

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή :

Άναστ. Σ. Κόνστας, Γ. Μ. Δρίκος, Ι. Α. Κατράκης, Θ. Γ. Κουγιουμτζής, Ε. Γ. Σκυλακάκης, Α. Γ. Δημητρίου, Θ. Α. Μουριδέπουλος

ΣΥΜΒΟΛΗ ΕΙΣ ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΗΣ ΜΕΣΟΜΕΡΕΙΑΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΠΟΛΙΚΩΝ ΡΟΠΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ(*)

Υπό Θ. Ν. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ, Χημικού.

*Εκ του έργου του Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών

Πρὸς τὸν σεβαστὸν διδάσκαλό μου καθηγητὴν κ. Γ. Καραγιωάννη ἐκφράζω τὰς θερμότερας μου εὐχαριστίας, τὸσον διὰ τὴν ὑπόδειξιν τοῦ θέματος τῆς ἀνά χειρὰς διατριβῆς, ὅσον καὶ διὰ τὰς γενομένας μοι πλείστας ὑποδείξεις καὶ βοηθείας κατὰ τὴν πειραματικὴν ἐρεύνην καὶ τὴν συγγραφὴν ταύτης.

ΜΕΡΟΣ Α΄.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

α) Ἐξέλιξις τῶν περὶ χημικοῦ δεσμοῦ θεωριῶν.

1. Παλαιότεραι ἀντιλήψεις.

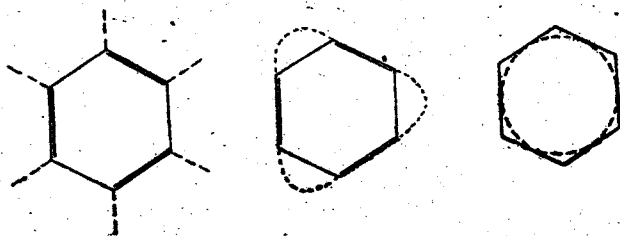
Ὡς ἀπαρχὴν τῆς θεωρίας τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ ἐν τῇ Ὄργανικῇ Χημείᾳ, δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὴν ὑπὸ τοῦ Kekulé (1865) προταθεῖσαν γνώμην περὶ τῆς ἀμοιβαίας ἐξαρτήσεως- τῶν ἀτόμων. Κατὰ τὸν Kekulé ἡ αἰτία τῆς ἐξαρτήσεως ταύτης ὀφείλεται εἰς ἰδιαιτέρον εἶδος ἑλξεως, κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε εἰς τινὰ τῶν ἀτόμων νὰ ὑπάρχη ἐν μόνον τοιοῦτον κέντρον ἑλξεως, εἰς ἕτερα δὲ ὄχι. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου διέκρινε τὰ στοιχεῖα εἰς μονοσθενῆ καὶ πολυσθενῆ. Συμβολικῶς καθορίζεται ὁ ἀριθμὸς τῶν σθενῶν ἐνὸς ἀτόμου δι' ἰσαριθμῶν γραμμῶν παρὰ τὸ σύμβολον τοῦ στοιχείου (Erlenmeyer). Διὰ τῆς χρησιμοποιοῦσεως τῶν ἀνωτέρω σκέψεων, καὶ ἰδιαιτέρως τῆς εἰσαγωγῆς ὑπὸ van't Hoff (1897) καὶ Le Bel, ὡς στερεοχημικοῦ προτύπου τοῦ κανονικοῦ τετραέδρου, κατωρθώθη, ἰδίᾳ ἐν τῇ Ὄργανικῇ Χημείᾳ, νὰ δοθῇ νέα ὄψις εἰς τὴν σπουδὴν τῆς ὕψης καὶ τῆς στερεοχημικῆς κατασκευῆς τοῦ μορίου καὶ ἐδόθη ἀφορμὴ εἰς ἀναζητήσιν νέων θεωριῶν.

Αἱ ἀντιλήψεις αὗται ἐπῆρκεσαν βεβαίως διὰ τὰς κεκορεσμένας ἐνώσεις, παρουσιάσθησαν δὲ ὡς δυσσχέριαι ὡς πρὸς τὰς ἀκόρεστους. Πρὸς ἄρσιν καὶ τούτων, ἠναγκάσθη ὁ Kekulé κατ' ἀρχάς, νὰ παραδεχθῇ, ὅτι εἰς τὰς ἀκόρεστους ἐνώσεις δυνατόν νὰ παραμένουσι δύο μονάδες συγγενείας ἐλεύθεραι. Ἀργότερον δὲ ἴδιος παρεδέχθη, ὅτι αἱ ἐλεύθεραι μονάδες κορέννυνται ἀμοιβαίως διὰ διπλοῦ καὶ τριπλοῦ δεσμοῦ. Δὲν κατέστη δὲ ὡς δυνατόν νὰ κατανοηθῇ ὁ ἀκόρεστος χαρακτήρ δηλ. ἡ μεγάλη προθυμία πρὸς ἀντίδρασιν τῶν μετὰ πολλαπλοῦ δεσμοῦ ἐνώσεων.

Κατὰ τὸ ἔτος 1885 ὁ Baeyer διετύπωσε τὴν γνωστὴν θεωρίαν τῆς τάσεως τῶν μονάδων συγγενείας. Κατὰ ταύτην κάθε διπλὸς δεσμὸς εἶναι συνυφασμένος με μίαν κατάστασιν τάσεως, ἡ ὁποία οὕτως διαιολογεῖ τὸ εὐκόλον ἀνοίγμα τοῦ διπλοῦ τούτου δακτυλίου. Ἡ θεωρία αὕτη ἐρμηνεύει μὲν τὴν συμπε-

ριφορὰν τῶν ἀλειφατικῶν ἐνώσεων, προσκρούει δὲ ὡς κυρίως εἰς τὰς μετ' ἀρωματικοῦ χαρακτήρος λεγομένας ἐνώσεις, ἔχουσας ὡς πρότυπον τὸ βενζόλιον. Ἐνῶ τὰ συζυγιακὰ συστήματα, δηλ. τὰ ἔχοντα ἐναλλάξ διπλὸν καὶ ἀπλὸν δεσμόν, μετ' ἀνοικτῆς ἀλύσου ἐκδηλώνουν μίαν ἰδιαιτέραν τάσιν ἀντιδράσεως, δὲν συμβαίνει τὸ αὐτὸ καὶ μετ' ὁ βενζόλιον τὸ ὁποῖον συμπεριφέρεται ὡς κεκορεσμένος καὶ σχετικῶς ἀδρανὴς ὑδρογονάνθραξ. Τὸ βενζόλιον δὲν ἀντιδρᾷ μετ' βρωμίου ὡς τὸ ἀνοικτὸν ἐξατριένιον, ἐπίσης ἐναντι ὑπεραγωγικοῦ καλίου ἐν ψυχρῶ εἶναι σταθερόν. Ἐν τούτοις ὑπὸ ὀρισμένας συνθήκας, δύναται νὰ καταδειχθῶν ὅτι τρεῖς διπλοὶ δεσμοὶ τοῦ βενζολικοῦ δακτυλίου π. χ. δι' ὄζοντος διάσπασις εἰς τρία μόρια γλυοξάλης, βαθμιαία ἄρσις τῶν διπλῶν δεσμῶν δι' ὑδρογονώσεως κλπ.

Ἄλλοι πάντιν ἠρμηνευσαν τὴν ἰκανότητά ταύτην ἀντιδράσεως τῶν ἀκόρεστων ἐνώσεων, παραδεχθέντες «ὕπολοιπα» συγγενείας εἰς τὰς μετὰ πολλαπλοῦ δεσμοῦ ἐνώσεις (Thiele 1899). Κατὰ τὴν ὑπόθεσιν τοῦ Thiele κατὰ τὸν ἀμοιβαῖον κορεσμόν τῶν μονάδων συγγενείας, παραμένουσιν ὑπόλοιπα ἀκόρεστα κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον μεγάλα ἰδιαιτέρως δὲ μεγάλα εἰς πολλαπλοῦς δεσμοὺς καὶ πρὸ πάντων εἰς συζυ-



Σχ. 1

γιακὰ συστήματα, ὅπου κατὰ προτίμησιν τὰ μερικὰ σθενῆ συσσωρεύονται εἰς τὸ τέλος τῶν συζυγιῶν. Ἡ ὑπόθεσις τοῦ Thiele ἔσχεν ἰδιαιτέραν ἐπιτυχίαν εἰς τὴν ἐρμηνείαν τῆς ἀρωματικῆς καταστάσεως δεσμοῦ

(*) Διατριβὴ ἐπὶ διδασκαλίᾳ ἐγκριθεῖσα ὑπὸ τῆς Φυσικοχημικῆς Σχολῆς τοῦ Πανεπιστημίου Αθηνῶν.

έν τῷ βενζολίῳ. Ἐνεκεν τοῦ ἀμοιβαίου κορεσμοῦ τῶν μερικῶν σθένων έν τῷ δακτυλίῳ, δημιουργεῖται έν αὐτῷ μία πλήρως ὁμοιόμορφος κατανομή τοῦ σθένους, εἰς τρόπον ὥστε νά μή δύναται νά ἀνευρεθοῦν, πρὸς τὰ ἔξω, ὑπόλοιπα συγγενείας. Τοῦτο σχηματικῶς παρίσταται διὰ τοῦ σχ. 1.

Πάντως πᾶσαι αἱ ὡς ἄνω ἐκτεθεῖσαι ἀντιλήψεις καὶ θεωρίαι, ὡς καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ Kauffmann προταθεῖσα ἔννοια τῆς διασπορᾶς τοῦ σθένους (Valenzersplitterung), ἐκτός τοῦ αὐθαιρέτου στοιχείου αὐτῶν στεροῦνται καὶ φυσικῆς τινος ἐρμηνείας.

II. Ἡλεκτρονιακὴ θεωρία τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ.

Κατὰ τὰ ἤδη ἐκτεθέντα ἐθεωρήθη ἀπαραίτητος ἡ διατύπωσις μιᾶς νέας θεωρίας δυναμένης νά περιγράψῃ λεπτομερέστερον καὶ φυσικότερον τὸν χημικὸν δεσμόν. Τοῦτο ἐπέτυχον οἱ Langmuir, Lewis κλπ. διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς ἠλεκτρονιακῆς θεωρίας τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ, ἥτις ἀνεπτύχθη κυρίως μετὰ τὴν γνῶσιν τῆς ἀτομικῆς ὕφης καὶ τῆς εἰσαγωγῆς τοῦ κατὰ Bohr, Rutherford, Sommerfeld ἀτομικοῦ προτύπου, προϋποθέτει δὲ μόνον τὴν γνῶσιν τῆς ἠλεκτρονιακῆς διατάξεως τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Ὁ ἀξίων ἀριθμὸς τῶν καθέταν στήλων τούτου, μᾶς δίδει τὸν ἀριθμὸν τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἐξωτάτου ἠλεκτρονιακοῦ φλοιοῦ τῶν έν τῇ στήλῃ ταύτῃ εὑρισκομένων στοιχείων, εἰς οὐδετέραν ἀδέσμευτον κατάστασιν θεωρουμένων. Τὰ ἠλεκτρόνια αὐτὰ ἀκριβῶς εἶναι προσδιοριστικὰ τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς καὶ ἰδιαιτέρως τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ, ἐνῶ τὸ φορτίον τοῦ πυρήνος δίδει τὸ μέτρον διὰ τὴν σχετικὴν ἠλεκτρονιακὴν συγγένειαν τῶν στοιχείων· αὐξάνει δὲ ἀπὸ στοιχείου εἰς στοιχεῖον, ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ, εἰς κάθε ὀριζόντιαν σειρᾶν. Εἰς τὸν πίνακα I παρίστανται μερικὰ τῶν στοιχείων τοῦ περιοδικοῦ συστήματος· διὰ στιγμῶν περὶ τὸ σύμβολον δηλοῦται ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἐξωτάτου ἠλεκτρονιακοῦ φλοιοῦ.

