν (τοῦ σθένους ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον καὶ τοῦ σθένους ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον, δηλαδὴ τοῦ ἠλεκτροθετικοῦ καὶ τοῦ ἠλεκτροαρνητικοῦ σθένους) τῶν στοιχείων ἀπὸ τῆς 4<sup>ης</sup> στήλης ἰσοῦται πάντοτε μὲ 8. Αὐξανόμενον λοιπὸν τοῦ σθένους ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον ἐλαττούται τὸ σθένος ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον καὶ τὰνάπαλιν. Τῆς κανονικότητος ταύτης δὲν διαφεύγει οὔτε καὶ ἡ ὀγδὴ στήλη, τῆς ὁποίας τὸ σθένος ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον δύναται νὰ φθάσῃ μέχρις ὀκτώ ( $\text{OsO}_4$ ), ἐνῶ τὸ σθένος ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον, ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὸν κανόνα, εἶναι μηδέν. Ἡ μηδενικὴ ὁμάς δὲν συμπεριλαμβάνεται εἰς τὸν κανόνα, ἀφ' οὗ τὰ στοιχεῖα αὐτῆς στεροῦνται πάσης χημικῆς συγγενείας. Ἡ περιοδικότης ὅμως τοῦ σθένους τῶν στοιχείων ἐκδηλοῦται, εἰς τὸ ὅτι μετὰ τὰ ὀκτασθενῆ στοιχεῖα τῆς ὀγδῆς στήλης δὲν ἀκολουθεῖ στοιχεῖον ἐννεασθενές, ἀλλ' εὐγενές ἀέριον μὲ τὸ σθένος μηδέν, ἀπὸ τοῦ ὁποίου ἀρχεται νέα σειρά στοιχείων μὲ αὐξάνον σθένος ἀπὸ μηδέν μέχρις ὀκτώ.

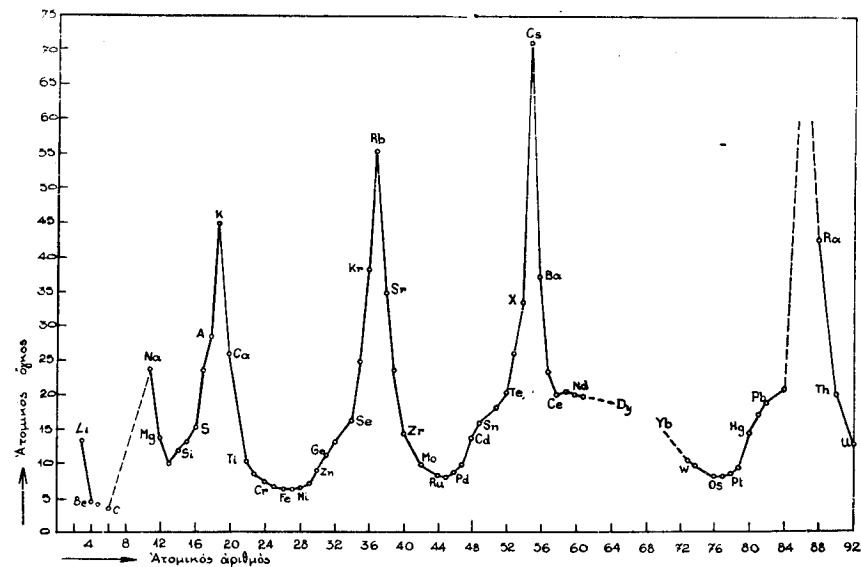
Ἐκτὸς τῆς περιοδικότητος τοῦ σθένους, τὰ στοιχεῖα ἐμφανίζουσι περιοδικότητα καὶ εἰς τὰς ἀκολουθούς φυσικὰς σταθεράς. Κατατάσσοντες τοὺς ἀτομικοὺς ὄγκους τῶν στοιχείων ἐν στερεῇ καταστάσει, ὡς ἐξάρτησιν τοῦ ἀτομικοῦ αὐτῶν ἀριθμοῦ (βλέπε κατωτέρω), παρατηροῦμεν, ὅτι ἐμφανίζονται ὅπως δεικνύει ἡ εἰκὼν 67, μέγιστα καὶ ἐλάχιστα. Οἱ ἀτομικοὶ ὄγκοι δὲν αὐξάνουν κανονικῶς αὐξανόμενον τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ, ἀλλ' ἐμφανίζουσι περιόδους κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε μετὰ πάροδον ὀρισμένου ἀριθμοῦ στοιχείων νὰ συναντῶμεν στοιχεῖον τοῦ ὁποίου ὁ ἀτομικὸς ὄγκος νὰ εἶναι περίπου ὁ αὐτὸς μὲ τὸν ἀτομικὸν ὄγκον τοῦ στοιχείου τῆς ἀφετηρίας μας.

Εἰς τὴν καμπύλην τῶν ἀτομικῶν ὄγκων διακρίνομεν ἐν ὄλῳ ἕξ μέγιστα, κατεχόμενα, ἄνευ ἐξαιρέσεως, ὑπὸ τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων. Τὸ στοιχεῖον, ὅπερ κατέχει τὸ ἕκτον μέγιστον δὲν ἔχει εἰσέτι ἀνακαλυφθῆ, ἀλλὰ θὰ ἀνήκῃ ἀσφαλῶς εἰς τὴν σειρὰν τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων.

Τὸ ὕψος τῶν μεγίστων δὲν εἶναι τὸ αὐτό, ἀλλὰ βαίνει αὐξανόμενον ἀπὸ τοῦ λιθίου πρὸς τὸ καίσιον. Τὰ ἐλάχιστα τῶν καμπυλῶν καταλαμ-

βάνονται ὑπὸ στοιχείων τῶν βαρέων μετάλλων τῆς ὀγδῆς στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, ὡς εἶναι τὸ Fe, Co, Ni κ.τ.λ. ἐὰν ἀποβλέψῃ τις ἀπὸ τὰ δύο πρῶτα ἐλάχιστα, ἅτινα περιέχουσι τὰ στοιχεῖα τῆς τετάρτης στήλης. Εἶναι προφανές, ὅτι τὰ στοιχεῖα τὰ ὁποῖα εἰς συνήθη κατάστασιν εἶναι ἀέρια δὲν δύναται νὰ συμπεριληφθῶσιν εἰς τὰς καμπύλας αὐτάς, διότι ὁ ἀτομικὸς ὄγκος ὄλων τῶν ἀερίων εἶναι ὁ αὐτός, ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ κανόνος τοῦ Avogadro (βλ. σελ. 79).

Τὸ γεγονός, ὅτι τὰ ἀλκαλικά μέταλλα ἔχουσι τὸν μέγιστον ὄγκον, ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἄλλα μέταλλα, ἐρμηνεύεται ὑπὸ τῆς διατάξεως τῶν



Σχ. 67.

ἠλεκτρονίων ἐντὸς τῶν ἀτόμων, ὡς θὰ ἴδωμεν εἰς τὴν παράγραφον τῆς ἀτομικῆς θεωρίας τοῦ Bohr.

Ἐτέρα περιοδικότης ἐμφανίζεται καὶ εἰς τὰ γραμμικὰ φάσματα τῶν στοιχείων. Ἡ πολλαπλότης τῶν γραμμῶν τὰς ὁποίας ἐκπέμπουν τὰ στοιχεῖα εἰς κατάστασιν διεγέρσεως (βλ. θεωρίαν Sommerfeld), ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θέσιν τοῦ στοιχείου εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα. Καὶ τὰ μὲν στοιχεῖα τῆς πρώτης στήλης ἐμφανίζουσι ὡς μέγιστην πολλαπλότητα διπλᾶς γραμμᾶς, τὰ στοιχεῖα τῆς δευτέρας στήλης τριπλᾶς, τῆς τετάρτης πενταπλᾶς καὶ οὔτω καθ' ἑξῆς μέχρι τῆς ἐβδόμης στήλης, ἥτις δεικνύει τὸ μέγιστον τῆς πολλαπλότητος, τοῦτέστιν ὀκταπλᾶς γραμμᾶς. Μετ' αὐτὴν ἡ πολλαπλότης ἐλαττούται καὶ πάλιν ἀπὸ τῆς ὀγδῆς στήλης μέχρι τῆς πρώτης.

Τὸ περιοδικὸν σύστημα τῶν χημικῶν στοιχείων (1937)

$\ominus = 5,5 \cdot 10^{-4}$        $\oplus = 1,0072$

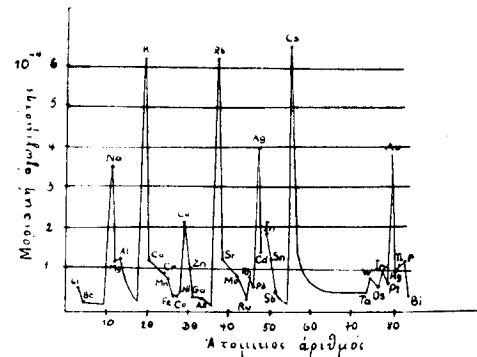
Περίοδος	Στῆλη I a	Στῆλη I b	Στῆλη II a	Στῆλη II b	Στῆλη III a	Στῆλη III b	Στῆλη IV a	Στῆλη IV b	Στῆλη V a	Στῆλη V b	Στῆλη VI a	Στῆλη VI b	Στῆλη VII a	Στῆλη VII b	Στῆλη VIII	Στῆλη O	
I	1 H 1,0078															2 He 4,002	
II	3 Li 6,940		4 Be 9,02		5 B 10,82		6 C 12,01		7 N 14,008		8 O 16,0000		9 F 19,000			10 Ne 20,183	
III	11 Na 22,997		12 Mg 24,32		13 Al 26,97		14 Si 28,06		15 P 31,02		16 S 32,06		17 Cl 35,457			18 Ar 39,944	
IV	19 K 39,096	29 Cu 63,57	20 Ca 40,08	30 Zn 65,38	21 Sc 45,10	31 Ga 69,72	22 Ti 47,90	32 Ge 72,60	23 V 50,95	33 As 74,91	24 Cr 52,01	34 Se 78,95	25 Mn 54,93	35 Br 79,916	26 Fe 55,84	28 Ni 58,69	
V	37 Rb 85,48	47 Ag 107,880	38 Sr 87,63	48 Cd 112,41	39 Y 88,92	49 In 114,76	40 Zr 91,22	50 Sn 118,70	41 Nb 92,91	51 Sb 121,76	42 Mo 96,0	52 Te 127,61	43 Ma	53 J 126,92	44 Ru 101,7	45 Rh 106,7	46 Pd
VI	55 Cs 132,91	79 Au 197,2	56 Ba 137,36	80 Hg 200,61	57 ως 71 Σπάνια γαϊά*	81 Tl 204,39	72 Hf 178,6	82 Pb 207,21	73 Ta 180,88	83 Bi 209,00	74 W 184,0	84 Po	75 Re 186,31	85 —	76 Os 191,5	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23
VII	87 —		88 Ra 226,05		89 Ac		90 Th 232,12		91 Pa 231		92 U 238,07						86 Rn 222
VI	57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 —	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 175,0		

\* Σπάνια γαϊά

Ἡ ηλεκτρικὴ ἀγωγιμότης τῶν ἀλάτων ἐμφανίζει ἐπίσης περιοδικότητα, ὅπως ἐμφαίνεται ἐκ τῶν καμπυλῶν τοῦ σχήμ. 68. Τὰ μέγιστα τῆς ἀγωγιμότητος κατέχουσι καὶ πάλιν τὰ ἀλκαλικά μέταλλα, τὰ δὲ ἐλάχιστα τὰ βαρῆα μέταλλα.

Τὸ σημεῖον τῆς τήξεως καὶ τὸ σημεῖον ζέσεως τῶν στοιχείων ἐμφανίζουν ἐπίσης περιοδικότητά τινα.

Ἐν τούτοις ἡ κατάταξις τῶν στοιχείων κατ' αὔξον ἀτομικὸν βάρους ἐμφανίζει ἀνωμαλίας τινὰς καὶ δὴ εἰς τρεῖς θέσεις τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Τὸ ἀργὸν ἔχει ἀτομικὸν βάρους 39,944, τὸ δὲ ἀκολουθοῦν Κ τὸ ἀτομικὸν βάρους 39,096. Συνεπῶς, ἀκολουθοῦντες τὴν ἀρχὴν τῆς κατατάξεως τῶν στοιχείων κατ' αὔξον ἀτομικὸν βάρους, θὰ ἔπρεπε νὰ καταχωρήσωμεν τὸ κάλιον εἰς τὴν μηδενικὴν στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, δηλαδὴ εἰς τὴν στήλην τῶν εὐγενῶν ἀερίων, τὸ δὲ ἀργὸν εἰς τὴν πρώτην στήλην τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων. Τοῦτο ὅμως θὰ εὐρίσκετο ἐν προφανεί ἀντιθέσει πρὸς τὰς χημικὰς ιδιότητας τῶν στοιχείων αὐτῶν, διότι τὸ κάλιον ἀνήκει ἀσφαλῶς εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἀλκαλίων καὶ τὸ ἀργὸν εἰς τὴν ὁμάδα τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὸ αὐτὸ παρουσιάζεται εἰς τὰς θέσεις τῶν στοιχείων Te-J καὶ Co-Ni.



Σχ. 68.

Ἀρχικῶς ἐνομίζετο, ὅτι αἱ ἀνωμαλίας αὗται προήρχοντο ἐκ πειραματικῶν λαθῶν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τῶν στοιχείων. Ἐν τούτοις ὅμως ἀκριβεῖς προσδιορισμοὶ ἐπεβεβαίωσαν τὴν ὀρθότητα τῆς τιμῆς τῶν ἀτομικῶν βαρῶν, ὥστε ἡ ἀσυμφωνία παρέμεινεν ἐπὶ πολλὰ ἔτη, μέχρι τῆς ὑπὸ τοῦ Moseley (1913) γενομένης ἀνακαλύψεως τῶν φασμάτων τῶν στοιχείων δι' ἀκτίνων Röntgen.

Ὁ Moseley παρατήρησεν, ὅτι ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν τὰ στοιχεῖα ὡς ἀντικείμενον εἰς τοὺς σωληνας ἀκτίνων Röntgen, τότε τὰ στοιχεῖα γίνονται δευτερογενῆς πηγὴ ἐκπομπῆς σκληρῶν ἀκτίνων, τῶν ὁποίων τὸ μήκος κύματος εἶναι λίαν χαρακτηριστικὸν δι' αὐτά. Ἡ συχνότης τοῦ μήκους κύματος εὐρέθῃ νὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸ τετράγωνον τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ τοῦ στοιχείου κατὰ τὸν τύπον:

$$\nu = 2,47 \cdot 10^{15} (Z-1)^2 \quad (185)$$

Ἄτομικόν δὲ ἀριθμὸν Z θὰ ὀνομάσωμεν τὸν ἀριθμὸν τὸν ὁποῖον καταλαμβάνει ἕκαστον στοιχεῖον εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα, ὅταν ἡ κατάταξις γίνῃ οὐχὶ συμφώνως πρὸς τὸ ἀτομικὸν βάρος, ἀλλὰ συμφώνως πρὸς τὰς χημικὰς του ιδιότητας.

Ὁ Moseley εὔρεν οὕτω εἰς τὴν συχνότητα μίαν ιδιότητα τῶν στοιχείων, ἣτις δὲν ὑπόκειται εἰς περιοδικότητά τινα, ἀλλὰ μεταβάλλεται κανονικῶς καὶ δὴ ἀξάνει ἀξανομένον τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ.

Οὕτω ἐδόθη τὸ πρῶτον ἡ ὄψις πρὸς κατάταξιν τῶν στοιχείων συμφώνως πρὸς μίαν νέαν ἀρχήν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐξηφάνισε τὰς προαναφερθείσας ἀνωμαλίας εἰς τὰς τρεῖς θέσεις τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Διότι ἡ συχνότης  $\nu$  τῶν ἀκτίνων Röntgen τοῦ  $T_e$  εἶναι μικροτέρα τῆς συχνότητος τοῦ  $J_2$ , πρᾶγμα τὸ ὁποῖον τοποθετεῖ τὸ  $T_e$  κατὰ τὸν τύπον (185), πρὸ τοῦ  $J_2$  ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὰς χημικὰς αὐτοῦ ιδιότητας καὶ ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν σειρὰν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ μετὰ τὰ ζεύγη Co-Ni, K-Ar.

Ἡ ἐξήγησις τῆς καλλιτέρας προσαρμογῆς τῶν ιδιοτήτων τῶν στοιχείων πρὸς τὸν ἀτομικὸν ἀριθμὸν ἐδόθη διὰ τῆς ἀνακάλυψως τῶν ἰσοτόπων, δι' ἧς ἀπεδείχθη, ὅτι τὸ ὑπὸ τῶν χημικῶν προσδιοριζόμενον ἀτομικὸν βάρος τῶν στοιχείων ἀποτελεῖ τυχαίαν σταθεράν, ἣτις δὲν ἔχει ἄμεσον συνάφειαν μὲ τὴν ἐσωτερικὴν κατασκευὴν τοῦ ἀτόμου, διότι τὰ στοιχεῖα εἶναι μίγματα στοιχείων τῶν αὐτῶν μὲν χημικῶν ιδιοτήτων, διαφόρου ὅμως ἀτομικοῦ βαρῶς.

## § 2. Περὶ ραδιενεργίας καὶ ἰσοτόπων.

Τὸ ἔτος 1898 ὁ γάλλος Becquerel παρατήρησε φαινόμενον τι τὸ ὁποῖον ἐπέπρωτο, ὄχι μόνον νὰ ἐρμηνεύσῃ τὰς παρατηρουμένας ἀνωμαλίας τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, ἀλλὰ καὶ νὰ δώσῃ νέαν ἀπροσδόκητον ὄψιν εἰς τὴν ἀτομικὴν θεωρίαν τῆς ὕλης. Ὁ Becquerel ἐξηκρίβωσε, ὅτι οὐσίαι τινές, προερχόμεναι ἐκ τοῦ ὄρυκτοῦ πηλοπυριτίου, ἔχουσι τὴν ιδιότητα νὰ ἐκπέμπωσιν ἀκτινοβολίαν τινά, ἣτις διεγείρει τὰ σώματα πρὸς φθορισμόν, ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς φωτογραφικῆς πλακῶς καὶ ἐξιονίζει τὴν ἀτμόσφαιραν δηλ. μετατρέπει αὐτὴν εἰς καλὸν ἀγωγὸν τῆς ἠλεκτρικῆς. Περιελκιδόντες ποσότητά τινα τοῦ ὄρυκτοῦ αὐτοῦ ἐντὸς μολυβδίνης σφαιρας, ὁπότε ἡ ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία ἀπορροφᾶται ὑπὸ τῶν τοιχωμάτων αὐτῆς, παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ σφαῖρα θερμαίνεται ἐκλυομένου σημαντικοῦ ποσοῦ θερμότητος.

Τὸ φαινόμενον ἀκριβῶς τοῦτο ἐπροκάλεσε ἀναστάτῳσιν εἰς τὸν ἐπιστημονικὸν κόσμον τῆς ἐποχῆς ἐκείνης, διότι ἐφαίνετο ὡς ἐὰν εἶχεν εὑρεθῆ ἄστειρευτός τις πηγὴ ἐνεργείας, ἡ ὁποία ἀπέδιδε θερμότητα ἄνευ

ἄλλης φαινομενικῆς μεταβολῆς τῆς ὕλης. Τὰ περιγραφέντα φαινόμενα ὀνομάσθησαν φαινόμενα ραδιενεργείας αἱ δὲ οὐσίαι ἢ μᾶλλον τὰ στοιχεῖα, ἅτινα ἔχουσι τὴν ιδιότητα αὐτὴν ραδιενεργὰ στοιχεῖα.

Μετὰ τὸν Becquerel οἱ γάλλοι χημικοὶ M<sup>r</sup> καὶ M<sup>me</sup> Curie κατώρθωσαν ν' ἀποχωρίσωσιν ἀπὸ τὸν πηλοπυριτίου δύο ραδιενεργὰ στοιχεῖα τὰ ὁποῖα ὀνόμασαν πολώνιον καὶ ράδιον καὶ τῶν ὁποίων ἡ ἐνέργεια ὑπερέβαινε κατὰ πολὺ τὴν τοῦ οὐρανίου. Καὶ τὸ μὲν ράδιον ἀνήκει, συμφώνως πρὸς τὰς χημικὰς του ιδιότητας, εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν, τὸ δὲ πολώνιον εἰς τὴν VI στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Ἡ περαιτέρω ἔρευνα τῆς φύσεως τῆς ἐκ τῶν ραδιενεργῶν στοιχείων ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας ἔδειξεν, ὅτι αὕτη εἶναι σύνθετος καὶ ὅτι συνίσταται ἐκ τριῶν εἰδῶν ἀκτίνων, αἵτινες ὀνομάσθησαν ἀκτίνες α, β, γ. Καὶ αἱ μὲν ἀκτίνες α ἀπεδείχθησαν, ὅτι εἶναι διπλῶς πεφορτισμένα ἄτομα ἡλίου, δηλαδὴ ἰόντα ἡλίου He<sup>++</sup>, αἱ ἀκτίνες β ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια, δηλαδὴ καθοδικαὶ ἀκτίνες, αἱ δὲ ἀκτίνες γ ἠλεκτρομαγνητικαὶ κυμάνσεις, ὁμοιάζουσαι τελείως πρὸς τὰς ἀκτίνες Röntgen ἀπὸ τὰς ὁποίας διαφέρουσι μόνον κατὰ τὸ μῆκος κύματος αὐτῶν. Αἱ ἀκτίνες γ ἔχουσι πολὺ μικρὸν μῆκος κύματος καὶ διὰ τοῦτο εἶναι πολὺ διαπεραστικά.

Ἡ ἀνίχνευσις τῆς φύσεως τῶν ἀκτίνων α καὶ β ἐγένετο διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ εἰδικοῦ φορτίου, δηλαδὴ τοῦ λόγου τοῦ φορτίου πρὸς τὴν

μάζαν αὐτῶν,  $\frac{e}{m}$ . Αἱ ἀκτίνες α ἀποδεικνύονται, ὅτι ἔχουσι μάζαν 4 καὶ

φορτίον 2, αἱ δὲ ἀκτίνες β ὅτι ἔχουσι τὸ αὐτὸ φορτίον τὸ ὁποῖον φέρουσιν αἱ καθοδικαὶ ἀκτίνες. Τέλος αἱ ἀκτίνες γ δὲν ὑφίστανται οὐδεμίαν ἀπόκλισιν εἰς τὸ ἠλεκτρομαγνητικὸν πεδίου, καὶ ἀποδεικνύονται οὕτω ὡς ἠλεκτρομαγνητικὴ κύμανσις καὶ οὐχὶ ὡς ὕλικὰ σώματα.

Δεύτερον χαρακτηριστικὸν φαινόμενον τῆς ραδιενεργείας εἶναι ἡ ἰκανότης τῶν ραδιενεργῶν στοιχείων νὰ ἐξιονίζουν τὴν ἀτμόσφαιραν. Ἡ ἰκανότης αὕτη βαίνει συνεχῶς ἐλαττωμένη κατὰ τὸν νόμον τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων, ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὸ κεφάλαιον τῶν ταχυτήτων τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς ἐλαττοῦται ἡ ραδιενέργεια στοιχείου τινός, χρησιμεύει πρὸς χαρακτηρισμὸν καὶ ἀνίχνευσιν αὐτοῦ. Συνηθέστερον χρησιμοποιεῖται ὁ χρόνος τοῦ ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς ἐνεργότητος τοῦ στοιχείου, δηλαδὴ ὁ χρόνος, ὅστις πρέπει νὰ παρέλθῃ ἵνα ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας κατέλθῃ εἰς τὸ ἡμισυ τῆς ἀρχικῆς τιμῆς. Ὁ χρόνος οὗτος, ὀνομαζόμενος καὶ χρόνος ἡμιπεριόδου, κυμαίνεται μετὰ τῶν εὐρυτάτων ὁρίων διὰ τὰ διάφορα ραδιενεργὰ στοιχεῖα. Π.χ. διὰ μὲν τὸ οὐράνιον ἀνέρχεται εἰς 4,5  $10^9$  ἔτη, διὰ δὲ τὸ RaC' 1,5  $\cdot 10^{-8}$  δευτερόλεπτα. Ἀκόμη μικροτέραν ἡμιπερίοδον συναντῶ-

μεν εις τὸ ῥαδιενεργὸν στοιχεῖον  $\text{ThC}'$  τοῦ ὁποίου ἡ διάρκεια ζωῆς ἀνέρχεται μόλις εις  $10^{-11}$  τοῦ δευτερολέπτου.

Παρατηρεῖται, ὅτι τὸ βραχύβιον ἢ μακρόβιον στοιχείου τινὸς εὐρίσκειται εις ἀντίστροφον σχέσιν πρὸς τὴν ἔντασιν τῆς ῥαδιενεργείας του, δηλαδή ὅσον ἐντονωτέρα εἶναι ἢ ὑπὸ τοῦ στοιχείου ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία τόσο βραχυβιώτερον εἶναι τὸ στοιχεῖον.

Διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἡμιπεριόδου ἀνεκαλύφθησαν μέχρι σήμερον περὶ τὰ 40 στοιχεῖα, ἔχοντα τὴν ιδιότητα νὰ ἀκτινοβολοῦν, μεταξὺ τῶν ὁποίων κατέχουσι ἐνδιαφέρουσαν θέσιν τὸ κάλιον καὶ ῥουβίδιον.

Ἐτέρα χαρακτηριστικὴ σταθερὰ τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων εἶναι καὶ ἡ σκληρότης ἢ διαπερατότης τῶν ἐκπεμπομένων ἀκτίνων β. Ταύτην μετρώμεν διὰ τοῦ πάχους μεταλλικῶν φύλλων ἢ καὶ ἄλλης ὕλης, ἥτις εἶναι ἱκανὴ νὰ ἐλαττώσῃ τὴν ἔντασιν της μέχρις ὀρισμένης τιμῆς. Συνήθως ἀναφέρονται τὰ πάχη, ἅτινα εἶναι ἱκανὰ νὰ ἐλαττώσουν τὴν ἔντασιν τῆς ἀκτινοβολίας μέχρι τοῦ ἡμίσεος τῆς ἀρχικῆς της τιμῆς.

Τέλος ὁ τρόπος τῆς μεταστοιχειώσεως, δηλαδή ἡ φύσις τῶν ἐκπεμπομένων ἀκτίνων (ἐὰν πρόκειται περὶ ἀκτίνων α ἢ περὶ ἀκτίνων β) εἶναι ἕξ ἴσου χαρακτηριστικὸς δι' ἕκαστον στοιχεῖον καὶ οὐδέποτε ἀλλάζει κατεύθυνσιν.

Ὡς ἀνωτέρω ἀνεφέρθη, χαρακτηριστικὸν τῆς ἐκπομπῆς τῶν ἰόντων τοῦ ἡλίου εἶναι ὄχι μόνον ἡ ἔντασις των, ἀλλὰ καὶ τὸ μέγιστον μῆκος μέχρι τοῦ ὁποίου ταῦτα δύναται νὰ φθάσωσι, διασχίζοντα τὴν ἀτμόσφαιραν ὑπὸ ὀρισμένην πίεσιν καὶ ταυτόχρονον ἔξιοντισμὸν αὐτῆς. Ἡ ἱκανότης αὐτῶν πρὸς ἔξιοντισμὸν τῆς ἀτμοσφαιρας δὲν ἐλαττοῦται καθ' ἓνα οἰονδήποτε νόμον ἀποστάσεως, ἐφ' ὅσον ἀπομακρυνόμεθα τοῦ παρασκευάσματος, ἀλλὰ σταματᾷ λίαν ἀποτόμως εἰς ἀπόστασιν τινα ἀπὸ τῆς ῥαδιενεργοῦ πηγῆς. Ἡ ἀπόστασις αὕτη εἶναι ἕξ ἴσου χαρακτηριστικὴ διὰ τὴν φύσιν τοῦ ῥαδιενεργοῦ στοιχείου, ὡς καὶ ὁ ἀναφεθεὶς χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς ῥαδιενεργείας αὐτοῦ. Τὸ μῆκος τοῦτο, ὀνομαζόμενον ἐμβέλεια, κυμαίνεται ἀπὸ στοιχείου εἰς στοιχεῖον μεταξὺ ὀλίγων χιλιοστῶν καὶ μερικῶν ἑκατοστῶν τοῦ μέτρου. Τὸ ῥάδιον π. χ. μεταστοιχειούμενον ἐκπέμπει ἀκτῖνας α μὲ ἐμβέλειαν 4,75 ἑκατοστῶν, ἐνῶ τὸ οὐράνιον παρουσιάζει τὴν ἐμβέλειαν 2,5 ἑκατοστῶν. Ἡ ἐμβέλεια εἶναι ἀκριβῶς ἀνάλογος πρὸς τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς τὰ ἰόντα τοῦ ἡλίου ἐκτοξεύονται ἀπὸ τοὺς ῥαδιενεργοὺς πυρῆνας. Ὅσον μεγαλειτέρα ἡ ταχύτης αὐτῶν, δηλαδή ἡ κινητικὴ των ἐνέργεια, τόσο μεγαλιέτερον τὸ μέγιστον μῆκος μέχρι τοῦ ὁποίου δύναται νὰ φθάσωσιν ἔξιοντίζοντα τὴν ἀτμόσφαιραν.

Ἡ ἐμβέλεια ἀνιχνεύεται, προκείμενου περὶ μιᾶς καθαρᾶς α ἀκτινοβολίας, διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ἀποστάσεως μέχρι τῆς ὁποίας ἐκφορτίζεται ἡλεκτρομέτρὸν τι ἀπὸ τοῦ στοιχείου. Ἐτερος τρόπος προσδιορισμοῦ τοῦ

μῆκους τῶν ἀκτίνων α εἶναι καὶ ὁ διὰ τοῦ θαλάμου τοῦ Wilson. Οὗτος συνίσταται ἕξ ἐνὸς θαλάμου περιέχοντος ὕδρατιμοὺς εἰς ὑπέροχρον κατὰστασιν. Μόλις διὰ τοῦ χώρου τούτου διέλθωσιν ἀκτῖνες α, ἔξιοντίζουσαι τὴν ἀτμόσφαιραν καὶ σχηματίζουσαι διὰ κρούσεων τῶν ταχυτάτων ἰόντων τοῦ ἡλίου (ἡ ταχύτης των ἀνέρχεται εἰς  $1,92 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ ) μετὰ τῶν

μορίων τοῦ ἀέρος ἐλεύθερα θετικὰ καὶ ἀρνητικὰ φορτία, ἐπέρχεται συμπύκνωσις τῶν ὕδρατιμῶν ἐπὶ τῶν ἰόντων (ἐφυδάτωσις ἰόντων). Ἡ φωτογραφία δύναται κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν νὰ συλλάβῃ τὴν τροχίαν ἐνὸς ἐκάστου τῶν διὰ τοῦ χώρου διερχομένων ἰόντων τοῦ ἡλίου, ὑπὸ μορφῆν τῆς ὕδατινης διαδρομῆς.

Εἰς τὸ ἐρώτημα, πόθεν προέρχεται τὸ κολοσσαῖον ποσὸν τῆς ἐνεργείας, ὅπερ ἐμφανίζεται διὰ τῆς ἀκτινοβολίας τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων (ἕκαστον γραμμάριον ῥαδίου ἀκτινοβολεῖ ἐνέργειαν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς 132 μεγ. θερ. καθ' ὥραν) ἔδωσαν ἀπάντησιν οἱ Rutherford καὶ Soddy τὸ ἔτος 1902 διὰ τῆς θεωρίας τῆς ἀτομικῆς ἀποσυνθέσεως, συνοψίσαντες καὶ ἐρμηνεύσαντες ὅλα τὰ ἀναφερθέντα φαινόμενα. Ἡ θεωρία αὕτη ἀποτελεῖ μίαν νέαν κατεύθυνσιν εἰς τὴν ἀντίληψιν τῆς συστάσεως τῆς ὕλης, διότι ἰσχυρίζεται, ὅτι τὸ μέχρι τοῦδε θεωρούμενον ἀδιαίρετον ἄτομον δύναται νὰ διαιρεθῇ καὶ ὅτι ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀπλούστερα συστατικά, εἰς τὰ ὁποῖα ὑπὸ ὀρισμένης συνθήκας ἀποσυντίθεται. Ἡ ἀποσύνθεσις αὕτη λαμβάνει χώραν ἀφ' ἑαυτῆς εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων. Ἡ ἐμφανιζομένη ἐνέργεια δὲν δημιουργεῖται ἐκ τοῦ μηδενός, ἀλλὰ ἐμπεριέχεται εἰς αὐτὸ τοῦτο τὸ στοιχεῖον ἐμφανιζομένη κατὰ τὴν ἀποσύνθεσίν του. Ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ ἀτόμου συνοδεύεται ὑπὸ μεταστοιχειώσεως αὐτοῦ, δηλαδή μὲ γένεσιν νέου στοιχείου, ὥστε ἡ ἐμφανιζομένη θερμότης εἶναι θερμότης ἐξωθερμικῆς τινος ἀντιδράσεως. Ἡ διαφορὰ ὅμως πρὸς τὰς συνήθεις ἀντιδράσεις εἶναι, ὅτι ἡ τάξις μεγέθους τοῦ ποσοῦ τῆς θερμότητος, ὅπερ ἐμφανίζεται κατὰ τὴν ῥαδιενεργὸν ἀποσύνθεσιν, εἶναι πολὺ μεγαλιέτερα (1000—10000) τῶν συνήθων χημικῶν ἐξωθερμῶν ἀντιδράσεων.

Ὑπὲρ τῆς θεωρίας τῆς ἀτομικῆς ἀποσυνθέσεως συνηγορεῖ τὸ γεγονός, ὅτι ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας δὲν ἐξαργτάται κἂν ἀπὸ τὸν χημικὸν δεσμὸν τοῦ ῥαδιενεργοῦ στοιχείου. Τὸ στοιχεῖον ἀκτινοβολεῖ μετὰ τῆς αὐτῆς ἐντάσεως, εἴτε εὐρίσκειται ἐλεύθερον ὡς στοιχεῖον, εἴτε εὐρίσκειται συνδεδεμένον μετ' ἄλλων στοιχείων ὑπὸ μορφῆν ἐνώσεως. Ἐπίσης ἀπεδείχθη, ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως τῶν ῥαδιενεργῶν στοιχείων δὲν ἐπηρεάζεται κἂν ἀπὸ τὴν ἐξωτερικὴν θερμοκρασίαν. Εὐρέθη, ὅτι καὶ εἰς χιλίους βαθμούς, ὡς καὶ εἰς θερμοκρασίας πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενός, ἡ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως παραμένει ἡ αὐτή.