H.							He.
Li.	Be.	B.	C.	N.	O.	F.	Ne.
Na.	Mg.	Al.	S.	P.	S.	Cl.	Ar.
K.			As.	Se.	Br.	Kr.	

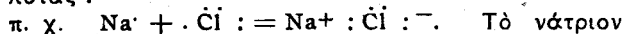
Πιν. I

Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου καθίσταται φανερός ὁ ἐξωτερικὸς συμμετρικὸς σχηματισμὸς τῶν εὐγενῶν ἀερίων εἰς τὸν ὁποῖον ὀφείλονται έν μέρει ἡ εὐστάθεια καὶ ἡ χημικὴ ἀδράνεια αὐτῶν. Πρὸς τούτοις φαίνεται ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐξωτερικῶν ἠλεκτρονίων ποικίλει μεταξύ τοῦ I καὶ 8. Εἰς τὰ εὐγενῆ ἀέρια, μετ' ἐξαιρέσιν τὸ ἥλιον, ὁ συμμετρικὸς σχηματισμὸς ἀπαίτει ὀκτῶ ἠλεκτρόνια. Ὅθεν ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τῶν στοιχείων ὀρίζεται ὡς ἡ τάσις αὐτῶν πρὸς ἐπίτευξιν ἐξωτερικοῦ φλοιοῦ ὁμοίου τοῦ τῶν εὐγενῶν ἀερίων· μετ' ἐκπλήρωσιν, ὡς λέγομεν, τῆς ἀρχῆς τῶν ὀκτάδων. Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀρχῆς ταύτης διακρίνομεν δύο ἀκράτια εἶδη χημικοῦ δεσμοῦ, τὸν ἰοντικὸν ἢ ἑτεροπολικὸν καὶ τὸν ἀτομικὸν ἢ ὁμοιοπολικὸν δεσμόν.

III. Ἴοντικὸς ἢ ἑτεροπολικὸς δεσμός.

Ὁ Kossel (1916) ἠρμήνευσε τὸ εἶδος τοῦτο τοῦ δεσμοῦ ὡς ὀφειλόμενον εἰς ἠλεκτροστατικὴν ἑλξιν

(δυνάμεις Coulomb) μεταξύ ἰόντων ἀντιθέτου φορτίου. Τοῦτο κυρίως καταφαίνεται εἰς τοὺς ἠλεκτρολύτας :



Τὸ νάτριον δηλ. δύναται νά ἀποδώσῃ τὸ μοναδικόν του ἠλεκτρόνιον, μεταπίπτον ὀτῶ εἰς τὴν κατὰστασιν τοῦ ἀμέσως κατωτέρου εὐγενοῦς ἀερίου τοῦ νέου, μετ' ἀποτέλεσμα νά φορτισθῇ θετικῶς. Ἀντιθέτως τὸ χλωρίον προσλαμβάνει τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦτο, μεταπίπτον εἰς τὴν κατὰστασιν τοῦ ἀμέσως ἀνωτέρου του εὐγενοῦς ἀερίου τοῦ ἀργοῦ, φορτιζόμενον ὀτῶ ἀρνητικῶς. Τὰ ὀτῶ σχηματιζόμενα ἰόντα, έν διαλύσει ἢ εἰς τῆγῃα, δύνανται νά κινουῦνται ἀνεξαρτήτως καὶ ἐλευθέρως ἀντισταθμιζόμενα ἠλεκτροστατικῶς. Εἰς κρυστάλλους καταλαμβάνει ἕκαστον έν σημεῖον τοῦ πλέγματος συγκρατούμενον ἐπίσης ἠλεκτροστατικῶς. Πάντως οὐδέν ἰὸν συνδέεται σταθερῶς μετ' ὀρισμένον ἰὸν ἀντιθέτου φορτίου.

IV. Ἀτομικὸς ἢ ὁμοιοπολικὸς δεσμός.

Ἡ ἐκπλήρωσις τῆς ἀρχῆς τῶν ὀκτάδων, δύναται νά ἐπιτευχθῇ κατὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν τῶν ἀτόμων, διὰ συγχωνεύσεως τοῦ συνόλου τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἐξωτάτου ἠλεκτρονιακοῦ φλοιοῦ, χωρὶς οὐδέν τούτων νά ἐγκαταλείψῃ τὸν ἀτομικὸν του σύνδεσμον.

Κατὰ τὴν ἐξίσωσιν : $\cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot + \cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot = : \ddot{\text{Cl}} : \ddot{\text{Cl}} :$ εἰς τὸ μόριον τοῦ χλωρίου ἡ ἐκπλήρωσις τῆς ἀρχῆς ταύτης, ἐπιτυγχάνεται εἰς τρόπον ὥστε δύο ἠλεκτρόνια, έν ἠλεκτρονιακὸν ζεῦγος, νά εἶναι μέτοχα ἀμφοτέρων τῶν ἀτόμων (Lewis, 1923). Τὸ κοινὸν τοῦτο ἠλεκτρονιακὸν ζεῦγος εἶναι ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον συνδέει σταθερῶς τὰ δύο άτομα εἰς ὕγρᾶν, έν διαλύσει καὶ ἀέριον κατὰστασιν, ἐφόσον οὐδεμίαν ἐξωτερικὴν ἐπίδρασιν τὰ χωρίζει· καὶ εἰς κρυστάλλους ἀκόμη συναντῶνται μεμονωμένα μόρια χλωρίου. Εἰς τὸν δεσμόν τούτων οὐδεμίαν ὕφίσταται ἐλευθερία κινήσεως.

Μεταξὺ τῶν δύο τούτων ἀκραίων περιπτώσεων δεσμοῦ, ὑπάρχουν καὶ ἐνδιάμεσοι βαθμίδες. Ἰδιαιτέρως καταφανὴς γίνεται ἡ μεταβολὴ τοῦ δεσμοῦ ἀπὸ ἑτεροπολικοῦ εἰς ὁμοιοπολικὸν εἰς τὴν κάτωθι σειρᾶν ἀερίων μορίων :



V. Ἔτερα εἶδη δεσμών.

Πλὴν τῶν ἤδη ἀναφερθέντων δεσμῶν, ἔχομεν καὶ τὰ ἑξῆς ἕτερα εἶδη: α) τὸν ἡμιπολικὸν δεσμόν, δυνάμενον νά θεωρηθῇ ὡς κρᾶμα ἰοντικοῦ καὶ ἀτομικοῦ, β) τὸν μεταλλικὸν δεσμόν καὶ γ) τὰς δυνάμεις Van der Waals. Ἐπὶ τῶν τελευταίων τούτων δεσμῶν δὲν πρόκειται νά ἀσχοληθῶμεν ἐνταῦθα.

VI. Κυματομηχανικὴ ἐρμηνεία τοῦ ἀτομικοῦ δεσμοῦ.

Ἡ τυπικὴ κατ' ἀρχὰς περιγραφή τοῦ ἀτομικοῦ δεσμοῦ κατὰ Lewis, εὔρε τὴν φυσικὴν τῆς ἐρμηνείαν εἰς τὴν νεωτέραν ἐξέλιξιν τῆς κυματομηχανικῆς. Ὡς γνωστὸν, ἡ κυματομηχανικὴ (De Broglie, Schrödinger) ἀντεκατέστησε τὰς ἠλεκτρονιακὰς τροχιὰς τοῦ Bohr διὰ τῶν ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων. Εἰς μίαν ἠλεκτρονιακὴν κατὰστασιν ἠλεκτρονίου εὑρισκομένου ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ θετικοῦ πυρήνος, ἀνήκει μία ὀρισμένη ἐνέργεια ἥτις περιγράφεται χαρακτηριστικῶς ὑπὸ τῆς ἰδιοσυναρτήσεως Αὕτη ἀπεικονίζει τὴν εἰς τὸν χῶρον κατανομήν του εὐροῦς μιᾶς δονήσεως, τῆς ὁποίας ἡ συχνότης δίδεται ὑπὸ τῆς ἀντιστάσεως ἐνεργείας κατὰ τὸν τύπον: $E = h\nu$. Ἡ ἰδιοσυνάρτησις εἶναι ἀπαραίτητος διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν μιᾶς καταστάσεως. Τὸ τετραγώνον ταύτης δηλοῖ, διὰ τὴν θεωρουμένην κατὰστασιν, τὴν στατιστικὴν πυκνότητα τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου έν τῷ χῶρῳ. Μό-

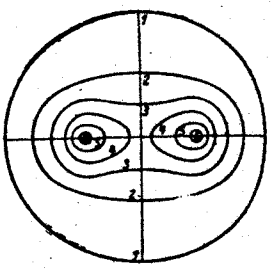
νον ή στατιστική αύτη πυκνότης είναι παρατηρήσιμος (Heisenberg).

Οί London και Heitler⁴⁾ δίδουν τήν ακόλουθον έρμηνείαν του άπλου δεσμού, έπεξεργασθέντες του τον διά τήν περίπτωσηιν του μορίου του υδρογόνου. 'Η ιδιοσυνάρτησις ενός συστήματος εκ δύο πρωτονίων και δύο ηλεκτρονίων, τούτέστιν ενός μορίου υδρογόνου, παρίσταται υπό της διαφορικής εξισώσεως:

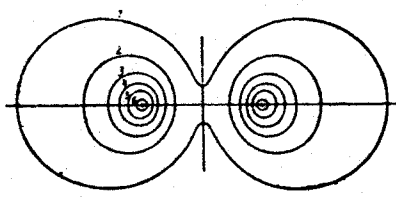
$$\frac{\hbar^2}{2M_0} (\Delta_1 \Psi + \Delta_2 \Psi) + \left(E - \frac{e^2_0}{R} - \frac{e^2_0}{r_{12}} + \frac{e^2_0}{ra_1} + \frac{e^2_0}{rb_2} + \frac{e^2_0}{ra_2} + \frac{e^2_0}{rb_1} \right) \Psi = 0$$

Τά σύμβολα a και b αναφέρονται εις τούς δύο πυρήνας, οί δε αριθμοί 1 και 2 εις τά δύο ηλεκτρόνια. Τό R είναι ή απόστασις μεταξύ των πυρήνων, r₁₂ ή απόστασις μεταξύ των ηλεκτρονίων, r_{a1} ή απόστασις του ηλεκτρονίου 1 από του πυρήνος r, κ.ο.κ. Αί τιμαί των ιδιοσυναρτήσεων αυτών έξαρτώνται από τήν θέσιν των ηλεκτρονίων ως πρός τας συντεταγμένας, εκ των κουαντικών αριθμών, και εκ των ίδιων περιστροφών των ηλεκτρονίων 1 και 2. 'Η ιδιοσυνάρτησις Ψ δύναται να παρασταθῆ ως έξάρτησις δύο συναρτήσεων της U και της Σ' εκ των όποιων ή U αναφέρεται εις τήν θέσιν ως πρός τας συντεταγμένας, ή δε Σ παριστάνει τήν συνάρτησιν της ίδιας περιστροφῆς.

Οί Heitler και London έν τῇ πρώτῃ προσεγγίσει παραμελοῦν τήν συνάρτησιν της ίδιας περιστροφῆς και καταγράφουν τήν άλληλεπίδρασιν των δύο άλλων συναρτήσεων κατά τήν προσέγγισιν των από του άπειρου μέχρι μιᾶς ώρισμένης απόστασεως r. 'Η έπεξεργασία αύτη γίνεται διά της μεθόδου των διαταράξεων. Τό αποτέλεσμα του ύπολογισμού τούτου αποδεικνύει ότι διά κάθε ζεύγος τιμών υπάρχον δύο τιμαί της συναρτήσεως. Τό πρόβλημα είναι διπλῶς εκφυλισμένον τούτέστιν αμφότεραι αί λύσεις καταλήγουν εις τό αυτό αποτέλεσμα. 'Επειδή δε τά δύο ηλεκτρόνια είναι άμοιβαίως ανταλλάξιμα, ή μορφή του εκφυλισμού τούτου ονομάζεται εκφυλισμός έξ ανταλλαγῆς. 'Η έπεξεργασία της κυματομηχανικῆς αύτης εξισώσεως, οδηγεί εις δύο λύσεις τήν συμμετρικήν και τήν άντισυμμετρικήν, ως άπεικονίζονται διά των σχημάτων 2 και 3.



Σχ. 2.

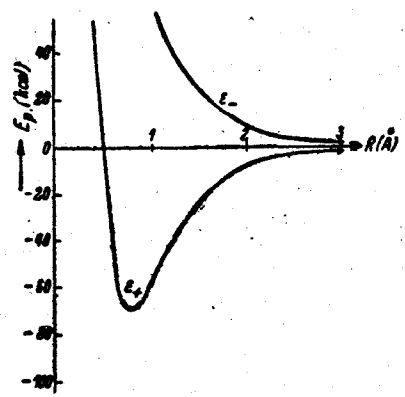


Σχ. 3.

'Η συμμετρική λύσις παριστᾶ μίαν στενωτέραν διεόδουσιν των ηλεκτρικῶν νεφῶν των δύο ατόμων (Σχ. 2).

Εις τήν δευτέραν φάσιν της έπεξεργασίας του προβλήματος υπό των Heitler και London λαμβάνεται ύπ' όψιν και ή ίδια περιστροφή των ηλεκτρονίων. Τότε αί εξισώσεις καταλήγουν εις τήν έξῆς μορφήν άφορώσαν τήν ένέργειαν της άμοιβαίας δράσεως των δύο ατόμων του υδρογόνου: ΔE = C ± A, C παριστᾶ ένέργειαν των δυνάμεων Coulomb των δύο ηλεκτρονιακῶν νεφῶν και των πυρήνων, τό δε A παριστᾶ τήν κυματομηχανικήν ένέργειαν συντονισμού. 'Η ένέργεια A έμφανίζεται πάντοτε όταν άλληλεπίδρουν δύο ή περισσότερα ηλεκτρόνια μεταξύ

των όποιων δέν είναι δυνατόν να γίνῃ φυσική τις διάκρισις. 'Η φύσις όμως της ένεργείας ανταλλαγῆς είναι έν τέλει και αύτη ηλεκτροστατική και έκδηλοῦται εις πολύ μικράς απόστασεις, τάξεως μεγέθους των μοριακῶν. Πόσον δε μέρος του όλου άποτελεῖ ή ένέργεια αύτη συντονισμού γίνεται καταφανές εκ του σχήματος 4. 'Η καμπύλη ε- ανταποκρίνεται εις παράλληλον ίδίαν περιστροφῆν, ή δε ε+

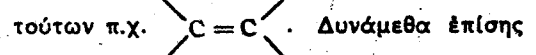


Σχ. 4.

εις άντιπαράλληλον εις τήν καμπύλην ε+ υπάρχει έλάχιστον ένεργείας και κατά συνέπειαν παριστᾶ αύτη έξλιν μεταξύ των ατόμων έν αντιθέσει πρός τήν καμπύλην ε- ήτις παριστᾶ άπωσιν καθόσον δέν παρατηρεῖται έλάχιστον.

VII. 'Ο διπλός δεσμός και ή έννοια της μεσομερείας.

Κατά τας παλαιότερας αντίληψεις ό διπλός δεσμός προέρχεται εκ του άμοιβαίου κορεσμού δύο μονάδων συγγενείας, έξ έκάστου των εις τόν δεσμόν τούτον μετεχόντων ατόμων παρίσταται δε διά διπλής γραμμῆς μεταξύ των ατόμων

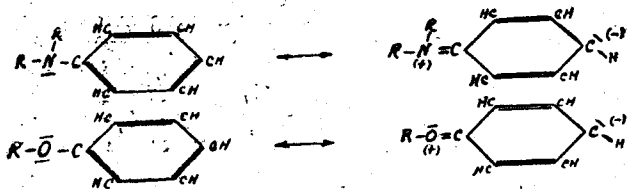


να φαντασθώμεν τόν διπλόν δεσμόν ως τόν μικρότερον δυνατόν δακτύλιον διά συνδυασμού δύο μόνον ατόμων. 'Ο δεσμός οτός παρουσιάζει πολλές και ποικίλας ιδιόρρυθμίας έναντι του άπλου, πᾶσι όμως αί γενόμεναι ύποθέσεις προς έξήγησιν τούτων δέν ήδυνήθησαν να έρμηνεύσουν τήν φύσιν του διπλού δεσμού.

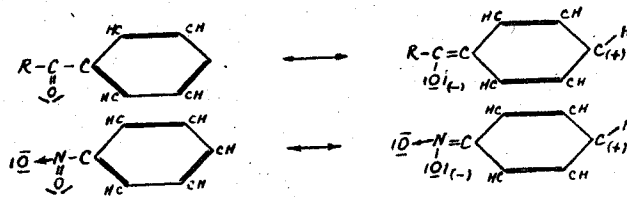
'Η ηλεκτρονιακή θεωρία παραδέχεται τέσσαρα κοινά ηλεκτρόνια, ήτοι δύο ηλεκτρονιακά ζεύγη, μεταξύ των μετασχόντων ατόμων. 'Επομένως κατά ταύτην ό διπλός δεσμός δέον να συμβολισθῆ οὕτω C=C. 'Ως γνωστόν όμως έν ηλεκτρονιακόν ζεύγος είναι αρκετόν διά τόν ατομικόν σύνδεσμον. 'Εκ πολλῶν ιδιοτήτων έξάγεται ότι τό επί πλέον τούτο ζεύγος πρέπει να έχη διαφορετικάς ιδιότητας του πρώτου.

'Ο διπλός δεσμός είναι συυφασμένος με ένα νέον είδος ηλεκτρονιακῆς ισομερείας τήν μεσομέρειαν. Βάσις της μεσομερείας είναι τό ονομαζόμενον 'ηλεκτρομερές ή E-φαινόμενον. Τούτο συνιστάται: α) από τό +E-φαινόμενον κατά τό όποιον εάν εις μόριόν τι ύποκαταστάτης φέρῃ έλεύθερον ηλεκτρονιακόν ζεύγος τό όποιον δύναται να αποδώσῃ, τό όλον μόριον λαμβάνει τήν μορφήν ενός έπαμφοτερίζοντος ίόντος, π. χ.

1) W. Heitler u. F. London, Z. f. Phys. 44, 455 (1927).



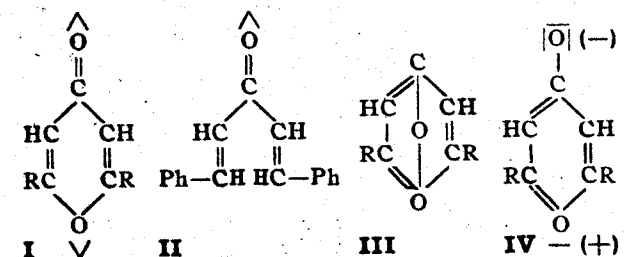
και β) από το —E—φαινόμενο κατά το οποίον επίσης μόριόν τι είναι δυνατόν να λάβη την μορφήν ενός έπαμφοτερίζοντος ιόντος, εφόσον υποκαταστή της τις δύναται να δεχθῆ ἡλεκτρονιακὸν ζευγός. Τοιοῦτοι εἶναι οἱ μετὰ γνήσιου διπλοῦ δεσμοῦ, ὡς οἱ C=O καὶ C=S οὐχὶ ὅμως καὶ ἡ ὁμάς SO₂ ἡ ὁποία ἐμπεριέχει ἡμιπολικούς δεσμούς καὶ οὐδένα γνήσιον διπλόν. Τὸ —E—φαινόμενον ἀποδίδεται καλλίτερον διὰ τὸν κάτωθι παραδειγμάτων :



Δέον ἰδιαίτερώς νὰ τονισθῆ ὅτι μόνον εἰς ἐπίπεδα μόρια εἶναι δυνατόν νὰ ἐκδηλωθῆ τοιοῦτον E—φαινόμενον.

Τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς κυματομηχανικῆς ἐξίσωσως ἧτις ἐν προκειμένῳ εἶναι συμμετρική, τοιαῦται δὲ συμμετρικαὶ ἐξισώσεις μόνον εἰς ἐπίπεδα μόρια ἐμφανίζονται. Τὸ ἡλεκτρομερές φαινόμενον παίζει σημαντικώτατον ρόλον, ὡς κατέδειξε ὁ F. Arndt εἰς τὰς ἐργασίας του περὶ τῆς γ—πυρόνης, πρὸς περιγραφήν τῶν ἐνώσεων. Θὰ ἀναφερθῶμεν καὶ ἡμεῖς ἐνταῦθα τὰς κλασικὰς ἐρεῦνας τοῦ F. Arndt¹⁾.

Ἡ γ—πυρόνη, εφόσον ὁ τύπος της εἶναι ὁ διὰ τοῦ (II) ἀποδιδόμενος, πρέπει νὰ δεικνύη ὁμοιότητα χημικῆς συμπεριφορᾶς πρὸς τὰς ἀκορέστους κετόνας τῆς μορφῆς (II) π.χ. τὴν διβενζυλακετόνην. Ἐν τοῦτοις ἐνῶ αἱ διολεφινικαὶ κετόναι εὐκόλως καὶ ταχέως δεικνύουσιν ἀπάσας τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις τῶν κετονῶν καθὼς ἐπίσης καὶ τὰς τυπικὰς τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, αἱ πυρόναι ἀντιθέτως ὑπὸ συνήθεις ἔργους σχεδὸν οὐδεμίαν κετονικὴν ἀντίδρασιν παρέχουσιν, ἀλόγονα δὲ προστιθενταί, οὐχὶ ὅμως πρὸς ἄχρσα προϊόντα, ἀλλ' ὀδηγοῦντα εἰς πολυπλόκους ἀντικαταστάσεις. Ἐπίσης ἐνῶ ἡ διβενζυλακετόνη (III) μὲ πυκνὸν θεικόν δεξὶ δίδει ἐντόνως κεχωρσμένον διάλυμα (ἀλλοχρωμία), αἱ πυρόναι διαλύονται ἀνευ ἐμφανίσεως χρώσεως τινός. Ἐπομένως ὁ συνήθης τύπος I τῆς πυρόνης δὲν ἀνταποκρίνεται πρὸς τὴν χημικὴν συμπεριφορὰν της.



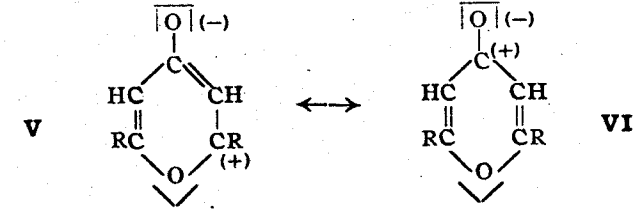
Ὁ Collie πρῶτος τὸ ἔτος 1904 ἀπέδωσεν εἰς τὴν πυρόνην τὴν μορφήν (III) προτείνας οὕτω τὸν σχηματισμὸν ἐνός ἐσωτερικοῦ ἄλατος. Ὁ αὐτὸς τύπος

(III) ἀποδίδεται ὑπὸ τῆς ἡλεκτρονιακῆς θεωρίας τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ διὰ τῆς μορφῆς (IV). Ὁ δεσμὸς δηλ. τοῦ καρβονυλικοῦ ὀξυγόνου μετὰ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ δακτυλίου δὲν εἶναι ἀτομικός, ὡς εἰς τὸν τύπον τοῦ Collie²⁾, ἀλλ' ἰοντικός. Ὁ τύπος (IV) δύναται εὐκόλως νὰ παραχθῆ ἐκ τοῦ (I) δι' ἐφαρμογῆς τοῦ E—φαινομένου, ὡς ἤδη τοῦτο ἐξετέθη. Ἐχομεν δηλ. εἰς τὸ μόριον ἓν θετικὸν καὶ ἓν ἀρνητικὸν φορτίον, ἐπομένως ἐν ἐπαμφοτερίζον ἰόν, ἓνα εἶδος βεταίνης. Εἰς τὸν τύπον (IV) οὐδεμία ὑπάρχει κετονικὴ ὁμάς καθὼς καὶ ὁ ὀλεφινικός διπλὸς δεσμὸς, ἐπομένως οὗτος ἐρμηνεύει τὴν μὴ ἐμφάνισιν τῶν χαρακτηριστικῶν ἀντιδράσεων εἰς τὴν γ—πυρόνην.