νιον, τῆς δὲ ἑτέρας τὸ θόριον. Ὁ πίναξ 30 δεικνύει τὴν πορείαν τῆς μεταστοιχειώσεως τῶν μητρικῶν στοιχείων. Παραπλευρῶς ἀναγράφονται αἱ ἡμιπεριόδοι τῶν στοιχείων εἰς ἔτη (ε), ἡμέρας (η), λεπτά (λ) καὶ δευτερόλεπτα (δ). Τὸ οὐράνιον μετατρέπομενον διαδοχικῶς εἰς 13 ῥαδιενεργὰ στοιχεῖα, φθάνει μέχρι τοῦ μολύβδου ὅστις δὲν ἀποσυντίθεται. Τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ προκύψαντος μολύβδου ἀνέρχεται εἰς 206, ὡς εὐκόλως ὑπολογίζεται, ἐὰν ἐκ τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τοῦ οὐρανίου ἀφαιρεθῶσι, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τῆς μετατοπίσεως τῶν Fajans καὶ Soddy τὰ ἀτομικὰ βάρη ὀκτὼ ἀτόμων ἡλίου. Διότι τοῦτο, ἐκτὸς τῶν β ἀκτινοβολιῶν, ὑπέστη διαδοχικῶς ὀκτὼ α - μετατροπὰς.

Ἡ σειρά τοῦ οὐρανίου ὑφίσταται εἰς τὴν θέσιν τοῦ  $U_{II}$  διακλάδωσιν, ἣτις δίδει ἀφορμὴν εἰς τὴν γένεσιν νέας ῥαδιενεργοῦ σειρᾶς, ἡ ὁποία, φέρει εἰς στοιχεῖον μὴ ῥαδιενεργὸν τὸ AcD, ὅπερ ἀποδεικνύεται ὅτι εἶναι μόλυβδος, τοῦ ἀτομικοῦ βάρους 207.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον τὸ μητρικὸν στοιχεῖον θόριον διὰ σειρᾶς μεταστοιχειώσεων μετατρέπεται εἰς τὸ στοιχεῖον ThD, ὅπερ ἐπίσης εἶναι μόλυβδος τοῦ ἀτομικοῦ ὅμως βάρους 208. Βλέπομεν λοιπόν, ὅτι τὰ τελικὰ προϊόντα τῶν ῥαδιενεργῶν μετατροπῶν εἶναι τὸ σταθερὸν στοιχεῖον τοῦ μολύβδου, ὅπερ ὅμως διαφέρει εἰς τὰς διαφόρους σειρὰς κατὰ τὸ ἀτομικὸν τῶν βάρους.

Ἐξ αὐτῶν προκύπτει, ὅτι τὸ ἀτομικὸν βᾶρος στοιχείου τινὸς δὲν δύναται νὰ ἀποτελέσῃ σαφὲς κριτήριον αὐτοῦ, ὡς ἐγένετο εἰς τὸν παρελθόντα αἰῶνα. Διότι εἶναι δυνατόν νὰ συναντήσωμεν δύο στοιχεῖα τοῦ αὐτοῦ μὲν ἀτομικοῦ βάρους, ἀλλὰ κατέχοντα διάφορον θέσιν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα, δηλ. διαφέροντα εἰς τὰς χημικὰς τῶν ιδιότητες. Καὶ ἀντιθέτως συναντῶμεν στοιχεῖα ἔχοντα διάφορον ἀτομικὸν βᾶρος, ἀλλὰ κατέχοντα τὴν αὐτὴν θέσιν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα. Καὶ τὰ μὲν πρῶτα ὠνομάσθησαν ἰσοβαρῆ τὰ δὲ ἰσότοπα. Ἡ γένεσις τῶν ἰσοτόπων γίνεται ἐκ μητρικοῦ τινος στοιχείου δι' ἀποβολῆς μιᾶς ἀκτίνος α καὶ δύο ἀκτίνων β, δηλαδή ἐνὸς διπλῶς πεφορτισμένου ἀτόμου ἡλίου καὶ δύο ἠλεκτρονίων, ὅποτε ἀρχικῶς τὸ στοιχεῖον μετατοπίζεται εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα κατὰ δύο θέσεις ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά, κατόπιν δὲ (κατὰ τὴν διπλὴν β-μετατροπὴν) κατὰ δύο στήλας ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιά, οὕτως ὥστε τὸ τελικὸν στοιχεῖον νὰ κατέχη τὴν αὐτὴν μὲν θέσιν μὲ τὸ μητρικόν, ἀλλὰ νὰ διαφέρει αὐτοῦ εἰς τὸ ἀτομικὸν τῶν βάρους κατὰ τὸ βᾶρος τοῦ ἀποβληθέντος ἰόντος τοῦ ἡλίου, δηλαδή κατὰ 4 μονάδας.

Οὕτω ἐρμηνεύονται αἱ ἀνωμαλῖαι εἰς τὰ ἀτομικὰ βάρη τοῦ μολύβδου διαφόρου προελεύσεως, τὰς ὁποίας παρετήρησεν ὁ χημικὸς Hönigschmidt. Τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ μολύβδου παρασκευαζομένου ἐκ τοῦ ὀρυκτοῦ πισουρανίου διέφερε τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τοῦ μολύβδου, ἐξ ὀρυκτῶν

τοῦ θορίου. Ἡ διαφορὰ τῶν ἀτομικῶν αὐτῶν βαρῶν ἦτο πολὺ μεγαλύτερα τῆς διαφορᾶς τὴν ὁποίαν θὰ ἀνέμενε τις ἐπὶ τῇ βάσει τῶν πειραματικῶν λαθῶν. Ἐπίσης καὶ ἡ καθαρότης τοῦ ὑλικοῦ ἀπέκλειε κάθε ὑπόνοιαν ἀκαθαροῦ τινός, ἣτις θὰ προεκάλεε διάφορον ἀτομικὸν βᾶρος. Ὁ ἀναπτυχθεὶς τρόπος γενέσεως τοῦ μολύβδου ἐκ τριῶν μητρικῶν στοιχείων ἐξηγεῖ πλήρως τὰς παρατηρηθείσας ἀνωμαλίας.

Προκειμένου ὅμως περὶ τῆς ἐρμηνείας τοῦ φαινομένου, ὅτι αἱ χημικαὶ ιδιότητες τῶν στοιχείων δὲν ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὸ ἀτομικὸν τῶν βάρους, αὕτη ἐδόθη τελικῶς ὑπὸ τῆς ἀτομικῆς θεωρίας τοῦ Bohr, ἣτις ἐντοπίζει τὰς χημικὰς ιδιότητας τοῦ ἀτόμου εἰς τὰ ὀνομαζόμενα περιφερειακὰ ἠλεκτρόνια, δηλαδή εἰς τὴν ἐξωτάτην στοιβάδα τοῦ ἀτόμου, τὸ δὲ βᾶρος αὐτοῦ εἰς τὸν πυρῆνα.

### § 3. Περὶ τῆς ῥαδιενεργοῦ ἰσορροπίας.

Ὅταν διὰ χημικῶν μέσων ἀποχωρήσωμεν τὸ ῥαδιον ἀπὸ τῶν ἄλλων συνυπαρχόντων στοιχείων, παρασκευάζοντες αὐτὸ εἰς καθαρὰν κατάστασιν, παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ ῥαδιενέργεια τοῦ παρασκευάσματος εἶναι ἀρχικῶς μικρά, συμφώνως πρὸς τὴν μεγάλην ἡμιπερίοδον τοῦ ῥαδίου τῶν 1630 ἐτῶν. Μετὰ πάροδον ὅμως χρονικοῦ τινος διαστήματος ἐπέρχεται αὔξισις τῆς ἐντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας, ἣτις προέρχεται ἐκ τῆς γενέσεως τῶν νέων εἰς τὴν οἰκογένειαν τοῦ ῥαδίου κατὰ σειρὰν ἀκολουθούντων ῥαδιενεργῶν στοιχείων, τῶν ὁποίων ἡ ἡμιπερίοδος εἶναι μικρὰ καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας μεγάλη. Θεωροῦντες ἐνδιάμεσόν τι στοιχεῖον ῥαδιενεργοῦ οἰκογενείας ἀπὸ τῆς ἀπόψεως τῆς συγκεντρώσεώς του, διαπιστοῦμεν, ὅτι αὕτη πρέπει μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινος διαστήματος νὰ προσλάβῃ σταθερὰν τιμὴν, διότι ἀφ' ἐνὸς μὲν τὸ στοιχεῖον ἀποσυντίθεται πρὸς νέον στοιχεῖον, ἀφ' ἑτέρου δὲ τοῦτο γεννᾶται ἐκ τοῦ προηγούμενου στοιχείου τῆς σειρᾶς. Ἡ κατάστασις αὕτη ὀνομάζεται κατάστασις ῥαδιενεργοῦ ἰσορροπίας καὶ ἀποκαθίσταται εἰς ὅλας ἐν γένει τὰς σειρὰς, ἀρκεῖ νὰ παρέλθῃ τὸ ἀπαιτούμενον χρονικὸν διάστημα.

Ἐφαρμόζοντες τὴν ἔξιωσιν τῆς μονομοριακῆς ἀντιδράσεως ἔχομεν τὰς ἔξις σχέσεις μεταξὺ τῶν συγκεντρώσεων καὶ τῶν σταθερῶν τῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ μητρικοῦ στοιχείου καὶ τοῦ παραγώγου αὐτοῦ. Ἡ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ μητρικοῦ στοιχείου θὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκεντρώσιν του, ἦτοι :

$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1 c_1 \quad (186)$$

Ἡ ταχύτης τῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ παραγώγου, ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκεντρώσιν  $c_2$  ἦτοι :



$$\frac{dc_2}{dt} = -kc_2. \quad (187)$$

Εἰς τὴν θέσιν τῆς ῥαδιενεργοῦ ἰσορροπίας ὁ ἀριθμὸς τῶν μετατρεπομένων ἀτόμων τοῦ μητρικοῦ στοιχείου  $dc_1$  θὰ εἶναι ἴσος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀποσυντιθεμένων ἀτόμων τοῦ παραγώγου στοιχείου  $dc_2$  καὶ συνεπῶς ἔξιουσιν τὸς τύπους (186) καὶ (187) ἔχομεν τὰς σχέσεις :

$$k_1 \cdot c_1 = k_2 \cdot c_2 \quad (188)$$

καὶ

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_2}{c_1} \quad (189)$$

Ἡ ἔξιωσις 189 λέγει, ὅτι εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ῥαδιενεργοῦ ἰσορροπίας αἱ σταθεραὶ τῶν ταχυτήτων ἀποσυνθέσεως εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογοι πρὸς τὰς συγκεντρώσεις αὐτῶν. Τοῦτο ἐκφράζεται καὶ ὡς ἑξῆς: Οἱ χρόνοι ὑποδιπλασιασμοῦ τῶν στοιχείων εἶναι ἀκριβῶς ἀνάλογοι πρὸς τὰς συγκεντρώσεις αὐτῶν :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{c_1}{c_2} \quad (190)$$

Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι ἡ πιθανότης νὰ συναντήσωμεν ῥαδιενεργόν τι στοιχεῖον εἰς μεγάλην ποσότητα εἶναι τόσον μεγαλειτέρα, ὅσον μακροβιώτερον τὸ στοιχεῖον.

Ἡ ἔξιωσις 190 ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τοῦ χρόνου ζωῆς στοιχείου τινός, ὅταν προσδιορίσωμεν τὰς ἀναλογίας μὲ τὰς ὁποίας ἐμφανίζονται τὰ στοιχεῖα εἰς ῥαδιενεργόν τινα οἰκογένειαν, καὶ ὅταν ὁ χρόνος τῆς ἡμιπεριόδου ἑνὸς τῶν στοιχείων εἶναι γνωστός. Προϋπόθεσις διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ τύπου αὐτοῦ εἶναι ἡ βεβαιότης, ὅτι ἔχει ἀποκατασταθῆ ἡ ῥαδιενεργὸς ἰσορροπία, ὅπως πράγματι συμβαίνει εἰς τὰ ὄρυκτὰ τῶν ὁποίων ἡ ἡλικία χρονολογεῖται ἀπὸ τῆς στερεοποιήσεως τοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς.

#### § 4. Ὁ φασματογράφος τῶν μαζῶν τοῦ Aston.

Ἀφοῦ εἶδομεν, ὅτι τὰ χημικὰ στοιχεῖα εἶναι μίγματα ἰσοτόπων, δηλαδή στοιχείων διαφόρου μὲν ἀτομικοῦ βάρους, τῶν αὐτῶν ὅμως χημικῶν ἰδιοτήτων, ἔπεται, ὅτι δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ παρασκευάσωμεν στοιχεῖα ἐνιαίου ἀτομικοῦ βάρους διὰ χημικῶν μεθόδων. Πρὸς τοῦτο πρέπει νὰ ἐφαρμοσθῶσι φυσικαὶ μέθοδοι ἀποχωρισμοῦ, αἵτινες βασιζονται ἀκριβῶς ἐπὶ τῆς διαφορᾶς τῆς μάζης τῶν.

Μία τῶν μεθόδων τούτων, ἣτις εἶναι ταυτοχρόνως καὶ ἡ τὸ πρῶτον ἐφαρμοσθεῖσα, εἶναι καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ J. J. Thomson ἀνακαλυφθεῖσα ἀνάλυσις τῶν διαυλικῶν ἀκτίνων, ἣτις ἀργότερον ἐπεξετάθη ὑπὸ τοῦ Goldstein. Αἱ διαυλικαὶ ἀκτίνες εἶναι ἀκτίνες θετικῶς πεφορτισμένων ἰόντων, αἵτινες ἐμφανίζονται εἰς τοὺς σωλῆνας ἐκκενώσεως τῶν ἀερίων καὶ ὀδεύουσιν ἀπὸ τῆς ἀνόδου πρὸς τὴν κάθοδον, ὅταν διὰ καταλλήλων διωρῶγων ἐπὶ τῆς καθόδου φροντίσωμεν ὅπως τὰ βλήματα διέρχονται ἄνευ παρεμποδίσεως δι' αὐτῆς.

Ὑποθετήσθω, ὅτι μία τοιαύτη δέσμη βλημάτων συνίσταται ἔξ ἠλεκτρικῶς πεφορτισμένων ἀτόμων διαφόρων μαζῶν. Κατ' ἀκολουθίαν ἡ δέσμη περιέχει σωμάτια

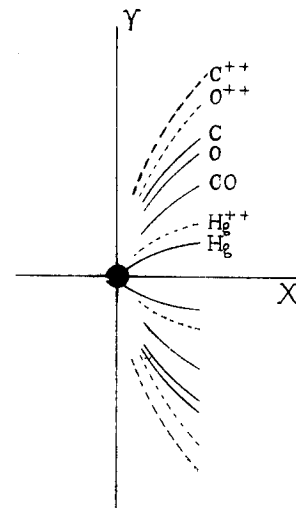
διαφόρου εἰδικοῦ φορτίου  $\frac{e}{m}$ , ἅτινα διωσίζουσι

τὸν χώρον μετὰ διαφόρων ταχυτήτων. Ὁ Thomson ἄφησε τὴν δέσμη νὰ διέλθῃ δι' ἠλεκτρικοῦ πεδίου, τὸ ὁποῖον διαχωρίζει τὰ σωμάτια συμφώνως πρὸς τὰς ταχύτητάς των. Κατόπιν ὑπέβαλε τὴν σκεδασθεῖσαν δέσμη εἰς τὴν ἐπίδρασιν μαγνητικοῦ πεδίου, ὅπερ ἐκτρέπει ἕκαστον τῶν σωματιδίων κατὰ τρόπον ἀνταποκρινόμενον εἰς τὸ εἰδικὸν αὐτῶν φορτίον  $\frac{e}{m}$ .

Ἀφοῦ ἡ δέσμη ὑποστῆ τὰς ἐπιδράσεις τοῦ ἠλεκτρικοῦ καὶ μαγνητικοῦ πεδίου, προσπίπτει ἐπὶ φωτογραφικῆς πλακῶς ἔνθα καὶ ἀπεικονίζεται ὡς κανονικὴ ὑπερβολὴ τῆς ὁποίας

ἡ θέσις ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ εἰδικὸν φορτίον  $\frac{e}{m}$  τῶν σωμάτων, δηλαδή

ἀπὸ τὴν ἀπόκλισιν εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν καὶ μαγνητικὸν πεδίου. Ἡ εἰκὼν 69 παριστᾷ τὴν μορφήν μιᾶς τοιαύτης φωτογραφικῆς πλακῶς. Ἐκάστη τῶν καμπυλῶν ἀντιπροσωπεύει ἓν σωμάτιον, ὄρισμένου εἰδικοῦ φορτίου, ἀλλὰ διαφόρων ταχυτήτων. Τὰ τμήματα τῆς ὑπερβολῆς, ἅτινα κείνται πλησίον τοῦ ἄξονος Y τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου, εἶναι ἐκεῖνα ἅτινα ἔτυχον μικρᾶς ἀποκλίσεως εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου, καθότι ἦσαν μεγάλης ταχύτητος. Ἀντιθέτως τὰ σημεῖα τῆς αὐτῆς ὑπερβολῆς, ἅτινα κείνται μακρὰν τοῦ ἄξονος τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ἀνταποκρίνονται εἰς σωμάτια μικρᾶς ταχύτητος, δηλαδή εἰς σωμάτια, ἅτινα ὑπέστησαν μεγάλην ἀπόκλισιν. Ἐὰν ἡ δέσμη ἀποτελεῖται ἐκ μίγματος ἰσοτόπων, π. χ. ἔξ ἰσοτόπων τοῦ ὕδραργου, τότε λαμβάνομεν τόσας ὑπερβολάς, ὅσα καὶ ἰσότοπα. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς κατορθώθη τὸ πρῶτον νὰ ἀποδειχθῆ, ὅτι πράγματι τὰ

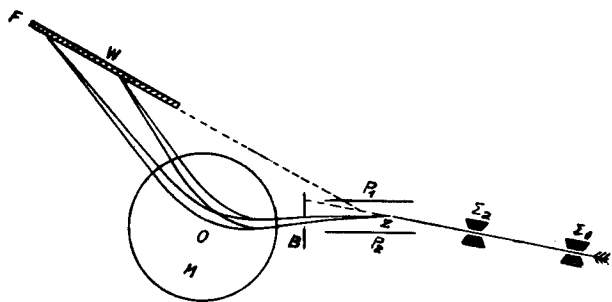


Σχ. 69.

περισσότερα τῶν χημικῶν στοιχείων εἶναι μίγματα στοιχείων διαφόρου ἀτομικοῦ βάρους.

Ἡ μέθοδος τῆς ἀναλύσεως τῶν διαλυτικῶν ἀκτίνων ἐτελειοποιήθη ὑπὸ τοῦ Aston διὰ τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν, ὅστις βασίζεται ἐπὶ τῆς αὐτῆς μὲν ἀρχῆς τῆς ἀναλύσεως τῶν μαζῶν διὰ διαδοχικῆς ἐπιδράσεως ἠλεκτρικοῦ καὶ μαγνητικοῦ πεδίου, διαφέρει ὅμως εἰς τὰς τεχνικὰς λεπτομερείας τῆς ἀρχικῆς μεθόδου τοῦ J. J. Thomson.

Τὸ σχῆμα 70 παριστᾷ τὴν διάταξιν τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν κατὰ τὸν Aston. Αἱ διαλυτικαὶ ἀκτίνες διερχόμεναι διὰ τῶν σχισμῶν  $\Sigma_1$  καὶ  $\Sigma_2$  σχηματίζουναι λεπτοτάτην παράλληλον δέσμην, ἥτις διέρχεται διὰ τῶν πλακῶν  $P_1$  καὶ  $P_2$  πυκνωτοῦ τινος φορτισμένου μέχρις ὀρισμένου δυναμικοῦ. Εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν αὐτὸ πεδίου λαμβάνει χώραν ἀνάλυσιν τῶν ἀκτίνων, ἐκτρεπομένων τῆς ἀρχικῆς τροχιάς, συμφώνως πρὸς τὰς ταχυτήτας αὐτῶν. Ἐκ τοῦ φάσματος αὐτοῦ τῶν ταχυτήτων ἀποχωρίζομεν διὰ μιᾶς νέας σχισμῆς B σωματῖα τῶν αὐτῶν περίπου ταχυτήτων καὶ ἀφίνομεν τὴν δέσμην νὰ διέλθῃ διὰ μαγνητικοῦ πεδίου M, τοῦ ὁποίου



Σχ. 70.

αἱ γραμμαὶ εἶναι κάθετοι πρὸς τὰς γραμμάς τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου. Τὸ μαγνητικὸν πεδίου ἀναλύει τὴν νέαν δέσμην εἰς περισσοτέρας, συμφώνως πρὸς τὸ  $\frac{e}{m}$  τῶν ἐν αὐτῇ περιεχομένων σωματίων, καὶ συγκεντρώνει αὐ-

τὰς εἰς ὀρισμένας θέσεις ἐπὶ τῆς φωτογραφικῆς πλακῶς W καὶ F. Ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ μᾶζα τοῦ σωματίου ὑπὸ ὀρισμένον φορτίον, τόσον μικροτέρα εἶναι ἡ ἀπόκλισις καὶ συνεπῶς τόσον ἀπομακρυσμένη εἶναι καὶ ἡ θέση τοῦ σωματίου ἐπὶ τῆς φωτογραφικῆς πλακῶς.

Ἡ μέθοδος τοῦ Aston ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν μετὰ μεγάλης ἀκριβείας, ἥτις δὲν δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ διὰ χημικῶν μεθόδων. Ἐπὶ πλέον διὰ τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν προσδιορίζομεν οὐχὶ τὸ ἀτομικὸν βᾶρος ἑνὸς μίγματος ἕξ ἰσοτόπων, ἀλλὰ προφανῶς, ἀφοῦ γίνεται ἀνάλυσις αὐτοῦ εἰς τὰ συστατικά του, τὸ ἀτομικὸν βᾶρος ἑνὸς ἑκάστου τῶν ἰσοτόπων συστατικῶν.

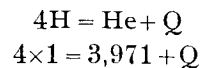
Τὸ ἀποτέλεσμα τοιούτων συστηματικῶν μετρήσεων εἶναι λίαν ἐνδιαφέρον ἀπὸ θεωρητικῆς ἀπόψεως καὶ ἐπανέφερον ἐπὶ τάπητος μίαν πα-

λαιὰν θεωρίαν τοῦ Prout περὶ τῆς συστάσεως τῶν ἀτόμων, καθ' ἣν ὅλα τὰ στοιχεῖα πρέπει νὰ εἶναι συγκροτήματα ἀτόμων ὑδρογόνου, δηλαδὴ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον πολὺπλοκοὶ ἐνώσεις τοῦ ἐλαφροτέρου τῶν στοιχείων. Ἡ θεωρία ὅμως αὕτη περιέπεσεν εἰς ἀφάνειαν, διότι τὰ ἀτομικὰ βάρη τῶν στοιχείων δὲν ἦσαν ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τοῦ ὑδρογόνου.

Ἡ μέτρησις ὅμως τοῦ βάρους τῶν διὰ τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν ἐμφανίζει τὰ καθαρὰ ἰσότοπα ὡς ἀκέραιους ἀριθμοὺς καὶ συνεπῶς ταῦτα δύναται νὰ ἀπαρτίζωνται ἕξ ἀκέραιου ἀριθμοῦ ἀτόμων ὑδρογόνου. Ὁ πίναξ 31 περιέχει σειρὰν στοιχείων μὲ τὸ «χημικόν» αὐτῶν ἀτομικὸν βᾶρος καὶ τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τῶν ἰσοτόπων ἐκ τῶν ὁποίων ἕκαστον συνίσταται. Παρατηροῦμεν, ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰσοτόπων δύναται νὰ εἶναι πολὺ μεγάλος, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ Sn, ἐνθα παρετηρήθησαν 11 ἐν ὄλῳ ἰσότοπα.

Τὸ χημικὸν ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ χλωρίου π. χ. 35,5 προκύπτει ἐκ τοῦ μίγματος τῶν δύο ἰσοτόπων 35 καὶ 36. Χλώριον μὲ ἀτομικὸν βᾶρος 35,5 δὲν ὑφίσταται.

Ἀργότερον ὁ Aston αὐξήσας τὴν ἀκριβείαν τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς μᾶζης τῶν ἰσοτόπων μέχρις 1:10000 διεπίστωσεν, ὅτι τὰ ἀτομικὰ βάρη τῶν στοιχείων δὲν εἶναι ἀκριβῶς ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ ὑδρογόνου, ἀλλ' ἀποκλίνουν τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ κατὰ τινὰς μονάδας εἰς τὸ τρίτον δεκαδικὸν ψηφίον. Αἱ ἀποκλίσεις αὗται δὲν ὀφείλονται πλέον εἰς τὸ φαινόμενον τῆς ἰσοτοπίας, διότι ἀναφέρονται εἰς αὐτὰ ταῦτα τὰ καθαρὰ ἰσότοπα. Ἐπὶ πλέον δὲ εἶναι μικροτέρας τάξεως μεγέθους, καὶ ἠρμηνεύθησαν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς συσχέτισεως τῆς μᾶζης μετὰ τῆς ἐνεργείας διὰ τῆς θεωρίας τῆς σχετικότητος τοῦ Einstein. Τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ ἡλίου π. χ. ἐμφανίζεται κατὰ 0,029 μικρότερον τοῦ 4,000 δηλαδὴ κατὰ τι μικρότερον τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τεσσάρων ἀτόμων ὑδρογόνου. Ἐὰν λοιπὸν παραδεχθῶμεν, ὅτι τὸ ἡλίου ἐσηματίσθη διὰ συσσωματώσεως τεσσάρων ἀτόμων ὑδρογόνου, πρέπει νὰ καταλογίσωμεν τὴν ἀπώλειαν τοῦ βάρους, ὡς γενομένην δι' ἀπώλειαν ἐνεργείας, δηλαδὴ νὰ θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν τῆς συσσωματώσεως τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου ὡς μίαν ἐξωθερμικὴν ἀντίδρασιν:



τῆς ὁποίας τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος Q ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν ἀπώλειαν τῆς μᾶζης κατὰ τὸν τύπον τοῦ Einstein:

$$Q = m \cdot c^2 = 0,029 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 0,268 \cdot 10^{20} \text{ ἔργ.} = 6,2 \cdot 10^8 \text{ Kcal.} \quad (191)$$

Πίναξ 31.  
Τὰ βάρη τῶν ἰσοτόπων.

Ἀτομικὸς ἀριθμὸς	Στοιχείον	«Χημικόν» ἀτομικὸν βάρος	Ἀτομικὸν βάρος ἰσοτόπων <sup>1)</sup>
1	H	1,0078	1α, 2β
2	He	4,002	4
3	Li	6,940	6β, 7α
4	Be	9,02	8β, 9α
5	B	10,82	10β, 11α
6	C	12,000	12α, 13β
7	N	14,008	14α, 15β
8	O	16,0000	16α, 17γ, 18β
9	F	19,00	19
10	Ne	20,183	20α, 21γ, 22β
11	Na	22,997	23
12	Mg	24,32	24α, 25β, 26γ
13	Al	26,97	27
14	Si	28,06	28α, 29β, 30γ
15	P	31,02	31
16	S	32,06	32α, 33γ, 34β
17	Cl	35,457	35α, 37β
18	Ar	39,944	36β, 38γ, 40α
19	K	39,096	39β, 41α
20	Ca	40,08	40α, 42γ, 43δ, 44β
21	Sc	45,10	45
22	Ti	47,90	46β, 47γ, 48α, 49ε, 50δ
23	V	50,95	51
24	Cr	52,01	50γ, 52α, 53β, 54δ
25	Mn	54,93	55
26	Fe	55,84	54β, 56α, 57γ
27	Co	58,94	59
28	Ni	58,69	58α, 60β, 61δ, 62γ
29	Cu	63,57	63α, 65β
30	Zn	65,38	64α, 66β, 67δ, 68γ, 70ε
31	Ga	69,72	69α, 71β
32	Ge	72,60	70γ, 72β, 73δ, 74α, 76ε
33	As	74,91	75

<sup>1)</sup> Τὰ γράμματα α, β, γ δηλοῦσι τὴν κατὰ σειρὰν σπανιότητα τῶν ἰσοτόπων εἰς τὸ μίγμα.

Ἀτομικὸς ἀριθμὸς	Στοιχείον	«Χημικόν» ἀτομικὸν βάρος	Ἀτομικὸν βάρος ἰσοτόπων
34	Se	78,96	74ζ, 76γ, 77ε, 78β, 80α, 82δ
35	Br	79,916	79α, 81β
36	Kr	83,7	78ζ, 80ε, 82δ, 83γ, 84α, 86β
37	Rb	85,48	85α, 87β
38	Sr	87,63	86β, 87γ, 88α
39	Y	88,92	89
40	Zr	91,22	90α, 91δ, 92β, 94γ, 96ε
41	Nb	92,91	93
42	Mo	96,0	92ζ, 94δ, 95γ, 96β, 97ε, 98α
43	Ma	—	
44	Ru	101,7	96ζ, 98, 99ε, 100δ, 101β, 102α, 104γ
45	Rh	102,91	103
46	Rd	106,7	107α, 109β
47	Ag	107,880	
48	Cd	112,41	106η, 108θ, 110δ, 111γ, 112β, 113ε, 114α, 115ι, 116ζ
49	In	114,76	113β, 115α
50	Sn	118,70	112ι, 114κ, 115λ, 116γ, 117ε, 118β, 119δ, 120α, 121θ, 122η, 124ζ
51	Sb	121,76	121α, 123β
52	Te	127,61	122ζ, 123η, 124ε, 125δ, 126γ, 127, 128β, 130α
53	J	126,92	127
54	X	131,3	124ι, 126θ, 128η, 129α, 130ζ, 131γ, 132β, 134δ, 136ε
55	Cs	132,81	133
56	Ba	137,36	135δ, 136γ, 137β, 138α
57	La	138,92	139
58	Ce	140,13	140α, 142β
59	Pr	140,92	141
60	Nd	144,27	142α, 143δ, 144β, 145ε, 146γ
61	—		
62	Sm	150,43	144η, 147γ, 148ε, 149δ, 150ζ, 152α, 154β
63	Eu	152,0	151α, 153β

Ατομικὸς ἀριθμὸς	Στοιχείον	«Χημικόν» ἀτομικὸν βάρος	Ἀτομικὸν βάρος ἰσοτόπων
64	Gd	157,3	155γ, 156α, 157δ, 158β, 160ε
65	Tb	159,2	159
66	Dy	162,46	161δ, 162γ, 163β, 164α
67	Ho	163,5	165
68	Er	167,64	166α, 167γ, 168β, 170δ
69	Tu	169,4	169
70	Yb	173,04	171ε, 172β, 173γ, 174α, 176δ
71	Cp	175,0	175
72	Hf	178,6	176ε, 177γ, 178β, 179δ, 180α
73	Ta	180,88	181
74	W	184,0	182γ, 183δ, 184α, 186β
75	Re	186,31	185β, 187α
76	Os	191,5	186ε, 187ζ, 188δ, 189γ, 190β, 192α
77	Ir	193,1	
78	Pt	195,23	
79	Au	197,2	
80	Hg	200,61	196η, 197θ, 198ε, 199γ, 200β, 201δ, 202α, 203ι, 204ζ
81	Tl-Πλειάς	204,39	201, 203β, 205α, 207, 209, 211, 213, 215
82	Pb- »	207,21	201, 202, 203η, 204δ, 205θ, 206β, 207γ, 208α, 209ε, 210ζ, 211, 212, 213, 214, 215, 216
83	Bi- »	209,00	205, 206, 207, 208, 209α, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217
84	Po- »	—	
85	—		
86	Rn- »	222	
87	—		
88	Ra- »	226,05	226, 228, 230, 232
89	Ac- »	(227)	
90	Th- »	232,12	229, 230, 231, 232α, 233, 234, 235, 236
91	Pa- »	231	
92	U- »	238,07	233, 234, 235, 237, 238α, 239, 240

Ὁ Aston κατεχώρησε τὰς παρατηρουμένας ἀποκλίσεις τῆς μάζης τῶν καθαρῶν ἰσοτόπων ἀπὸ τοὺς ἀκεραίους ἀριθμοὺς ὡς ἐξάρτησιν τοῦ ἀτομικοῦ τῶν ἀριθμοῦ, καὶ παρατήρησεν, ὅτι ἡ καμπύλη διέρχεται εἰς τὴν θέσιν τοῦ βρωμίου δι' ἐνὸς ἐλαχίστου. Δυναμέθα νὰ θεωρήσωμεν τὰς ἀποκλίσεις αὐτάς, αἰτινες ὀνομάσθησαν φαινόμενον συμπύξεως μαζῶν (Packungseffekt) ὡς μέτρον τῆς σταθερότητος τῶν πυρήνων, διότι ὅσον μεγαλειτέρα εἶναι ἡ ἐνέργεια, ἥτις ἀπεβλήθη κατὰ τὴν συσσωμάτωσιν τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ἐν λόγω στοιχείου, τόσον χαμηλοτέρα θὰ εἶναι καὶ ἡ ἐνεργητικὴ αὐτοῦ στάθμη καὶ τόσον σταθερώτερον τὸ στοιχεῖον.

Ἐνδεικτικὸν τῆς μεγάλης ἀκριβείας τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν μαζῶν διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Aston εἶναι καὶ ἡ ἀνακάλυψις τοῦ ἰσοτόπου τοῦ ὑδρογόνου μὲ τὸ ἀτομικὸν βάρος 2, τοῦ ὀνομαζομένου βαρέος ὑδρογόνου ἢ δευτερονίου.

Διὰ χημικῆς ἀναλύσεως εὐρίσκεται τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ὑδρογόνου ἴσον πρὸς 1,0078, ὅταν τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ δευτερονίου τεθῆ ἴσον πρὸς 16,000, ἐνῶ διὰ τῆς μεθόδου τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ὑδρογόνου εὐρίσκεται ἴσον πρὸς 1,00778. Ἡ ἀσυμφωνία αὕτη ἔδωσεν ἀφορμὴν πρὸς ἀναζήτησιν ἐνὸς συστατικοῦ βαρυτέρου τῆς μονάδος καὶ ἔχοντος τὰς αὐτὰς ιδιότητας μὲ τὸ ὑδρογόνον, τὸ ὅποιον θὰ ἔπρεπε νὰ συνυπάρχη μετὰ τοῦ ἀερίου ὑδρογόνου εἰς μικρὰν ποσότητα.