Ἐξαιρετικῶς ἐνδιαφέροντα εἶναι τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων διπολικῶν ροπῶν εἰς τὴν γ—πυρόνην. Λόγῳ τῆς ἐκπεφρασμένης ἀσυμμετρικῆς κατανομῆς φορτίων εἰς τὴν ἐπαμφοτερίζουσαν μορφήν ταύτης, ἔπρεπε νὰ αναμεινόμεν, ὡς εἰς ἄλλα ἐπαμφοτερίζοντα ἰόντα, μίαν ὀψηλὴν διπολικὴν ροπήν. Τοῦτο ὅμως δὲν συμβαίνει εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν. Ἡ μετρηθεῖσα διπολικὴ ροπή εἶναι πράγματι μεγαλύτερα τῆς ἀνταποκρινομένης εἰς τὴν κετονικὴν μορφήν, κατὰ πολὺ ὅμως μικρότερα τῆς διὰ τὴν ἐπαμφοτερίζουσαν μορφήν ὑπολογιζομένης. Ἐπίσης πλείστα ἄλλα ἰδιότητες καὶ ἀντιδράσεις ἐρμηνεύονται ὅτε μὲν βάσει τῆς κετονικῆς μορφῆς, ὅτε δὲ βάσει τῆς ἰοντικῆς. Συνεπῶς ἀμφοτέροι οἱ συντακτικοὶ τύποι δὲν εἶναι ἀπολύτως σαφεῖς, ὡς πρὸς τὴν συμπεριφορὰν τῆς γ—πυρόνης, ἀλλ' ἄλλη λοεπισκιάζοντα. Δὲν δυνάμεθα νὰ εἰπώμεν ὅτι ἡ μία ἢ ἡ ἄλλη μορφή ἀπεικονίζει τὴν πραγματικὴν κατάστασιν καὶ νὰ ἐρμηνεύσωμεν τὴν χημικὴν συμπεριφορὰν τῶν οὐσιῶν τῆς κατηγορίας ταύτης δι' ἐνός ἐνιαίου καὶ μοναδικοῦ τύπου.

Θὰ ἡδυνάμεθα νὰ σκεφθῶμεν ὅτι εἰς ἓν διάλυμα γ—πυρόνης ἔχομεν δύο εἶδη μορίων εὐρισκομένων ἐν ἰσορροπίᾳ ὅπως εἰς τὴν κετοενολικὴν μορφήν. Κατὰ τὸ εἶδος δὲ τοῦ παραγώγου τῆς γ—πυρόνης, ὡς καὶ τῶν ἐναλλασσομένων ἐξωτερικῶν ὀρων, θὰ ἀντεπροσώπευετο εἰς τὸ διάλυμα περισσότερον ἢ μία ἢ ἄλλη μορφή. Τοῦτο ὅμως εἶναι ἀδύνατον καθόσον οὐδέποτε, οὔτε εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς γ—πυρόνης, οὔτε εἰς ἄλλας ὁμοίας περιπτώσεις, καὶ ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν κετοενολικὴν ταυτομέρειαν, ὅπου πράγματι πρόκειται περὶ ἰσορροπίας δύο μορφῶν, κατωρθῶθη νὰ ἀπομονωθῆ ἀποκλειστικῶς ἡ μία μορφή, δηλ. ἡ κετονική ἢ ἡ ἰοντική. Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ παρομοίων οὐσιῶν δὲν δεικνύει τὰς τυπικὰς ἀντιδράσεις τῶν εἰς τὰς δύο μορφὰς ἀνηκουσῶν δραστικῶν ὀμάδων.

Ἡ πραγματικὴ κατάστασις τῆς γ—πυρόνης καὶ παρομοίων οὐσιῶν εὐρίσκεται μεταξὺ τῶν δύο τούτων ἢ καὶ περισσότερων ὀριακῶν μορφῶν. Εἰς τὰς ὀριακὰς μορφὰς τῆς γ—πυρόνης παραμένει ἀμετάβλητος ἡ ἀμοιβαία θέσις τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν κετοενολικὴν ταυτομέρειαν. Αἱ μορφαὶ I καὶ IV διαφέρουσιν μόνον κατὰ τὴν ἡλεκτρονιακὴν τῶν διατάξιν· ἡ ἀμοιβαία θέσις τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ, κατ' ἀντιθέσιν πρὸς τὴν ταυτομέρειαν, εἶναι πάντοτε ἡ αὐτή· πρόκειται δηλ. περὶ μιᾶς ἡλεκτρονιακῆς ἰσομερείας. Πλὴν τῶν ἀναγραφεισῶν δύο ὀριακῶν μορφῶν τῆς γ—πυρόνης, ὑπὸ ὀρισμένας περιπτώσεις, εἶναι ἀξιοὶ λόγου καὶ αἱ ἐνδιάμεσοι V καὶ VI:



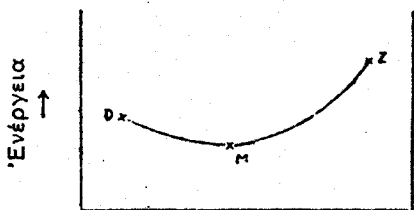
1) B. Eistert, Tautomerie u. Mesomerie s. 56.

2) Collie Journ. Chem. Soc. London 85. 973 (1904).

Μεταξύ των οριακών μορφών αναγράφομεν τὸ διπλὸν βέλος τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι αἱ μορφαὶ αὐταὶ ἀπεικονίζουν οριακὰς διατάξεις μιᾶς, μὴ δυναμένης νὰ συμβολισθῇ. Ἐνδιάμεσος κατάστασις. Ἐχομεν λοιπὸν εἰς τὸ μόριον τῆς γ- πυρόνης μίαν ἐνδιάμεσον κατάστασιν, λαμβανομένην δι' ὑπερθέσεως ὄλων των δυνατῶν οριακῶν διατάξεων. Τὸ φινόμενον τοῦτο δηλ τῆς ἐμφάνισως τῆς ἐγδιαμέσου ταύτης καταστάσεως χαρακτηρίζομεν κατὰ πρότασιν τοῦ Ingold¹⁾ ὡς *μ ε σ ο μ ε ρ ε ι α ν*. Διὰ συγκρίσεως των θερμοτήτων καύσεως γνωστῶν ἐνώσεων, ὁ F. Arndt²⁾ εἶρε ὅτι ἡ μεσομερὴς κατάστασις εἶναι ἑνεργητικῶς πτωχότερα τοῦ συνήθους πυρονικοῦ τύπου Ὑπελόγισε μάλιστα εἰς 33 θερμίδας τὴν ἐκλυομένην ἐνέργειαν κατὰ τὴν μετάβασιν ἀπὸ τὴν καθαρὰν κενὸν νικὴν μορφήν εἰς τὴν μεσομερῆ κατάστασιν. Τὴν ἐκλυομένην ταύτην ἐνέργειαν χαρακτηρίζομεν ὡς ἐνέργειαν ἠλεκτρομερισμοῦ, ἢ καλλίτερον, ὡς προσεχῶς θὰ ἴδωμεν. ὡς ἰδιαίτερον τμήμα ἐνεργείας ἢ ἐνέργειαν συντονισμοῦ.

Ἐπειδὴ εἰς ἓνα διπλὸν δεσμόν. ἰδιαίτερος μάλιστα ὅταν αἱ τετέοντες ἀτομικοὶ πυρήνες, ὡς εἰς τὴν ομάδα C=O, ἢ ὅταν τὰ ἀνθρακοάτομα τοῦ αἰθυλενικοῦ διπλοῦ δεσμοῦ εἶναι ὑποκαταστημένα διὰ διαφόρου ἠλεκτρονιακῆς συγγενείας ὑποκαταστατῶν, λαμβάνει χώραν πάντοτε ἐν E- φαινόμενον, πρέπει εἰς ὅλα τὰ ἀκόρεστα καὶ ἀρωματικά συστήματα νὰ ὑπολογίζωμεν εἰς τὴν ἐμφάνισιν τοῦ φαινομένου τῆς μεσομερείας. Οὐδὲν μόριον μὲ διπλὸν δεσμόν μεταξὺ ἀνθρακοατόμων εἶναι δυνατόν νὰ περιγραφῇ μονοπλεύρως δι' ἑνὸς τύπου. Μόνον ἡ ὑπερθέσις ὄλων των δυνατῶν οριακῶν μορφῶν εἶναι δυνατόν νὰ χαρακτηρῆσιν τὴν πραγματικῶς ὑφισταμένην κατάστασιν.

Ὁ B. Eistert³⁾ ἀποδίδει σχηματικῶς τὴν κατάστασιν μεσομερείας διὰ τοῦ σχ. 5.



Σχ. 5.

Τὸ σύμβολον D παριστᾷ τὴν διολεφινικὴν μορφήν, Z τὴν ἐπαμφοτερίζουσαν ἰοντικὴν καὶ τὸ M τὴν ἐνδιάμεσον μεσομερῆ κατάστασιν. Ἐκ τοῦ παραστατικῆν ἀπλῶς σημασίαν ἔχοντος σχήματος τοῦ, του εἶναι καταφανές, ὅτι μεταξὺ των δύο οριακῶν μορφῶν δὲν ὑφίστανται ὄρη ἐνεργείας, ὅπως π. χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς κετονοενολικῆς ταυτομερείας ἢ δύο ὀπτικῶν ἀντιπῶδων καὶ ὅτι διὰ προσφορᾶς ἐνεργείας δύναται τὸ μόριον νὰ μεταποισθῇ ἐκ τῆς καταστάσεως M πρὸς τὴν κατεῦθυνσιν D ἢ Z, χωρὶς νὰ δύναται νὰ παραμείνῃ εἰς οὐδεμίαν των μορφῶν τούτων. Τέλος ἀπὸ μετρήσεις διπολικῶν ροπῶν οἱ Birtles καὶ Hampson⁴⁾ κατέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ μεσομερεία εἶναι συνυφασμένη μὲ μίαν τάσιν πρὸς ἐπίπεδωσιν τοῦ μορίου.

VIII. Κυματομηχανικὴ ἐξηγήσις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ.

Αἱ ἀκόρεστοι καὶ ἀρωματικά ἐνώσεις δεικνύουν διαφορὰς ὡς πρὸς τὰς κεκορεσμένας δι' ἰδίαζουσῶν

φυσικῶν καὶ χημικῶν ἰδιοτήτων. Ὁ διπλὸς δεσμὸς διαφέρει ἀπὸ τὸν ἀπλὸν (διμιλοῦμεν πάντοτε διὰ δεσμοῦς μεταξὺ ἀνθρακοατόμων) εἰς τὰς ἀκολουθούσους χαρακτηριστικὰς ἰδιότητας. 1) Τὸ ἔργον διαχωρισμοῦ ἐνὸς διπλοῦ δεσμοῦ εἶναι μεγαλύτερον τοῦ τοῦ ἀπλοῦ, μικρότερον ὁμῶς τοῦ ἀθροίσματος δύο ἀπλῶν. 2) Ἡ ἀπόστασις μεταξὺ των ἀνθρακοατόμων εἰς ἓνα διπλὸν δεσμόν εἶναι μικρότερη τῆς ἀντιστοίχου ἐνὸς ἀπλοῦ. 3) Ἡ ἀπορρόφησις τοῦ φωτὸς ἀρχεται εἰς μῆκη κύματος μεγαλύτερα προκειμένου δια τὸν διπλὸν δεσμόν: ἀναλόγως τὸ διαθλαστικὸν ἰσοδύναμον τοῦ διπλοῦ εἶναι μεγαλύτερον τοῦ τοῦ ἀπλοῦ. 4) Εἰς διπλὸς δεσμοῦς εἶναι σταθερὸς εἰς στρέψιν περὶ τὸν ἄξονα συνδέσεως ὅπως ἀλλώστει ἀπαιτεῖ ἢ ὑπάρξιν Cis-Trans ἰσομερείας. Μία τοιαύτη σταθερότης διὰ τὸν ἀπλὸν δὲν ὑφίσταται ἢ πάντως ἐν ἐλαχίστῳ μέτρῳ ἔχομεν δηλ. εἰς τὸν ἀπλὸν ἐλευθέραν περιστροφήν.