Πράγματι οἱ ἐρευνηταὶ Murphy καὶ Urey (1932) ὑποβαλόντες μεγάλας ποσότητας ὑγροποιημένου ὑδρογόνου εἰς συστηματικὰς διαχύσεις ἐπέτυχον ἐμπλουτισμὸν αὐτοῦ ὡς πρὸς τὸ βαρύτερον καὶ μετατόπισιν τῶν φυσικῶν αὐτοῦ σταθερῶν, ὡς τῆς πυκνότητος, σημείου ζέσεως κτλ. Ἐπὶ πλέον τὸ μοριακὸν φάσμα τοῦ ὑδρογόνου διὰ τοῦ ἐμπλουτισμοῦ αὐτοῦ ἐνεφάνιζε νέας γραμμὰς προδιδούσας τὴν ὑπαρξιν ἐνὸς ἰσοτόπου τοῦ ὑδρογόνου μὲ τὸ ἀτομικὸν βάρος 2.

Ἐπειδὴ ἡ μᾶζα τοῦ ὑδρογόνου, ἐν τῷ ἰσοτόπῳ αὐτῷ διπλασιάζεται, αἱ διαφοραὶ τῶν σταθερῶν εἰς τὰς ὑδρογονοῦχους ἐνώσεις γίνονται πολλὰ μεγάλα. Τὸ δευτερόνιον συμπεριφέρεται ἀπὸ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς ὡς ἐὰν ἦτο ἓνα νέον στοιχεῖον. Τὰς διαφορὰς αὐτάς συναντῶμεν λίαν ἐκπεφρασμένας εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ βαρέος ὕδατος, τοῦ ὁποίου τὸ σημεῖον ζέσεως καὶ σημεῖον τήξεως διαφέρει κατὰ πολὺ τοῦ συνήθους ὕδατος. Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς τὰς χημικὰς καὶ φυσικὰς σταθερὰς τοῦ βαρέος καὶ τοῦ συνήθους ὕδατος.

	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
$n_D^{25}$	1,332502	1,328112
$d_4^4$	1,00000	1,1053
Σ. Τ.	0,0°	3,82°
Σ. Ζ.	100,0°	101,42°
Θερμότης τήξεως	80,0	75,86
Μοριακή ταπείνωσις τοῦ Σ. Τ.	1,8	2,05
Διηλεκτρικὴ σταθερὰ	79,2	78,4

Ἐνδιαφέρον εἶναι τὸ γεγονός, ὅτι ἤδη κατὰ τὸ ἔτος 1920 ὁ χημικὸς Harkins προεῖπε τὴν ὑπαρξίν τοιοῦτου ἰσοτόπου τοῦ ὑδρογόνου ἐπὶ τῇ βάσει κανονικότητος εἰς τὴν ἐξάρτησιν μεταξὺ ἀτομικῶν βαρῶν τῶν ἰσοτόπων καὶ τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ τοῦ στοιχείου. Διὰ τῆς κανονικότητος ταύτης, ἤχθησαν οἱ χημικοὶ εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ὀφείλει νὰ ὑπάρχη καὶ τρίτον ἰσότοπον τοῦ ὑδρογόνου τοῦ ἀτομικοῦ βάρους 3, τὸ ὁποῖον ὀνομάζομεν τριτόνιον. Ἡ συστηματικὴ ἀναζήτησις αὐτοῦ ᾗδήγησε πρᾶγματι εἰς τὴν ἀνακάλυψίν του. Ἡ ποσότης ὅμως τοῦ τριτονίου εἰς τὸ σύννηθες ὑδρογόνον εἶναι πολὺ μικρὰ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν ἀναλογίαν 1 : 10<sup>9</sup>.

Μετὰ τὰς ἐξακριβώσεις αὐτὰς τοῦ Aston, οἱ φυσικοχημικοὶ ἐτράπησαν πρὸς ἀνεύρεσιν μεθόδων ἀποχωρισμοῦ τῶν ἰσοτόπων εἰς ποσότητες ἀνταποκρινομένης εἰς τὰς ἀνάγκας τῶν χημικῶν ἐργαστηρίων. Πρῶτος ὁ Hevesy ἐφήρμοσε τὴν μέθοδον τῆς ἰδανικῆς ἀποστάξεως πρὸς ἀποχωρισμὸν τῶν ἰσοτόπων τοῦ ὑδραργύρου, τοποθετήσας ὑπεράνω ὑδραργυρικῆς ἐπιφανείας ἐν τῷ κενῷ κυλινδρικῇ ἐπιφάνειαν ἐσωτερικῶς ψυχρομένην ὑπὸ ὑγροῦ ἀέρος. Τὰ ἄτομα τοῦ ὑδραργύρου ἐξατμιζόμενα φθάνουσι τὴν ψυχρὰν ἐπιφάνειαν μὲ διάφορον συχνότητα ἀνταποκρινομένην εἰς διάφορον ταχύτητα ἐξατμίσεως τῶν ἐν αὐτῷ περιεχομένων ἰσοτόπων. Ἐπαναλαμβάνοντες τὴν ἀπόσταξιν μὲ τὸ ἀποσταχθὲν ποσὸν τοῦ ὑδραργύρου φθάνομεν μετὰ 10—12 ἀποστάξεις εἰς ὑδραργυρον τοῦ ὁποίου ἡ πυκνότης διαφέρει τοῦ ἀρχικοῦ καὶ δὴ εἶναι μικροτέρα αὐτῆς. Ἡ διαφορὰ ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὰ ἐλαφρότερα ἰσότοπα τοῦ ὑδραργύρου διὰ τῆς ταχυτέρας αὐτῶν ἀποστάξεως συνεσωρεύθησαν εἰς τὸ ἀποσταχθὲν μίγμα.

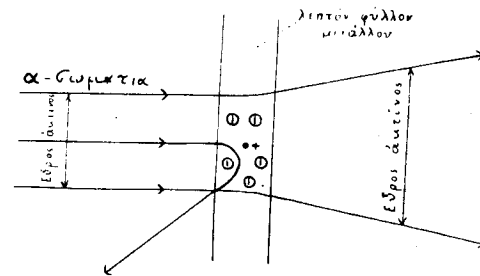
Ἐτέρα μέθοδος ἀποχωρισμοῦ τῶν ἰσοτόπων συνίσταται εἰς τὴν ἐκμετάλλευσιν τῶν διαφορῶν εἰς τὰς ταχύτητας τῆς διαχύσεως τῶν διαφορῶν ἰσοτόπων. Ἡ μέθοδος αὕτη, ἐφαρμοσθεῖσα ὑπὸ τοῦ Hertz εἰς συσκευὴν

ἐργαζομένην εἰς διαδοχικὰς βαθμίδας διαχύσεως, τῆς ὁποίας ἡ ἀρχὴ εἶναι ὁμοία μὲ τὴν ἀρχὴν τῆς ἀντλίας διαχύσεως τοῦ Langmuir, ἐπιφέρει σχεδὸν τέλειον ἀποχωρισμὸν τῶν ἰσοτόπων τοῦ ὑδρογόνου.

Ἐτέρα μέθοδος ἀποχωρισμοῦ ἰσοτόπων ὑπεδείχθη ὑπὸ τοῦ W. Kuhn καὶ δύναται νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς φωτοχημικὴ μέθοδος. Ἐπειδὴ τὰ μοριακὰ φάσματα ἀπορροφήσεως μορίων συνισταμένων ἐκ δύο ἰσοτόπων, ὡς π. χ. HCl<sub>85</sub> καὶ HCl<sub>86</sub> διαφέρουσι κατὰ τι εἰς τὴν θέσιν αὐτῶν, (βλπ. κεφάλαιον φωτοχημείας) εἶναι δυνατὸν διὰ προσβολῆς τοῦ μίγματος τῶν ἰσοτόπων μὲ ἀκτῖνας ἀκριβῶς ἐκείνου τοῦ μήκους κύματος, τὸ ὁποῖον ἀπορροφᾶται μόνον ἀπὸ τὸ ἕτερον τῶν ἰσοτόπων, νὰ προκαλέσωμεν φωτοχημικὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ ἐνὸς μόνον ἰσοτόπου. Καίτοι αἱ διαφοραὶ εἰς τὰ φάσματα τῆς ἀπορροφήσεως εἶναι πάρα πολὺ μικραὶ ἀνερχόμεναι μόνον εἰς δέκατα τοῦ Å, ἐν τούτοις καταρθώθη ὑπὸ τοῦ Kuhn ὁ φωτοχημικὸς ἀποχωρισμὸς τῶν ἰσοτόπων τοῦ χλωρίου.

### § 5. Τὸ ἀτομικὸν πρότυπον τοῦ Rutherford.

Τὸ κλασσικὸν πείραμα τοῦ Rutherford διὰ τοῦ ὁποίου ἐτέθη ἡ βᾶσις τῆς νεωτέρας ἀτομικῆς θεωρίας εἶναι τὸ πείραμα τοῦ σκεδασμοῦ, τὸν ὁποῖον ὑφίσταται δέσμη ἀκτίνων α κατὰ τὴν δίοδόν της διὰ λεπτοτάτων μεταλλικῶν φύλλων. Ὁ Rutherford, ἐπεκτείνων τὰ πειράματα τοῦ Lenard ἐπὶ τῆς διαπερατότητος τῆς ὕλης δι' ἀκτῖνας α, παρετήρησεν, ὅτι τὸ εὖρος τῆς δέσμης ὑφίσταται μετὰ τὴν δίοδόν της διὰ τῶν μεταλλικῶν φύλλων ἐπιπλάτυνσιν τινα.



Σχ. 71.

Ταύτην δυνάμεθα νὰ ἐρμηνεύσωμεν μόνον διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι τὰ ἄτομα εἶναι διαπερατὰ διὰ ταχύτατα σωματία ἐξ ἰόντων ἡλίου καὶ δεύτερον ὅτι συνίστανται ἐκ θετικῆς καὶ ἀρνητικῆς ἠλεκτρικῆς, ἧτις ἐκτρέπει τὰ σωματία α τῆς τροχιάς των.

Προκειμένου περὶ τῆς τοποθετήσεως τῶν ἐν τῷ ἀτόμῳ ἀνακαλυφθέντων θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν φορτίων, τὰ πειράματα τοῦ Rutherford ἀπέδειξαν, ὅτι τὰ μὲν θετικὰ φορτία εἶναι συγκεντρωμένα εἰς ἓνα πολὺ μικρὸν χώρον ἐν τῷ ἀτόμῳ, τὰ δὲ ἀρνητικὰ φορτία εἶναι κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ἐσκεδασμένα ἐν αὐτῷ. Τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς παρατηρή-

σεως, ότι ακτίνες τινες εκτρέπονται τόσον τῆς τροχιάς των, ὥστε νὰ ἀναστρέφωσι τὴν διεύθυνσιν τῆς πορείας των (σχ. 71). Ἡ ἀναστροφή συμβαίνει πολὺ σπανιότερον τῆς εὐθυγράμμου ἐκτροπῆς τῶν ἀκτίνων ἐκ τῆς ἀρχικῆς των κατευθύνσεως. Διὰ τὴν σπανιότητα ταύτην ὑπεύθυνος εἶναι ὁ μικρὸς χῶρος ἐν τῷ ὀπίῳ εἶναι ἐντοπισμένη ἡ θετικὴ ἠλεκτρικὴ, πρὸς τὴν ὁποίαν ὁμοιομόρφως φορτισμένα εἶναι καὶ τὰ βλήματα τῶν ἰόντων τοῦ ἡλίου.

Ὁ Rutherford συνεταύτισε τὰ ἀρνητικὰ ἠλεκτρικὰ φορτία τοῦ ἀτόμου μετὰ τὰ ἠλεκτρόνια, γνωστὰ ἐκ τῶν καθοδικῶν ἀκτίνων ὡς ἡ ἐλευθέρα ἀρνητικὴ ἠλεκτρικὴ. Διὰ τὰ θετικὰ φορτία παρεδέχθη, ὅτι εὐρίσκονται συγκεντρωμένα εἰς τὸν πυρῆνα τοῦ ἀτόμου, ὅστις εἶναι καὶ ἡ ἔδρα ὁλοκλήρου τῆς μάζης αὐτοῦ, ἐν συμφωνίᾳ μετὰ τὰ ἀποτελέσματα τῆς τότε πειραματικῆς ἐρευνῆς, καθ' ἣ δὲν εἶχε συναντηθῆ ἡ θετικὴ ἠλεκτρικὴ ἐλευθέρα ὕλης.

Σχετικῶς μετὰ τὸν τρόπον τῆς ἰσορροπίας τῶν θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν φορτίων, ἅτινα ὄφειλον νὰ εὐρίσκωνται εἰς ὄρισμένην ἀπ' ἀλλήλων ἀπόστασιν ἐν ἰσορροπίᾳ, χωρὶς νὰ καταστρέφονται δι' ἐξουδετερώσεως, ὁ Rutherford παρεδέχθη, ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια περιγράφοντα περὶ τὸν θετικὸν πυρῆνα κυκλικὰς τροχιάς, ἀνισταθμίζουσι διὰ τῆς φυγόκεντρον δυνάμεώς των τὴν ἐλκτικὴν δυνάμιν τοῦ πυρῆνος. Αἱ δυνάμεις λοιπόν, αἵτινες εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπίᾳ, εἶναι ἀπ' ἐνὸς μὲν ἡ ἠλεκτροστατικὴ ἔλξις μεταξὺ πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονίων, ἀπ' ἐτέρου δὲ ἡ φυγόκεντρος δυνάμεις, ἣτις ἀναπτύσσεται διὰ τῆς περιστροφῆς αὐτῶν περὶ τὸν πυρῆνα.

Μετὰ ἄλλους λόγους ὁ Rutherford ἐδημιούργησε διὰ τὸ ἄτομον πλανητικὸν τι σύστημα ὁμοιάζον μετὰ τὰ κοσμικὰ πλανητικὰ συστήματα. Τὸ πρότυπον τοῦτο ἦτο ἱκανὸν νὰ ἐξηγήσῃ τὰ ἀναφερθέντα ἀποτελέσματα τοῦ σκεδασμοῦ τῶν ἀκτίνων α διὰ λεπτοτάτων μεταλλικῶν φύλλων, ὡς καὶ τὴν ἠλεκτρικὴν οὐδετερότητα τῶν ἀτόμων παρὰ τὴν ἀποδειχθεῖσαν παρουσίαν θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν φορτίων, δὲν ἠδύνατο ὅμως νὰ ἐξηγήσῃ τὰς πολλαπλὰς ὀπτικὰς ιδιότητας τοῦ ἀτόμου, πρωτίστως δὲ τὰς φασματικὰς γραμμὰς, ἅς τὰ ἄτομα ἐκπέμπουσιν ἐν διεγέρσει. Ἐκτὸς ὅμως τούτου τὸ πρότυπον τοῦ Rutherford δὲν εἶναι σταθερόν, διότι τὰ περιστρεφόμενα ἠλεκτρόνια πρέπει, συμφώνως μετὰ τοὺς νόμους τῆς ἠλεκτροδυναμικῆς, νὰ ἀποβάλλωσι ἐνέργειαν δι' ἀκτινοβολίας καὶ συνεπῶς νὰ πλησιάζωσιν ὀλοὲν πρὸς τὸν πυρῆνα. Ἡ ἀπώλεια ἐνεργείας δι' ἀκτινοβολίας εἶναι ἀπαίτησις τῆς ἠλεκτροδυναμικῆς καὶ συναντᾶται πάντοτε, ὅταν ἡ ἠλεκτρικὴ κινήται ἐν τῷ χώρῳ, ὅπως π. χ. κατὰ τὴν ἐκπομπὴν τῶν ἠλεκτρομαγνητικῶν κυμάτων εἰς τὴν ἀσύρματον τηλεγραφίαν. Ὁ Rutherford δὲν κατόρθωσε νὰ ἀρῇ τὴν δυσκολίαν αὐτήν, ἣτις παρέμεινεν ἐπὶ πολλὰ ἔτη ὡς τὸ τρωτὸν σημεῖον τῆς θεωρίας του, μέχρις ὅτου

τὸ ἔτος 1912 ὁ Bohr δι' εἰσαγωγῆς τῆς ἰδέας τῶν κουάντων εἰς τὴν θεωρίαν τοῦ ἀτόμου ἔδωκε νέαν ὄθησιν εἰς τὸ πρόβλημα. Ἴνα ἐννοήσωμεν ὅμως τὴν θεωρίαν τῶν κουάντων, ἣτις δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ἡ ἀτομιστικὴ ἀντίληψις τῆς ἐνεργείας, πρέπει νὰ ἀσχοληθῶμεν μετὰ τὴν ἱστορικὴν αὐτῆς ἐξέλιξιν.

## § 6. Βασικὰ τινα ἐπὶ τῆς θεωρίας τῶν κουάντων.

Ὡς ἀπαρχὴν τῆς θεωρίας τῶν κουάντων πρέπει νὰ θεωρήσωμεν τὰς προσπάθειάς των ἐρευνητῶν, ὅπως ἐρμηνεύσωσι τὴν ἀκτινοβολίαν τοῦ μέλανος σώματος. Ἡ ἔντασις καὶ σύνθεσις τῆς ἀκτινοβολίας τὴν ὁποίαν ἐκπέμπει τὸ μέλαν σῶμα ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν αὐτοῦ. Τὴν αὔξησιν τῆς ἐντάσεως μετὰ τὴν θερμοκρασίαν διετύπωσαν οἱ Stefan καὶ Boltzmann εἰς τὸν κατ' αὐτοὺς ὀνομασθέντα νόμον, ὅστις ἔχει τὴν μορφήν:

$$E = \sigma T^4. \quad (192)$$

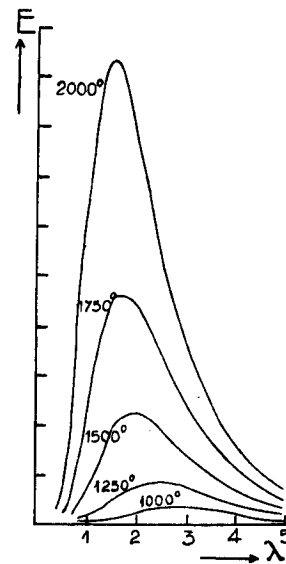
Ἡ ὀλικὴ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας  $E$  μεταβάλλεται μετὰ τὴν τετάρτην δυνάμιν τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας.

Ἀπ' ἐτέρου ἡ φασματοσκοπικὴ ἀνάλυσις τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ μέλανος σώματος δεικνύει, ὅτι ὑφίσταται μέγιστόν τι δι' ὀρισμένον μῆκος κύματος, τοῦ ὁποίου ἡ θέσις ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας τὸ μέγιστον μετατοπίζεται πρὸς μικρότερα μῆκη κύματος ἐν συμφωνίᾳ μετὰ τὴν παρατήρησιν, ὅτι σῶμα θερμοκινούμενον ἀρχικῶς μὲν ἐρυθροπυροῦται, κατόπιν δὲ λευκοπυροῦται, δηλ. τὸ ἐρυθρὸν χρῶμα ὀπισθοχωρεῖ ἔναντι λευκοῦ χρώματος. Ὁ νόμος τοῦ W. Wien ἐκφράζει τὴν ἐξάρτησιν αὐτήν:

$$\lambda_{\text{μεγ.}} = \frac{\text{σταθερὰ}}{T} \quad (193)$$

Ἡ εἰκὼν 72 παριστᾷ τὴν ἔντασιν τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ μέλανος σώματος συναρτήσιν τοῦ μήκους κύματος εἰς διαφόρους θερμοκρασίας.

Οἱ δύο αὐτοὶ ἀνεξάρτητοι νόμοι συνωφίσθησαν ὑπὸ τῶν Rayleigh-Jeans εἰς τὸν τύπον:



Σχ. 72.

$$E_{\lambda T} = \frac{c}{\lambda^4} kT \quad (194)$$

ἔνθα  $c$  σημαίνει τὴν ταχύτητα τῆς διαδόσεως τοῦ φωτός,  $k$  τὴν σταθερὰν τοῦ Boltzmann,  $T$  τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν,  $\lambda$  τὸ μῆκος κύματος καὶ  $E_{\lambda T}$  τὴν δι' ὠρισμένην θερμοκρασίαν καὶ συχνότητα ἐκπεμπομένην

ἀκτινοβολίαν. Ἡ ἐξίσωσις (194), ἣτις ἔχει ὡς βᾶσιν τὴν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς κινητικῆς θεωρίας ἀναπτυχθεῖσαν ἀρχὴν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας λέγει, ὅτι ὁ γραμμικὸς δονητὴς δηλ. ὑλικὸν σωματίον δονούμενον εἰς μίαν μόνον διάστασιν περὶ θέσιν τινα ἰσορροπίας, περιέχει τὸ ποσὸν τῆς ἐνεργείας  $U=kT$  καὶ ἀκτινοβολεῖ τὸ τμήμα  $\frac{c}{\lambda^4}$  αὐτῆς.

Ἡ διερεύνησις τῆς ἐξίσωσεως (194) ἀποδεικνύει ὅμως, ὅτι αὕτη δὲν συμφωνεῖ μὲ τὸ πείραμα, διότι ἀπαιτεῖ ὅπως ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας γίνεταί ὀλοὴν μεγαλειτέρα, ὅσον μικρότερον τὸ μῆκος κύματος καὶ ὅπως τεῖνῃ πρὸς τὸ ἄπειρον διὰ μῆκος κύματος ἴσον πρὸς τὸ μηδέν. Τὸ πείραμα ὅμως διδάσκει, ὅτι ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας φθάνει μέχρις ἐνὸς μεγίστου, ὅταν αὐξάνῃ τὸ μῆκος κύματος καὶ κατόπιν πίπτει πάλιν (βλέπε εἰκ. 72).

Ὁ Planck ἀνεγνώρισεν, ὅτι ἡ αἰτία τῶν ἀσυμφωνιῶν αὐτῶν πρέπει νὰ ἀναζητηθῇ εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, τὴν ὁποίαν οἱ Rayleigh καὶ Jeans ἔθεσαν ὡς βᾶσιν διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς ἐξίσωσεως (194). Ἀντ' αὐτῆς ὁ Planck εἰσήγαγεν τὴν ὑπόθεσιν, ὅτι ὁ γραμμικὸς δονητὴς, δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ προσλάβῃ ἢ νὰ ἀποδώσῃ τυχούσας ποσότητες ἐνεργείας, ἀλλ' ὠρισμένα ποσὰ τῶν ὁποίων ἡ τιμὴ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συχνότητα δονήσεως.

Κατὰ μὲν τὴν κλασσικὴν μηχανικὴν ἀντίληψιν τὰ ποσὰ τῆς ἐνεργείας τὰ ὁποῖα θὰ ἠδύναντο νὰ προσλάβωσιν ἢ νὰ ἀποδώσωσιν δονούμενα σωματῖα εἶναι τυχαῖα. Ὁ Planck ὅμως θέτει ὡς κύριον αἷτημα τῆς θεωρίας του, ὅπως τὰ ποσὰ ταῦτα τῆς ἐνεργείας, δὲν εἶναι τυχαῖα, ἀλλὰ ἀκέραια πολλαπλάσια ἐνὸς ἐλαχίστου ποσοῦ, τὸ ὁποῖον θὰ ὀνομάσωμεν κουάντον καὶ τοῦ ὁποίου ἡ τιμὴ καθορίζεται διὰ τῆς θεμελιώδους σχέσεως:

$$\epsilon = h\nu \quad (195)$$

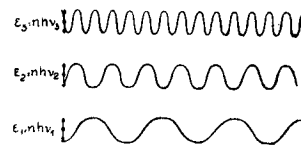
ἔνθα  $h$  σημαίνει σταθερὰν τινα, ἔχουσαν τὴν διάστασιν τῆς δράσεως. Ἡ σταθερὰ  $h$  ἔχει τὴν τιμὴν  $6,548 \cdot 10^{-27}$  ἔργια· δευτερόλεπτον καὶ ὀνομάσθη σταθερὰ τοῦ Planck. Ἡ εἰκὼν 73 παριστᾷ τρία ὑλικά σωματῖα δονούμενα εἰς μίαν μόνον διάστασιν μὲ διαφόρους συχνότητας. Αἱ

μεταβολαὶ τῆς ἐνεργείας θὰ ἰσοῦνται συνεπῶς μὲ  $\Delta u = n\epsilon$  ἔνθα  $n$  προσλαμβάνει τὰς τιμὰς 0, 1, 2, 3, 4 κτλ. Καθὼς βλέπομεν τὰ ποσὰ τῆς ἐνεργείας τὰ ὁποῖα ἐκπέμπουν οἱ δονηταὶ εἶναι ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ ὑφ' ἐνὸς  $h\nu$  καθοριζόμενον ποσοῦ. Τὸ ποσὸν τοῦτο τῆς ἐνεργείας  $\epsilon$  δὲν εἶναι παγκοσμίως καθωρισμένον δι' ὅλα τὰ φαινόμενα, δι' ὅλους τοὺς δονητάς, ἀλλὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συχνότητα μεθ' ἧς πάλλεται ὁ δονητὴς καὶ εἶναι ἀνάλογον πρὸς αὐτήν. Ὡς πρὸς τοῦτο διαφέρει ἡ ἀτομιστικὴ ἀντίληψις τῆς ἐνεργείας ῥιζικῶς ἀπὸ τὴν ἀτομιστικὴν ἀντίληψιν τῆς ὕλης. Διότι διὰ μὲν τὴν ὕλην ὑφίσταται ἐν ἐλάχιστον ὑλικὸν σωματίον, τὸ ὁποῖον δὲν δύναται πλέον νὰ ὑποδιαιρεθῇ, ὡς τοιοῦτον δὲ παραδεχόμεθα σήμερον τὸ πρωτόνιον, ἐνῶ διὰ τὴν ἐνέργειαν δὲν ὑπάρχει τοιοῦτον, καθ' ὅσον τὸ μέγεθος τοῦ quantum ἐξαρτᾶται συμφώνως μὲ τὴν σχέσιν (195) ἀπὸ τὸ μέγεθος τῆς συχνότητος τοῦ δονητοῦ, δηλαδὴ ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν παλμικῶν κινήσεων, τὰς ὁποίας διεξάγει ὁ δονητὴς εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου. Ἐπειδὴ δὲ δὲν ὑφίσταται, μέχρι σήμερον τοῦλάχιστον, περιορισμὸς τις ὡς πρὸς τὸ μέγεθος τῆς συχνότητος, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ προσλάβῃ δονητὴς τις, ἔπεται, ὅτι δὲν ὑφίσταται καὶ περιορισμὸς τις ὡς πρὸς τὸ μέγεθος τοῦ quantum  $\epsilon$ . Ἡ συχνότης  $\nu$  δύναται νὰ προσλάβῃ ὅλας τὰς τιμὰς ἀπὸ μηδέν ἕως ἄπειρον καὶ κατ' ἀκολουθίαν καὶ τὸ quantum.

Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι ὑπάρχουσιν ἐνεργητικῶς μεγάλα κουάντα καὶ μικρὰ τοιαῦτα. Τὸ μέγεθός των δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ ἄλλο τι εἰ μὴ ἀπὸ τὴν συχνότητα  $\nu$ , μεθ' ἧς δονοῦνται τὰ σωματῖα.

Ἐκεῖνο λοιπὸν τὸ ὁποῖον εἶναι παγκοσμίως σταθερὸν καὶ δὲν δύναται νὰ ὑποδιαιρεθῇ, ἀλλ' ἀποτελεῖ πράγματι ἀδιαίρετον στοιχεῖον ἐν τῇ φύσει, ὅπως τὸ ἠλεκτρόνιον, ὅπερ εἶναι τὸ ἀδιαίρετον στοιχεῖον τῆς ἠλεκτρικῆς, εἶναι τὸ στοιχεῖον τῆς δράσεως παριστώμενον διὰ τῆς σταθερᾶς τῆς δράσεως  $h$  τοῦ Planck. Συνεπῶς ἡ δράσις καὶ οὐχὶ ἡ ἐνέργεια, δὲν δύναται νὰ διαιρεθῇ ἐπ' ἄπειρον. Ἡ ἀτομικότης τῆς ἐνεργείας προκύπτει δευτερευόντως ἐκ τῆς ἀτομικότητος τῆς δράσεως, διὰ τοῦ καθορισμοῦ μιᾶς συχνότητος  $\nu$  διὰ τὴν δράσιν ἐνὸς ἐκάστου στοιχειώδους φαινομένου. Ὄταν ὀρίσωμεν τὴν συχνότητα ἐνὸς δονητοῦ, τότε ὀρίζεται καὶ ἡ τιμὴ τοῦ  $\epsilon$ . Τὰ ποσὰ τῆς ἐνεργείας, ἅτινα οὕτως δύνανται νὰ προσλάβῃ ἢ ν' ἀποδώσῃ, δὲν εἶναι πλέον τυχαῖα, ἀλλ' ὠρισμένα ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ quantum  $\epsilon$ .

Μέχρι σήμερον δὲν εἶναι δυνατόν νὰ δώσῃ τις παραστατικὴν εἰκὼνα τῆς γήσινης διὰ τὸ περιέργον αὐτὸ φαινόμενον τῆς ἀτομικότητος τῆς ἐνεργείας.



Σχ. 73.

δράσεως και θα ήτο φρόνιμον δια την κατανόησιν αὐτοῦ νὰ ἀρκεσθῶμεν μόνον εἰς τὴν ἀπλὴν συμβολικὴν παραστατικὴν τῶν ἀναφερομένων μαθηματικῶν ἐξισώσεων. Ἐὰν ὅμως μαζί με τὸν Planck παραδεχθῶμεν τὴν ὑπαρξίν ἑνὸς τοιούτου παγκοσμίου στοιχείου ἐνεργείας και εἰσαγάγωμεν αὐτὸ εἰς τὰς ἐξισώσεις τὰς περιγραφούσας τὰς σχέσεις μεταξὺ ἐνεργητικοῦ περιεχομένου τοῦ δονητοῦ και ἀκτινοβολουμένης ἐνεργείας, τότε καταλήγομεν εἰς τὴν κάτωθι ἐξίσωσιν τοῦ μέλανος σώματος:

$$E_{\lambda T} = \frac{c}{\lambda^4} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \quad (196)$$

ἥτις εὐρίσκειται ἐν πλήρει συμφωνίᾳ με τὸ πείραμα. Ἐν τῇ ἐξίσωσει ταύτῃ σημαίνουσι  $c$  τὴν ταχύτητα τῆς διαδόσεως τοῦ φωτός,  $\nu$  τὴν συχνότητα τοῦ δονητοῦ  $k$  τὴν σταθερὰν τοῦ Boltzmann,  $T$  τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν και  $h$  τὴν σταθερὰν τοῦ Planck. Διερευνῶντες τὴν ἐξίσωσιν ἀναγνωρίζομεν, ὅτι αὕτη προβλέπει τὴν ἐμφάνισιν μεγίστου εἰς τὰς καμπύλας τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ μέλανος σώματος. Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Planck διαφέρει τῆς ἐξισώσεως τῶν Rayleigh-Jeans, κατὰ τὸ ὅτι τὸ ἐνεργητικὸν περιεχόμενον τοῦ δονητοῦ  $U$  δὲν εἶναι ἴσον με  $kT$ , ὡς ἀπαιτεῖ ἡ ἀρχὴ τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, ἀλλὰ ἰσοῦται με

$$\frac{\epsilon}{e^{kT} - 1} \quad (197)$$

ἐνθα τὸ  $\epsilon$  παριστᾷ τὸ ἐλάχιστον ποσὸν ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ προσλάβῃ ἢ ν' ἀποδώσῃ ὁ δονητὴς κατὰ τὴν ἀκτινοβολίαν του.

Ὁ τύπος 196 τοῦ Planck προκύπτει κατὰ τὰ ἄλλα ἀφ' ἑαυτοῦ, ἐὰν εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῶν Rayleigh-Jeans ἀντικαταστήσωμεν τὴν ἐνεργείαν  $U$  διὰ τῆς κουαντοποιηθείσης ἐνεργείας (197).

### § 7. Αἱ εἰδικαὶ θερμοότητες τῶν στερεῶν σωμάτων εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας.

Ὡς πρώτην ἐφαρμογὴν τῆς ἰδέας τῆς κουαντοποιήσεως τῆς ἐνεργείας, ὡς συνέπειαν τῆς κουαντοποιήσεως τῆς δράσεως, θὰ γνωρίσωμεν τὴν ἐξήγησιν τῶν ἀνωμαλιῶν, αἵτινες παρατηροῦνται εἰς τὰς εἰδικὰς θερμοτήτας τῶν στοιχείων εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας.

Συμφώνως με τὴν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς κινητικῆς θεωρίας ἀναπτυχθεῖσαν ἀπλὴν θεωρίαν τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων, αἱ εἰδικαὶ θερμοότητες τῶν σωμάτων ὑπολογίζονται δι' ἀπλῆς ἀριθμήσεως τῶν βαθμῶν τῆς

ἐλευθερίας τῶν μορίων, ἐνθα δι' ἐκάστην δυνατότητα κινήσεως λογίζεται τὸ ποσὸν μιᾶς θερμοίδος (βλέπ. σελ. 86). Ἡ εἰδικὴ θερμοότης ὑπολογίζεται ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀρχῆς τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον (81). Κατ' ἀκολουθίαν ἡ εἰδικὴ θερμοότης τοῦ στερεοῦ σώματος δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν και θὰ ἔπρεπε νὰ ἔχη πάντοτε τὴν σταθερὰν τιμὴν τῶν 6.0 θερμοίδων εἰς ὅλας τὰς θερμοκρασίας ἀπὸ τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς μέχρι τῶν ὑψηλοτάτων θερμοκρασιῶν.

Ἀντιθέτως ὅμως πρὸς τὴν ἀπαίτησιν αὐτὴν τῆς κινητικῆς θεωρίας παρατηρεῖται, ὅτι ἡ εἰδικὴ θερμοότης ὄλων ἐν γένει τῶν σωμάτων πίπτει, ταπεινουμένης τῆς θερμοκρασίας και προσλαμβάνει εἰς θερμοκρασίας πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς τόσον μικρὰς τιμὰς, ὥστε νὰ μὴ δύναται καὶ νὰ μετρηθῇ, δηλαδὴ αὕτη πρακτικῶς μηδενίζεται. Διὰ τὸ φαινόμενον τοῦτο δὲν ὑπῆρχεν ἱκανοποιητικὴ ἐξήγησις μέχρι τῆς ἐποχῆς τῆς ἀνακαλύψεως τῶν κουάντων ὑπὸ τοῦ Planck.