Προσπάθεια καὶ θέμα τῆς θεωρίας ἦτο πάντοτε νὰ ἀναγάγῃ τὴν ἰδιορρυθμίαν τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, εἰς ἰδιορρυθμίαν κατασκευῆς των μετὰ πολλαπλοῦ δεσμοῦ ἐνώσεων. Τὸ τετραεδρικὸν πρότυπον τοῦ Van't Hoff, ὅσον ἀφορᾷ τὸν διπλὸν δεσμόν, ἐρμηνεύει τὴν σταθερότητα τούτου ἐναντι στροφῆς, δὲν ἐξηγεῖ ὁμῶς τὰς ὑπολοίπους ἀνωτέρω ἀναφερθείσας ἰδιότητας.

Ἡ ἐρμηνεία τῆς φύσεως τοῦ δεσμοῦ τούτου ἐπετεῦχθη μόνον δι' ἐφαρμογῆς κυματομηχανικῶν ἰδεῶν. Κατὰ τὴν κυματομηχανικὴν εἰς τὸν διπλὸν δεσμόν διακρίνομεν δύο εἴδη ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων ἢ συντομώτερον δύο εἴδη ἠλεκτρονίων. Εἰς μὲνον μόνον διπλὸς δεσμὸς περιέχει ἐν ζεύγος ἠλεκτρονίων ἰου εἰδους καὶ ἐν ζεύγος 2ου εἰδους, ἀμφότερα μὲ ἀντιπαράλληλον ἴδιαν περιστροφήν. Τὰ δύο εἴδη ταῦτα διακρίνομεν ὡς ἀκολουθῶς: Τὰ ἠλεκτρόνια 1ου εἰδους ἔχουν ἰδιοσυναρτήσεις, καὶ ἐπομένως κατανομήν φορτίου, συμμετρικὰς ἐκ περιστροφῆς περὶ τὴν κατεῦθυνσιν συνδέσεως. Εἰς ἓνα ἀπλὸν δεσμόν ὑπάρχουν μόνον τοιοῦτου εἰδους ἠλεκτρόνια ἕνεκα τῆς ἐκ περιστροφῆς συμμετρίας εἶναι ὁ ἀπλὸς δεσμὸς στρεπτός. Τὰ ἠλεκτρόνια 2ου εἰδους ἔχουν ἀντιστοίχως ἰδιοσυναρτήσεις μὴ συμμετρικὰς (ἀντι συμμετρικὰς). Ἐφόσον τὰ άτομα τὰ ἐνωμένα μὲ τὰ ἀνθρακοάτομα τὰ τετέοντα τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ κείνται εἰς ἓν καὶ τὸ αὐτὸ ἐπίπεδον, τὸ ἐπίπεδον τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, ἔχουν τότε τὰ ἠλεκτρόνια τὴν ἐλαχίστην ἐνέργειαν, ἐπομένως εὐσταθεῖ ἢ ἐπίπεδος διάταξις. Τὰ ἠλεκτρόνια 2ου εἰδους εἶναι χαλαρώτερον συνδεδεμένα ἀπὸ τὰ τοῦ 1ου, διότι εἰς ταῦτα τὸ ἔλκον πεδῖον τοῦ θετικοῦ πυρήνος προσατεῦται ἰσχυρότερον ἢ εἰς τὰ τοῦ 1ου. Αὐτὸ ἀκριβῶς εἶναι ἡ αἰτία τῆς ἐμφάνισως τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ φωτὸς εἰς τὰς ἀκόρεστος ἐνώσεις εἰς μῆκη κύματος μεγαλύτερα των κεκορεσμένων. Διὰ τὴν αὐτὴν αἰτίαν τὸ ἔργον διαχωρισμοῦ τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ εἶναι μικρότερον τοῦ ἀθροίσματος δύο ἀπλῶν. Κατὰ τὰ ἀνωτέρω δυνάμεθα νὰ εἰπῶμεν ὅτι τὰ χαλαρῶς συνδεδεμένα ἠλεκτρόνια 2ου εἰδους, ἀσθενέστερον συγκρατοῦν τὰ άτομα ἀμοιβαίως, ἀπὸ τὰ ἰσχυρότερον εἰς τὰ άτομα συνδεδεμένα ἠλεκτρόνια 1ου εἰδους.

Ὁ διπλὸς δεσμὸς συμβολίζεται οὕτω: $C \overset{\times}{\underset{\times}{\text{C}}} C$ ἢ $C \overset{\times}{\text{C}} C$ ἀντὶ των παλαιωτέρων $C=C$ ἢ $C:C$. Τοιού-

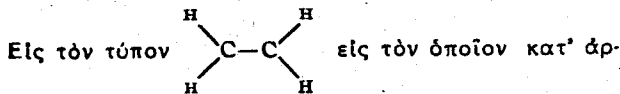
τοτρόπως γίνεται διάκρισις μεταξὺ των δύο εἰδῶν ἠλεκτρονίων.

Ὁ F. Hund¹⁾ ὀνομάζει τὰ μὲν ἠλεκτρόνια 1ου εἰδους σ- ἠλεκτρόνια τὰ δὲ τοῦ 2ου π- ἠλεκτρόνια. Ἡ διάκρισις μεταξὺ των σ καὶ π ἠλεκτρονίων δύναται νὰ γίνῃ ἐφόσον τὸ μόριον εἶναι ἐπίπεδον ὡς ἀπαιτοῦν αἱ κυματομηχανικαὶ ἐξισώσεις. Ὑπάρ-

1) Ingold, Nature (London) 133,946 (1934).
 2) F. Arndt, Soc. 604 (1935).
 3) B. Eistert Tautomerie u. Mesomerie s. 63.
 4) Birtles a. Hampson Journ. Chem. Soc. London 10 (1937).

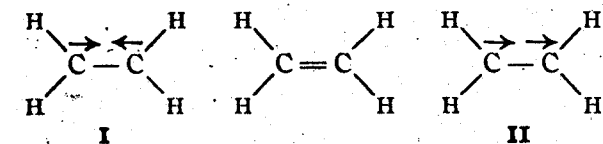
χουν δύο κατά προσέγγισιν μέθοδοι πρὸς περιγραφήν καὶ ὀπολογισμόν τῆς δράσεως ἐναλλαγῆς τῶν π—ἠλεκτρονίων εἰς ἓνα διπλὸν δεσμόν, ἐν τῷ ἠλεκτρικῷ πεδίῳ τοῦ πυρήνους, τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ Κ—φλοιοῦ καὶ τῶν σ—ἠλεκτρονίων.

Ἐφαρμογὴ τῆς α' μεθόδου ἐπὶ τοῦ αἰθυλενίου. Ἡ μέθοδος αὕτη χρησιμοποιουμένη κυρίως ὑπὸ τοῦ L. Pauling¹⁾ καὶ τῆς σχολῆς του, ἀποτελεῖ γενικεύσιν τῆς ἐπὶ τοῦ μορίου τοῦ ὕδρογόνου ἐκπονηθείσης μαθηματικῆς ἐπεξεργασίας ὑπὸ τῶν Heitler καὶ London.



χὰς συγκρατοῦνται τὰ ἀνθρακοάτομα δι' ἐνὸς ἀπλοῦ δεσμοῦ (σ—ἠλεκτρονίων), κατανέμομεν εἰς ἕκαστον ἀνθρακοάτομον ἀνά ἓν π—ἠλεκτρόνιον. Ἡ συνολικὴ κατάσταση τοῦ μορίου δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς προερχομένη ἐξ ὑπερθέσεως τῶν ἐπὶ μέρους καταστάσεων τῶν ἀτόμων χωριστὰ λαμβανομένων.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην, ἕνεκα τῆς δυνατότητος ἐναλλαγῆς τῶν ἠλεκτρονίων, γεννῶνται δύο νέα καταστάσεις διαφορητικῆς ἐνεργείας. Εἰς ἐπίπεδον διάταξιν τοῦ μορίου διακρίνομεν τὰς δύο καταστάσεις ὠρισμένης ἐνεργείας διὰ τῶν ἀκολουθῶν δύο μορφῶν (I) καὶ (II) :



Ἐν τῷ τύπῳ (I) εἶναι ἡ κατάσταση δεσμοῦ καθ' ἓν τὸ π—ἠλεκτρονιακὸν ζεύγος ἔχει ἀντιπαράλληλον ἴδιαν περιστροφήν. Ὁ τύπος (II) εἶναι κατάσταση χαλαρώσεως εἰς ἣν τὸ π—ἠλεκτρονιακὸν ζεύγος ἔχει παράλληλον ἴδιαν περιστροφήν. Διὰ τὴν βασικὴν κατάστασιν τοῦ μορίου (I), ἡ πυκνότης τοῦ φορτίου τῶν π—ἠλεκτρονίων μεταξὺ τῶν δύο ἀνθρακοατόμων εἶναι μεγαλύτερα παρὰ κατὰ τὴν ἄλλην ἐπιθεσιν τῆς πυκνότητος τοῦ φορτίου τῶν ἀτόμων, χωριστὰ λαμβανομένων. Εἰς τὴν ἐν διεγέρσει ἀντιθέτως κατάστασιν (II) εἶναι μικρότερη. Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν δύο τῶν μορφῶν ὀφείλεται εἰς τὸν διαφορὸν προσανατολισμὸν τῆς ἴδιας περιστροφῆς τῶν ἠλεκτρονίων.

Δεόν νὰ τονισθῇ ὅτι τὸσον ἡ κατάσταση ἕλξεως (I) ὅσον καὶ ἡ κατάσταση ἀπώσεως (II), δὲν προέρχονται ἐκ τῆς διαφορῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν ἰδίων περιστροφῶν τῶν ἠλεκτρονίων. Ἡ τελευταία αὕτη εἶναι οὐσιωδῶς μικρότερα ἀπὸ ἀπόψεως τάξεως μεγέθους τῆς ἠλεκτροδυναμικῆς δράσεως ἐναλλαγῆς. Ἡ κατάσταση (I) λόγῳ ἀντισταθμίσεως τῶν ἰδίων περιστροφῶν εἶναι διαμαγνητικὴ, ἡ κατάσταση (II) λόγῳ μὴ ἀντισταθμίσεως παραμαγνητικὴ.