Ὁ Einstein ἐφήρμοσε τὴν ἰδέαν τοῦ Planck περὶ τῆς κουαντώσεως τῆς δράσεως εἰς τὰς εἰδικὰς θερμοτήτας τῶν στερεῶν σωμάτων συλλογισθεὶς, ὅτι δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν στερεόν τι σῶμα ὡς σύστημα δονητῶν ἐν τῷ χώρῳ, δηλ. ὑλικῶν σωμάτων παλλομένων εἰς τὰς τρεῖς κατευθύνσεις τοῦ χώρου, τῶν ὁποίων ὅμως ἡ ἐνεργεία δὲν εἶναι τυχοῦσα, ἀλλ' ἔχει κουαντοποιηθῆ συμφώνως με τὴν συχνότητα τῆς δονήσεως. Εἰς τὴν ἐξίσωσιν λοιπὸν:

$$\frac{dU}{dT} = \frac{d(3NkT)}{dT} = 3Nk = 3N \frac{R}{N} = 3R = C_v = 6$$

πρέπει, ἵνα συμμορφωθῶμεν με τὴν πραγματικότητα, νὰ ἀντικαταστήσωμεν τὴν ἐνεργείαν  $3NkT$ , διὰ τῆς κουαντοποιημένης ἐνεργείας τῶν ἐν τῷ χώρῳ δονητῶν:

$$3N \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \quad (198)$$

Ἴνα ὑπολογίσωμεν τὴν εἰδικὴν θερμοότητα τοῦ σώματος διαφορίζομεν τὴν ἔκφρασιν (198) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν και καταλήγομεν οὕτω εἰς τὸν πολύπλοκον μὲν τύπον

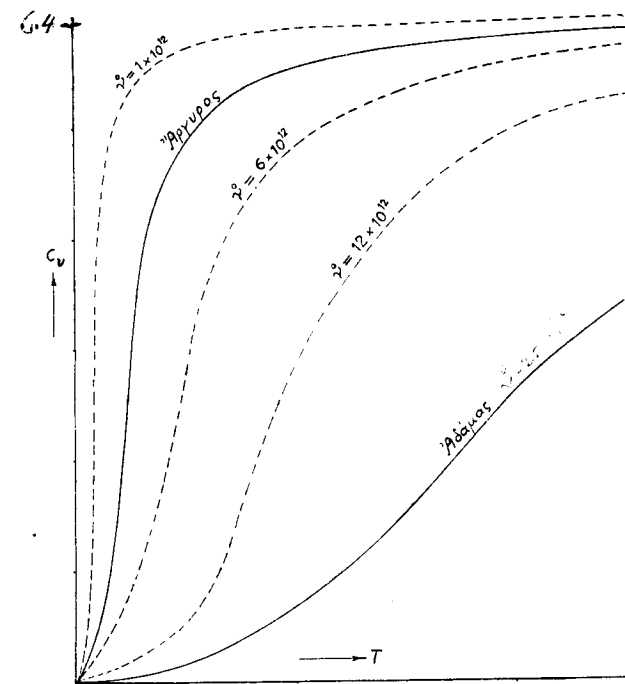
$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3Nk \frac{B^2 \cdot e^B}{(e^B - 1)^2} \quad (199)$$

ἐνθα τὸ  $B$  ἐτέθη χάριν συντομίας ἀντὶ τῆς ἐκφράσεως  $\frac{h\nu}{kT}$ , ὁ ὁποῖος ὅμως περιγράφει ἐξαντλητικῶς τὴν μέχρι τοῦδε δυσεξήγητον ἐξάρτησιν



των ειδικων θερμοτητων απο την θερμοκρασιαν. Εις τον τυπον τουτον ανευρισκομεν ως νεαν μεταβλητην την συχνότητα  $\nu$ , μεθ' ης δονουνται τα άτομα εις το στερεον κρυσταλλικον πλέγμα.

Η εικων 74 παριστά την εξάρτησιν της ειδικής θερμοτήτος από την θερμοκρασίαν δια συστήματα δονητών εν τῷ χώρῳ, παλλομένων με διαφόρους συχνότητας  $\nu$  κατὰ τον τυπον (199). Παρατηροῦμεν, ὅτι ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ συχνότης τόσον ἐνωρίτερον ἀρχίζει ἡ πῶσις τῆς ειδικῆς θερμοτήτος. Ἡ ἀπαίτησις αὕτη τῆς θεωρίας ἐπιβεβαιούται ὑπὸ τοῦ πειράματος.



Σχ. 74.

Ο ἀνθραξ, ὑπὸ μορφὴν ἀδάμαντος, τοῦ ὁποίου τὰ άτομα κινουῦνται μετὰ μεγάλης συχνότητος ( $25 \cdot 10^{12}$  φορὰς κατὰ δευτερόλεπτον) παρουσιάζει εἰς συνήθη θερμοκρασίαν πολὺ μικρὰν ειδικὴν θερμοτήτα, (2,1) δεικνύων οὕτω πολὺ ἐνωρὶς τὸ φαινόμενον τῆς πτώσεως τῶν ειδικῶν θερμοτήτων. Τοῦναντίον ἄλλα σώματα, τῶν ὁποίων τὰ άτομα δονοῦνται μετὰ μικροτέρας συχνότητος, ὅπως

ὁ ἄργυρος, ὁ μόλυβδος, ἐμφανίζουν τὴν πῶσιν τῶν ειδικῶν θερμοτήτων εἰς πολὺ χαμηλοτέρας θερμοκρασίας.

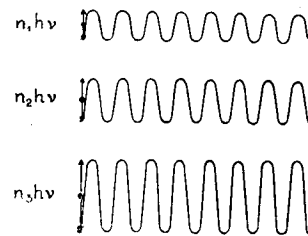
Ἐκ τῆς ὑποθέσεως τῶν Planck - Einstein γίνεται ἀπ' εὐθείας ἀντιληπτόν, ὅτι ἡ ειδικὴ θερμοτήτις τῶν στερεῶν σωμάτων πρέπει νὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Διότι ἀφοῦ ἡ ἐνέργεια τοῦ γραμμικοῦ δονητοῦ ἰσοῦται μετὰ:

$$E = nh\nu$$

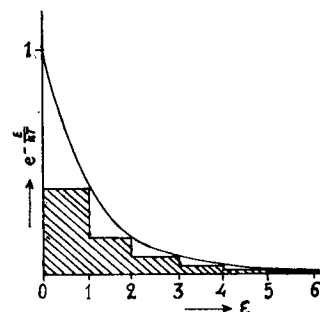
ἐνθα τὸ  $n$  δύναται νὰ προσλάβῃ μόνον τιμὰς ἀκεραίων ἀριθμῶν, σημαίνει, ὅτι εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, ἐνθα αἱ ὠθήσεις, τὰς ὁποίας ὑφίστα-

ται τὸ στερεὸν σῶμα ὑπὸ μορίων ἀερίου τινός, δὲν ἔχουσι μεγάλην ἐνέργειαν καὶ συνεπῶς οἱ δονηταὶ δὲν δύναται νὰ προσλάβωσι αὐτὴν ὡς μὴ ἐπαρκοῦσαν ὅπως φέρῃ αὐτοὺς εἰς τὴν ἐπομένην ἐνεργητικὴν βαθμίδα, ἀνταποκρινομένην εἰς τὸν ἀμέσως ὑψηλότερον κουαντικὸν ἀριθμὸν.

Οἱ δονηταί, οἵτινες ἔχουσι διαφόρους κουαντικούς ἀριθμοὺς  $n$ , ἀλλὰ δονοῦνται μετὰ τῆς αὐτῆς συχνότητος διαφέρουσι κατὰ τὸ ὅτι τὸ πλάτος τῆς δονήσεως αὐτῶν ἔχει τιμὰς μεταβαλλομένας οὐχὶ συνεχῶς, ἀλλὰ ἀσυνεχῶς, ὅπως δεικνύει ἡ εἰκὼν 75. Αὕτη παριστά τρεῖς γραμμικοὺς δονητὰς τοῦ αὐτοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος δονομένους μετὰ τῆς αὐτῆς μὲν συχνότητος, ἀλλ' εὗρισκομένους εἰς διάφορον κουαντικὸν ὕψος, δηλαδὴ ὁ πρῶτος δονητὴς ἔχει τὸν κουαντικὸν ἀριθμὸν 1, ὁ δεῦτερος τὸν κουαντικὸν ἀριθμὸν 2 καὶ ὁ τρίτος τὸν κουαντικὸν ἀριθμὸν 3. Ὡς βλέπομεν τὸ εὔρος τῶν κυμάνσεων μεταβάλλεται κατὰ τρόπον ἀσυνεχῆ. Ὁ δονητὴς δὲν δύναται νὰ δονῆται μετ' εὔρους ἔχοντος ἐνδιάμεσον τιμὴν μεταξὺ τῶν ἀναγεγραμμένων. Ὅταν λοιπὸν τὰ ἐπὶ τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος προσκρούοντα μόρια, ἅτινα ἐπιχειροῦσι νὰ ἀξήσωσι τὸ θερμικὸν περιεχόμενον, δὲν ἔχουσιν ἀρκετὴν ἐνέργειαν, ἵνα μεταφέρωσι τὸν δονητὴν ἀπὸ τοῦ πρώτου εὔρους εἰς τὸ δεῦτερον, τότε τὰ άτομα τοῦ πλέγματος δὲν προσλαμβάνουσι καὶ τὴν προσφερομένην ἐνέργειαν. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἡ θερμοχωρητικότης τοῦ σώματος, δηλαδὴ ἡ ἱκανότης αὐτοῦ ὅπως ἀποθηκεύσῃ ἐνέργειαν, ἔχει ὑποστῆ ἐλάττωσιν.



Σχ. 75.

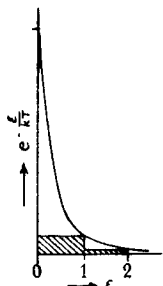


Σχ. 76.

Εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα δὲν ὑπάρχουσι δονηταὶ ἐνὸς μόνου κουαντικοῦ ἀριθμοῦ, ἀλλ' ἅπαντες ἀπὸ 0 ἕως  $\infty$ , μετὰ διάφορον ὅμως συχνότητα ἐμφανίσεως. Ἐντὸς τοῦ πλέγματος ὑπάρχει μία κατανομὴ Maxwell τῶν κουαντικῶν ἀριθμῶν, καθ' ὅμοιον τρόπον, ὅπως εἰς ἀερίον τι ὑπάρχει κατανομὴ τῶν διαφόρων ταχυτήτων. Ἐλαττωμένης λοιπὸν τῆς θερμοκρασίας ἡ κατανομὴ αὕτη τῶν κουαντικῶν ἀριθμῶν ὑφίσταται μετατόπισιν πρὸς μικροτέρους ἀριθμοὺς, διὰ τοὺς ἀνωτέρω ἀναπτυχθέντας λόγους, σημαίνουσαν ἐλάττωσιν τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ συστήματος.

Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι ἡ κουάντωσις τῆς ἐνεργείας, καθίστα-

ται προφανής όταν η θερμοκρασία είναι ταπεινή. Εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας αἱ διαφοραὶ μεταξύ τῆς κουναντοποιημένης ἐνεργείας καὶ τῆς ἐνεργείας, τὴν ὁποίαν θὰ εἶχε τὸ πλέγμα, ἐὰν ἡ πρόσληψις ἦτο συνεχῆς, γίνονται ὀλοὲν μικρότερα. Αἱ καμπύλαι τῶν σχημάτων 76 καὶ 77 παριστῶσι τὸ ἐνεργητικὸν περιεχόμενον τοῦ ἀδάμαντος εἰς ὑψηλὴν καὶ εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν, τὸ δὲ σχ. 78 τὸ θερμικὸν περιεχόμενον τοῦ μολύβδου. Αἱ διαφοραὶ μεταξύ τῶν δύο στοιχείων εἶναι λίαν προφανεῖς. Τὸ φαινόμενον τῆς κουναντοποιήσεως τῆς ἐνεργείας εἶναι καταφανέστερον εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἀδάμαντος, διότι τὰ κουνάντα τὰ ὁποῖα δύναται νὰ προσλάβῃ ὁ ἀδάμας, εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῶν κουνάντων τοῦ μολύβδου, ἀφοῦ ἡ συχνότης τοῦ ἀδάμαντος εἶναι μεγαλειτέρα τῆς τοῦ μολύβδου. Κατὰ συνέπειαν ὁ ἀδάμας, ἵνα αὐξήσῃ τὸ θερμικὸν του περιεχόμενον ἔχει ἀνάγκην τῆς προσφορᾶς ἐνὸς μεγάλου κουνάντου  $h\nu$ , τὸ ὁποῖον δὲν δύναται νὰ προσφερθῇ εἰς



Σχ. 77.

χαμηλᾶς θερμοκρασίας ὑπὸ ἀερίων μορίων, διότι ταῦτα, λόγῳ τῆς χαμηλῆς θερμοκρασίας, δὲν ἔχουσι τόσῃν ἐνέργειαν. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς αὐτὸ ὁ μολύβδος, ὡς ἔχων συχνότητα μικροτέραν, δύναται νὰ προσλάβῃ καὶ μικρὰ ποσὰ ἐνεργείας  $h\nu$  καὶ διὰ τοῦτο ἡ εἰδική του θερμότης διατηρεῖται ἀκέραια μέχρι χαμηλοτάτων θερμοκρασιῶν.

Ἐπειδὴ ἡ συχνότης δονήσεως τῶν ἀτόμων εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα ἀποτελεῖ σταθερὰν ἕξ ἔσου χαρακτηριστικὴν δι' αὐτά, ὅπως π. χ. τὸ σημεῖον τῆς τήξεως στερεοῦ σώματος, διὰ τοῦτο ὀνομάζομεν αὐτὴν ἰδιοσυχνότητα τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Ἡ θεωρία τῶν στερεῶν σωμάτων, ἀναπτυχθεῖσα κυρίως ὑπὸ τοῦ Born καὶ Landé, ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἰδιοσυχνότητος τοῦ ἀτόμου, ἐπὶ τῇ βάσει ἄλλων σταθερῶν τῆς στερεᾶς οὐσίας. Οὕτω ὁ Lindemann εὑρεν τὴν κάτωθι ἑξίσωσιν, συσχετίζουσαν τὴν ἰδιοσυχνότητα τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος  $\nu$  μὲ τὴν θερμοκρασίαν τῆς τήξεως  $T$  καὶ τὸν μοριακὸν ὄγκον αὐτοῦ  $M \cdot \nu$

$$\nu = 2,1 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{\frac{T}{M\nu^3}} \quad (200)$$

Ἐπολογίζοντες διὰ τῆς ἑξισώσεως αὐτῆς τὴν συχνότητα, καταλήγομεν εἰς τιμὰς συμφωνούσας μετὰ τῶν τιμῶν, αἵτινες προκύπτουσιν ἐκ τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων εἰς χαμηλᾶς θερμοκρασίας ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἑξισώσεως (199) τῶν Einstein - Planck.

Πίναξ 33.

**Ἄτομικὴ ἰδιοσυχνότης τῶν στοιχείων.**

Στοιχεῖον	Ἰδιοσυχνότης
C (ὡς ἀδάμας)	$25 \cdot 10^{12}$
Cu	$5,9 \cdot 10^{12}$
Ag	$3,2 \cdot 10^{12}$
Pb	$1,4 \cdot 10^{12}$

Ἐκ τοῦ πίνακος βλέπομεν, ὅτι ἡ τάξις μεγέθους τῆς συχνότητος εἶναι ἡ αὐτὴ δι' ὅλα τὰ σώματα, ἀνερχομένη εἰς  $10^{12}$  κατὰ δευτερόλεπτον καὶ ὅτι αἱ τιμαὶ τῶν διαφέρουσιν μόνον εἰς τοὺς συντελεστάς των.

**§ 8. Τὸ ἀτομικὸν πρότυπον τοῦ Bohr.**

Τὸ ἔτος 1913 ὁ Δανὸς φυσικὸς N. Bohr ἐφήρμοσε τὸ πρῶτον τὴν θεωρίαν τῶν κουνάντων εἰς τὴν ἐσωτερικὴν κατασκευὴν τοῦ ἀτόμου. Κατὰ τὸν Bohr τὰ περὶ τὸν πυρῆνα περιστρεφόμενα ἠλεκτρόνια δὲν δύναται νὰ διαγράψωσι τυχούσας τροχιάς, ἀλλὰ τροχιάς αἵτινες εἶναι προδιαγεγραμμέναι ὑπὸ τῆς ἀκολουθοῦσας σχέσεως:

Ἡ δρᾶσις τοῦ περὶ τὸν πυρῆνα περιστρεφομένου ἠλεκτρονίου δὲν δύναται νὰ προσλάβῃ οἰασδήποτε τιμὰς, ἀλλὰ μόνον ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ στοιχειώδους ποσοῦ τῆς δρᾶσεως, τοῦτέστιν τῆς σταθερᾶς τοῦ Planck  $h$ .

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς δρᾶσεως τοῦ περιστρεφομένου ἠλεκτρονίου πολλαπλασιάζομεν τὴν ἐνέργειαν αὐτοῦ ἐπὶ τὸν χρόνον τῆς περιστροφῆς. Ἡ ἐνέργεια τοῦ περιστρεφομένου ἠλεκτρονίου ἰσοῦται μὲ τὴν δύναμιν μεθ' ἧς τοῦτο συγκρατεῖται ὑπὸ τοῦ πυρῆνος ἐπὶ τὴν ἀπόστασιν ἀπ' αὐτοῦ, δηλαδή ἐπὶ τὴν ἀκτίνα τοῦ ἀτόμου, ἦτοι:

$$\text{Ἐνέργεια} = \text{Δύναμις} \cdot r$$

Ἐπειδὴ ὅμως ἡ δύναμις ἔλξεως πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονίου, διὰ τὴν ὁποῖαν παραδεχόμεθα ὅτι ἰσχύει ὁ νόμος τῆς ἀποστάσεως τοῦ Coulomb,

ισούται με την φυγόκεντρον δύναμιν, ήτις αναπτύσσεται κατά την περιστροφήν του ηλεκτρονίου, έχομεν την σχέσιν:

$$\text{Ἐνέργεια} = \frac{e^2}{r} = \frac{4\pi^2 m \cdot r^2}{\tau^2}$$

Κατ' ακολουθίαν ή εξίσωσις τῆς δράσεως θά εἶναι:

$$\Delta\tau\alpha\iota\varsigma = \text{Ἐνέργεια} \times \chi\rho\acute{o}\nu\omicron\nu = \frac{4\pi^2 \cdot m \cdot r^2}{\tau}$$

θέτοντες δὲ αὐτὴν κατὰ τὴν ἀπαιτήσιν τῆς θεωρίας τοῦ Bohr, ἴσην με ἀκέραιον πολλαπλάσιον τοῦ στοιχείου τῆς δράσεως h, λαμβάνομεν:

$$\frac{4\pi^2 \cdot m \cdot r^2}{\tau} = nh \quad (201)$$

ἐνθα n δύναται νὰ προσλάβῃ μόνον τὰς τιμὰς τῶν ἀκεραίων ἀριθμῶν 1, 2, 3, 4, . . . κ. ο. κ. καὶ ὀνομάζεται κουαντικὸς ἀριθμὸς.

Ὁ Bohr παραδέχεται, ὅτι ὅταν τὸ ηλεκτρόνιον εὐρίσκεται ἐπὶ τῶν οὕτω καθορισθειῶν τροχιῶν δὲν ἀποβάλλει ἐνέργειαν δι' ἀκτινοβολίας. Οὕτω ἀποφεύγει τὴν εἰς τὸ πρότυπον τοῦ Rutherford συμβαίνουσαν καταστροφὴν τοῦ ἀτόμου διὰ συμπτώσεως ηλεκτρονίου καὶ πυρῆνος. Ἐννοεῖται, ὅτι ή ὑπόθεσις αὕτη εὐρίσκεται ἐν προφανεῖ ἀντιφάσει πρὸς τοὺς νόμους τῆς ηλεκτροδυναμικῆς. Ἐν τούτοις ὅμως τῇ βοηθείᾳ αὐτῆς δυνάμεθα νὰ ἐρμηνεύσωμεν, ὡς ἀκολούθως θέλει δειχθῆ, ὅχι μόνον τὸ ἀσυνεχὲς τῆς προσλήψεως καὶ ἀποδόσεως τῆς ἀκτινοβολίας ὑπὸ τοῦ ἀτόμου, δηλαδὴ τὰ ἀτομικὰ φάσματα αὐτοῦ, ἀλλὰ καὶ τὰς κανονικότητας μεταξὺ τῶν φασματικῶν γραμμῶν. Παραδεχόμενοι λοιπόν, ὅτι εἰς τὰς ὑπὸ τῆς σχέσεως (201) ὀριζόμενας ἀποστάσεις ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, δι' ἓνα οἶονδήποτε ἄγνωστον λόγον, τὰ περιστρεφόμενα ηλεκτρόνια δὲν ἀκτινοβολοῦν, εἰς ὅλας δὲ τὰς ἄλλας ἀποστάσεις ἐπέρχεται ἀπώλεια τῆς ἐνεργείας αὐτῶν δι' ἀκτινοβολίας, ἐννοοῦμεν διατὶ αἱ προδιαγραφεῖσαι τροχιαὶ εἶναι αἱ μόναι δυναταὶ ἐν τῷ ἀτόμῳ. Διότι, ἂν εἶς τινα χρονικὴν στιγμὴν τὸ ηλεκτρόνιον εὐρεθῆ εἰς ἐνδιάμεσόν τινα θέσιν μεταξὺ δύο ἐπι-

τετραμμένων τροχιῶν, τότε εἰς χρονικὸν διάστημα μικρότερον τοῦ  $10^{-8}$  τοῦ δευτερολέπτου, ἀποβάλλει ἐνέργειαν δι' ἀκτινοβολίας καὶ πίπτει εἰς τὴν τροχίαν τῆς ὁποίας ή ἀκτίς ἔχει τὴν ὑπὸ τῆς εξίσωσεως (201) ὑπαγορευομένην τιμὴν.

Ἡ νεωτέρα ἐξέλιξις τῆς θεωρίας τοῦ ἀτόμου δίδει παραστατικώτερον τινα ἐρμηνείαν, διατὶ τὸ ηλεκτρόνιον δύναται μόνον νὰ κατέχη ὀρισμένης ἀσυνεχῶς μεταβαλλομένης ἀποστάσεως ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, δηλαδὴ διατὶ αἱ

ἀκτίνες τοῦ ἀτόμου δύνανται νὰ ἔχωσι μόνον ὀρισμένας ἀλματωδῶς μεταβαλλομένας τιμὰς.

Κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ de Broglie εἰς ἕκαστον κινούμενον σωματίον ἀντιστοιχεῖ μία κύμανσις, δηλαδὴ δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν τὴν κίνησιν ὑλικοῦ τινος σωματίου ἐξ ἴσου ἱκανοποιητικῶς διὰ τῆς εξίσωσεως μιᾶς κυμάνσεως. Τὸ μῆκος τοῦ φασικοῦ αὐτοῦ κύματος σχετίζεται μετὰ τῆς ταχύτητος καὶ τῆς μάζης τοῦ κινουμένου σωματίου διὰ τῆς θεμελιώδους σχέσεως:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (202)$$

ἐνθα h εἶναι ή σταθερὰ τοῦ Planck, m ή μάζα καὶ v ή ταχύτης τοῦ κινουμένου σωματίου.

Κατ' ακολουθίαν εἰς τὸ περιστρεφόμενον ηλεκτρόνιον ἀνταποκρίνεται φασικὸν κύμα ὀρισμένου μήκους. Ἴνα ὅμως τοῦτο εἶναι στάσιμον κύμα, δηλαδὴ ἴνα δύναται νὰ ὑπάρξῃ ὡς κλειστὴ τροχιά, ἐνθα ή ἀρχὴ ἀπὸ τινος σημείου ἔχει ἀκριβῶς τὴν αὐτὴν φάσιν μετὰ τὸ τέλος εἰς τὸ αὐτὸ σημείον, πρέπει νὰ κινῆται ἐπὶ τροχιάς τῆς ὁποίας ή διάμετρος νὰ ἔχη σταθερὰν τινα σχέσιν μετὰ τὸ μῆκος τοῦ κύματος τῆς φασικῆς κυμάνσεως καὶ διὸ πρέπει νὰ εἶναι ἀκέραιον πολλαπλάσιον τοῦ μήκους κύματος ἤτοι  $2\pi r = n\lambda$ . Ἄλλως θὰ ἐπήρχετο ἐξουδετέρωσις τοῦ φασικοῦ κύματος, διότι ή ἀρχὴ καὶ τὸ τέλος τῆς κλειστῆς τροχιάς δὲν θὰ εὐρίσκοντο εἰς τὴν αὐτὴν φάσιν.

Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι μεταχειριζόμενοι τὸ ηλεκτρόνιον ὡς φασικὸν κύμα, δυνάμεθα νὰ τοποθετήσωμεν αὐτὸ κατὰ τρόπον βιώσιμον μόνον εἰς ὀρισμένας ἀποστάσεις ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, αἵτινες μεταβάλλονται οὐχὶ συνεχῶς, ἀλλ' ἀλματωδῶς.

Διὰ τῆς κουαντοποίησησεως τῆς δράσεως τοῦ περιστρεφόμενου ηλεκτρονίου καταλήγομεν εἰς τὰς τιμὰς τῶν ἀκτίνων τῶν τροχιῶν αὐτῶν. Εἰς τὴν εξίσωσιν τῆς δράσεως ἀπαλείφομεν τὸν χρόνον τῆς περιστροφῆς τοῦ ηλεκτρονίου, θέτοντες ἀντ' αὐτοῦ τὸ ἴσον του:

$$\sqrt{\frac{4\pi^2 m \cdot r^3}{e^2}}$$

ὅπερ προκύπτει πάλιν ἐκ τῆς ἰσότητος τῆς φυγόκεντρον δυνάμεως  $\frac{4\pi^2 \cdot m \cdot r}{\tau^2}$

μετὰ τὴν ἐλκτικὴν δύναμιν  $\frac{e^2}{r^2}$  πυρῆνος καὶ ηλεκτρονίου. Δι' ἀπλῶν ἀντι-καταστάσεων παράγομεν διὰ τὰς ἐπιτετραμμένας ἀκτίνας τοῦ ἀτόμου τὴν εξίσωσιν:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m \cdot e^2} \quad (203)$$

Ἐξ αὐτῆς βλέπομεν, ὅτι αἱ ἀκτίνες τοῦ ἀτόμου, τοῦτέστιν αἱ ἀποστάσεις τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τοῦ πυρήνος, μεταβάλλονται ἀσυνεχῶς ἀφοῦ ὁ κουαντικός ἀριθμὸς  $n$  δύναται νὰ προσλάβῃ μόνον ἀκεραίας τιμὰς. Ἡ ἐξάρτησις εἶναι τετραγωνική· ὅταν ὁ κουαντικός ἀριθμὸς  $n$  διπλασιασθῇ, ἡ ἀκτίς τοῦ ἀτόμου τετραπλασιάζεται.

Ἡ δευτέρα ὑπόθεσις τοῦ Bohr ἀναφέρεται εἰς τὰς τιμὰς τῆς ἐνεργείας, τὰς ὁποίας τὸ ἄτομον δύναται νὰ προσλάβῃ ἢ νὰ ἀποδώσῃ. Κατ' αὐτὴν ἡ ὑπὸ μορφὴν ἀκτινοβολίας ἐκπεμπομένη ἐνέργεια ἢν παριστᾷ τὴν διαφορὰν τοῦ ἐνεργητικοῦ περιεχομένου τοῦ ἀτόμου, ὅταν τὸ ἠλεκτρόνιον εὐρίσκεται εἰς δύο διαφόρους τροχιάς, δηλαδὴ ὅταν τὸ ἄτομον ἔχει δύο διαφόρους κουαντικούς ἀριθμοὺς  $n_1$  καὶ  $n_2$ . Ἡ θεμελιώδης ἐξίσωσις, ἣτις ὁρίζει τὴν σχέσιν αὐτὴν εἶναι ἡ ἑξῆς:

$$E_{n=2} - E_{n=1} = h\nu \quad (203')$$

Θέτοντες ἀντὶ τῶν συμβόλων  $E_{n=2}$  καὶ  $E_{n=1}$  τὰς ἀνωτέρω ὑπολογισθείσας ἐνεργείας, ὅταν τὸ ἠλεκτρόνιον εὐρίσκεται εἰς τὰς τροχιάς  $n=1$  καὶ  $n=2$ , ἔχομεν:

$$h\nu = \frac{2\pi^2 m \cdot e^4}{h^2 n_2^2} - \frac{2\pi^2 m \cdot e^4}{h^2 n_1^2} \quad (204)$$

Ἡ ἐξίσωσις ἐπιλυομένη ὡς πρὸς τὸ  $\nu$  λαμβάνει τὴν μορφὴν:

$$\nu = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (205)$$

καὶ εἶναι ἰκανὴ νὰ ἐρμηνεύσῃ παλαιὸν ὑπὸ τοῦ Balmer ἐμπειρικῶς εὑρεθέντα τύπον:

$$\nu = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad (206)$$

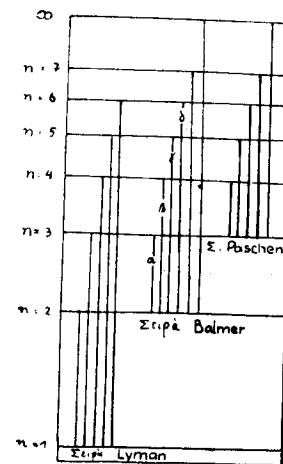
παριστῶντα τὴν κανονικότητα τῆς διαδοχῆς τῶν μικρῶν κύματος τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ ὑδρογόνου μέχρι μιᾶς ὄρισμένης ὀριακῆς γραμμῆς, πέραν τῆς ὁποίας ἀκολουθεῖ συνεχὲς φάσμα (βλ. σχ. 80).

Παρατηρεῖται, ὅτι ὅταν τὸ ὑδρογόνον διεγερθῇ πρὸς ἀκτινοβολίαν, ἐκπέμπει φῶς, τὸ ὁποῖον ἀναλύομεν διὰ τοῦ φασματογράφου ἀποδεικνύεται ὡς συνιστάμενον ἐκ σειρᾶς φασματικῶν γραμμῶν, αἵτινες ἀκολουθοῦσι μίαν ὄρισμένην κανονικότητα. Τὸ γεγονός μόνον ὅτι ἐμφανίζονται φασματικαὶ γραμμαὶ καὶ οὐχὶ φάσμα συνεχὲς εἶναι ἐκδήλωσις τῆς ἀσυνεχοῦς ἐκπομπῆς ποσῶν ἐνεργείας ὑπὸ τοῦ ἀτόμου.

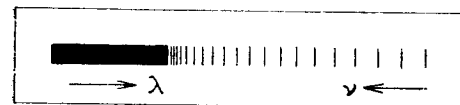
Ἡ ὁμοιότης τῶν τύπων 205 καὶ 206 δὲν εἶναι μόνον ποιοτική, ἀλλὰ καὶ ποσοτική, διότι δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν καὶ τὴν ἀριθμητικὴν τι-

μὴν τῆς σταθερᾶς τοῦ Rydberg  $R$ , ἣτις προκύπτει ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ φορτίου τοῦ ἠλεκτρονίου, τῆς μάζης αὐτοῦ καὶ ἐκ τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς τοῦ Planck. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον εὑρέθη, ὅτι ἡ σταθερὰ τοῦ Rydberg ἔχει διὰ τὸ  $H$  τὴν τιμὴν  $1,0950 \cdot 10^5$ , ἐνῶ ἐμπειρικῶς εὐρίσκομεν τὴν τιμὴν  $1,0967 \cdot 10^5$ . Ἡ συμφωνία τῶν ἀριθμητικῶν τιμῶν μεταξύ θεωρίας καὶ πειράματος εἶναι λίαν ἱκανοποιητική.

Ἡ ἐξίσωσις 205 περιγράφει τὸν μηχανισμόν τῆς γενέσεως οὐχὶ μόνον τῆς εἰς τὸ ὄρατόν πεδίου τοῦ φάσματος κειμένης σειρᾶς τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ Balmer, ἀλλὰ καὶ ἄλλων σειρῶν φασματικῶν γραμμῶν, αἵτινες κεῖνται εἰς τὸ ὑπεριώδες καὶ ὑπερέρυθρον. Ὁ σχηματισμὸς τῶν σειρῶν αὐτῶν γίνεται ὡς ἑξῆς: Τηρουμένης τῆς παραμέτρου  $n$  σταθερᾶς καὶ μεταβαλλομένου τοῦ  $p$  κατ' ἀκεραίους ἀριθμοὺς, παρατηροῦμεν, ὅτι σχηματίζομεν σειρὰν τιμῶν τῶν συχνοτήτων, τῶν ὁποίων ἡ μία διαφέρει τῆς ἀκολουθούτου ὀλιγώτερον ἀπὸ ὅ,τι αὕτη διαφέρει τῆς προηγούμενης. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι σχηματίζεται συγκλίνοσα σειρὰ. Τὸ ὄριον τῆς συγκλίσεως εὐρίσκειται, ὅταν ἀντὶ τοῦ  $p$  θέσωμεν ἄπειρον. Δηλαδὴ ἡ τιμὴ τοῦ ὁρίου ἐκάστης τῶν παρατηρουμένων σειρῶν δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ἡ σταθερὰ τοῦ Rydberg  $R$  διηρημένη διὰ τοῦ κουαντικοῦ ἀριθμοῦ  $n$  εἰς τὸ τετράγωνον. Ὅταν ὁ κουαντικός ἀριθμὸς ἔχη τὴν τιμὴν τῆς μονάδος, τότε ἡ σειρὰ κεῖται εἰς τὸ ὑπεριώδες καὶ ὀνομάζεται σειρὰ τοῦ Lyman. Ἡ



Σχ. 79.



Σχ. 80.

σειρὰ Lyman ἀντιστοιχεῖ εἰς ἠλεκτρονιακὰ ἄλλατα ἀπὸ τῆς πρώτης τροχιάς (κουαντικός ἀριθμὸς 1) εἰς τὰς ὑψηλότερας 2, 3, 4 κτλ. μέχρι τῆς εἰς ἄπειρον εὐρισκομένης τροχιάς (βλ. σχ. 79). Διὰ  $n=2$  σχηματίζεται σειρὰ φασματικῶν γραμμῶν εἰς τὸ ὄρατόν, ἣτις εἶναι ἡ σειρὰ τοῦ Balmer. Τέλος αἱ σειραὶ τοῦ Paschen καὶ Brackett σχηματίζονται, ὅταν ὁ κουαντικός ἀριθμὸς  $n$  ἰσοῦται μὲ 3 καὶ 4 καὶ κεῖνται εἰς τὸ ὑπερέρυθρον.

Ἡ ὑπαρξις συνεχοῦς φάσματος ἀκολουθοῦντος τὴν ὀριακὴν γραμμὴν ἐρμηνεύεται ὑπὸ τῆς θεωρίας τοῦ Bohr ὡς ἀκολουθῶς. Ἡ ὀριακὴ γραμμὴ παριστᾷ, ἐν συνεπείᾳ πρὸς ὅσα ἀνωτέρω ἀνεπτύχθησαν, τὴν ἐνέργειαν, ἣτις ἀπορροφᾶται ὅταν τὸ ἠλεκτρόνιον φθάσῃ εἰς ἄπειρον ἀπό-

στασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, δηλαδή ὅταν ἐπέλθῃ τέλειος ἔξιοντισμὸς τοῦ ἀτόμου. Αἱ ἀκολουθοῦσαι ἐνεργεῖαι, τὰς ὁποίας δύναται νὰ προσλάβῃ τὸ ἀποχωριζόμενον ἠλεκτρόνιον εἶναι ἐνεργεῖαι συνεχῶν τιμῶν, δηλαδή τὸ ἠλεκτρόνιον ἀποχωριζόμενον δύναται νὰ κατέχῃ ὅλας τὰς δυνατὰς τιμὰς κινήτικῆς ἐνεργείας, ἀφοῦ ἡ εὐθύγραμμος κίνησις δὲν ὑπόκειται εἰς οὐδένα περιορισμὸν κουαντώσεως. Τοῦτο ὅμως ἀνταποκρίνεται εἰς συνεχῆς φάσμα ἀπορροφῆσεως καὶ ἐκπομπῆς.

Ἡ θεωρία τοῦ Bohr κατορθώσασα νὰ ἐρμηνεύσῃ τὰς φασματικὰς γραμμὰς τοῦ ἀπλουστεροῦ τῶν στοιχείων, δηλαδή τοῦ ὑδρογόνου, ἔτυχε κατὰ τὸ ἔτος 1914 καὶ τελειοποιήσεώς τινος ὑπὸ τοῦ Sommerfeld, ὅστις εἰσήγαγεν εἰς τὴν θεωρίαν τῆς ἀτομικῆς δομῆς τὰς ἀντιλήψεις τοῦ Einstein ἐπὶ τῆς θεωρίας τῆς σχετικότητος. Παρατηρεῖτο, ὅτι αἱ διαφοραὶ μεταξὺ τῶν φασματικῶν γραμμῶν πολλῶν στοιχείων, ὅπως εἶναι τὰ ἀλκάλια, εἶναι κατὰ πολὺ μικρότεροι τῶν διαφορῶν τὰς ὁποίας θὰ ἐπεριμένε τις ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐξισώσεως τοῦ τύπου τοῦ Balmer—Bohr. Ἐφαίνετο ὡς ἐὰν τὰ ἠλεκτρόνια ἦσαν εἰς θέσιν νὰ διεξαγάγουν καὶ ἀλματα μικρότερα τῶν ἀλμάτων μεταξὺ τῶν ἐπιτετραμμένων τροχιῶν.

Αἱ γραμμαὶ αὗται ὠνομάσθησαν διπλαῖ καὶ τριπλαῖ γραμμαὶ καὶ ἠρμηνεύθησαν διὰ τῶν ὑπὸ τοῦ Sommerfeld εἰσαχθεισῶν ἑλλειπτικῶν τροχιῶν. Κατ' αὐτὸν τὰ ἠλεκτρόνια δὲν περιγράφουν περὶ τὸν πυρῆνα κυκλικὰς, ἀλλ' ἑλλειπτικὰς τροχιάς διαφόρου ἐκκεντρικότητος. Ἡ ἐκκεντρικότης ἐκάστης τῶν τροχιῶν αὐτῶν ὀρίζεται ὑφ' ἑνὸς νέου κουαντικοῦ ἀριθμοῦ 1, ὁ ὁποῖος εἶναι μικρότερος ἢ τὸ πολὺ ἴσος μὲ τὸν κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν  $n$ .

Ὁ μηχανισμὸς τῆς γενέσεως τῶν διπλῶν καὶ τριπλῶν γραμμῶν εἶναι ὁ ἀκόλουθος. Εἰς τὸ ἐν διεγέρσει ἄτομον τὰ ἠλεκτρόνια εὐρίσκονται ἐπὶ μιᾶς ὑψηλῆς τροχιάς καὶ ἐκπέμπουν ἀκτινοβολίαν διὰ τῆς πτώσεως αὐτῶν εἰς τὰς χαμηλοτέρας. Ἀλλὰ τώρα τὸ ἠλεκτρόνιον δύναται νὰ πέσῃ εἰς τροχιάς τοῦ αὐτοῦ μὲν κυρίου κουαντικοῦ ἀριθμοῦ  $n$ , ἀλλὰ διαφόρου δευτερεύοντος 1, δηλαδή εἰς τροχιάς διαφερούσας εἰς τὴν ἐκκεντρικότητά των. Κατὰ συνέπειαν θὰ παρουσιασθῶσι φασματικαὶ γραμμαὶ πολὺ πλησίον ἀλλήλων, τῶν ὁποίων αἱ διαφοραὶ ἐνεργείας ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς ἐνεργητικὰς διαφορὰς τῶν τροχιῶν τοῦ αὐτοῦ μὲν κουαντικοῦ ἀριθμοῦ, ἀλλὰ διαφόρου ἐκκεντρικότητος.

Ἡ ἀπάντησις εἰς τὸ ἐρώτημα διατὶ ἡ διάφορος ἐκκεντρικότης συνεπάγεται καὶ διαφορὰν εἰς τὸ ἐνεργητικὸν περιεχόμενον τῶν τροχιῶν, δίδεται διὰ τῆς ὑπὸ τῆς θεωρίας τῆς σχετικότητος ἀπαιτουμένης ἐξαρθήσεως τῆς μάζης ὕλικου τινος σώματος ἀπὸ τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς τοῦτο κινεῖται κατὰ τὸν τύπον :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (207)$$

ἔνθα  $m$  σημαίνει τὴν μάζαν τοῦ ἠλεκτρονίου ἐν κινήσει,  $m_0$  τὴν μάζαν αὐτοῦ ἐν ἡρεμίᾳ,  $v$  τὴν ταχύτητα μεθ' ἧς τοῦτο κινεῖται καὶ  $c$  τὴν ταχύτητα τῆς διαδόσεως τοῦ φωτός. Τὸ ἐπὶ μιᾶς ἑλλειπτικῆς ὁμως τροχιάς κινούμενον ἠλεκτρόνιον ἀλλάσσει ἀναγκαστικῶς ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος. Τὴν μικρότεραν ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος θὰ ἔχῃ τὸ ἠλεκτρόνιον, ὅταν εὐρίσκεται εἰς τὴν θέσιν τοῦ περιηλίου, ὅποτε ἵνα ἀντισταθμίσῃ τὴν μεγαλειέραν ἔλξιν τοῦ πυρῆνος, περιστρέφεται μετὰ μεγαλειέρας ταχύτητος. Τότε ἐπέρχεται, συμφώνως μὲ τὸν τύπον (207), αὐξήσις τῆς μάζης αὐτοῦ. Ἡ αὐξήσις ὅμως τῆς μάζης συνεπάγεται καὶ μεταβολὴν τοῦ ἐνεργητικοῦ περιεχομένου τῆς κουαντικῆς τροχιάς ὡς δεικνύει ὁ τύπος (205). Ἄρα τὰ ἠλεκτρόνια, πίπτοντα ἀπὸ μιᾶς ὑψηλῆς τροχιάς εἰς δύο ἄλλας χαμηλοτέρας τοῦ αὐτοῦ μὲν κυρίου, ἀλλὰ διαφόρου δευτερεύοντος κουαντικοῦ ἀριθμοῦ, δηλ. εἰς τροχιάς διαφόρου ἐκκεντρικότητος, ἐκπέμπουν ἀκτινοβολίας δύο λίαν γεινιαζουσῶν συχνοτήτων, δηλαδή διπλαῖ φασματικὰς γραμμὰς.

Ἡ νεωτέρα κυματικὴ μηχανικὴ περιγράφει ὡς ἐξῆς τὴν ἀσυνεχῆ πρόσληψιν ἢ ἐκπομπὴν ἐνεργείας. Τὸ ἄτομον, συνιστάμενον ἐκ πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονίου, δύναται νὰ προσλάβῃ μόνον ὠρισμένας ἐνεργητικὰς τιμὰς, διότι ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις τοῦ ἠλεκτρονίου ἐπιδέχεται λύσεις πραγματικὰς καὶ πεπερασμένας, μόνον ὅταν αἱ ἐν αὐτῇ ἐμφανιζόμεναι παράμετροι ἔχωσι τιμὰς ἀκεραίων ἀριθμῶν 1, 2, 3 κ.τ.λ. Οἱ ἀριθμοὶ οὗτοι εἶναι οἱ κουαντικοὶ ἀριθμοὶ τῶν ἠλεκτρονίων. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει αὐτομάτως, ὅτι αἱ ἀποστάσεις τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τοῦ πυρῆνος δὲν μεταβάλλονται συνεχῶς, ἀλλὰ ἀλματωδῶς, δηλαδή ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον κατέχει ὠρισμένας θέσεις εἰς τὸ ἄτομον. Οὕτω περιτετεύει ἡ ὑπὸ τοῦ Bohr γενομένη παραδοχὴ, ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια εὐρισκόμενα ἐπὶ τῶν τροχιῶν αὐτῶν δὲν ἀκτινοβολοῦν.

## § 9. Περὶ τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου.

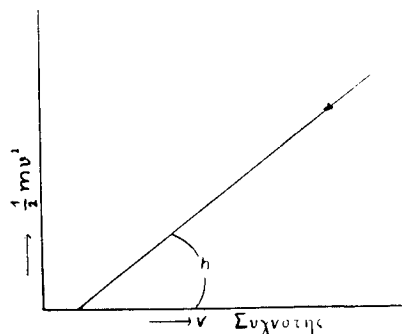
Ἡ μετατροπὴ τῆς ἐνεργείας τῆς ἀκτινοβολίας εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν ἀπετέλεσεν ἕτερον φαινόμενον, ἔνθα ἡ θεωρία τῶν κουαντῶν ἐδειχθῆ ἢ μόνη ἱκανὴ διὰ τὴν πλήρη ἐρμηνείαν τῶν παρατηρήσεων. Τὸ φωτοηλεκτρικὸν φαινόμενον, τοῦτέστιν ἡ μετατροπὴ τῆς ἐνεργείας τοῦ φωτός εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν, παρατηρήθη ὑπὸ τοῦ Hallwachs τὸ ἔτος 1866.

Κατὰ τὴν πρόσπτωσιν φωτεινῆς δέσμης ἐπὶ μεταλλικῆς πλακὸς εὐρι-

σκομένης ἐντὸς κενοῦ, παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ πλάξ ἐκπέμπει ἠλεκτρόνια. Τὸ ποσὸν τῶν ἐκπεμπομένων ἠλεκτρονίων ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἔντασιν τῆς προσπιπτούσης ἀκτινοβολίας. Τοῦναντίον παρατηρήθη, ὅτι ἡ ταχύτης μετὰ τῆς ὁποίας τὰ ἠλεκτρόνια ἐγκαταλείπουν τὴν μεταλλικὴν πλάκα εἶναι τελείως ἀνεξάρτητος τῆς ἐντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας, καὶ ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὸ μῆκος κύματος αὐτῆς, τοῦτέστιν ἀπὸ τὸ χρῶμα τοῦ προσπίπτοντος φωτός. Ἡ καμπύλη τοῦ σχ. 81 παριστᾷ τὴν ταχύτητα τῶν ἐκπεμπομένων ἠλεκτρονίων, δηλαδὴ τὴν κινητικὴν αὐτῶν ἐνέργειαν, ὡς ἐξάρτησιν τοῦ μήκους κύματος ἢ τῆς συχνότητος τοῦ προσπίπτοντος φωτός. Ἡ ἐξάρτησις εἶναι εὐθύγραμμος, ἀρχομένη ἀπὸ ὠρισμένης τιμῆς τῆς συχνότητος καὶ δηλοῖ ὅτι, ὅσον μεγαλύτερον εἶναι τὸ μῆκος κύματος τόσο μικρότερα ἢ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ ἐκπεμπομένου ἠλεκτρονίου.

Τὸ φαινόμενον τοῦτο δὲν ἠδύνατο νὰ ἐξηγηθῆ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς

κλασσικῆς θεωρίας τῆς ἀκτινοβολίας, ἣτις παριστᾷ τὸ φῶς ὡς κῦμα, τῆς ὁποίας ἡ ἐνέργεια ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ πλάτος τῆς κυμάνσεως. Ὁ Einstein ἐφήρμοσε τὰς σκέψεις τῆς ἀσυνεχοῦς προσλήψεως καὶ ἐκπομπῆς τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ Planck εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου, συνδυάσας αὐτὴν μὲ παλαιότεραν ἀντίληψιν περὶ τῆς φύσεως τοῦ φωτός ὡς ἐκπομπῆν ταχυτάτων βλημάτων, τῶν φωτονίων. Ἡ ἐνέργεια τῆς ἀκτινοβολίας



Σχ. 81.

παρίσταται διὰ τοῦ γινομένου τῆς σταθερᾶς τοῦ  $h$  ἐπὶ τὴν συχνότητα  $\nu$ , δηλαδὴ:

$$E = h\nu. \quad (195)$$

Μὲ τὴν ἐνέργειαν αὐτὴν πρέπει κατὰ τὸν Einstein νὰ ἐξισώσωμεν τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν τῶν ἐκπεμπομένων ἠλεκτρονίων, ἀφοῦ προηγουμένως ἀφαιρέσωμεν ποσὸν τι ἐνεργείας  $P$ , ὅπερ ἀπαιτεῖται πρὸς ἀπελευθέρωσιν τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανείας. Ἡ ὅλική ἐξίσωσις τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου ἔχει κατ' ἀκολουθίαν τὴν μορφήν:

$$h\nu = \frac{1}{2} m \cdot v^2 + P \quad (208)$$

ἐνθα  $h\nu$  σημαίνει τὴν ἐνέργειαν ἑνὸς φωτονίου καὶ  $\frac{1}{2} mv^2$  τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν ἑνὸς ἠλεκτρονίου καὶ  $P$  τὸ πρὸς ἀπόσπασιν ἀπὸ τῆς ἐπι-

φανείας ἀπαιτούμενον ἔργον. Αὐξανομένης τῆς συχνότητος αὐξάνει ἢ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ ἐκπεμπομένου ἠλεκτρονίου. Ὁ συντελεστὴς τῆς αὐξήσεως αὐτῆς δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ τὸ στοιχεῖον τῆς παγκοσμίου δράσεως, δηλαδὴ ἢ σταθερὰ τοῦ Planck  $h$ . Κατ' ἀκολουθίαν ἢ κλίσις τῆς καμπύλης τοῦ σχήματος 81 παριστᾷ αὐτὴν ταύτην τὴν σταθερὰν  $h$ . Πράγματι οἱ ἀκριβέστεροι προσδιορισμοὶ τῆς τιμῆς τοῦ παγκοσμίου στοιχείου τῆς δράσεως γίνονται διὰ τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου δηλαδὴ διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ταχύτητος τῶν ἐκπεμπομένων ἠλεκτρονίων ἀπὸ τὴν συχνότητα τοῦ προσπίπτοντος φωτός.

Διὰ τῆς κουαντικῆς ἀντιλήψεως τῆς ἐνεργείας τοῦ φωτός ἐννοοῦμεν διατί, αὐξανομένης τῆς ἐντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας, δηλαδὴ αὐξανομένου τοῦ ἀριθμοῦ τῶν προσπιπτόντων κουάντων  $h\nu$ , δὲν μεταβάλλεται ἢ ταχύτης τῶν ἠλεκτρονίων  $v$ , ἀλλὰ μόνον τὸ ποσὸν αὐτῶν. Διότι δι' ἕκαστον  $h\nu$  ἐκτοξεύεται ἐν ἠλεκτρόνιον καὶ δὴ μὲ ταχύτητα ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἐνεργείας  $\frac{1}{2} mv^2$ . Αὐξάνοντες τὸν ἀριθμὸν τῶν κουάντων ὑπὸ μορφήν τῶν φωτονίων, αὐξάνομεν μόνον τὸν ἀριθμὸν τῶν ἠλεκτρονίων καὶ οὐχὶ τὴν ταχύτητα αὐτῶν, ἐφ' ὅσον τηροῦμεν σταθερὰν τὴν συχνότητα, δηλαδὴ τὴν ἐνέργειαν τοῦ φωτός κατὰ τὴν νεωτέραν ἀντίληψιν. Ἐκαστον φωτόνιον ἀντιπροσωπεύει, οὕτως εἰπεῖν, ἐν κουάντον, τοῦτέστι σφαιρίδιον περιέχον ὠρισμένην ἐνέργειαν, ἣτις κατὰ τὴν σύγκρουσίν του μετὰ τοῦ ἠλεκτρονίου ἐξαφανίζεται, ἵνα ἐμφανισθῆ ὡς κινητικὴ ἐνέργεια αὐτοῦ.

## § 10. Περὶ μοριακῶν φασμάτων.

Ὅπως ἢ ἐναλλαγὴ ἐνεργείας μετὰ τοῦ ἀτόμου καὶ τοῦ πεδίου τῆς ἀκτινοβολίας γίνεται κατὰ τρόπον ὀριζόμενον ὑπὸ τῆς θεωρίας τῶν κουάντων, δηλαδὴ οὐχὶ συνεχῶς, ἀλλ' ἀσυνεχῶς, οὕτω καὶ τὰ μόρια προσλαμβάνουσιν ἢ ἐκπέμπουσιν ἀκτινοβολίαν ὑπὸ μορφήν ἀσυνεχῶν γραμμῶν, τὸ σύνολον τῶν ὁποίων ὀνομάζομεν μοριακὸν φάσμα.

Ἡ ἐρμηνεία τῶν μοριακῶν φασμάτων, δηλαδὴ ἢ κατὰταξις ἐκάστης φασματικῆς γραμμῆς εἰς φαινόμενόν τι μηχανικὸν τοῦ μορίου, ὑπῆρξε πολὺ δυσκολωτέρα τῆς ἐρμηνείας τῶν ἀτομικῶν φασμάτων, διότι ἐντὸς μορίου τινὸς ἔχομεν ἐκτὸς τῆς κινήσεως τῶν ἠλεκτρονίων περὶ τοὺς πυρήνας καὶ τῶν ἀλμάτων αὐτῶν ἀπὸ τροχιάς εἰς τροχίαν, καὶ τὰς δονήσεις τῶν πυρήνων ὡς πρὸς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας των, καθὼς καὶ τὰς περιστροφὰς τοῦ μορίου περὶ τοὺς ἄξονας τοῦ ὅλου συγκροτήματος.

Σήμερον, κατόπιν πολλῶν συστηματικῶν ἐρευνῶν, ἢ κατὰταξις τῶν μοριακῶν φασμάτων ἔχει ἐν γενικαῖς γραμμαῖς ὡς ἐξῆς:

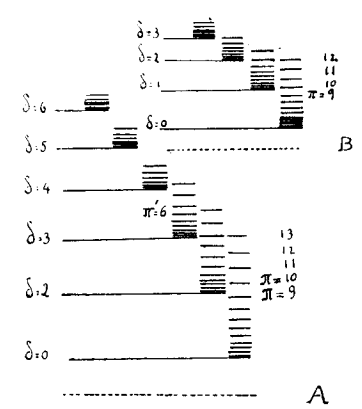
Μόριον	Θερμότης σχηματισμοῦ προσδιορισθεῖσα φασματοσκοπικῶς	Θερμότης σχηματισμοῦ προσδιορισθεῖσα θερμοδομετρικῶς
H <sub>2</sub>	100	95—100
N <sub>2</sub>	220	—
O <sub>2</sub>	142	—
Cl <sub>2</sub>	58.5	57.2
Br <sub>2</sub>	45.2	46.2
J <sub>2</sub>	35.2	34.5
HJ	66	69.3
CO	258	247
NO	182	160
CH <sub>4</sub>	376 (καὶ διὰ τοὺς 4 δεσμούς)	368 (καὶ διὰ τοὺς 4 δεσμούς)

Κατ' ἀκολουθίαν ἡ ἐνέργεια μορίου τινὸς παρίσταται διὰ τοῦ ἀθροίσματος:

$$E = E_{\eta} + E_{\delta} + E_{\pi}$$

τούτέστιν τῆς ἠλεκτρονομικῆς ἐνεργείας  $E_{\eta}$ , τῆς ἐνεργείας τῆς δονήσεως τῶν πυρήνων  $E_{\delta}$  καὶ τῆς περιστροφικῆς ἐνεργείας  $E_{\pi}$ .

Εἰς τὴν εἰκόνα 82 παρίστανται σχηματικῶς αἱ ἐνεργητικαὶ στάθμαι τοῦ μορίου διὰ δύο μόνον ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις A καὶ B. Αἱ γραμμαὶ A καὶ B παριστῶσι τὰς καθαρὰς ἠλεκτρονιακὰς στάθμας. Αἱ γραμμαὶ  $\delta = 0, 1, 2, \dots$  ἀνταποκρίνονται εἰς τὸ ἠλεκτρονιακὸν ἄλλα ἐν συνδυασμῷ μὲ τὰς παλμικὰς κινήσεις τῶν πυρήνων τὰς ἀντιστοιχούσας εἰς τοὺς κουαντικὸς ἀριθμοὺς 0, 1, 2, 3 κ.τ.λ. Αἱ μικρότεροι γραμμαὶ αἱ περιλαμβανόμεναι μεταξὺ δύο παλμικῶν σταθμῶν ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς ἐνεργητικὰς στάθμας τῆς περιστροφῆς. Ἡ διὰ τοῦ  $\pi' = 6$  σημειουμένη στάθμη π.χ. σημαίνει, ὅτι τὸ μόριον εὑρίσκεται εἰς τὴν ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν A, ἐνῶ ταυτοχρόνως οἱ πυρήνες αὐτοῦ δονοῦνται μὲ τὸν κουαντικὸν ἀριθμὸν 3 καὶ ἡ περιστροφή τοῦ ὅλου μορίου ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν κουαντικὸν ἀριθμὸν περιστροφῆς 6. Αἱ κανονικότη-



Σχ. 82.

Ἡ κυρία σειρά τῶν φασματικῶν γραμμῶν ἀνταποκρίνεται εἰς ἠλεκτρονιακὰ ἄλλα ἀπὸ τροχιάς εἰς τροχίαν. Αἱ γραμμαὶ αὗται ἀποτελοῦσι κανονικὴν σειράν συγκλίνουσαν συνήθως πρὸς ὄριόν τι, ἀνταποκρινόμενον εἰς τὸν τέλειον ἀποχωρισμὸν τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τοῦ μοριακοῦ συμπλέγματος, τούτέστιν εἰς τὸν ἐξιοντισμὸν τοῦ μορίου (βλ. σχ. 82).

Ἐκαστον ἠλεκτρονιακὸν ὅμως ἄλλα εἶναι δυνατὸν νὰ συνδυάζεται ταυτοχρόνως μετὰ δονήσεως τοῦ πυρήνος, κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἡ ἐνέργεια τῆς δονήσεως νὰ προστίθεται εἰς τὴν ἐνέργειαν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ ἄλλματος. Τότε παρατηρεῖται ἐμφάνισις φασματικῆς γραμμῆς πλησίον τῆς γραμμῆς τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ ἄλλματος. Τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται καὶ διὰ ὑψηλοτέρας βαθμίδας παλμικῆς ἐνεργείας τοῦ μορίου, αἵτινες διαφέρουσιν ἀλλήλων κατὰ ὄρισμένα ἀκέραια πολλαπλάσια στοιχειώδους ποσοῦ ἐνεργείας, δηλαδὴ τοῦ κουάντου τῆς δονήσεως.

Ἐκάστη λοιπὸν γραμμὴ ἠλεκτρονιακοῦ ἄλλματος ἀκολουθεῖται ὑπὸ σειρᾶς φασματικῶν γραμμῶν, αἵτινες ἐξ ἴσου συγκλίνουσι πρὸς ὄριόν τι, τὸ ὁποῖον ἀκολουθεῖται ὑπὸ συνεχοῦς φάσματος. Τὸ ὄριον αὐτὸ ἀνταποκρίνεται εἰς διάσπασιν τοῦ μορίου εἰς δύο ἄτομα, τῶν ὁποίων τὸ ἕτερον εὑρίσκεται εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως, τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τὴν ἀναφερθεῖσαν φασματικὴν γραμμὴν. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται καθ' ὅμοιον τρόπον διὰ τὰς ἀκολουθούσας φασματικὰς γραμμάς, δηλαδὴ διὰ τὰς ὑπολοίπους βαθμίδας ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως. Ἐξ ἐκάστου ὄριου συγκλίσεως δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἐνέργειαν διασπάσεως τοῦ μορίου εἰς ἄτομα διαφόρου βαθμοῦ διεγέρσεως.

Ἡ φασματοσκοπικὴ αὕτη μέθοδος ἀποτελεῖ σήμερον μίαν τῶν σπουδαιοτέρων μεθόδων προσδιορισμοῦ τῆς θερμότητος τῆς διασπάσεως μορίων εἰς ἄτομα, ἥτις δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ὁ τόνος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ἥτις ἐνώνει τὰ δύο ἄτομα πρὸς τὸ μόριον.

Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς σειράν θερμοτήτων διασπάσεως τῶν συνηθεστέρων μορίων. Παραπλεύρως εἶναι ἀναγεγραμμένοι οἱ τόνοι τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ὡς ὑπελογίσθησαν θερμοχημικῶς.

Παρατηροῦντες τὰς ταινίας τῶν μοριακῶν φασμάτων διὰ φασματογράφου μεγάλης διασκεδαστικῆς ἰκανότητος, βλέπομεν ὅτι αὗται ἀνάλυνται εἰς περισσοτέρας λεπτὰς γραμμάς, αἱ ὁποῖαι ἀκολουθοῦν ἐκάστην γραμμὴν δονήσεως. Τὰς γραμμάς ταύτας πρέπει νὰ καταλογίσωμεν εἰς διαφορὰς ἐνεργείας, προερχομένας ἐκ τῆς περιστροφῆς τοῦ μορίου ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν δόνησιν τῶν πυρήνων καὶ τὸ ἠλεκτρονιακὸν ἄλλα. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι εἰς τὴν ἐνέργειαν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ ἄλλματος καὶ τὴν ἐνέργειαν τῆς δονήσεως δύναται νὰ προστεθῇ καὶ ἡ ἐνέργεια τῆς περιστροφῆς τοῦ μορίου περὶ τοὺς ἄξονας τοῦ ὅλου συστήματος.

τες επαναλαμβάνονται και εις την ανωτέραν ηλεκτρονιακήν στάθμην Β. Αι μεταπτώσεις του μορίου από της μιᾶς στάθμης εις την ἄλλην ρυθμίζονται υπό ὠρισμένων κανόνων ἐπιλογῆς, με τοὺς ὁποίους ὁμως δὲν θὰ ἀσχοληθῶμεν ἐνταῦθα.

Ὅτι πράγματι ἡ δοθεῖσα ἐρμηνεῖα ἀνταποκρίνεται εις τὴν πραγματικότητα προκύπτει ἐκ τῆς συμφωνίας, ἀφ' ἐνὸς μὲν τοῦ καθαροῦ φάσματος δονήσεως ἑτεροπολικῶν μορίων, ὅπερ κεῖται εις τὸ ἐγγὺς ὑπερέρυθρον με τὰς φασματικὰς γραμμὰς τοῦ μοριακοῦ φάσματος, αἵτινες εἶναι συνδυασμένα με τὰ ηλεκτρονιακὰ ἄλλατα, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐκ τῆς συμπτώσεως τῶν φασμάτων περιστροφῆς τῶν μορίων, ἅτινα κεῖνται εις τὸ ἄνω ὑπερέρυθρον μετὰ τῶν συχνοτήτων τῆς λεπτῆς ὑφῆς τῶν μοριακῶν φασμάτων.

Τὰ καθαρὰ φάσματα δονήσεως καὶ περιστροφῆς ἄνευ ηλεκτρονιακοῦ ἄλλματος παρατηροῦνται μόνον εις μόρια, ἅτινα περιέχουσι διπολικὴν ὁπὴν ὡς π.χ. τὸ NO, HCl, H<sub>2</sub>O. Διότι τότε μόνον διὰ τῆς δονήσεως ἢ περιστροφῆς τοῦ μορίου λαμβάνει χώραν κίνησις τῆς ηλεκτρικῆς ἐν τῷ χώρῳ, ἣτις συνοδεύεται με ἀπορρόφησην ἢ ἐκπομπὴν ἀκτινοβολίας. Ἡλεκτρικῶς οὐδέτερα μόρια, ὅπως τὸ N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> κτλ. στεροῦνται καθαρῶν φασμάτων δονήσεως καὶ περιστροφῆς. Αἱ δονήσεις τῶν πυρήνων τῶν μορίων αὐτῶν προδίδονται φασματικῶς τότε μόνον, ὅταν τὸ μόριον διὰ ηλεκτρονιακῆς διεγέρσεως προσλάβῃ μοριακὴν ἀσυμμετρίαν. Πράγματι αἱ ταινίαι τῶν μοριακῶν φασμάτων τῶν ἐν ηλεκτρονιακῇ διεγέρσει O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, κ.τ.λ. περιέχουσι τὰς εἰς νέας παλμικὰς κινήσεις τῶν πυρήνων ἀνταποκρινόμενας συχνότητας.

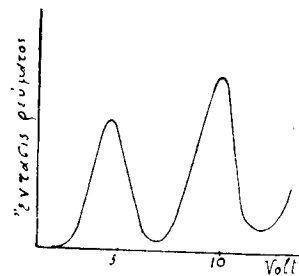
## § 11. Διέγερσις τῶν ἀτόμων δι' ηλεκτρονιακῶν ὠθήσεων.

Ἡ ἀσυνεχὴς πρόσληψις ἐνεργείας ὑπὸ τοῦ ἀτόμου δὲν περιορίζεται μόνον εις τὴν ἀπορρόφησην ἐνεργείας ὑπὸ μορφὴν ηλεκτρομαγνητικῆς τινος κυμάνσεως, ἀλλὰ παρατηρεῖται καὶ κατὰ τὴν πρόσληψιν ἐνεργείας, κατὰ τὴν σύγκρουσιν τῶν ἀτόμων μετὰ ταχέων ηλεκτρονίων. Τὸ ἔτος 1912 οἱ Franck καὶ Hertz ἐξετέλεσαν τὸ ἐξῆς βασικὸν πείραμα:

Ἐντὸς δοχείου, περιέχοντος ἀτμοὺς ὑδραργύρου εις χαμηλὴν πίεσιν, ἐξήτμισαν ηλεκτρόνια δι' ηλεκτρικῆς θερμάνσεως μεταλλικοῦ τινος ἀγωγοῦ. Μετὰ τὴν ἐπιτάχυνσιν δι' ηλεκτρικοῦ πεδίου ὠρισμένου δυναμικοῦ, παρετήρησαν τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐντάσεως ρεύματος ἀπὸ τὸ δυναμικὸν τῆς ἐπιταχύνσεως. Ἄντι νὰ λάβωσι καμπύλας εὐθυγράμμως μεταβαλλομένας κατὰ τὴν ἀπαίτησιν τοῦ νόμου τοῦ Ohm, δηλαδὴ ἀντὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν ηλεκτρονίων, ὅστις φθάνει εις τὴν μονάδα τοῦ χρόνου τὴν ἄνοδον νὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἐντάσιν τοῦ ηλεκτρικοῦ πεδίου, παρετήρησαν, ὅτι

αἱ καμπύλαι τάσεως-ἐντάσεως παρουσιάζουν μέγιστα καὶ ἐλάχιστα, ἅτινα ἠρμηνεύθησαν ὑπὸ τῶν ἐρευνητῶν αὐτῶν ὡς ἀκολούθως:

Ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τῶν ἐπιταχυνόμενων ηλεκτρονίων εἶναι ἀρχικῶς τόσο μικρά, ὥστε αἱ συγκρούσεις μεταξὺ αὐτῶν καὶ τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδραργύρου ἐν τῇ ἀερίῳ καταστάσει νὰ εἶναι τελείως ἐλαστικά. Τὰ ηλεκτρόνια φθάνουσι ἄνευ ἀπωλείας τινὸς ἐνεργείας μέχρι τῆς ἀνόδου. Ὁ ἀριθμὸς τῶν εις τὴν μονάδα τοῦ χρόνου ἐκεῖ καταφθάνοντων ηλεκτρονίων, δηλαδὴ ἡ ἐντάσις τοῦ ρεύματος, εἶναι ἀκριβῶς ἀνάλογος πρὸς τὴν τάσιν μεταξὺ ἀνόδου καὶ καθόδου, ἥτοι πρὸς τὸ δυναμικὸν ἐπιταχύνσεως τῶν ηλεκτρονίων. Ὅταν τὸ δυναμικὸν τοῦτο φθάσῃ τὴν τιμὴν τῶν 4,9 Volt τότε ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ ηλεκτρονίου εἶναι πλέον τόσο μεγάλη, ὥστε αἱ συγκρούσεις μεταξὺ ἀτόμων καὶ ηλεκτρονίων νὰ μὴν εἶναι ἐλαστικά, διότι τὸ ποσὸν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας τοῦ ηλεκτρονίου ἀρκεῖ πρὸς διέγερσιν τοῦ ἀτόμου ἀπὸ τῆς μιᾶς ἐνεργητικῆς βαθμίδος εις τὴν ἀμέσως ὑψηλότεραν. Τὸ δυναμικὸν τοῦτο ὠνομάσθη δυναμικὸν συντονισμοῦ, καὶ ἀντιστοιχεῖ εις τὴν πρώτην ἐνεργητικὴν διέγερσιν τοῦ ἀτόμου. Ἐπειδὴ λοιπὸν τὰ μετὰ τὴν σύγκρουσιν ηλεκτρόνια ἀπώλεσαν τὸ μεγαλύτερον μέρος τῆς κινητικῆς τῶν ἐνεργείας, δὲν δύνανται νὰ φθάσωσιν εις τὴν ἄνοδον καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ ἐντάσις τοῦ ρεύματος πίπτει. Διὰ περαιτέρω αὐξήσεως τοῦ δυναμικοῦ, τοῦτέστιν διὰ περαιτέρω ἐπιταχύνσεως τῶν ηλεκτρονίων ἡ ἐντάσις τοῦ ρεύματος αὐξάνει ἐκ νέου καὶ φθάνει μέχρις ἐνὸς μεγίστου ὅταν ἡ τάσις γίνῃ ἴση πρὸς 9,7 Volt. Ἐπὶ πλέον αὐξήσεις τῆς τάσεως ἐπιφέρει νέαν ἐλάττωσιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται μέχρις ὅτου ἡ τάσις γίνῃ τόσο μεγάλη, ὥστε αἱ συγκρούσεις μεταξὺ ηλεκτρονίων καὶ ἀερίων ἀτόμων ὑδραργύρου νὰ ἐπιφέρωσιν ἐξιονισμὸν αὐτοῦ, ὅποτε φθάνομεν εις τὸ λεγόμενον ρεῦμα κορεσμοῦ, τὸ ὁποῖον δὲν μεταβάλλεται πλέον μεταβαλλομένης τῆς τάσεως.