Ἐφαρμογὴ τῆς β' μεθόδου εἰς τὸ αἰθυλένιον. Ἡ δευτέρα αὕτη μέθοδος ἀποτελεῖ ἐπιτυχήν ἐφαρμογὴν τοῦ E. Hückel²⁾, ἐπὶ τῶν ἀκορέστων ἐνώσεων, ἰδεῶν ἀναπτυχθεισῶν ὑπὸ F. Bloch ἐπὶ τῶν ἠλεκτρονίων ἀγωγιμότητος τῶν μετάλλων. Κατὰ ταύτην καὶ ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν α' μέθοδον, τὰ π—ἠλεκτρόνια κατανέμονται οὐχὶ χωριστὰ ἐπὶ τῶν ἀτόμων, ἀλλὰ ἐφ' ὀλοκλήρου τοῦ συστήματος. Ἡ εἰς ἕκαστον π—ἠλεκτρόνιον ἀνήκουσα ἰδιοσυνάρτησις καὶ ἐπομένως ἡ εἰς τὸν ὅλον χωρὸν πυκνότης φορτίου, κατανέμεται ἐφ' ὀλοκλήρου τοῦ μορίου, ὑπὲρ πάντα τὰ

ἄτομα τὰ μετέχοντα τοῦ πολλαπλοῦ δεσμοῦ. Ὑπὸ τὴν ἔννοιαν τῆς ἀτομικῆς θεωρίας τοῦ Bohr, διαγράφουν τὰ π—ἠλεκτρόνια τροχιάς περὶ τὸ σύνολον τῶν συζυγῶν ἀτόμων. Ὁμιλοῦμεν περὶ μοριακῶν τροχιῶν ἢ μοριακῶν ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων ἢ ἰδιοσυνάρτησεων. Ὁ λογισμὸς δίδει, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ἐπιπέδου διατάξεως τοῦ μορίου τοῦ αἰθυλενίου, δύο ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις (ἰδιοσυνάρτησεις) τῶν π—ἠλεκτρονίων. Καὶ κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην προκύπτουν δύο μορφαὶ ἐκ τῶν ὁποίων εἰς τὴν μίαν ὀφίσταται συνδυητικὴν κατάστασιν εἰς δὲ τὴν ἄλλην ἀπωστικὴν. Εἰς τὴν κατάστασιν δεσμοῦ εἶναι ἡ ἠλεκτρονιακὴ πυκνότης συμπεπιεσμένη μεταξὺ τῶν ἀνθρακοατόμων, ὥστε νὰ εἶναι μεγαλύτερα ἐκείνης ἢν θὰ ἐλαβανῶμεν δι' ἀπλῆς προσθέσεως τῶν ἠλεκτρονιακῶν πυκνοτήτων τῶν ἀτόμων κεχωρισμένων θεωρουμένων.

Ἡ ἐπὶ πλέον αὕτη ἐνέργεια χαρακτηρίζεται ὡς ἐνέργεια συζεύξεως. Εἰς τὴν χαλαρωμένην κατάστασιν ἀντιθέτως ἡ ἠλεκτρονιακὴ πυκνότης εἶναι μικρότερα τῆς ὑπολογιζομένης δι' ἀπλῆς ἀφαιρέσεως τῶν ἠλεκτρονιακῶν πυκνοτήτων τῶν κεχωρισμένων ἀτόμων. Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἔχομεν πάλιν μίαν βασικὴν κατάστασιν ἀλλὰ τρεῖς ἐν διεγέρσει καὶ δὴ ἡ πρώτη δταν τὸ ἓν ἄτομον εὐρίσκαται εἰς κατάστασιν δεσμοῦ καὶ τὸ ἕτερον εἰς κατάστασιν χαλαρώσεως καὶ ἀντιστρόφως, καὶ ἡ τρίτη κατάσταση δταν ἀμφότερα τὰ ἄτομα εὐρίσκονται ἐν χαλαρώσει. Τὸ π—ἠλεκτρονιακὸν ζεύγος δύνατον νὰ μετατοπισθῇ περισσότερο πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τοῦ ἐνὸς τῶν μετεχόντων ἀτόμων, ἰδιαιτέρως εἰς ἀσυμμετρικὴν ὑποκατάστασιν τοῦ αἰθυλενίου. Ἡ εἰς ἀντικατάστασιν ἐνὸς ἀνθρακοατόμου ὑπὸ ὀξυγόνου, ὡς εἰς τὴν καρβονυλικὴν δμάδα.

Ἐν τῷ κυματομηχανικῷ ὀπολογισμῷ μᾶς δίδει διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ αἰθυλενίου τέσσαρες, ὡς εἶδομεν, λύσεις. Ὡς ἐκ τούτου προκύπτει ὅτι ἐν μόριον μὲν διπλὸν δεσμὸν δὲν εἶναι δυνατόν νὰ περιγραφῇ δι' ἐνὸς μοναδικοῦ τύπου. Διὰ τὴν πραγματικὴν συμπεριφορὰν τῆς οὐσίας ταύτης δεόν νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν ὅλαι αἱ δυνατόι ὀριακαὶ μορφαὶ ἐκάστη τῶν ὁποίων χωριστὰ λαμβανομένη, δυνατόν νὰ ἔχη μόνον ἀπεικονιστικὸν χαρακτήρα.

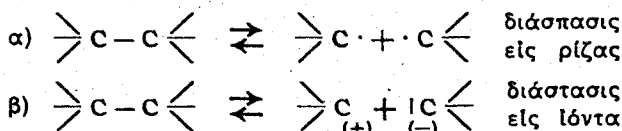
Αἱ ἀντικαταστάσεις εἰς τὸν διπλὸν δεσμὸν δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἀντιθέσεις τῶν ὀριακῶν μορφῶν τῆς μεσομερείας. Αἱ κυματομηχανικαὶ ἐξισώσεις ἀποδεικνύουν ὅτι μεσομέρεια μόνον εἰς ἐπίπεδα μόρια δύναται νὰ γίνῃ διάκρισις μεταξὺ σ— καὶ π—ἠλεκτρονίων τὰ ὁποῖα, ὡς τοιαῦτα, δύνανται νὰ ἀποκαταστήσουν καὶ νὰ συμμετάσχουν τῆς μεσομερείας τοῦ ὅλου συγκροτήματος, κατανεμόμενα, ὑπὲρ τὸ μόριον κατὰ τρόπον στατιστικῶς ὁμοίωμορφον.

β) Ἐλευθέραι ρίζαι.

I. Γενικά.

Ἐν τῷ ἀπλῶς δεσμῷ δύναται νὰ ἀρθῇ κατὰ δύο τρόπους εἴτε τὸ μέχρι τοῦδε συνδυητικὸν ἠλεκτρονιακὸν ζεύγος χωρίζεται εἰς δύο μεμονωμένα ἠλεκτρόνια (διάσπασις εἰς ἐλευθέρας ρίζας) εἴτε ὀλόκληρον τὸ ἠλεκτρονιακὸν ζεύγος μετέχει ἀποκλειστικῶς τοῦ ἐνὸς τμήματος διασπάσεως (διάσπασις εἰς ἰόντα).

Σχηματικῶς παριστάνομεν τὰ ἀνωτέρω ὡς ἐξῆς :



Εἰς τὴν πρώτην τῶν ὡς ἄνω περιπτώσεων τὰ προϊόντα τῆς διασπάσεως εἶναι ἠλεκτρικῶς οὐδέ-

1) E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie s 97.

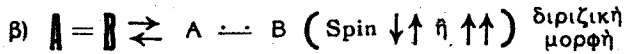
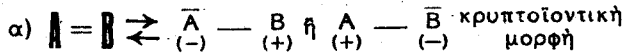
2) E. Hückel, Z. für Elektrochemie 43, 771 (1937).

τερα. "Εκαστον άτομον άνθρακος φέρει ανά έν ηλεκτρόνιον μαγνητικώς μη αντίσταθμισμένον, έμφανιζόμενου ούτω παραμαγνητισμού.

Τοιαύται ένώσεις με μαγνητικώς μη αντίσταθμισμένον μεμονωμένον ηλεκτρόνιον, χαρακτηριζόμεναι έπομένως από παραμαγνητισμόν, είναι αι όνομαζόμεναι έν τη 'Οργανική Χημεία **έλευθεραι ρίζαι** 1).

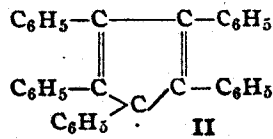
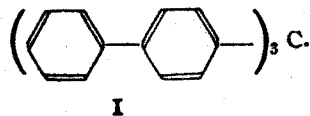
Κατ'άναλογίαν προς τόν άπλου δεσμόν, δυνατόν νά επέλθω μερικη διάσπασις και του διπλου τούτου. 'Εν τούτῳ περιπτώσει θά έπηρεασθῆ τó εύκολώτερον διεγειρόμενον π- ηλεκτρονιακόν ζεύγος, ένω άπεναντίας τα σ- ηλεκτρόνια μένουσιν πρακτικώς άνεπηρέαστα.

Σχηματικώς ταύτα παρίστανται ως άκολουθως :



Κατά τó σχ. α' έμφανίζονται έπαμφοτερίζοντα ίοντα. Είς τó σχ. β', τó όποιον ένδιαφέρει ένταύθα περισσότερο, παρατηρούμεν τά άκόλουθα: 'Εν αντίθεσει προς την άρσιν του άπλου δεσμού είς τόν διπλόν τοιοϋτον έπέρχεται άποσύζευξις του π- ηλεκτρονιακού ζεύγους, πλην όμως τó μόριον έξακολουθεί νά συγκρατηται διά τών σ- ηλεκτρονίων. 'Επομένως τά π- ηλεκτρόνια και μετά την άποσύζευξιν των, έξακολουθοϋν νά παραμένουσιν τόσον έγγύς άλλήλων, ώστε νά μη είναι άδιάφορος ó άμοιβαίος προσανατολισμός της ίδίας των περιστροφής. "Οθεν θά έχωμεν, ως και έν τῷ σχήματι β', δύο μορφάς με μη έξευγυμένον π- ηλεκτρονιακόν ζεύγος, μίαν με άντιπαράλληλον (\rightleftharpoons) και μίαν με παράλληλον (\Rightarrow) ίδίαν περιστροφήν. 'Επειδή έν ηλεκτρονιακόν ζεύγος με άντιπαράλληλον ίδίαν περιστροφήν έξακολουθεί νά έχη συνδετικόν χαρακτήρα, την μορφήν ταύτην όνομάζομεν άπλως χαλαρώσεως, ένω την μορφήν με παράλληλον ίδίαν περιστροφήν όνομάζομεν γνησίαν διριζικήν.

Είς τόν Μ. Gomberg 2) όφείλεται ή παρασκευή της πρώτης έλευθέρας ρίζης του τριφαινυλομεθυλίου. 'Εν συνεχείαι και ίδιαιτέρως διά τών εργασιών του W. Schlenk 3) και τών συνεργατών του κατεδείχθη, ότι έλευθεραι ρίζαι του τύπου του τριφαινυλομεθυλίου έμφανίζονται πάντοτε, όταν άνθρακόστος μόν είναι φορτωμένον με άρωματικούς ή άκορεστούς όποκαταστάτας δσον τó δυνατόν περισσότερους. Ούτω ένω τó τριδифαινυλομεθύλιον (I) και τó πενταφαινυλοκυκλοπενταδιενύλιον (II) άπεικονίζουσιν πλη-



ρως ριζικήν μορφήν, τó στερεόν έξαφαινυλαιθάνιον ούδέπια παρουσιάζει ριζικήν διάσπασιν, ένω είς ένα π. χ. 7% βενζολικόν διάλυμα τούτου και είς την θερμοκρασίαν του δωματίου, ύφίσταται κατά τó μικρόν ποσοστόν τών 2% διάσπασιν είς ρίζας. Πρόσφορά ένεργείας υπό μορφήν θερμότητος π. χ. αύξησης της θερμοκρασίας είς 80°, αύξάνει τó ποσοστόν της ρίζης είς 25% περίπου.

Μη άρωματικώς ύποκατεστημένον αιθάνιον δέν

παρουσιάζει καν τάσιν προς διάσπασιν. Πρώτοι και υπό ίδιαιτέρους όρους οί Paneth και Hofeditz 1) επέτυχον νά άποδείξουσιν κατά την θερμοκήν διάσπασιν του $Pb(CH_3)_4$ έν κενῷ περίπου 2 χιλ. στήλης ύδραργύρου, την ύπαρξιν έλευθέρου μεθυλίου, τó όποιον έχει έξαιρετικώς μικράν διάρκειαν ζωής (χιλιοστά του δευτερολέπτου) διμεριούμενον πάραυτα προς αιθάνιον.