Σχ. 83.

Τὰ παρατηρηθέντα μέγιστα καὶ ἐλάχιστα εἶναι λοιπὸν μία ἐκδήλωσις τῆς ἀσυνεχοῦς προσλήψεως τῆς ἐνεργείας ὑπὸ τοῦ ἀτόμου. Διότι ἐκφράζουσι σαφῶς, ὅτι τότε μόνον ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ προσπίπτοντος ηλεκτρονίου προσλαμβάνεται ὑπὸ τοῦ ἀτόμου, ὅταν αὕτη ἀνταποκρίνεται εις τὴν ἐνεργητικὴν διαφορὰν δύο ἐνεργητικῶν σταθμῶν αὐτοῦ. Ὅτι πράγματι ἡ διέγερσις διὰ τῆς κρούσεως τῶν ηλεκτρονίων ἀνταποκρίνεται εις ηλεκτρονιακὸν ἄλλα ἀπὸ μιᾶς χαμηλῆς τροχιάς εις μίαν ὑψηλότεραν ἀποδεικνύεται διὰ τῆς φασματογραφικῆς παρατηρήσεως τοῦ περιεχομένου τοῦ



δοχείου. Κατά την μη ελαστική κρούσιν μεταξύ ηλεκτρονίου και ατόμου, τὸ ἄτομον μεταφέρεται εἰς ὑψηλότεραν ἐνεργητικὴν στάθμην, ἔνθα παραμένει ἐπὶ μικρὸν χρονικὸν διάστημα, ἦτοι  $10^{-8}$  τοῦ δευτερολέπτου. Μεθ' ὃ τὸ ηλεκτρόνιον ἐπαναπίπτει εἰς τὴν ἀρχικὴν του τροχίαν ὑπὸ ταυτόχρονον ἐκπομπὴν ἀκτινοβολίας, ἀντιστοιχοῦσης εἰς τὴν προσληφθεῖσαν κινητικὴν ἐνέργειαν τοῦ ηλεκτρονίου, κατὰ τὴν θεμελιώδη σχέσιν:

$$eE = \frac{1}{2} mv^2 = hv \quad (209)$$

Πράγματι ὅταν τὸ δυναμικὸν τῆς ἐπιταχύνσεως  $E$  ἀνέρχεται εἰς 4,9 Volt παρατηροῦμεν τὴν ἐμφάνισιν φασματικῆς γραμμῆς ἀντιστοίχου ἐνεργείας, τοῦτέστιν τῆς γραμμῆς 2537 Å. Ὄταν ἡ ἐπιτάχυνσις τοῦ ηλεκτρονίου εἶναι μεγαλειτέρα παρατηροῦνται αἱ ἀκόλουθοι γραμμαὶ τοῦ ἀτομικοῦ φάσματος τοῦ ὑδρογόνου μέχρι αὐτῆς τῆς ὀριακῆς γραμμῆς τῆς ἀνταποκρινομένης εἰς τὸν τέλειον ἀποχωρισμὸν τοῦ ηλεκτρονίου ἀπὸ τὸ ἄτομον.

Διὰ τῶν πειραμάτων τούτων ἀπεδείχθη διὰ πρώτην φοράν, ὅτι ἡ κουαντικὴ μορφή τῆς ἐνεργείας δὲν περιορίζεται μόνον εἰς τὴν ἐναλλαγὴν αὐτῆς μεταξὺ ἀκτινοβολίας καὶ ἕλης, ἀλλὰ παρουσιάζεται ἕξ ἴσου δραστικῶς κατὰ τὰς κρούσεις ὑλικῶν σωματίων, ὡς δύνανται νὰ θεωρηθῶσι τὰ ηλεκτρόνια, μετὰ τῶν ατόμων.

### § 12. Ἡ ἐρμηνεία τοῦ περιοδικοῦ συστήματος διὰ τῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli.

Ἡ ἐξιστόρησις τῶν ιδιοτήτων τῶν στοιχείων ὑπὸ μορφήν τοῦ περιοδικοῦ συστήματος εἶχε μέχρι τοῦδε καθαρῶς περιγραφικὸν χαρακτῆρα. Τὰ στοιχεῖα κατατασσόμενα κατ' αὐξήντα ἀτομικὸν ἀριθμὸν παρουσιάζουσι περιοδικότητα εἰς ὀρισμένας ιδιότητες αὐτῶν. Διὰ τὸ ὅμως τὸ μῆκος τῶν περιόδων νὰ ἔχη τὰς ὑπὸ τῆς ἀριθμητικῆς σειρᾶς:

$$2 \cdot 1^2 = 2 \quad 2 \cdot 3^2 = 18 \\ 2 \cdot 2^2 = 8 \quad 2 \cdot 4^2 = 32$$

ὀριζομένης τιμᾶς δὲν ἠδυνήθη νὰ ἐρμηνευθῆ μέχρι τοῦδε. Ἡ ἐξήγησις τοῦ μήκους τῶν περιόδων ἐδόθη τὸ πρῶτον δι' ἐφαρμογῆς τῆς ὀνομαζομένης ἀρχῆς τοῦ Pauli, μετὰ τὴν ὁποίαν θὰ ἀσχοληθῶμεν ἐν συντομίᾳ.

Πρὸς τέλειον χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως ἑνὸς ηλεκτρονίου ἐντὸς τοῦ ἀτομικοῦ δεσμοῦ ἀπαιτεῖται, ὡς γνωρίζομεν σήμερον, ἡ γνῶσις τεσσάρων ἀριθμῶν, ὀνομαζομένων κουαντικῶν ἀριθμῶν. Ὁ πρῶτος ἢ κύριος κουαντικὸς ἀριθμὸς  $n$  ὀρίζει τὴν ἀπόστασιν τοῦ ηλεκτρονίου ἀπὸ

τοῦ πυρήνος. Ὁ δεύτερος, ὀνομαζόμενος δευτερεύων ἢ ἀξιμουθιακὸς κουαντικὸς ἀριθμὸς  $l$ , περιγράφει τὴν ἐκκεντρικότητα τῆς ὑπὸ τοῦ ηλεκτρονίου διανυομένης τροχιάς. Ὁ τρίτος κουαντικὸς ἀριθμὸς  $m$  καθορίζει τὰς μαγνητικὰς ιδιότητες τοῦ ατόμου, ὅταν τοῦτο τεθῆ ἐντὸς ἰσχυροῦ μαγνητικοῦ πεδίου, καὶ καλεῖται μαγνητικὸς κουαντικὸς ἀριθμὸς, ὃ δὲ τέταρτος  $m_s$  χαρακτηρίζει τὴν περιστροφὴν τοῦ ηλεκτρονίου περὶ τὸν ἴδιον ἄξονα, τὴν ὁποίαν θὰ ὀνομάσωμεν ἰδίαν περιστροφὴν.

Ἐνῶ ὁ κύριος κουαντικὸς ἀριθμὸς  $n$  τοῦ ηλεκτρονίου δύναται νὰ ἔχη τὰς τιμὰς 1, 2, 3, 4, ... κτλ. ὁ δευτερεύων  $l$  προσλαμβάνει τιμὰς ἀπὸ 0 ἕως  $n-1$ , δηλαδὴ εἶναι μικρότερος τοῦ κυρίου κουαντικοῦ ἀριθμοῦ τοῦλάχιστον κατὰ μίαν μονάδα. Ἡλεκτρόνια τῶν ὁποίων οἱ δευτερεύοντες κουαντικοὶ ἀριθμοὶ ἔχουσι τὰς τιμὰς 0, 1, 2, 3, ... κτλ. χαρακτηρίζονται διὰ τῶν ψηφίων  $s, p, d, f$ , κτλ. Ὁ κύριος κουαντικὸς ἀριθμὸς τίθεται πρὸ τῶν ψηφίων αὐτῶν δίκην συντελεστοῦ. Τὸ σύμβολον  $1s$  σημαίνει ἓν ηλεκτρόνιον μετὰ τὸν κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν 1 καὶ μετὰ δευτερεύοντα 0. Τὸ  $3p$  σημαίνει, ὅτι τὸ ηλεκτρόνιον ἔχει ὡς κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν 3, δευτερεύοντα δὲ 2, κ.ο.κ.

Ὁ ὀλικὸς ἀριθμὸς τῶν ηλεκτρονίων τῶν ἀνηκόντων εἰς μίαν ομάδα ἀναγράφεται δίκην ἐκθέτου ὡς μικρὸς ἀριθμὸς ἐπὶ τοῦ ψηφίου. Τὸ σύμβολον  $3s^2$  λέγει, ὅτι δύο μόνον ηλεκτρόνια δύναται νὰ εὑρισκονται ἐν τῷ ἀτόμῳ μετὰ τὸν κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν 3 καὶ μετὰ δευτερεύοντα 0. Τὸ σύμβολον  $3d^{10}$  δηλοῖ, ὅτι 10 μόνον ηλεκτρόνια δύναται νὰ ὑπάρχωσι ἐν τῷ ἀτόμῳ μετὰ κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν 3 καὶ δευτερεύοντα 2. Ὁ πίναξ 35 περιέχει ὡς παράδειγμα τὰς ομάδας τῶν ηλεκτρονίων διὰ τινὰς κυρίου κουαντικοῦ ἀριθμοῦ.

Πίναξ 35.

Κύριος κουαντικὸς ἀριθμὸς $n \dots$	1	2	3	4
Δευτερεύων » » $l \dots$	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
Ἀριθ. ηλεκτρονίων εἰς τὰς $l$ ὁμ.	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14
Χαρακτηρισμὸς τῶν ομάδων. . . .	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{10}$
Ὄλικος ἀριθμὸς ηλεκτρονίων εἰς τὴν κουαντικὴν κατάστασιν $n$	2	8	18	32

Ὁ μαγνητικὸς κουαντικὸς ἀριθμὸς  $m$  δύναται νὰ διαταρᾷ ὅλας τὰς τιμὰς ἀπὸ  $-l$  ἕως  $+l$  τοῦτέστιν  $-l, -l+1, -l+2 \dots -1, 0, 1, \dots l$ .

Τὸ σύνολον λοιπὸν τῶν τιμῶν τοῦ ἀριθμοῦ  $m$  ὀρίζεται ὑπὸ τῆς τιμῆς τοῦ δευτερεύοντος κουαντικοῦ ἀριθμοῦ  $l$  καὶ ἀνέρχεται εἰς  $2l+1$ . Τέλος ὁ κουαντικὸς ἀριθμὸς τῆς ἰδίας περιστροφῆς  $m_s$  δύναται νὰ προσ-

Ἡ διάταξις τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὸ ἄτομον.

λάβῃ τὰς τιμὰς  $+\frac{1}{2}$  καὶ  $-\frac{1}{2}$ , δηλοῦσας τὴν δεξιόστροφον ἢ ἀριστερόστροφον ἰδίαν περιστροφὴν τοῦ ἠλεκτρονίου.

Οἱ κανόνες αὐτοὶ δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ ἡ προσαρμογὴ τῆς θεωρίας εἰς τὰς φασματικὰς παρατηρήσεις. Ἡ θέσις τῶν φασματικῶν γραμμῶν τῶν στοιχείων ἐξημενεύεται τότε μόνον ὅταν παραδεχθῶμεν τοὺς ἀνωτέρω κανόνας διὰ τοὺς τέσσαρας κванτικὸς ἀριθμούς.

Ἡ ἀρχὴ τοῦ Pauli, ἥτις εἶναι ἀπόρροια ἀφ' ἑνὸς μὲν θεωρητικῶν συλλογισμῶν, ἀφ' ἑτέρου δὲ φασματοσκοπικῶν παρατηρήσεων, ἰσχυρίζεται ὅτι δὲν εἶναι δυνατὸν ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ περιβλήματος τοῦ αὐτοῦ ἀτόμου νὰ συναντήσωμεν δύο ἠλεκτρόνια ἔχοντα ἀκριβῶς τοὺς αὐτοὺς τέσσαρας κванτικὸς ἀριθμούς. Κατὰ τὸν Pauli ὀφείλουσι τὰ ἠλεκτρόνια νὰ διαφέρωσι τοῦλάχιστον κατὰ τὸν ἓνα τῶν κванτικῶν τῶν ἀριθμῶν.

Θὰ καταγράψωμεν τοὺς κванτικὸς ἀριθμοὺς τῶν ἠλεκτρονίων τῆς καταστάσεως  $3s^2$  καὶ  $3p^6$ . Τὰ δύο ἠλεκτρόνια τῆς πρώτης καταστάσεως ἔχουσι τοὺς ἑξῆς ἀριθμούς:

	$3s^2$	
	$1^{ov}$	$2^{ov}$
$n =$	3	3
$l =$	0	0
$m =$	0	0
$m_s = +$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
	2	2

Τὰ ἕξ ἠλεκτρόνια τῆς  $3p^6$  καταστάσεως θὰ ἔχωσι τοὺς κάτωθι κванτικὸς ἀριθμούς:

	$3p^6$					
	$1^{ov}$	$2^{ov}$	$3^{ov}$	$4^{ov}$	$5^{ov}$	$6^{ov}$
$n =$	3	3	3	3	3	3
$l =$	1	1	1	1	1	1
$m =$	-1	0	+1	-1	0	+1
$m_s = +$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

Παρατηροῦμεν, ὅτι δὲν ὑπάρχουσι δύο ἠλεκτρόνια, ἅτινα συμφωνοῦσι καὶ εἰς τοὺς τέσσαρας κванτικὸς ἀριθμούς, ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὴν ἀρχὴν τοῦ Pauli.

Θεωρήσωμεν νῦν τὸν τρόπον τῆς ἀνοικοδομήσεως τῶν στοιχείων θέτοντες ὡς βίασιν τὴν ἀρχὴν τοῦ Pauli. Θὰ ἴδωμεν, ὅτι ὁ ἀναφερθεὶς πε-

Ἡλεκτρονιακοὶ φλοιοὶ

Στοιχεῖα	Ἄτομ. ἀριθ.	Τροχια																		
		K		L			M			N				O			P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s		
H	1	1																		
He	2	2																		
Li	3	2	1																	
Be	4	2	2																	
B	5	2	2	1																
C	6	2	2	2																
N	7	2	2	3																
O	8	2	2	4																
F	9	2	2	5																
Ne	10	2	2	6	(3s)   (3p)   (3d)															
Na	11	2	2	6	1															
Mg	12	2	2	6	2															
Al	13	2	2	6	2	1														
Si	14	2	2	6	2	2														
P	15	2	2	6	2	3														
S	16	2	2	6	2	4														
Cl	17	2	2	6	2	5														
Ar	18	2	2	6	2	6	(4s)   (4p)   (4d)   (4f)													
K	19	2	2	6	2	6	1													
Ca	20	2	2	6	2	6	2													
Sc	21	2	2	6	2	6	1													
Ti	22	2	2	6	2	6	2													
Y	23	2	2	6	2	6	3													
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1												
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2												
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2												
Co	27	2	2	6	2	6	7	2												
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2												
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1												
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2												
Ga	31	2	2	6	2	6	10	1												
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	1											
As	33	2	2	6	2	6	10	2	2											
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	3											
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	4											
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	5											
									6	(5s)   (5p)   (5d)										
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6											
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6	1										
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	2										
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2										
Cb	41	2	2	6	2	6	10	2	6	3										
Mo	42	2	2	6	2	6	10	2	6	4										
Ma	43	2	2	6	2	6	10	2	6	5										
Ru	44	2	2	6	2	6	10	2	6	6										
Rh	45	2	2	6	2	6	10	2	6	7										
Rd	46	2	2	6	2	6	10	2	6	8										
										10										

Ἡλεκτρονιακοὶ φλοιοὶ

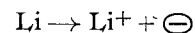
Στοιχεῖα	Ἀτομ. ἀριθ.	Τροχιὰ															
		K		L		M		N		O		P		Q			
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d
Ag	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1					
Cd	48											2					
In	49											2					
Sn	50											2	1				
Sb	51				46, φλοιὸς Ag							2	3				
Te	52											2	4				
I	53											2	5				
Xe	54											2	6				
														(6s)	(6p)	(6d)	
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		1		
Ba	56														2		
La	57											1		2			
Ce	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2		
Pr	59										2			1	2		
Nd	60										3			1	2		
Il	61										4			1	2		
Sm	62										5			1	2		
Eu	63										6			1	2		
Gd	64										7			1	2		
Tb	65				(46, La)						8	(8, La)		1	2		
Ds	66										9			1	2		
Ho	67										10			1	2		
Er	68										11			1	2		
Tu	69										12			1	2		
Yb	70										13			1	2		
Lu	71										14			1	2		
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2		
Ta	73													3	2		
W	74													4	2		
Re	75													5	2		
														6	1		
Os	76				68, φλοιὸς Hf									6	2		
														7	1		
Ir	77													7	2		
														8	1		
														8	2		
Pt	78													9	1		
														10			
Au	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1		
Hg	80													2	2		
Te	81													2		1	
Pb	82													2	2		
Bi	83				78, φλοιὸς Au									2	3		
Po	84													2	4		
—	85													2	5		
Rn	86													2	6		
																(7s)	
—	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1
Ra	88																2
Ac	89																2
Th	90				86, φλοιὸς Rn												2
Pa	91																3
U	92																4

ριορισμὸς ἐπιβάλλει ὠρισμένην κατάταξιν τῶν ἠλεκτρονίων ἐντὸς φλοιῶν ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει τὸ μῆκος τῶν περιόδων.

Ὁ πίναξ 36 περιέχει τὰ στοιχεῖα κατ' αὔξοντα ἀτομικὸν ἀριθμὸν καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἠλεκτρονίων αὐτῶν ὡς εἶναι διατεταγμένα ἐπὶ τῇ βάσει τῶν κουαντικῶν τῶν ἀριθμῶν. Φανταζόμεθα, συμφώνως πρὸς πρότασιν τοῦ Bohr, ὅτι τὰ στοιχεῖα ἀνοικοδομήθησαν διὰ βαθμιαίας αὐξήσεως τοῦ φορτίου τοῦ πυρήνος κατὰ μίαν μονάδα καὶ ταυτόχρονον πρόσληψιν ἑνὸς ἠλεκτρονίου. Ἡ τοποθέτησις τῶν προσλαμβανομένων ἠλεκτρονίων γίνεται κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον.

Τὸ πρῶτον στοιχεῖον, τὸ ὑδρογόνον, περιέχει ἓν μόνον ἠλεκτρόνιον. Τὸ δεύτερον στοιχεῖον, τὸ ἥλιον, περιέχει δύο ἠλεκτρόνια, ἅτινα κινεῦνται ἐπὶ τῆς αὐτῆς τροχιάς, δηλαδὴ συμφωνοῦσιν ὡς πρὸς τὸν κύριον καὶ δευτερεύοντα κουαντικὸν ἀριθμὸν, διότι εἶναι δύο 1s ἠλεκτρόνια, ἀλλὰ διαφέρουσιν ὡς πρὸς τὴν ἴδιαν περιστροφὴν αὐτῶν. Τὸ μὲν ἓν εἶναι δεξιόστροφον τὸ δὲ ἕτερον ἀριστερόστροφον. Μὲ τὰ δύο αὐτὰ ἠλεκτρόνια συμπληροῦται ὁ πρῶτος φλοιὸς τοῦ ἀτόμου, ὀνομαζόμενος K-φλοιός. Τὸ εἰς τὸ ἐπόμενον στοιχεῖον, λίθιον, προσλαμβανόμενον νέον ἠλεκτρόνιον δὲν δύναται νὰ καταλάβῃ θέσιν τινὰ ἐπὶ τοῦ K-φλοιοῦ, διότι ἡ κατάστασις 1s δύναται νὰ περιλάβῃ 2 μόνον ἠλεκτρόνια· τὸ προστιθέμενον τρίτον ἠλεκτρόνιον ἀναγκαστικῶς θὰ συνεφώνει μὲ τὸ ἕτερον τῶν δύο ἠλεκτρονίων, τοῦλάχιστον εἰς ἓνα τῶν κουαντικῶν τῶν ἀριθμῶν. Διὰ τοῦτο καταλαμβάνει νέαν θέσιν μὲ τὸν κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν δύο, ὀρίζοντα μεγαλειτέραν ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρήνος. Τοῦτο σημαίνει τὴν ἀρχὴν μιᾶς νέας περιόδου διὰ τοῦ σχηματισμοῦ νέου φλοιοῦ ὀνομαζομένου L-φλοιοῦ.

Τὸ γεγονός, ὅτι εἰς τὸ λίθιον ἓν μόνον ἠλεκτρόνιον εὑρίσκεται εἰς σχετικῶς μεγάλην ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρήνος, ἐξηγεῖται ἀφ' ἑνὸς μὲν τὸν μονοσθενῆ ἠλεκτροθετικὸν χαρακτήρα τοῦ λιθίου, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὸν μεγάλον ἀτομικὸν του ὄγκον (βλ. σχῆμα 67). Ὁ ἠλεκτροθετικὸς του χαρακτήρ προέρχεται ἐκ τοῦ ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον σθένους, ὡς ὀνομάσθη τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦτο, εὑρισκόμενον εἰς σχετικῶς μεγάλην ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρήνος δὲν συγκρατεῖται μετ' ἀρκούντως μεγάλης δυνάμεως καὶ δύναται εὐκόλως ν' ἀποχωρισθῇ. Οὕτω ἐξηγεῖται ἡ μεγάλη τάσις τοῦ λιθίου ὡς καὶ τῶν ἀναλόγως οἰκοδομημένων λοιπῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων, ν' ἀπαλλαγῇ τοῦ ἠλεκτρονίου του καὶ νὰ περιπέσῃ εἰς τὴν ἰοντικὴν του μορφήν:



ἔνθα ἔχει τὴν κατασκευὴν ἑνὸς θετικῶς φορτισμένου εὐγενοῦς ἀερίου, τοῦτέστιν τοῦ ἡλίου. Ἡ ἠλεκτρονιακὴ διάταξις τοῦ ἀτόμου τοῦ ἡλίου εἶναι

διάταξις λίαν σταθερά, ὅπως πιστοποιεῖ τὸ ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως ἀδρανὲς τοῦ στοιχείου τούτου.

Διὰ τῆς προσλήψεως τοῦ δευτέρου ἠλεκτρονίου ὑπὸ τοῦ πυρῆνος τοῦ ὑδρογόνου συνεπληρώθη ὁ πρῶτος φλοιὸς τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ συγκροτήματος τοῦ ἀτόμου ὁ ὀνομαζόμενος K-φλοιός. Διὰ προσλήψεως τοῦ νέου ἠλεκτρονίου ὑπὸ τοῦ ἀτόμου τοῦ ἡλίου ἀρχεται, ὡς ἐλέχθη, ὁ L-φλοιός, ὅστις συμπληροῦται διὰ τῆς προσλήψεως ἐν ὄλῳ 8 ἠλεκτρονίων μὲ τὸ στοιχεῖον νέον. Ἡ κατάταξις τῶν ὀκτῶ αὐτῶν ἠλεκτρονίων διὰ μέσου τῶν στοιχείων ἀπὸ τοῦ λιθίου μέχρι τοῦ νέου, γίνεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε οὐδέποτε δύο ἠλεκτρόνια νὰ συμφωνοῦσι καὶ εἰς τοὺς τέσσαρας κουαντικούς αὐτῶν ἀριθμούς. Ἄπαντα τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ L-φλοιοῦ ἔχουσιν ὡς κύριον κουαντικὸν ἀριθμὸν 2, τὸ ὁποῖον σημαίνει, ὅτι ὁ L-φλοιὸς παριστᾷ τὴν δικουαντικὴν κατάστασιν τοῦ ἀτόμου. Ἐκ τῶν 8 ἠλεκτρονίων τοῦ φλοιοῦ αὐτοῦ, 2 εὐρίσκονται εἰς τὴν ὁμάδα 2s, τὰ λοιπὰ δὲ ἕξ εἰς τὴν ὁμάδα 2p. Τὰ εἰς ἐκάστην τῶν ὁμάδων τούτων ἀνήκοντα ἠλεκτρόνια διακρίνονται διὰ διαφορῶν  $m$  καὶ  $m_s$  ἀριθμῶν. Οὕτω ἀποφεύγονται συμπτώσεις καὶ τῶν τεσσάρων κουαντικῶν ἀριθμῶν δύο ἠλεκτρονίων.

Μετὰ τὴν συμπλήρωσιν τοῦ L-φλοιοῦ ἡ αὔξησις τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ φορτίου εἰς τοὺς πυρῆνας ἀπὸ τοῦ νέου εἰς τὸ νάτριον, ἀκολουθεῖται διὰ τῆς προσλήψεως ἑνὸς νέου ἠλεκτρονίου. Τὸ νέον τοῦτο ἠλεκτρόνιον δὲν ἔχει πλέον θέσιν εἰς τὸν L-φλοιόν, διότι, ὡς ἀνωτέρω εἰς τὴν περιπτῶσιν τοῦ ἡλίου, τὸ νέον ἠλεκτρόνιον προστιθέμενον εἰς αὐτὸ θὰ συνεφῶναι μὲ ἐν τῶν ὑπαρχόντων ἠλεκτρονίων καὶ ὡς πρὸς τοὺς τέσσαρας κουαντικούς αὐτῶν ἀριθμούς. Διὰ τοῦτο τὸ νέον ἠλεκτρόνιον καταλαμβάνει θέσιν ἐντὸς ἑνὸς νέου φλοιοῦ, τοῦ M-φλοιοῦ, ὅστις εἶναι μία τρικουαντικὴ κατάσταση, δηλαδή ὁ κύριος κουαντικὸς ἀριθμὸς εἶναι τρία, ἀρχομένης οὕτω μιᾶς νέας περιόδου.

Ἡ νέα περίοδος συμπληροῦται διὰ βαθμιαίας προσλήψεως ἠλεκτρονίων, καθ' ὃν τρόπον καὶ ἡ προηγουμένη, μέχρις ὅτου ὁ M-φλοιὸς πληρώσει τὰς καταστάσεις 3s καὶ 3p διὰ τῆς προσλήψεως ὀκτῶ ἐν ὄλῳ ἠλεκτρονίων. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο παρουσιάζεται τὸ πρῶτον φαινομενικὴ τις ἀνωμαλία. Τὸ νέον ἠλεκτρόνιον τοῦ ἀλκαλικοῦ μετάλλου καλίου δὲν προστίθεται εἰς τὴν ἀσυμπλήρωτον θέσιν 3d τοῦ M-φλοιοῦ, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 36, ἀλλὰ προτιμᾷ νὰ θέσῃ τὴν βᾶσιν διὰ τὸν νέον N-φλοιόν. Ὁ λόγος τοῦ περιέργου αὐτοῦ φαινομένου ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι ἐπὶ τοῦ M-φλοιοῦ τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ καλίου θὰ διέγραφεν κυκλικὴν τροχίαν, εἰς σχετικῶς μεγάλην ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος. Τότε ὅμως ἡ ἐλκτικὴ δύναμις μεταξὺ πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονίου θὰ ἦτο τόσο μικρά, ὥστε νὰ μὴ δύναται νὰ συγκρατήσῃ τοῦτο. Καταλαμβάνον ὅμως τὸ ἠλεκτρόνιον τὴν θέσιν 4s

εἰς τὸν N-φλοιὸν διαγράφει τροχίαν λίαν ἐκκεντρικὴν, ἣτις ἐπιτρέπει εἰς αὐτὸ νὰ πλησιάσῃ τὸν πυρῆνα καὶ οὕτω νὰ συγκρατηθῇ ὑπ' αὐτοῦ. Τὰ ἐνδιάμεσα κενὰ τοῦ M-φλοιοῦ συμπληροῦνται ἀργότερον ἀπὸ τοῦ 21<sup>ου</sup> στοιχείου καὶ ἐντεῦθεν, ὅταν διὰ τῆς αὔξησεως τῶν θετικῶν φορτίων τοῦ πυρῆνος, ὁ ὄγκος τοῦ ἀτόμου, λόγω τῆς ἔλξεως τοῦ ἀρνητικοῦ περιβλήματος ὑπὸ τοῦ πυρῆνος ἔχει μικρυνθῆ καὶ οὕτω δύναται νὰ συγκρατηθῶσι καὶ ἠλεκτρόνια ἐπὶ κυκλικῆς τροχιάς. Τὸ γεγονός τοῦτο δίδει ἀφορμὴν εἰς τὴν γένεσιν τῶν ἐν τῷ περιοδικῷ συστήματι ἀναφερθέντων ὁμάδων α καὶ β, αἵτινες εἶναι ἡ αἰτία τῶν μεγαλειτέρων περιόδων.

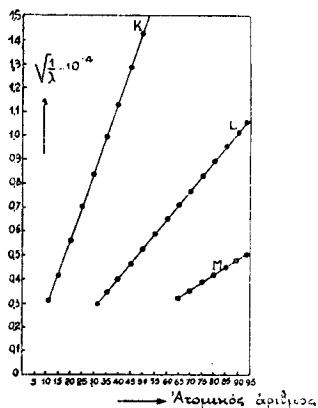
Μὲ τὸ 36ον στοιχεῖον συμπληροῦται προσωρινῶς καὶ ὁ N-φλοιὸς τοῦ ἀτόμου, διότι τὸ ἐπόμενον ἀλκαλικὸν στοιχεῖον τοποθετεῖ τὸ νέον τοῦ ἠλεκτρονίου ἐπὶ τοῦ O-φλοιοῦ διὰ τοὺς αὐτοὺς ἀκριβῶς λόγους, διὰ τοὺς ὁποίους καὶ τὸ κάλιον ἐτοποθέτησε τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ εἰς τὸν N-φλοιὸν ἀφήσας τὸν M-φλοιὸν ἀσυμπλήρωτον.

Ἡ συμπλήρωσις τῶν ἑλλειπῶν αὐτῶν φλοιῶν εἰς τὰ ἀνώτερα στοιχεῖα ἐρμηνεύει καὶ τὴν ἐμφάνισιν τῆς ὁμάδος τῶν σπανίων γαιῶν αἱ ὁποῖαι διακρίνονται διὰ τῆς μεγάλης χημικῆς ὁμοιότητος αὐτῶν. Ὅταν τὸ 57<sup>ον</sup> στοιχεῖον ἀφήσῃ τὴν ἐξωτάτην αὐτοῦ στοιβάδα μὲ δύο ἠλεκτρόνια καὶ προσλάβῃ κατὰ τὴν αὔξησιν τοῦ φορτίου τοῦ πυρῆνος αὐτοῦ τὰ ἕτερα 13 ἠλεκτρόνια εἰς τὰς ἀσυμπληρώτους ἐσωτερικὰς N καὶ O στοιβάδας, ἅπαντα τὰ σχηματιζόμενα στοιχεῖα ἔχουσιν τὴν αὐτὴν ἠλεκτρονιακὴν κατασκευὴν τοῦ ἐξωτάτου P-φλοιοῦ. Ἐπειδὴ αἱ χημικαὶ ιδιότητες ἀνάγονται εἰς τὴν οἰκοδομὴν τοῦ ἐξωτάτου φλοιοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι αἱ σπάνιαι γαῖαι πρέπει νὰ ἔχωσι λίαν ὁμοιοζύσας χημικὰς ιδιότητας. Ἀπὸ τοῦ 72<sup>ου</sup> στοιχείου, τοῦ ἀφνίου, συμπληροῦται τελειῶς ἡ ἐσωτερικὴ στοιβάς N καὶ ἐξακολουθεῖ ἡ συμπλήρωσις τοῦ φλοιοῦ O, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐπηρεάζει τὰς χημικὰς ιδιότητας ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῆς σειρᾶς τῶν στοιχείων Hf, Ta, W, Re κτλ. διαφερόντων ἀπ' ἀλλήλων.

Παρατηροῦμεν, ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων, ἅτινα περιέχει ἐκαστὴ συμπεπληρωμένη ἐσωτερικὴ στοιβάς παριστᾷ καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν στοιχείων μιᾶς περιόδου, δηλαδή τὸ μῆκος τῆς περιόδου. Ὁ K-φλοιὸς π. χ. περιέχει δύο μόνον ἠλεκτρόνια ἀνταποκρινόμενα εἰς τὰ δύο μόνον στοιχεῖα τῆς πρώτης περιόδου. Ὁ L-φλοιὸς περιέχει ὀκτῶ ἠλεκτρόνια ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὰ ὀκτῶ στοιχεῖα τῆς δευτέρας περιόδου. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ μὲ τὴν M στοιβάδα τῆς δευτέρας μικρᾶς περιόδου. Ὁ M-φλοιὸς συμπληρούμενος διὰ τοῦ κρυπτοῦ περιέχει 18 ἠλεκτρόνια, τὸ αὐτὸ δὲ καὶ ὁ N-φλοιός, ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὸν ἀριθμὸν 18 τοῦ μήκους τῆς περιόδου τῶν. Τέλος αἱ δύο τελευταῖαι περίοδοι περιέχουσιν 32 στοιχεῖα ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἠλεκτρονίων, ἅτινα δύναται νὰ τοποθετηθῶσιν εἰς τοὺς N καὶ O φλοιούς.

Προχωρούντες από της Κ εις την Ο στοιβάδα απομακρυνόμεθα από του πυρήνος. Συνεπώς ο δεσμός του ηλεκτρονίου καθίσταται ολοέν ασθενέστερος. Εις τοῦτο ανταποκρίνεται καὶ ἡ ἐλάττωσις τῆς συχνότητος τῶν ἀκτίνων Röntgen τὰς ὁποίας ἐκπέμπουν τὰ στοιχεῖα κατὰ τὸν Mosely.

Αἱ εὐθεῖαι τοῦ σχ. 84 παριστῶσι τὴν ἐξάρτησιν τῆς συχνότητος τῶν ἀκτίνων Röntgen τῶν στοιχείων ἀπὸ τὸν ἀτομικὸν ἀριθμὸν. Αἱ εὐθεῖαι Κ, L καὶ Μ περιλαμβάνουσι τὰς συχνότητας τοῦ ἀτόμου, αἵτινες ἀνταποκρίνονται εἰς ηλεκτρονιακὰ ἄλλατα τοῦ Κ-, L- καὶ Μ-φλοιοῦ. Παρατηροῦμεν, ὅτι τὰ ἐλαφρότερα στοιχεῖα δεικνύουσι μόνον σημεῖα ἐπὶ τῆς Κ-εὐθείας ἐνῶ τὰ στοιχεῖα μεγαλυτέρου ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ παρουσιάζουσι δύο καὶ τρεῖς συχνότητας ἐπὶ τῆς Κ, L καὶ Μ εὐθείας ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὴν οἰκοδομικὴν τοῦ ἀτόμου.



Σχ. 84.

### § 13. Σχέσεις μεταξὺ χημικῆς συνθέσεως καὶ φυσικῶν ιδιοτήτων. Περὶ διπολικῆς ῥοπῆς.

Ἐν ἓκ τῶν σπουδαιότερων προβλημάτων μὲ τὰ ὁποῖα ἀσχολεῖται ἡ Φυσικοχημεία εἶναι καὶ ἡ διερεύνησις τῆς συνθέσεως τῶν ἐνώσεων καὶ πέραν τούτου τῆς δομῆς τοῦ μορίου αὐτῶν, δηλαδὴ ἡ διερεύνησις τοῦ τρόπου τῆς διατάξεως τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ. Ἡ φυσικοχημικὴ μέθοδος προσπα-

θεῖ νὰ εὕρη, πρὸς λύσιν τοῦ προβλήματος τούτου, φυσικὰς ιδιότητες τοῦ ἀτόμου, αἵτινες ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν διάταξιν τῶν ἀτόμων εἰς τὸν χῶρον, οὕτως ὥστε νὰ δυνηθῇ διὰ μετρήσεως τῶν σταθερῶν αὐτῶν νὰ ἐξαγάγη συμπεράσματα ὡς πρὸς τὴν ἄγνωστον κατασκευὴν τῆς ἐξεταζομένης ἐνώσεως. Μία τοιαύτη μοριακὴ σταθερὰ χαρακτηριζομένη ὑπὸ μέσης εὐαισθησίας ὡς πρὸς ἀλλοιώσεις εἰς τὴν κατασκευὴν τοῦ μορίου, εἶναι καὶ ἡ ὀνομαζομένη διπολικὴ ῥοπή, τὴν ὁποίαν ἐπανειλημμένως εἴχομεν εὐκαιρίαν ν' ἀναφέρωμεν. Ἡ διπολικὴ ῥοπή εἶναι μία ἐκδήλωσις τῆς ἀσυμμετρικῆς κατανομῆς τῶν ηλεκτρικῶν φορτίων ἐν τῷ μορίῳ.

Ὅταν εἰς μοριακόν τι συγκρότημα τὰ κέντρα τῆς βαρύτητος τῶν θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν ηλεκτρικῶν φορτίων δὲν συμπίπτουν, τότε τὸ μόριον παρουσιάζει πολικότητά τινα, τῆς ὁποίας τὸ μέγεθος μετρεῖται διὰ τοῦ γινομένου τοῦ ηλεκτρικοῦ φορτίου  $e$  ἐπὶ τὴν ἀπόστασιν  $d$ , ἥτις χωρίζει τὰ κέντρα τῆς βαρύτητος τοῦ ἀρνητικοῦ καὶ θετικοῦ φορτίου. Ὀνο-

μάζομεν τὸ γινόμενον τῶν δύο αὐτῶν μεγεθῶν  $e \cdot d$  διπολικὴν ῥοπήν τοῦ μορίου καὶ χαρακτηρίζομεν αὐτὸ διὰ τοῦ συμβόλου  $\mu$ , ἥτοι:

$$\mu = e \cdot d. \quad (210)$$

Εἰς περίπτωσιν ὑπάρξεως διπολικῆς ῥοπῆς, τὰ ἀποχωριζόμενα ηλεκτρικὰ φορτία δὲν εἶναι ἀναγκαίως πολλαπλάσια τοῦ στοιχειώδους ποσοῦ τῆς ηλεκτρικῆς, τοῦ ηλεκτρονίου, πολὺ δὲ ὀλιγώτερον πρόκειται περὶ ἰόντων. Ἡ ἄνισος κατανομὴ τῆς ηλεκτρικῆς δύναται νὰ ἀναφέρεται εἰς ἓν καὶ τὸ αὐτὸ ἠλεκτρόνιον, τὸ ὁποῖον δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὡς συνεχῆς σύννεφον ἀρνητικοῦ ἠλεκτρισμοῦ, τὸ ὁποῖον περιβάλλει τὸ μόριον μὲ διάφορον πάχος εἰς τὰ διάφορα αὐτοῦ σημεῖα. Σχηματικὴν τινα παράστασιν τῆς ἀνίσου ἐξαπλώσεως τοῦ συννεφου τούτου δίδει ἡ εἰκὼν (σχ. 85) διὰ τὸ μόριον τοῦ ὑδροχλωρίου. Δυνάμεθα ὅμως φαινομενολογικῶς νὰ ὀμιλήσωμεν περὶ τῶν κέντρων βαρύτητος θετικοῦ καὶ ἀρνητικοῦ ἠλεκτρισμοῦ καὶ νὰ μετρήσωμεν τὴν ἀπόστασιν αὐτῶν.



Σχ. 85.

Πρὸς μέτρησιν τῆς διπολικῆς ῥοπῆς ἀπαιτεῖται ἡ γνώσις τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς τῆς οὐσίας  $D$ , τοῦ μοριακοῦ αὐτῆς ὄγκου  $\frac{M}{d}$  καὶ τοῦ δείκτου διαθλάσεως  $n$ . Τοῦτο προκύπτει ἐκ τῶν ἑξῆς συλλογισμῶν: Ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ μιᾶς οὐσίας ὀρίζεται, ὡς γνωστόν, ὡς ὁ λόγος τῆς ἐλκτικῆς δυνάμεως δύο πεφορτισμένων πλακῶν ἐν τῷ κενῷ, ὡς πρὸς τὴν δύναμιν τῶν πλακῶν ἐμβαπτισμένων ἐν τῇ οὐσίᾳ αὐτῇ, ἥτοι:

$$D = \frac{\Delta \text{ κενόν}}{\Delta \text{ μέσον}}$$

Ἄφ' ἐτέρου ἡ ἐλκτικὴ δύναμις τῶν πλακῶν εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἐπιφανειακὴν πυκνότητα τῆς ηλεκτρικῆς  $\sigma$ , ἥτοι:

$$\Delta \approx \sigma = \frac{e}{\text{cm}^2} \quad (211)$$

Διὰ τῆς παρεμβολῆς τοῦ διηλεκτρικοῦ μέσου προκαλεῖται μείωσις τῆς ἐλκτικῆς δυνάμεως τῶν πλακῶν, τὴν ὁποίαν δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν δι' ἀφαιρέσεως μεγέθους τινὸς  $P$  ἀπὸ τὴν ἐπιφανειακὴν πυκνότητα τοῦ πυκνωτοῦ  $\sigma$ , ἥτοι:

$$\Delta \text{ μέσον} \approx \sigma \text{ κενόν} - P. \quad (212)$$

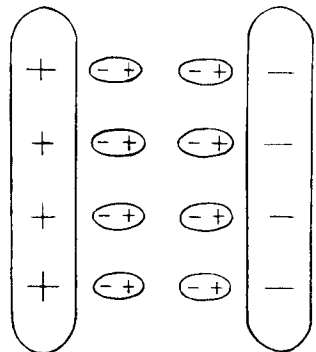
Τὸ  $P$  ὀνομάζομεν διηλεκτρικὴν πόλωσιν, διότι παριστᾷ τὸ ἐξ ἐπαγωγῆς εἰς τὴν μονάδα τῆς ἐπιφανείας τοῦ διηλεκτρικοῦ μέσου δημιουργηθὲν ἠλεκτρικὸν φορτίον. Ἡ εἰκὼν 86 παριστᾷ τὴν διάταξιν τῶν φορ-

τιών αὐτῶν μεταξύ τῶν πλακῶν τοῦ πυκνωτοῦ. Ἐξ αὐτοῦ ἐμφαίνεται, ὅτι ταῦτα προκαλοῦσι φαινομενικὴν ἐλάττωσιν τῆς ἐπιφανειακῆς πυκνότητος τῆς ἠλεκτρικῆς ἐπὶ τῶν πλακῶν.

Τὴν διηλεκτρικὴν πόλωσιν ὁμοῦ δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν καὶ ὡς τὴν διπολικὴν ῥοπὴν τοῦ διηλεκτρικοῦ κατὰ κυβικὸν ἑκατοστόν, διότι ἀφοῦ τὸ  $P$  ἔχει τὴν διάστασιν τῆς ἐπιφανειακῆς πυκνότητος, δηλαδὴ  $P = \frac{e}{\text{cm}^2}$ , τοῦτο πολλαπλασιαζόμενον καὶ διαιρούμενον διὰ τοῦ  $\text{cm}$  μετατρέπεται εἰς :

$$P = \frac{e \cdot \text{cm}}{\text{cm}^3}$$

ὅπερ ἔχει τὴν διάστασιν τῆς διπολικῆς ῥοπῆς  $\mu = e \cdot \text{cm}$  κατὰ κυβικὸν ἑκατοστόν. Οἱ Clausius καὶ Masotti παρακολουθοῦντες τὰς σκέψεις ταύτας κατέληξαν εἰς τὴν ἐξίσωσιν  $P = \frac{D-1}{D+2} \frac{M}{d}$ , ἥτις παριστᾷ τὴν διη-



Σχ. 86.

λεκτρικὴν πόλωσιν, ὡς ἐξάρτησιν τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς  $D$ , τοῦ μοριακοῦ βάρους  $M$  καὶ πυκνότητος  $d$ .

Ἡ μοριακὴ ὁμοῦ πόλωσις, ἥτις ἀποκαθίσταται ἅμα τῇ δημιουργίᾳ τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου δύναται νὰ προέρχεται, ὡς ἔδειξεν ὁ Debye ἐκ δύο διαφόρων φαινομένων, ἐχόντων ὁμοῦ τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα.

1) Τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου διὰ παραμορφώσεως τοῦ ἀτόμου ἢ τοῦ μορίου δημιουργεῖ ἀσύμμετρον κατανομὴν τῆς ἠλεκτρικῆς προερχομένην ἐκ τῆς ἕλξεως τῶν ἠλεκτρο-

νιακῶν περιβλημάτων πρὸς τὸν θετικὸν πόλον καὶ τῆς ἀπώσεως τοῦ πυρήνος πρὸς τὸν ἀρνητικόν. Τὴν ἐκ τῆς παραμορφώσεως ταύτης δημιουργουμένην πόλωσιν πρέπει νὰ διακρίνωμεν ἀπὸ τῆς ἀσυμμετρίας τῆς προερχομένης ἐκ τῆς διπολικῆς ῥοπῆς, διότι αὕτη εἶναι παροδικὴ καὶ ἐξαφανίζεται ἀναιρουμένου τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου.

2) Τὸ διηλεκτρικὸν μέσον περιέχει μόνιμα δίπολα, τοῦτέστιν μόρια μὲ διπολικὴν ῥοπὴν, τὰ ὁποῖα ὁμοῦ, λόγῳ τῶν θερμοκινῶσεων εἶναι ἀτάκτως διατεταγμένα. Διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ὁμοῦ πεδίου λαμβάνει χώραν προσανατολισμὸς τῶν διπῶν τῶν θετικῶν ἄκρων στρεφομένων πρὸς τὴν ἀρνητικὴν πλάκα, τῶν δὲ ἀρνητικῶν πρὸς τὴν θετικὴν. Ὁ βαθμὸς τοῦ προσανατολισμοῦ αὐτοῦ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ἀντιδρῶσαν πρὸς αὐτόν.

Τὸ πρῶτον εἶδος, τῆς διηλεκτρικῆς πόλωσεως ὀνομάζεται πόλωσις ἐκ

μετατοπίσεως ἢ πόλωσις διὰ παραμορφώσεως, τὸ δὲ δεύτερον εἶδος, ὅπερ προϋποθέτει τὴν ὑπαρξιν μονίμων διπῶν, πόλωσις διὰ προσανατολισμοῦ. Ἐν τῇ γενικῇ περιπτώσει συμβαίνουνσι ταῦτοχρόνως καὶ αἱ δύο πόλωσεις.

Πρέπει λοιπὸν νὰ ἐκφράσωμεν τὸ προσδιορισθὲν  $P$  ὡς ἄθροισμα δύο συναρτήσεων, τῶν ὁποίων ἡ μία θὰ περιέχῃ ὡς κυρίαν μεταβλητὴν τὴν πόλωσιν ἐκ παραμορφώσεως ἢ ὁποία παριστᾷ τὸ εὐπλαστον, οὕτως εἶπειν, τῶν ἀτόμων καὶ μορίων, δηλαδὴ τὴν ἰκανότητα αὐτῶν νὰ ὑφίστανται παραμορφώσεις ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, ἢ δὲ δευτέρα θὰ περιέχῃ ὡς μεταβλητὴν τὴν σταθερὰν διπολικὴν ῥοπὴν τοῦ μορίου. Ἡ ἐξάρτησις αὕτη εὐρέθῃ ὑπὸ τοῦ Debye καὶ ἔχει τὴν μορφήν:

$$P = \frac{D-1}{D+2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N a + \frac{4}{9} \frac{\pi N \mu^2}{kT} \quad (213)$$

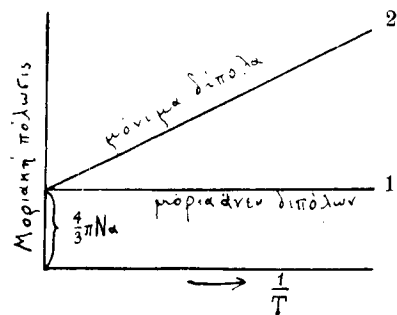
Ἐν αὐτῇ τὸ  $a$  παριστᾷ τὸν συντελεστὴν τῆς πόλωσεως διὰ παραμορφώσεως,  $N$  τὸν ἀριθμὸν τοῦ Loschmidt,  $T$  τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν,  $k$  τὴν σταθερὰν τοῦ Boltzmann καὶ  $\mu$  τὴν ζητουμένην διπολικὴν ῥοπὴν τοῦ μορίου. Ἴνα λοιπὸν ἐκ τῆς ὀλικῆς πόλωσεως, προσδιορίσωμεν τὸ ζητούμενον  $\mu$ , πρέπει νὰ χωρίσωμεν τὰς δύο αὐτὰς συναρτήσεις. Ὁ χωρισμὸς γίνεται διὰ τῶν κάτωθι τριῶν μεθόδων βασιζομένων ἐπὶ τῆς μεγαλυτέρας ἀδρανεῖας τῶν πυρήνων ἔναντι τῶν ἠλεκτρονίων.

1) Ἐὰν ἡ μέτρησις γίνῃ ἐντὸς ἐναλλασσομένου πεδίου μεγάλης συχνότητος, ἀποκλείομεν τὴν ἐπέμβασιν τῆς πόλωσεως διὰ προσανατολισμοῦ, διότι τὰ μόρια λόγῳ τῆς ἀδρανεῖας τῶν δὲν δύναται νὰ προσανατολισθῶσιν εἰς τὴν ἐκάστοτε φορὰν τοῦ ρεύματος. Τὰ ἠλεκτρόνια ὁμοῦ λόγῳ τοῦ μικροτέρου αὐτῶν βάρους ἔχουσι πολὺ μικροτέραν ἀδρανεῖαν καὶ κατὰ συνέπειαν συμμετέχουσι εἰς τὰς ἐναλλαγὰς τῆς φορᾶς τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου. Ὅταν λοιπὸν ἡ μέτρησις γίνεται εἰς ἐναλλασσόμενον πεδίου μεγάλης συχνότητος προσδιορίζομεν μόνον τὴν πόλωσιν ἐκ παραμορφώσεως.

2) Δεύτερος τρόπος ὅπως παρεμποδίσωμεν τὰ μόνιμα δίπολα νὰ προσανατολισθῶσιν εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου καὶ ἀποχωρίσωμεν οὕτω τὰς δύο πόλωσεις εἶναι καὶ ὁ προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς πόλωσεως τοῦ διηλεκτρικοῦ ἐν στερεῇ καταστάσει. Τὰ μόρια εὐρισκόμενα ἐνσφηνωμένα εἰς τὰς θέσεις τῆς ἰσορροπίας αὐτῶν ἐν τῷ κρυσταλλικῷ πλέγματι δὲν ἔχουσι εὐχέρειαν περιστροφῆς καὶ δὲν δύναται νὰ προσανατολισθῶσι. Τοῦναντίον τὰ ἠλεκτρόνια τῶν ἀτόμων καὶ μορίων ὑφίστανται ἀμειώτους τὰς εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου ὀφειλομένας μετατοπίσεις. Κατὰ συνέπειαν ἡ διαφορὰ τῆς μοριακῆς πόλωσεως μεταξύ

υγρᾶς καὶ στερεᾶς καταστάσεως παριστᾶ τὴν πόλωσιν τοῦ μορίου ἐκ προσανατολισμοῦ.

3) Ἡ τρίτη μέθοδος ἀποχωρισμοῦ τῶν δύο εἰδῶν πολώσεως ἐπιτυγχάνεται διὰ μετρήσεως τοῦ θερμοκροῦ συντελεστοῦ τῆς μοριακῆς πολώσεως. Ἐκ τῶν δύο μελῶν τοῦ ἀθροίσματος τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τοῦ τύπου, μόνον τὸ μέλος τὸ περιέχον τὴν διπολικὴν ῥοπὴν μ εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας T. Τοῦτο σημαίνει ὅτι οὐσίαι, αἵτινες δὲν ἔχουσι διπολικὴν ῥοπὴν καὶ συνεπῶς στεροῦνται τοῦ δευτέρου μέλους, πρέπει νὰ ἐμφανίζουσι μοριακὴν πόλωσιν ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας. Τοῦναντίον οὐσίαι, αἵτινες ἐκτὸς τῆς πάντοτε ὑπαρχούσης πολώσεως διὰ παραμορφώσεως, ἔχουσι καὶ σταθερὰ δίπολα, πρέπει νὰ παρουσιάζουσι εὐθύγραμμον ἐξάρτησιν τοῦ P ἀπὸ τὴν ἀντίστροφον θερμοκρασίαν  $\frac{1}{T}$ .

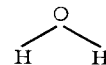


Σχ. 87.

Τὸ σχῆμα 87 παριστᾶ τὰς δύο αὐτὰς περιπτώσεις. Ἡ εὐθεῖα 1 ἀναφέρεται εἰς ἔνωσιν, ἣτις στερεῖται διπολικῆς ῥοπῆς καὶ ἔχει μόνον πόλωσιν ἐκ παραμορφώσεως, ἡ δὲ εὐθεῖα 2 παριστᾶ τὴν πόλωσιν οὐσίας, ἣτις ἔχει ἐκτὸς τῆς πολώσεως ἐκ παραμορφώσεως καὶ πόλωσιν ἐκ προσανατολισμοῦ. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ἀνήχθη ἡ μέτρησις διπολικῆς ῥοπῆς εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης τοῦ θερμοκροῦ συντελεστοῦ τῆς μοριακῆς πολώσεως.

Ἡ τάξις μεγέθους τῆς διπολικῆς ῥοπῆς εἶναι δι' ὅλας τὰς μέχρι τοῦδε μετρηθείσας οὐσίας  $10^{-18}$ , δηλαδή περίπου ἴση μὲ τὸ γινόμενον τοῦ στοιχειώδους ποσοῦ τῆς ἠλεκτρικῆς  $e = 10^{-10}$  ἐπὶ τὴν συνήθη ἐνδομοριακὴν ἀπόστασιν  $10^{-8}$  τοῦ cm. Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς τὰς κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν μετρηθείσας διπολικὰς ῥοπὰς σειρᾶς μορίων.

Ἐξ αὐτοῦ βλέπομεν, ὅτι ἡ διπολικὴ ῥοπὴ τῶν ἀερίων  $N_2, O_2, H_2$  εἶναι ἴση πρὸς τὸ μηδέν. Τοῦτο εἶναι εὐεξήγητον, διότι τὰ μόρια ταῦτα ἀποτελοῦνται ἀκριβῶς ἐκ δύο ὁμοίων μορίων καὶ συνεπῶς δὲν πρέπει νὰ παρουσιάζουν οὐδεμίαν ἀσυμμετρίαν ὡς πρὸς τὴν κατανομὴν τῆς ἠλεκτρι-

κῆς. Διὰ τὸ ὕδωρ εὐρέθη ἡ διπολικὴ ῥοπὴ  $1,80 \cdot 10^{-18}$ . Ἐξ αὐτοῦ πρέπει νὰ συμπεράνωμεν, ὅτι ἡ κατασκευὴ τοῦ μορίου τοῦ ὕδατος εἶναι οἷα δεικνύει ὁ τύπος  δηλαδή αἱ μονάδες συγγενείας τοῦ ὀξυγόνου

σχηματίζουσι μεταξὺ αὐτῶν γωνίαν. Ἡ ὑπαρξίς διπολικῆς ῥοπῆς εἰς τὸ ὕδωρ ἀποκλείει τὸν εὐθύγραμμον τύπον H-O-H. Ἐκ τῆς ἀριθμητικῆς τιμῆς τῆς διπολικῆς ῥοπῆς ὑπολογίζεται καὶ ἡ γωνία τῶν μονάδων συγγενείας τοῦ ὀξυγόνου εἰς μοίρας.

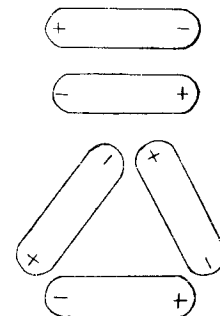
Πίναξ 37.

Ἐνωσις	Διπολικὴ ῥοπὴ	Ἐνωσις	Διπολικὴ ῥοπὴ
H <sub>2</sub>	0,0	p-Cl C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	2.4 · 10 <sup>-18</sup>
O <sub>2</sub>	0,0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1.56 · 10 <sup>-18</sup>
N <sub>2</sub>	0,0	CH <sub>3</sub> OH	1.64 · 10 <sup>-18</sup>
HCl	1.034 · 10 <sup>-18</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.74 · 10 <sup>-18</sup>
HBr	0.788 · 10 <sup>-18</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1.65 · 10 <sup>-18</sup>
HJ	0.382 · 10 <sup>-18</sup>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	2.70 · 10 <sup>-18</sup>
H <sub>2</sub> O	1.80 · 10 <sup>-18</sup>	CH <sub>4</sub>	0.00
NH <sub>3</sub>	1.50 · 10 <sup>-18</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.00
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	3.89 · 10 <sup>-18</sup>
CCl <sub>4</sub>	0,0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0.45 · 10 <sup>-18</sup>

Ἡ ἀσύμμετρος διπολικὴ κατασκευὴ τοῦ μορίου τοῦ ὕδατος μᾶς δίδει τὴν ἐξήγησιν σειρᾶς ἀνωμαλιῶν τοῦ ὕδατος. Ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὴν εἰσαγωγὴν (σελ. 2) τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ὕδατος εἶναι ὑπερβολικῶς ὑψηλὸν ἐν συγκρίσει μὲ τὰς ὑδρογονούχους ἔνωσεις τῶν στοιχείων τῆς αὐτῆς στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, ἥτοι H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Te κτλ., ἅτινα εἰς συνήθη θερμοκρασίαν εἶναι ἀέρια. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὰ μόρια τοῦ ὕδατος δι' ἀμοιβαίας ἔλξεως τῶν διπόλων σχηματίζουσι διπλᾶ καὶ τριπλᾶ μόρια, τῶν ὁποίων τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως εἶναι ὑψηλότερον τῶν ἄλλων μορίων (βλ. σχ. 88).

Ἡ ἔρευνα τῶν διπολικῶν ῥοπῶν ἀπέβη λίαν καρποφόρος διὰ τὴν εξακριβώσιν τῶν συντακτικῶν τύπων ὀργανικῶν ἐνώσεων ὡς καὶ διὰ λεπτότερα προβλήματα τῆς στερεοχημείας.

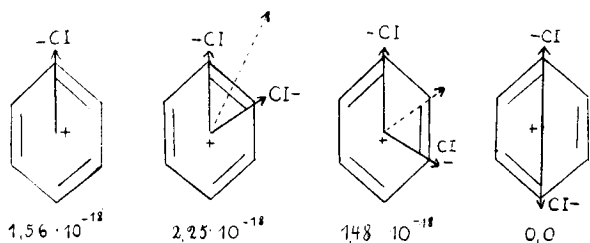
Τὰ ἀκόλουθα παραδείγματα καθιστᾶσι τὰς σχέσεις αὐτὰς παραστατικώτερας. Τὰ τρία ἰσομερῆ διχλωροπαράγωγα τοῦ βενζολίου ἐμφανίζουσι τιμὰς διπολικῶν ῥοπῶν, αἵτινες βαίνουν ἐλαττούμεναι ἀπὸ τῆς ὀρθο — διὰ τῆς μετα — πρὸς τὴν παρα — ἔνωσιν. Ἡ κανονικότης αὕτη ὄχι μόνον



Σχ. 88.

έξημνηύεται διά τών έκτεθέντων συλλογισμών, αλλά και άριθμητικώς ύπολογίζεται. Ο ύπολογισμός γίνεται ώς άκολουθως, λαμβανομένου ύπ' όψιν, ότι ή διπολική όσπή είναι μέγεθος άνυσματικόν, δηλαδή ότι έχει ώρισμένην κατεύθυνσιν εις τόν χώρον. Τήν όσπήν τοῦ μονοχλωροβενζολίου (1,56 · 10<sup>-18</sup>) π.χ. πρέπει νά φαντασθώμεν ώς παρισταμένην ύπό τοῦ σχεδιασμένου βέλους (σχήμα 89), οὔτως ώστε τὸ μέν κέντρον τοῦ βενζολίου νά έμφανίζεται θετικῶς φορτισμένον, τὸ δέ χλώριον άρνητικῶς. Ἄκριβέστερον όμως θά ξεφραζόμεθα λέγοντες ότι τὸ χλώριον είναι άρνητικώτερον τοῦ κέντρον.

Τὸ όρθοδιχλωροβενζόλιον έχει μεγαλειότεραν διπολικήν όσπήν, (2,25 · 10<sup>-18</sup>) όπερ σημαίνει ότι ή προσθήκη δευτέρου χλωρίου εις τήν όρθο-θέσιν προέκάλεσεν αύξησην τῆς μοριακῆς άσυμμετρίας. Πράγματι δι' άνυσματικῆς



Σχ. 89.

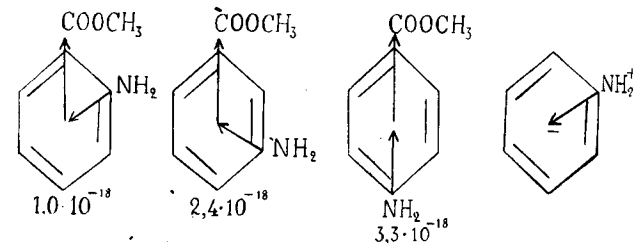
άθροίσεως τών δύο αὐτῶν όσπῶν κατά τήν άρχήν τοῦ παραλληλογράμμου προκύπτει μεγαλύτερον βέλος. Τὸ μήκος τοῦ βέλους παριστά τὸ μέγεθος τῆς όσπῆς.

Εἰς τὸ μετα-διχλωροβενζόλιον αἱ δύο όσπαι σχηματίζουν αμβλείαν γωνίαν δι' ὃ καὶ τὸ έκ τῆς άνυσματικῆς άθροίσεως προκύπτει βέλος είναι βραχύτερον. Τοῦτο άνταποκρίνεται εις έλάττωσιν τῆς διπολικῆς όσπῆς. Τέλος τὸ παραδιχλωροβενζόλιον έχει δύο ίσας καὶ άντιρρόπου φορᾶς διπολικᾶς όσπᾶς, αἷτινες ξεουδετεροῦσιν άλλήλας. Πράγματι τὸ πείραμα δεικνύει, ότι τὸ παραδιχλωροβενζόλιον στερεΐται μονίμου διπολικῆς όσπῆς.

Ἡ μεγάλη πρακτικῆ σημασία τών άποτελεσμάτων αὐτῶν είναι προφανῆς. Διὰ μετρήσεως τών διπολικῶν όσπῶν δυνάμεθα νά άποφανθώμεν ποῖος είναι ὁ συντακτικὸς τύπος τριῶν δοθέντων ίσομερῶν παραγώγων με όμοιοειδεῖς ύποκαταστάτας κατά τρόπον συντομώτερον τῆς γνωστῆς μεθόδου, ή όποία εφαρμόζεται εις τήν όργανικήν χημείαν, καθ' ήν άποφαίνεται τις ύπέρ τοῦ ένός ή τοῦ άλλου τύπου έκ τοῦ άριθμοῦ τών έμφανιζομένων ίσομερῶν, άτινα προκύπτουσι δι' εἰσαγωγῆς μιάς νέας τρίτης όμάδος εις τόν πυρήνα τοῦ βενζολίου.

Ἐννοεΐται ότι ή ξεάρτησις τῆς τιμῆς τῆς διπολικῆς όσπῆς παραγώγου τινός τοῦ βενζολίου άπό τήν άμοιβαίαν θέσιν τών όμάδων αὐτῶν έν τῷ βενζολικῷ πυρῆνι, όρίζεται καὶ άπό τήν φύσιν τών όμάδων. Ὅταν

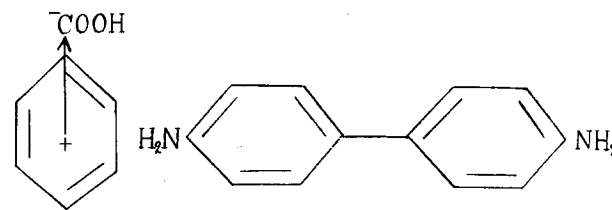
οἱ ύποκαταστάται είναι άνομοιοειδεῖς θά έχωσιν άσφαλῶς διάφορον ήλεκτρικόν φορτίον έναντι τοῦ κέντρον τοῦ βενζολικῷ πυρῆνος. Ἡ διπολική όσπή π.χ. τών τριῶν ίσομερῶν τοῦ μεθυλικῷ ξετέρου τοῦ άμινο-βενζολικῷ δεξέος, βαίνει όλως άντιθέτως, πρὸς τὸ προηγούμενον παράδειγμα αύξανόμενη άπό τὸ όρθο- πρὸς τὸ παρα- ίσομερῆς. Τοῦτο συμβαίνει, διότι ή άμινο-όμάς είναι θετικώτερα τοῦ πυρῆνος τοῦ βενζολίου. Τὸ βέλος, όπερ παριστά τήν όσπήν τῆς άνιλίνης έχει κατεύθυνσιν άπό τῆς άμινο-όμάδος πρὸς τὸ κέντρον τοῦ βενζολίου, έν άντιθέσει πρὸς τὸ βέλος τοῦ βενζοϊκοῦ δεξέος. Κατ' ακολουθίαν όταν οἱ δύο ύποκαταστάται τοῦ άμινο-καρβοξυλικῷ δεξέος εύρίσκονται εις τήν όρθο-θέσιν, αἱ όσπαι αὐτῶν άλληλο-



Σχ. 90.

ξεουδετεροῦνται μερικῶς, ένῶ όταν εύρίσκονται εις τήν παρα-θέσιν ενισχύουσιν άλλήλας (βλ. σχ. 90).

Ἡ διὰ τῆς μεθόδου τών διπολικῶν όσπῶν ξεακρίβωσις τών συντακτικῶν τύπων δύνатаи νά άποδώσει άκόμη λεπτοτέρας διαφοράς εις τήν δομήν τών μορίων καὶ νά άποβῆ οὔτω λίαν καρποφόρος διὰ τήν στεροχημικήν ξερευναν. Ἄρκει π. χ. μέτρησις μόνον τῆς διπολικῆς όσπῆς τοῦ



Σχ. 90α.

διχλωροδιαθιυλενίου ίνα άποφανθώμεν, εάν ή ξεεταζόμενη οὔσια έχει τήν cis ή trans διάταξιν τών άτόμων τοῦ χλωρίου. Διότι ή μέν cis μορφή

όφείλει νά έχει διπολικήν όσπήν, λόγω τῆς άσυμμέτρου κατασκευῆς της έν άντιθέσει πρὸς τήν trans μορφήν, ήτις στερεΐται τοιαύτης. Ἄλλά καὶ άκόμη μεγαλειότερας λεπτομερείας τῆς κατασκευῆς τοῦ μορίου εἴμεθα εις θέσιν νά άποδώσωμεν διὰ τῆς ξερεύνης τῆς διπολικῆς όσπῆς. Ἡ ύπαρξις π. χ. μοριακῆς άσυμμετρίας εις τὸ μόριον τῆς βενζιδίνης προδιδομένη διὰ τῆς διπολικῆς όσπῆς, άποδεικνύει, ότι τὸ έπίπεδον τοῦ ένός βενζολικῷ πυρῆνος πρέπει νά έχει κλίσιν τινά ώς πρὸς τὸ έπίπεδον



τοῦ ἄλλου πυρῆνος Ὑπὲρ τούτου συνηγοροῦν καὶ πολλοὶ ἄλλοι στερεοχημικοὶ λόγοι.