'Εκ τών ανωτέρω παραδειγμάτων προκύπτει ότι διά καταλλήλου φορτίσεως τών άνθρακοατόμων του αιθάνιου με μεγάλους άρωματικούς ύποκαταστάτας, μειούται ó δεσμός τούτων σημαντικά. Πλην του τετραφαινυλομεθανίου τó όποιον είναι λίαν εύσταθές, ó Schlenk 3) επέτυχε νά παρασκευάσῃ τó πενταφαινυλαιθύλιον, ούσαν της όποίας ή ύπαρξις αντιτίθεται προς τά ανωτέρω δηλ. της μειώσεως του δεσμού τών μεσαίων άνθρακοατόμων έκ της φορτίσεως με τά άρωματικά φαινύλια.

II 'Ερμηνεία εύσταθείας έλευθέρων ριζών.

Αί σήμερον ισχύουσαι άντιλήψεις περί μεσομερείας έν συνδυασμῷ με την νέαν κβαντικήν θεωρίαν, δίδουσιν την άκόλουθον έρμηνείαν είς την προκαλούσαν την εύστάθειαν τών έλευθέρων ριζών αίτιαν.

'Η ένεργεια συνδέσεως ένός καθαρώς άλειφατικού C-C δεσμού (με σ- ηλεκτρονιακόν ζεύγος) άνέρχεται είς 72,6 περίπου θερμίδας. 'Επομένως είς την περίπτωσιν του κλασσικού άντιπροσώπου τών ριζών του τριφαινυλομεθυλίου, ίνα ούδόλας ή έλάχιστα σχηματίζεται ó αιθανικός δεσμός κατά την άλληλεπίδρασιν τών μεθυλικών ριζών, είναι άπαραίτητος ή ύπαρξις μιός λειτουργίας προσφερούσης ένεργείαν ώστε νά δύναται νά άντενεργήσῃ είς τόν δεσμόν τών σ- ηλεκτρονίων.

Μετρήσεις γινόμεναι τη βοήθειά όπτικῶν και μαγνητικῶν μεθόδων επί του βαθμού διασπάσεως συναρτήσῃ της θερμοκρασίας, προσδιώρισαν την θερμότητα διασπάσεως τη βοήθειά τών θερμοδυναμι-

$$\text{κῶν σχέσεων } K = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)u} \text{ και } Q = -\frac{R \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

δπου K σταθερά της χημικής ίσορροπίας u=συγκέντρωσις, α βαθμός διασπάσεως και T ή άπόλυτος θερμοκρασία. 'Η θερμότης Q εύρέθη και κατά τάς δύο μεθόδους ίση προς Η θερμ. κατά γραμμομόριον. "Ίνα έκ ταύτης καταλήξωμεν είς την ένεργείαν διάσπάσεως, δέον κατά τόν E. Hückel 3) νά άφαιρέσωμεν 2 θερμ. ήτοι προκύπτουσιν διά την ένεργείαν διάσπάσεως 9 θερμ. περίπου καθόσον τάς υπολοίπους μέχρι τών 72,6 δηλ. τάς 63 θερμίδας προσφέρει τó έμφανιζόμενον φαινόμενον μεσομερείας.

Τίθεται νύν τó έρώτημα πόθεν προέρχεται μία τόσον μεγάλη έκλυσις θερμότητος κατά την διάσπασιν του αιθανικού παραγώγου είς έλευθέρας ρίζας. Κατά τούς κυματομηχανικούς ύπολογισμούς τών L. Pauling και Hückel ατή όφείλεται είς την συμμετοχήν του μονήρου ηλεκτρονίου της ρίζης είς τó μέγα κοινόν π- ηλεκτρονιακόν νέφος του άρωματικού συστήματος. Τούτο σημαίνει ότι: ή προς διαχωρισμόν ένός κανονικού C-C δεσμού άναγκαία ένεργεια, προσφέρεται κατά μέγα μέρος έκ της δυνατής μεσομερείας του συνολικού συστήματος της ρίζης. Ούτω έπιτυγχάνεται ή διάσπασις ένός άπλου μεταξύ άνθρακοατόμων δεσμού και ή εύστάθεια της έλευθέρας ρίζης 4). Την έκλυομένην ένεργείαν όνομάζομεν ένεργείαν μεσομερείας (ιδιαιτέρον τμήμα ένεργείας Ws) ή ένεργείαν συντονισμού. 'Η συμμετρία

1) E. Müller, Neuere Anschauungen d. org. Chemie (1940) s. 258.

2) M. Gomberg, B. 34.2731 (1901) u. 37.2037 (1901).

3) W. Schlenk, A. 372.1 (1910) u. 394,180 (1912).

1) Paneth u. Hofeditz, B. 62, 1335 (1929) u. 64, 2702, 2708 (1931).

2) W. Schlenk, B. 55, 2285 (1922).

3) E. Hückel, Z. f. Elektrochemie 43, 827, (1937).

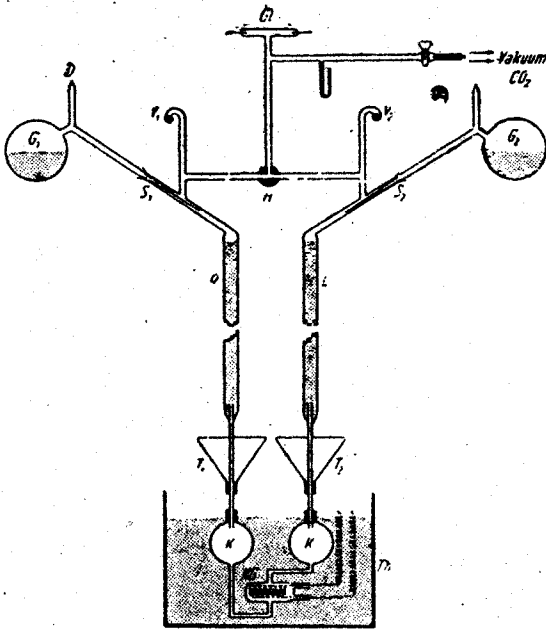
4) E. Müller, Ne. Ansch. d. org. Chem. (1940) s. 262.

Έκ τούτων τὸ πρῶτον δίσταται εἰς τὰς χρησιμοποιοθείας θερμοκρασίας καὶ ἀραιώσεις μέχρι τοῦ ποσοστοῦ τῶν 10⁰/₀, ἐνῶ τὸ τριδευκαλυομεθύλιον ἐμφανίζεται ἐντελῶς μονομερές.

II. Πειραματικὰ διατάξεις 1).

1) Συσκευὴ μετρήσεως διηλεκτρικῶν σταθερῶν. Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς διπολικῆς ροπῆς ριζικοῦ τῆς συγκεντρώσεως καὶ ἐπομένως τοῦ μοριακοῦ κλάσματος, ἡ μέτρησις τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν καὶ πυκνοτήτων εἰς διαφόρους ἀραιώσεις καὶ θερμοκρασίας.

Πρὸς μέτρησιν τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν ἐχρησιμοποιήθη ἡ μέθοδος διὰ προσδιορισμοῦ τῆς χωρητικότητος. Λόγω τῆς ἐξαιρετικῆς εὐαισθησίας τῶν ἐλευθέρων ριζῶν ἐναντί τοῦ ὀξυγόνου, ἡ πρὸς τοῦτο χρησιμοποιηθεῖσα συσκευή ἐπέτρεπε τὴν διεξαγωγὴν τῶν μετρήσεων ὑπὸ πλήρη ἀποκλεισμὸν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος· δι' ἰδιαιτέρας δὲ φροντίδος κατωρθώθη ὥστε νὰ μὴ ἔρχονται εἰς ἐπαφὴν τὰ διαλύματα τῆς ρίζης μὲ τὰ λίπη τῶν εἰς τὴν συσκευὴν ὑπαρχόντων ἐσμυρισμάτων. Ἡ πρὸς τοῦτο χρησιμοποιηθεῖσα συσκευή γίνεται καταφανῆς ἐκ τοῦ σχήμ. 6.



Σχ. 6

Τὸ δοχεῖον KG περιέχει τὸν πυκνωτὴν τῆς ὑπὸ μέτρησιν οὐσίας, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἐκ δύο σειρῶν χαλκίνων πλακιδίων ἀνά δύο εὐρισκομένον εἰς ἀπόστασιν οὐχὶ μεγαλύτεραν τῶν 0,5 χιλ. ἀπ' ἀλλήλων. Πρὸ τῆς συναρμολογήσεως καὶ τοποθετήσεως τοῦ πυκνωτοῦ ἐν τῷ οἰκείῳ δοχείῳ, τὰ ἐκ χαλκοῦ πλακίδια ἐπαργυρώθησαν καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐπεχρυσώθησαν. Δύο σμυρμάτινοι ἀγωγοὶ ὀδηγοῦν ἐκ τῶν δύο ὀπλισμῶν τοῦ πυκνωτοῦ, διερχόμενοι ἀεροστεγῶς τὸ δοχεῖον τούτου, πρὸς συσκευὴν μετρήσεως διηλεκτρικῶν σταθερῶν. Τὰ ἄκρα τῶν ἀγωγῶν τούτων ἀπὸ τῆς διόδου τῶν διὰ τοῦ δοχείου τοῦ πυκνωτοῦ καὶ μέχρι τῶν ὀπλισμῶν τούτου ἦσαν ἐκ λευκοχρῶσου.

Ἡ μέτρησις τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν ἐπετεῦ-

χθη διὰ προσδιορισμοῦ τῆς χωρητικότητος κατὰ τὴν μέθοδον τῶν ταλαντώσεων συμφωνῶν πρὸς τὴν ὑπὸ τοῦ K. Wolf καὶ Gross 1) παρεχόμενῃν συνδεσμολογίαν. Κατὰ ταύτην παρενεβάλλετο ὁ πυκνωτὴς μὲ τὴν ὑπὸ ἔρευναν οὐσίαν εἰς τὸ κύκλωμα ταλαντώσεων τῆς κατὰ K. Wolf συσκευῆς, εἰς τὴν ὁποίαν ὡς μόνην μεταβολὴν ἀναφέρομεν τὴν ἀντικατάστασιν τοῦ ρεύματος τῶν ἀνοδικῶν συσσωρευτῶν, λόγῳ τῆς ταχείας τῶν ἐξαντλήσεως, τόσον εἰς τὸ κύκλωμα ταλαντώσεων ὅσον καὶ εἰς τὸ κύκλωμα ἐνισχύσεως, διὰ συνεχοῦς ρεύματος λαμβανομένου τῆς βοηθείᾳ ἀνορθωτοῦ ἐκ τοῦ δικτύου τῆς πόλεως, ἐπιτυγχανομένης τῆς ἐπιθυμητῆς τάσεως καὶ ἀναγκαίας σταθερότητος μέσῳ ποτενσιομέτρου καὶ διατάξεως φίλτρων. Ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου τοῦ πυκνωτοῦ ἀνήρχετο εἰς 35 κυβ. ἐκ ἧ δὲ ἠλεκτροχωρητικότης τοῦ πυκνωτοῦ ἐν κενῷ εἰς 177,2 ἐκ. Ἡ τελευταία αὕτη τιμὴ καθῶς καὶ ἡ μεταβολὴ τῆς συναρτήσεως τῆς θερμοκρασίας προσδιορίσθη διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως καθαρῶτατου βενζολίου ὡς ρυθμιστικῆς οὐσίας ὑπὸ τὴν βασικὴν προϋπόθεσιν μιᾶς ἀνεξαρτήτου τῆς θερμοκρασίας πολώσεως τούτου, ἥτις ἀνέρχεται εἰς 26,58. Αἱ τιμαὶ διὰ τὰς ἀπαραίτητους πυκνότητας τούτου ἐλήφθησαν παρὰ τοῦ Estermann 2).