#### § 14. Περὶ μοριακῆς διαθλάσεως.

Μία ἄλλη φυσικὴ σταθερά, ἣτις τὰ μέγιστα συνέβαλεν εἰς τὴν ἀνίχνευσιν τῶν συντακτικῶν τύπων ὀργανικῶν ἐνώσεων εἶναι καὶ ἡ ὀνομαζομένη μοριακὴ διάθλασις. Ἐὰν εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῆς μοριακῆς πολώσεως ἀντικαταστήσωμεν τὴν διηλεκτρικὴν σταθερὰν διὰ τοῦ τετραγώνου τοῦ δείκτου τῆς διαθλάσεως τῆς οὐσίας, ὡς ἀπαιτεῖ ἡ ἠλεκτρομαγνητικὴ θεωρία τοῦ Maxwell, καταλήγομεν εἰς τὴν ἔκφρασιν:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad (214)$$

ἣτις ὀνομάζεται μοριακὴ διάθλασις. Ἡ μοριακὴ διάθλασις ἰσοῦται, κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ Debye, μὲ τό:

$$\frac{4}{3} \pi N \bar{\alpha} \quad (215)$$

ἐνθα  $\bar{\alpha}$  εἶναι τὸ μέτρον τῆς μετατοπίσεως τῶν ἠλεκτρονίων ἐναντι τοῦ πυρῆνος, ὅταν ἡ μέτροσις γίνεται διὰ μηκῶν κύματος λίαν ἀπομακρυσμένων ἀπὸ τὴν ἰδίαν συχνότητα τοῦ μορίου, κυρίως δηλαδὴ δι' ἀπειρον μῆκος κύματος. Ἡ μοριακὴ διάθλασις εἶναι χαρακτηριστικὴ σταθερὰ δι' ἐκάστην οὐσίαν καὶ ἀνεξάρτητος ἀπὸ τὴν φυσικὴν κατάστασιν, εἰς τὴν ὁποίαν αὕτη εὐρίσκεται. Τοῦτο εἶναι εὐεξήγητον, ἀφοῦ ἡ μοριακὴ διάθλασις παριστᾷ τὸ πολώσιμον τῶν ἀτόμων, δηλαδὴ εἶναι μέτρον τῶν ἐνδομοριακῶν δυνάμεων συνοχῆς πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονικοῦ περιβλήματος, αἵτινες εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀπὸ τὴν ἐξωτερικὴν κατασκευὴν τοῦ συστήματος.

Ἡ συστηματικὴ ἔρευνα τῆς μοριακῆς διαθλάσεως ὀργανικῶν ἐνώσεων ἀπέδειξεν, ὅτι αὕτη δύναται νὰ ἀναλυθῇ εἰς διαθλάσεις τῶν ἀτόμων ἐξ ὧν ἡ οὐσία συνίσταται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε δι' ἀθροίσεως τῶν ἀτομικῶν αὐτῶν διαθλάσεων νὰ προκύπτῃ ἡ μοριακὴ διάθλασις τοῦ μορίου. Ἐν γενικαῖς γραμμαῖς λοιπὸν, ἡ μοριακὴ διάθλασις εἶναι μία προσθετικὴ ιδιότης ὡς ὁ μοριακὸς ὄγκος. Ἡ μοριακὴ διάθλασις ἐνώσεώς τινος δύναται νὰ ὑπολογισθῇ δι' ἀπλῆς ἀθροίσεως τῶν ἀτομικῶν διαθλάσεων τῆς ἐνώσεως αὐτῆς. Εἰς τὸν κάτωθι πίνακα εἶναι ἀναγεγραμμένα αἱ ἀτομικαὶ διαθλάσεις τῶν κυριωτέρων στοιχείων, ἐξ ὧν συνίστανται αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις.

Πίναξ 38.

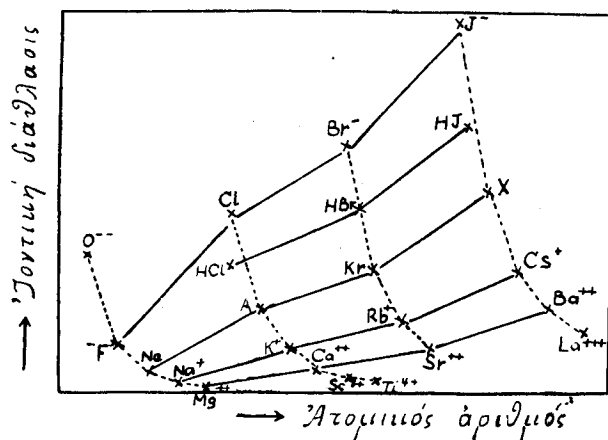
Στοιχεῖον	Ἀτομικὴ διάθλασις τῆς γραμμῆς D εἰς cm <sup>3</sup>
C	2,202
H <sub>2</sub>	1,100
O (ὡς C=O)	2,211
O (ὡς C-O-C)	1,643
O (ὡς O-H)	1,525
Cl	5,967
Br	8,865
J	13,900
C-C	0,283
C=C	1,733
C≡C	2,356

Παρατηρεῖται ὅμως, ὅτι ὁ τρόπος μετὰ τοῦ ὁποίου στοιχεῖά τινα εὐρίσκονται συνδεδεμένα εἰς τὸ μόριον, συνεπάγεται καὶ διάφορον τιμὴν τῆς ἀτομικῆς αὐτῶν διαθλάσεως. Ἡ ἀτομικὴ διάθλασις τοῦ δευτέρου π.χ. διὰ τὴν γραμμὴν D, ἀνέρχεται εἰς 2.211 ὅταν οὗτος εἶναι συνδεδεμένος μετὰ τοῦ ἀνθρακος εἰς καρβονυλιακὸν δεσμὸν, ἥτοι ὡς C=O. Ἀντιθέτως ἡ τιμὴ τῆς ἀτομικῆς διαθλάσεως τοῦ αὐτοῦ δευτέρου ἀνέρχεται εἰς 1,525, ὅταν εὐρίσκεται ἐν τῇ ἐνώσει ὡς ὑδροξύλιον OH. Ὁ διπλοῦς δεσμὸς ὡς καὶ ὁ τριπλοῦς δεσμὸς ἔχουσιν ἰδίαν ἀτομικὴν διάθλασιν, δι' ἧς καὶ αἱ τιμαὶ αὐτῶν ὀνομάζονται διαθλαστικὰ ἰσοδύναμα. Αἱ τιμαὶ τοῦ διπλοῦ καὶ τριπλοῦ δεσμοῦ δὲν εἶναι σταθεραὶ, ἀλλὰ μεταβάλλονται ἀπὸ μορίου εἰς μόριον, ἐξαρτώμεναι ἀπὸ τὴν ἀμοιβαίαν θέσιν συνυπαρχόντων διπλῶν δεσμῶν. Ὅταν οἱ διπλοὶ δεσμοὶ εὐρίσκονται ἐν συζεύξει, τότε τὸ διαθλαστικὸν αὐτῶν ἰσοδύναμον ἔχει διάφορον τιμὴν.

Εἶναι προφανές, ὅτι αἱ ἀναφερθεῖσαι κανονικότητες δύναται νὰ χρησιμοποιηθῶσι πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν συντακτικῶν τύπων ὀργανικῶν ἐνώσεων. Εἶναι λίαν εὐχερὲς νὰ ἀποφανθῶμεν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς τιμῆς τῆς μοριακῆς διαθλάσεως ἐὰν π.χ. τρεῖς διπλοὶ δεσμοὶ εὐρίσκονται ἐν τῷ μορίῳ ἐν συζεύξει ἢ μὴ. Οὕτω π.χ. ὑπολογίζομεν τὴν μοριακὴν διάθλασιν τοῦ βενζολίου, θέτοντες ὡς βάσιν τὸν τύπον τοῦ Kekulé καὶ εὐρίσκομεν αὐτὴν ἴσην πρὸς 25,26, ἣτις συμφωνεῖ μὲ τὴν παρατηρουμένην τιμὴν 26,18.

Τὸ στοιχεῖον, τὸ ὁποῖον ἐμφανίζει τὴν μεγαλειτέραν ποικιλίαν εἰς τὰς τιμάς τῶν ἀτομικῶν διαθλάσεων εἶναι τὸ ἄζωτον. Ἡ ἀτομικὴ αὐτοῦ διάθλασις δὲν ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὸν τρόπον τοῦ συνδέσμου αὐτοῦ, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὴν γειννίασιν ξένων ὁμάδων.

Μίαν ἀπ' εὐθείας ἀπόδειξιν τοῦ ἰσχυρισμοῦ, ὅτι ἡ μοριακὴ διάθλασις παριστᾷ τὸ εὐπλαστον τῶν ἀτόμων, δηλαδὴ τὴν ἱκανότητα αὐτῶν νὰ μετατοπιζῶσι τὸ ἠλεκτρονιακὸν τῶν περιβλήμα ἔναντι τοῦ πυρήνος, ὅταν τοποθετηθῶσιν ἐντὸς ἠλεκτρικοῦ πεδίου, εἶναι καὶ αἱ μοριακαὶ διαθλάσεις τῶν ἰόντων, αἵτινες παρουσιάζουσι λίαν ἐκπεφρασμένης κανονικότητος. Ἡ εἰκὼν 91 παριστᾷ τὴν ἐξάρτησιν τῶν διαθλάσεων τῶν ἰόντων συναρτήσει τοῦ ἀτομικοῦ αὐτῶν ἀριθμοῦ. Ἡ ἰοντικὴ διάθλασις εἶναι τόσοσιν μεγαλύτερα, ὅσον μεγαλύτερος ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς τοῦ στοιχείου, δηλαδὴ ὅσον μεγαλύτερος ὁ ὄγκος τοῦ ἰόντος. Ἐπὶ πλέον παρατηροῦμεν, ὅτι κατ' ἀρχὴν ἡ μοριακὴ διάθλασις τῶν κατιόντων εἶναι μικροτέρα τῆς μοριακῆς διαθλάσεως τῶν ἀνιόντων. Γενικῶς δύναται νὰ λεχθῆ, ὅτι ἡ διάθλασις ἰόντος τινὸς εἶναι τόσοσιν μεγαλύτερα, ὅσον μεγαλύτερον τὸ ἀρνητικὸν αὐτοῦ φορτίον. Τοῦτο ἐξηγεῖται διὰ τῆς συμπύξεως καὶ συνεπῶς στερεοποιήσεως τὴν ὁποίαν ὑφίσταται τὸ ἠλεκτρονιακὸν περιβλήμα διὰ τῆς αὐξήσεως τοῦ



Σχ. 91.

θετικοῦ φορτίου τοῦ πυρήνος. Τοῦναντίον δι' ἀρνητικοῦ φορτίου τὸ ἠλεκτρονιακὸν περιβλήμα διογκοῦται καὶ συνεπῶς ὑπόκειται εἰς μεγαλύτεραν παραμόρφωσιν. Ἀνάλογόν τι συνητήσαμεν εἰς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ἀτομικοῦ ὄγκου κατὰ τὴν πρόσληψιν θετικῶν φορτίων ὑπὸ τοῦ πυρήνος (βλ. σελ. 316).

Προκειμένου περὶ τῆς ἀμοιβαίας ἐπιδράσεως τῶν ἀτομικῶν διαθλάσεων ἀνιόντος καὶ κατιόντος κατὰ τὴν προσέγγισιν αὐτῶν, παρατηρεῖται, ὅτι ἡ διάθλασις τοῦ ἀνιόντος ὑφίσταται ἐλάττωσιν διὰ τῆς προσεγγίσεως τοῦ κατιόντος λόγῳ στερεοποιήσεως τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ αὐτοῦ περιβλήματος. Ἡ δράσις τοῦ κατιόντος εἶναι τόσοσιν μεγαλύτερα, ὅσον μεγαλύτερον τὸ εἰδικὸν αὐτοῦ φορτίον, δηλαδὴ ὁ λόγος τοῦ φορτίου αὐτοῦ πρὸς τὴν διάμετρόν του. Ἀντιθέτως τὰ ἀνιόντα αὐξάνουν τὴν διάθλασιν τῶν κατιόντων, καθ' ὅσον προκαλοῦσι χαλάρωσιν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ αὐτῶν πε-

ριβλήματος. Ὁ βαθμὸς τῆς χαλάρωσεως ὑπόκειται εἰς τοὺς αὐτοὺς ποσοτικούς κανόνες τοὺς ὁποίους ἀκολουθεῖ ἡ στερεοποίησις διὰ κατιόντων.

## § 15. Περὶ χημικῶν δεσμῶν.

Διακρίνομεν 5 τύπους δυνάμεων, αἵτινες συγκρατῶσι τὰ ἄτομα ἐντὸς ἑνὸς μορίου ἢ ἐντὸς τοῦ δεσμοῦ κρυσταλλικοῦ τινος πλέγματος.

1) Οἱ ἑτεροπολικοὶ δεσμοί. Ὁ ἑτεροπολικὸς δεσμὸς εἶναι δεσμὸς καθαρῶς ἠλεκτροστατικῆς ἔλξεως ἀκολουθοῦσης τὸν νόμον τοῦ Coulomb, καὶ συναντᾶται πάντοτε, ὅταν δύο ἀντιθέτως πεφορτισμένα ἰόντα συνῶχονται πρὸς σχηματισμὸν μορίου κρυσταλλικοῦ πλέγματος.

Ὁ σχηματισμὸς ἑνὸς ἰόντος γίνεται δι' ἀποβολῆς ἢ προσλήψεως ἑνὸς ἢ καὶ περισσοτέρων ἠλεκτρονίων. Κατὰ τὴν σήμερον γενικῶς ἀποδεχομένην θεωρίαν τοῦ Kossel ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἰόντος ὀφείλεται εἰς τὴν τάσιν τῶν στοιχείων, ὅπως σχηματίσωσιν ἠλεκτρονιακὸν περιβλήμα ἔχον τὴν μορφήν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ περιβλήματος τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὸ μεταλλικὸν νάτριον π. χ. περιέχει, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 36, 2 ἠλεκτρόνια εἰς τὸν K-φλοῖον, 8 ἠλεκτρόνια εἰς τὸν L-φλοῖον καὶ ἓν ἠλεκτρόνιον εἰς τὴν ἐξωτάτην M στοιβάδα. Δι' ἀποβολῆς τοῦ τελευταίου τούτου ἠλεκτρονίου τὸ νάτριον παραμένει μὲ δέκα μόνον ἠλεκτρόνια, ἅτινα εἶναι διατεταγμένα κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον, καθ' ὃν εὐρίσκονται εἰς τὸ εὐγενὲς ἀέριον νέον. Δυνάμεθα συνεπῶς νὰ ἀντιληφθῶμεν τὸ ἰὸν τοῦ νατρίου ὡς θετικῶς φορτισμένον νέον, διότι διὰ τῆς ἀποβολῆς τοῦ ἑνὸς ἠλεκτρονίου διατεράχθη ἡ ἠλεκτρικὴ οὐδετερότης.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον, σχηματίζεται τὸ ἰὸν τοῦ χλωρίου ἀπὸ τὸ ἀτομικὸν χλώριον, ὅπερ περιέχει ἐκτὸς τῶν δέκα ἠλεκτρονίων, διατεταγμένων καθ' ὃν τρόπον ταῦτα εὐρίσκονται εἰς τὸ νέον, ἑπτὰ ἠλεκτρόνια ἐπὶ τοῦ M-φλοῖου. Διὰ προσλήψεως ἑνὸς ἠλεκτρονίου εἰς τὸν M-φλοῖον συμπληροῦται ὁ ἀριθμὸς καὶ ἡ διάταξις τοῦ ἐπομένου εὐγενοῦς ἀερίου, τοῦ ἀργοῦ, τὸ ὁποῖον περιέχει δύο ἠλεκτρόνια εἰς τὴν κατάστασιν 3s καὶ ἕξ ἠλεκτρόνια εἰς τὴν κατάστασιν 3p τοῦ M-φλοῖου. Οὕτω σχηματίζεται ὁ σταθερὸς φλοῖος τοῦ ἀργοῦ, ἐνῶ ταυτοχρόνως τὸ ὅλον ἄτομον εἶναι ἀρνητικῶς πεφορτισμένον, λόγῳ τῆς περισσεΐας τῶν ἠλεκτρονιακῶν φορτίων ἔναντι τῶν θετικῶν φορτίων τοῦ πυρήνος.

Ὁ σχηματισμὸς τῶν σταθερῶν ἠλεκτρονιακῶν περιβλημάτων τῆς μορφῆς τῶν εὐγενῶν ἀερίων δύναται νὰ γίνῃ οὐχὶ μόνον διὰ προσλήψεως ἀλλὰ καὶ δι' ἀποβολῆς ἠλεκτρονίων. Τὸ χλώριον π. χ. θὰ ἠδύνατο νὰ ἀποβάλλῃ καὶ τὰ ἑπτὰ ἠλεκτρόνια τοῦ M-φλοῖου, ὁπότε θὰ μετεβάλετο εἰς ἰὸν, φέρον ἑπταπλοῦν φορτίον τὸ ὁποῖον θὰ ὁμοίαζε, ὡς πρὸς τὸ ἠλεκτρονιακὸν του περιβλήμα, μὲ τὸ νέον. Οὕτω ἐρμηνεύεται τὸ

διπλοῦν σθένος τῶν στοιχείων μετὰ τὴν τετάρτην στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, τοῦ σθένους ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον καὶ τοῦ σθένους ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον. Διότι, ὡς εἶδομεν, τὸ χλώριον ὡς πρὸς μὲν τὸ θετικὸν νάτριον ἢ τὸ ὑδρογόνον συμπεριφέρεται ὡς μονοσθενὲς ἄρνητικὸν στοιχεῖον, ὡς πρὸς δὲ τὸ ἄρνητικὸν ὀξυγόνον συμπεριφέρεται ὡς ἑπτασθενὲς θετικὸν ( $\text{Cl}_2 \text{O}_7$ ).

Τὰ οὕτω σχηματιζόμενα ἰόντα τοῦ νατρίου καὶ χλωρίου (καὶ κατ' ἀνάλογον τρόπον ὄλων τῶν λοιπῶν στοιχείων) καταλαμβάνουσιν κανονικὰς θέσεις εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα, ἔνθα συγκρατῶνται διὰ τῆς ἠλεκτροστατικῆς τῶν ἑλξεως. Ἀποδεικνύεται δὲ διὰ τῆς ἀναλύσεως δι' ἀκτίνων Röntgen, ὅτι ἐντὸς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος δὲν ὑπάρχουσι μόρια χλωριούχου νατρίου, καθ' ὅσον ἕκαστον νάτριον περιβάλλεται κανονικῶς ὑπὸ ἑξ ἰόντων χλωρίου, ὡς καὶ ἀντιστρόφως ἕκαστον ἰὸν χλωρίου περιβάλλεται ὑπὸ ἑξ ἰόντων νατρίου. (Βλ. σχ. 49 β' σελ. 181).

Τοιοῦτου εἴδους ἰοντικὰ κρυσταλλικὰ πλέγματα σχηματίζονται οὐχὶ μόνον ὑφ' ἀπλῶν ἰόντων, ἀλλὰ καὶ ὑπὸ συνθέτων τοιοῦτων, ὅπως π. χ. εἶναι τὰ ἰόντα  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ .

Ἡ κατάσταση τῆς ἰσορροπίας εἰς τὰ κρυσταλλικὰ πλέγματα ἑξ ἰόντων ἐπέρχεται δι' ἰσορροπήσεως ἀφ' ἑνὸς μὲν τῆς ἀναφερθείσης ἠλεκτροστατικῆς ἑλξεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ τῆς ἀπώσεως, τῶν ἠλεκτρονιακῶν περιβλημάτων. Τὰ ἰόντα συμπεριφέρονται ὡς ἕαν ἦσαν σφαιραὶ ὀρισμένης διαμέτρου, αἱ τιμαὶ τῶν ἀκτίνων τῶν ὁποίων ὑπολογίζονται ἐκ τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος.

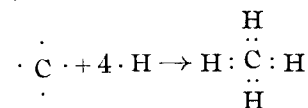
2) Ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς. Μία μεγάλη κατηγορία χημικῶν ἐνώσεων δὲν δύναται ὅμως νὰ ἐρμηνευθῇ ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ ἀνωτέρω ἀναφερθέντος συστήματος τοῦ Kossel. Διότι τὰ μόρια ταῦτα, ὡς εἶναι σχεδὸν ὅλα τὰ μόρια τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_3$  κτλ. στεροῦνται πάσης πολικότητος. Εἰς τὰ μόρια ταῦτα δὲν δύναται νὰ ἀνιχνευθῶσιν, εἰς ὁποιαδήποτε κατάστασιν καὶ ἂν εὐρίσκωνται, ἰόντα.

Τὸ ἔτος 1916 ὁ ἀμερικανὸς χημικὸς Lewis παρετήρησεν, ὅτι ὅλοι αὐτοὶ οἱ ὀνομαζόμενοι ὁμοιοπολικοὶ δεσμοὶ σχηματίζονται τότε, ὅταν τὰ δύο, πρὸς σχηματισμὸν ἑνὸς μορίου, συμβάλλοντα ἄτομα συνεισφέρωσιν ἓν ἠλεκτρόνιον καὶ σχηματίσωσιν ἓν ζεύγος ἠλεκτρονίων, κοινὸν καὶ εἰς τὰ δύο ἄτομα. Ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς π. χ. μεταξὺ δύο ἀτόμων ὑδρογόνου ἐν τῷ μορίῳ τοῦ ὑδρογόνου παρίσταται κατὰ τὸν Lewis διὰ τοῦ σχήματος:



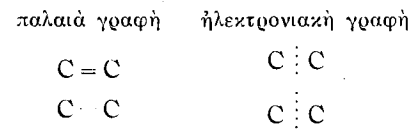
καὶ σημαίνει, ὅτι τὸ ζεύγος τῶν ἠλεκτρονίων ἀνήκει ταῦτοχρόνως καὶ εἰς τὰ δύο ἄτομα. Καθ' ὅμοιον τρόπον ἀναγράφομεν τὸν τύπον τοῦ μεθανίου. Ὁ ἀνθραξ περιέχει τέσσαρα ἠλεκτρόνια εἰς τὸν L-φλοῖον (εἰς

τὴν κατάστασιν 2s καὶ 2p) ἐκτὸς τῶν δύο ἠλεκτρονίων τοῦ K-φλοῖου. Ἐν ἕκαστον τῶν τεσσάρων αὐτῶν ἠλεκτρονίων δύναται νὰ συμβληθῇ μὲ τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ ὑδρογόνου, ὥστε νὰ σχηματισθῶσι τέσσαρα ζεύγη ἠλεκτρονίων, ὡς παριστᾶ ὁ τύπος:



Διὰ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ζευγῶν αὐτῶν ὁ ἀνθραξ περιβάλλεται ὑπὸ μιᾶς ὀκτάδος ἠλεκτρονίων ἀνταποκρινομένης εἰς τὴν διάταξιν τῶν εὐγενῶν ἀερίων.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον εὐρίσκομεν, ὅτι δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν καὶ τὰς πολυπλοκωτέρας τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων διὰ τοῦ συστήματος τῶν ἠλεκτρονιακῶν ζευγῶν τοῦ Lewis. Ὁ διπλοῦς δεσμὸς περιγράφεται διὰ τεσσάρων κοινῶν ἠλεκτρονίων, ὁ δὲ τριπλοῦς δεσμὸς δι' ἑξ ἠλεκτρονίων, ἦτοι:



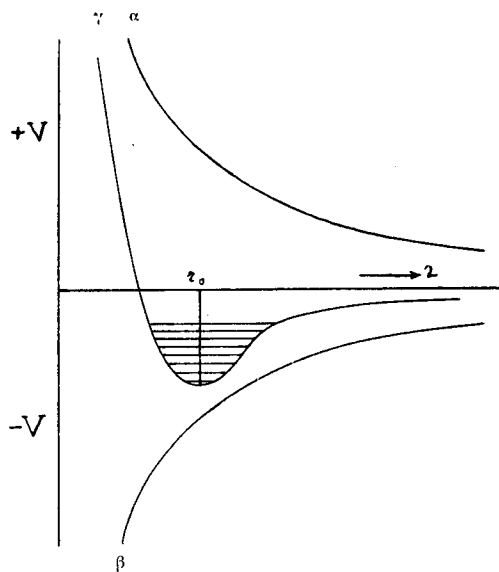
Διὰ τῆς συστηματικῆς αὐτῆς τοῦ Lewis ἀνήχθη τὸ χημικὸν σθένος τῶν στοιχείων εἰς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἐλευθέρων, τοῦτέστιν ἀσυζεύκτων ἠλεκτρονίων, ἅτινα περιέχει εἰς τὴν ἀτομικὴν του κατάστασιν.

Ἡ νεωτέρα ἐξέλιξις τῆς κουαντικῆς μηχανικῆς ἔδωκε τὴν φυσικὴν ἐρμηνείαν τῆς κατ' ἀρχὰς μόνον τυπικῆς περιγραφῆς τῶν ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν δι' ἠλεκτρονιακῶν ζευγῶν. Κατὰ τὸν London, ἵνα τὰ δύο συμβάλλοντα ἠλεκτρόνια δυνηθῶσι νὰ σχηματίσωσι σταθερὸν δεσμὸν πρέπει νὰ ἔχωσιν ἀντίθετον ἰδίαν περιστροφὴν. Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν ὁ στροβιλισμὸς τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι ὁμόροπος, τότε τὰ ἄτομα ἀπωθοῦνται καὶ δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ σχηματίσωσι σταθερὸν μόριον.

Τὰς σχέσεις ταύτας θὰ ἐννοήσωμεν πληρέστερον διὰ τῆς παρακολουθήσεως τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διατομικοῦ τινος μορίου, συναρτήσει τῆς ἀποστάσεως τῶν πυρήνων αὐτοῦ.

Ἐκτὸς τῆς ἐλκτικῆς δυνάμεως μεταξὺ τῶν ἀτόμων πρέπει νὰ ὑπάρχωσι καὶ δυνάμεις ἀπώσεως μεταξὺ αὐτῶν, εἰς τὸ σχῆμα 92 ἡ καμπύλη α παριστᾶ τὴν ἐξάρτησιν τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος ἀπὸ τὴν ἀπόστασιν τῶν πυρήνων, ὅταν δρῶσι μόνον αἱ δυνάμεις ἀπώσεως, ἡ δὲ καμπύλη β ὅταν δρῶσι μόνον αἱ ἐλκτικαὶ δυνάμεις. Διὰ συμβολῆς τῶν δύο αὐτῶν καμπυλῶν προκύπτει ἡ καμπύλη γ, ἣτις παριστᾶ τὴν πορείαν τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας συναρτήσει τῆς ἀποστάσεως τῶν ἀτόμων,

ὅταν δρῶσι ταυτόχρονως αἱ δυνάμεις ἀπόσεως καὶ ἔλξεως. Ἡ καμπύλη γ ἐμφανίζει ἐλάχιστον τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας, δι' ὠρισμένην ἀπόστασιν τῶν πυρήνων εἰς τὴν ὁποίαν ἀνταποκρίνεται ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας τῶν ἀτόμων, δηλαδὴ τὸ σταθερὸν μόριον. Ἡ ἀπόστασις  $r_0$  εἰς τὸ ἐλάχιστον εἶναι ἡ ἀπόστασις τῶν πυρήνων τοῦ ἀτόμου εἰς κανονικὴν κατάστασιν ἰσορροπίας. Διὰ τῶν παραλλήλων γραμμῶν συμβολίζομεν τὰς ἐνεργητικὰς στάθμας, ἃς προσλαμβάνει τὸ μόριον εἰς τὰς διαφόρους καταστάσεις παλμικῆς διεγέρσεως. Ὄταν ἡ διεγερσις προσλάβῃ τιμὰς ἀνωτέρας τῆς



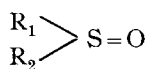
Σχ 92.

ὑψηλότερας στάθμης ἐκ τῶν ἀναγεγραμμένων, τότε ἐπέρχεται διάσπασις τοῦ μορίου διὰ παλμικῆς κινήσεως.

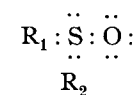
Ὅπως ἀντιθέτως πρὸς τὸ μόριον τοῦτο, μόρια τῶν ὁποίων τὰ ἄτομα ἔχουσι μὲν ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια, τῆς αὐτῆς ὅμως ἰδίας περιστροφῆς, ἐμφανίζουσι καμπύλας δυναμικῆς ἐνεργείας, αἵτινες δὲν διέρχονται δι' ἐνὸς ἐλαχίστου καὶ συνεπῶς δὲν εἶναι σταθερά. Βασικὸν λοιπὸν διὰ τὸν σχηματισμὸν σταθερῶν μοριακῶν συγκροτημάτων, κατὰ τὰς

κυματομηχανικὰς ἐξισώσεις τοῦ London, μὲ τὰς ὁποίας ὅμως δὲν δυνάμεθα νὰ ἀσχοληθῶμεν εἰς τὸ παρὸν βιβλίον, εἶναι ἡ κατασκευὴ τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ περιβλήματος τῶν συνερχομένων ἀτόμων, καὶ δὴ ὁ στροβιλισμὸς τῶν ἠλεκτρονίων δηλ. ἡ περιστροφή αὐτῶν περὶ τὸν ἴδιον ἄξονα.

3) Ἡμιπολικὸι δεσμοί. Ἐνδιάμεσον θέσιν μεταξὺ ἑτεροπολικῶν καὶ ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν καταλαμβάνουσι οἱ ἡμιπολικὸι διπλοῖ δεσμοί, οἵτινες συνδυάζουν ἰοντικὸν δεσμὸν μεθ' ὁμοιοπολικῶν ἐν τῷ αὐτῷ μορίῳ. Τὰ σουλφοξείδια π. χ. πρέπει νὰ γραφῶσι συμφώνως πρὸς τὸν κλασικὸν τύπον ὡς ἀκολούθως:



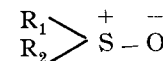
Κατὰ τὸν ἠλεκτρονιακὸν ὅμως τύπον τὰ σουλφοξείδια πρέπει νὰ γραφῶσι ὡς ἑξῆς:



σχηματιζομένων δύο σταθερῶν ἠλεκτρονιακῶν ὀκτάδων. Τοῦτο ὅμως δὲν συμβιβάζεται μὲ τὸν διπλοῦν δεσμὸν μεταξὺ θείου καὶ ὀξυγόνου, διότι τότε, καθὼς ἀνωτέρω ἀνεπτύχθη, θὰ ἔπρεπε, μεταξὺ αὐτῶν νὰ ὑπάρχωσι τέσσαρα κοινὰ ἠλεκτρόνια.

Ἀριθμοῦντες τὰ περὶ τὸ θεῖον καὶ ὀξυγόνον ὑπάρχοντα ἠλεκτρόνια, εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ μὲν θεῖον πρέπει νὰ εἶναι θετικῶς φορτισμένον, τὸ δὲ ὀξυγόνον ἀρνητικῶς. Διότι ἐκ τῶν ὀκτῶ ἠλεκτρονίων, ἅτινα περιβάλλουσι τὸ θεῖον, πέντε μόνον ἀνήκουν καθ' ὀλοκληρίαν εἰς αὐτό, ἐνῶ τὰ ἄλλα τρία ὑπάρχοντα εἰς τὸ ὀξυγόνον καὶ τὰς ομάδας R, καὶ R<sub>2</sub>. Συνεπῶς τὸ θεῖον ὑστερεῖ τῆς οὐδετέρας αὐτοῦ καταστάσεως, ἔνθα περιέχει ἕξ ἠλεκτρόνια, κατὰ ἓν ἠλεκτρόνιον καὶ συνεπῶς ὀφείλει νὰ εἶναι θετικῶς φορτισμένον. Ὅμοίως εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ ὀξυγόνον εἶναι ἀρνητικῶς φορτισμένον, διότι ἐκ τῶν ὀκτῶ ἠλεκτρονίων, ἅτινα περιβάλλουσιν αὐτὸ σχηματίζοντα σταθερὸν φλοιὸν εὐγενοῦς ἀερίου, μόνον 7 ἀνήκουσιν εἰς αὐτό, ἀφοῦ τὸ ἓν ἀνήκει εἰς τὸ θεῖον. Συνεπῶς τὸ ὀξυγόνον περιέχει ἓν ἠλεκτρόνιον περισσότερον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα ἔχει εἰς τὴν οὐδετέραν κατάστασιν.

Ἐὰν ἠθέλαμεν νὰ γράψωμεν τὸ σουλφοξείδιον κατὰ τὴν παλαιὰν γραφήν, θὰ ἔπρεπε νὰ δώσωμεν εἰς αὐτὸ τὸν τύπον:



Παρατηροῦμεν, ὅτι τὸ θεῖον καὶ τὸ ὀξυγόνον συγκροτοῦνται δι' ἐνὸς ἑτεροπολικῶ καὶ ἐνὸς ἰοντικῶ δεσμοῦ, δι' ὃ καὶ ὁ σύνδεσμος ὠνομάσθη ἡμιπολικὸς διπλοῦς δεσμός. Μετρῶντες τὸ παραχωρικὸν (βλ. σελ. 111) τῶν σουλφοξειδίων εὐρίσκομεν τιμὰς, αἵτινες στεροῦνται τοῦ χαρακτηριστικοῦ προσαυξήματος, ὅπερ ἀπαιτεῖ ὁ διπλοῦς δεσμός καὶ αἱ ὁποῖαι συμφωνοῦν μὲ τὸν τύπον τὸν περιέχοντα τὸν ἡμιπολικὸν διπλοῦν δεσμὸν.

4) Μεταλλικὸς δεσμός. Ἐτερος τρόπος συγκροτήσεως τῶν ἀτόμων εἰς κρυσταλλικὸν πλέγμα εἶναι καὶ ὁ δεσμός διὰ τοῦ ὁποίου ὑφίστανται τὰ μέταλλα εἰς στερεὰν κατάστασιν. Πρέπει νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι ταῦτα ἀποτελοῦνται ἐκ θετικῶν ἰόντων καταλαμβανόντων σταθερὰς θέσεις εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα καὶ ἕξ ἀντιστοίχων ἠλεκτρονίων, ἅτινα περιφέρονται ἐλεύθερως εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα. Κατὰ ποῖον ὅμως τρόπον τὰ θετικὰ ἰόντα κρατοῦνται εἰς τὰς θέσεις τῆς ἰσορροπίας τῶν δὲν ἔχει μέχρι σήμερον τελείως διαλευκανθῆ.

5) Αἱ δυνάμεις συνοχῆς τοῦ van der Waals (βλέπε 94).