Τὸ διάλυμα τῆς ρίζης εὐρίσκετο εἰς τὸ δοχεῖον G1 τὸ ὁποῖον δύναται νὰ στρέφεται περὶ τὸ ἐσμύρισμα S1. Τὸ κωνικὸν τοῦτο ἐσμύρισμα καταλήγει εἰς ἐπιμήκη τριχοειδῆ ἀκίδα ἡ ὁποία ἔχει ἀσθενῶς προχαραχθῆ οὕτως ὥστε νὰ δύναται εἰς κατάλληλον στιγμὴν νὰ θραυσθῆ διὰ τῆς πτώσεως τοῦ σιδηροῦ σφαιριδίου V1 τῆς βοηθείᾳ ἰσχυροῦ μαγνήτου. Κατὰ παρόμοιον τρόπον εἶναι κατασκευασμένον καὶ τοποθετημένον τὸ δοχεῖον G2 τὸ ὁποῖον περιέχει τὴν ἀναγκαίαν ποσότητα βενζολίου, χρησιμοποιουμένου ὡς διαλυτικοῦ μέσου διὰ τὰς μετέπειτα ἀραιώσεις τῆς ρίζης. Ἀμφότερα τὰ ἐσμυρίσματα S1 καὶ S2 ἐν συνεχείᾳ εἶναι συντετηγμένα μὲ τὰς προχοῖδας R καὶ L. Αἱ προχοῖδες εἰς τὸ κάτω ἄκρον φέρουν δύο λεπτὰ τριχοειδῆ, συγκεκολλημένα ἀεροστεγῶς μὲ κόλλαν de Kotensky ὡς συγκολλητικόν. Τὰ τριχοειδῆ ταῦτα εἰσέρχονται κατὰ τι ἐντὸς τῶν προχοῖδων, ἐνῶ μὲ τὸ ἕτερον ἄκρον συγκοινωνοῦν μὲ τὰς ὑαλίνους σφαιρας K. Περιβάλλονται πρὸς τούτοις ἐξωτερικῶς ἀπὸ δύο χωνία T1 καὶ T2, δυνάμενα νὰ πληρωθοῦν μὲ ψυκτικὸν μίγμα. Ἡ τρίδος στρόφιγξ H χρησιμεύει πρὸς ἐξίσωσιν τῶν διαφορῶν πιέσεως μεθ' ἑκάστην ἀραίωσιν, εἰς τὰ δύο σκέλη τοῦ δοχείου τοῦ πυκνωτοῦ KG. Τὸ δοχεῖον τούτο καθὼς καὶ αἱ ὑαλίνου σφαῖραι K βυθίζονται ἐντὸς τοῦ θερμοστάτου Th, ἐν τῷ ὁποίῳ ἡ θερμοκρασία δύναται νὰ ποικίλῃ μεταξὺ 8⁰ καὶ 48⁰ K. Αἱ θερμοκρασίαι εἰς τὰς ὁποίας ἐμετρήθησαν αἱ διηλεκτρικαὶ σταθεραὶ ἦσαν αἱ ἑξῆς: 8⁰, 15⁰, 22⁰ καὶ 35⁰. Ἡ χρησιμοποίησις χαμηλοτέρων θερμοκρασιῶν περιορίζεται ὑπὸ τοῦ σημείου πήξεως τοῦ βενζολίου, ὑψηλοτέρων δὲ ἀπὸ τὴν ἐξάτμισιν τούτου.

Λόγῳ τῆς στενῆς περιοχῆς τῆς θερμοκρασίας εἰς ἣν διεξήχθησαν αἱ μετρήσεις καὶ ἐπομένως τῶν ὡς ἐκ τούτου προερχομένων ἀναποφεύκτων λαθῶν εἰς τὴν ἐκτίμησιν τῆς διπολικῆς ροπῆς, ἐλήφθη ἰδιαιτέρα φροντίς, πρὸς ἀντιστάθμισιν τούτων, εἰς τὸν ὅσον τὸ δυνατόν ἀκριβέστερον προσδιορισμὸν τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν καὶ πυκνοτήτων. Ἀπεδείχθη πρὸς τούτοις πλεονεκτικώτερα ἡ διεξαγωγὴ τῶν μετρήσεων εἰς κενὸν παρὰ εἰς οἰανδήποτε ἄλλην ἀτμόσφαιραν ἀδρανοῦς ἀερίου, διότι τοιοῦτοτρόπως διευκολύνεται ἀφ' ἑνὸς μὲν ἡ ἀπαλλαγὴ τῆς συσκευῆς ἀπὸ τὰ τελευταία ἰχνη ὀξυγόνου, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἀποφεύγονται αἱ ἐνοχλήσεις ἐκ τῆς παραμονῆς φυσαλίδων μεταξὺ τῶν ὀπλισμῶν τοῦ πυκνωτοῦ. Διὰ τὰ κωνικά

1) Πρὸβλ. Γ. Καραγκούνη, Γ. Δρίκου, Θ. Γιαννακοπούλου, Πρακ. Ἀκαδ. 12, 328 (1937).

1) K. Wolf u. Gross, Z. phys. Chem. (B) 14, 305 (1931).

2) Estermann, Z. phys. Chem. (B) 1, 140 (1928).

έσφυρίσματα και τας στρόφιγγας της συσκευής έχρησιμοποίηθη λίαν σκληρόν λίπος Ramsay, τὸ ὁποῖον δὲν διαρρέει ἀπὸ τοὺς ἀτμούς τοῦ βενζο-
λίου. Ὡς συγκριτικός πυκνωτὴς ἐχρησιμοποίηθη πρό-
τυπος πυκνωτὴς τῶν Spindler καὶ Hoyer.

Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο ὡς ἀκολούθως: Ἐν πρώ-
τοις ἐξεδιώχθη τῆς συσκευῆς ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀήρ
διὰ τῆς δημιουργίας κενοῦ καὶ ἐπανεὶλημένον πλύ-
σεων διὰ CO₂. Ἐν συνεχείᾳ καὶ μετὰ τὴν πλήρωσιν
τοῦ χωνίου T₁ διὰ ψυκτικοῦ μίγματος, ἐθραύσθη ἡ
τριχοειδὴς ἀκίς τοῦ δοχείου G₁ διὰ τῆς πτώσεως
τῆς σφαίρας V₁ τῆ βοηθεῖα μαγνήτου, καὶ οὕτω διὰ
στροφῆς τοῦ G₁ περὶ τὸ ἐσμίρισμα, ἀφέθη νὰ εἰσέλθῃ
εἰς τὴν προχοῖδα τὸ διάλυμα τῆς ρίζης. Εὐθύς ὡς
τὸ διάλυμα ἤρχετο εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸν ψυχόμενον
τριχοειδῆ σωλήνα ἐπήγνυτο καὶ οὕτω ἀπεφυέτο ἡ
εἰσροὴ τούτου εἰς τὸν πυκνωτὴν μετρήσεως. Μετὰ
τὴν ἀνάγνωσιν τοῦ σημείου τῆς ἀνωτέρας στάθμης
τοῦ διαλύματος ἐν τῇ προχοῖδι, ἀντεκαθίστατο τὸ ψυ-
κτικὸν μίγμα διὰ θερμοῦ ὕδατος καὶ τοιουτοτρόπως
τὸ ἐν τῇ προχοῖδι διάλυμα εἰσέρρεεν εἰς τὸν πυ-
κνωτὴν. Ὡς σημεῖον μηδὲν τῆς προχοῖδος ἐλαμβά-
νετο τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ἀνωτέραν τομὴν τοῦ
τριχοειδοῦς. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπετυγχάνετο ἡ
εἰσροὴ εἰς τὸν πυκνωτὴν διαλύματος ρίζης περίπου
35 κυβ. ἐκ. μὲ ἀκρίβειαν 0,03 κυβ. ἐκ., πρᾶγμα τὸ
ὅποσον ἦτο οὐσιώδες διὰ τὰς ἐν συνεχείᾳ ἀκόλου-
θούσας ἀραιώσεις. Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἀρχικοῦ
διαλύματος τῆς ρίζης προσδιορίζετο κατὰ τρόπον
ἐκτιθέμενον περαιτέρω. Ἐν συνεχείᾳ ἐμετράτο ἡ
χωρητικότης τοῦ πυκνωτοῦ εἰς τὰς ἀναφερθείσας
θερμοκρασίας 8°, 15°, 22° καὶ 35°. Κατὰ τὴν διεξα-
γωγὴν τῶν μετρήσεων ἀμφοτέρα τὰ τριχοειδῆ ἐκλεί-
οντο, ἀποφευγομένης οὕτω μιᾶς μεταβολῆς τῆς
συγκεντρώσεως εἰς τὸν ᾠρον τοῦ πυκνωτοῦ διὰ
τυχόν συμπεκνώσεως ἢ ἐξατμίσεως.

Μετὰ τὴν διεξαγωγὴν μιᾶς σειράς μετρήσεων
εἰς τὰς ἀναφερθείσας θερμοκρασίας, τὴν ἀρχικὴν
συγκέντρωσιν τῆς ρίζης, ἠκολούθουν παρόμοιαι με-
τρήσεις εἰς τὴν ἀμέσως μικροτέραν συγκέντρωσιν.
Αὕτη ἐπετυγχάνετο δι' ἀραιώσεως τοῦ διαλύματος
μὲ καθαρὸν διαλυτικὸν μέσον (βενζόλιον) εὐρισκό-
μενον ἐν τῷ δοχείῳ G₂. Ἡ εἰσροὴ καὶ ἡ ἐξακριβώ-
σις τοῦ ὄγκου τοῦ βενζολίου μέσῳ τῆς προχοῖδος
L, ἐγένετο ὡς ἤδη ἐξετέθη διὰ τὸ διάλυμα τῆς ρί-
ζης. Ἡ ἀνάδευσις τοῦ διαλύματος εἰς τὸ δοχεῖον
τοῦ πυκνωτοῦ ἐπετυγχάνετο διὰ ψύξεως καὶ θερμάν-
σεως ἐναλλάξ τῶν ὑάλινων σφαιρῶν K. Ἡ οὕτω
δημιουργουμένη διαφορὰ τάσεως ἀτιμών εἰς τὰ δύο
σκέλη τοῦ πυκνωτοῦ μὲ συνέπειαν τὴν ἄνοδον καὶ
κάθοδον τοῦ διαλύματος εἰς τὰς σφαίρας K, ἐπέ-
φερε ἀνάμειξιν τούτου. Κατὰ παρόμοιον τρόπον διε-
ξήγοντο αἱ μετρήσεις τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν
καὶ εἰς τὰς ὑπολοίπους ἀραιώσεις, διὰ μίαν περι-
οχὴν μεταξὺ τῶν μοριακῶν κλασμάτων 0,005 καὶ 0,020.
Ἄπασαι αἱ μετρήσεις καὶ ἐργασίαι ἐγένοντο εἰς
σκοτεινὸν δωμάτιον ἐπειδὴ εἰς τὸ φῶς ἡ ἐλευθέρα
ρίζα ἀλλοιοῦται φωτοχημικῶς.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἔδειξαν ὅτι ἡ
ἐξάρτησις τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς τῶν ἐρευνηθει-
σῶν ἐλευθέρων ριζῶν, ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν καὶ μέ-
χρι τὸ μωριακοῦ κλάσματος 0,02 εἶναι εὐθύγραμμος.

2) Μετρήσεις πυκνοτήτων. Ὁ προσδιορισμὸς τῶν
πυκνοτήτων τῶν διαλυμάτων παρουσίασε τὰς περισ-
σοτέρας δυσκολίας. Κατ' αὐτὰς ἐχρησιμοποίηθη ἡ
ἐξῆς μαγνητικὴ μέθοδος ¹⁾. Ἐντὸς ὑάλινου δοχείου
ὑπάρχει κολυμβητὴ ὑάλινος περιέχον σιδηρὸν πυ-
ρῆνα. Κάτωθεν τοῦ δοχείου τοποθετεῖται ἔξωθεν
ἰσχυρὸς ἠλεκτρομαγνήτης, ὁ ὁποῖος ἔλκει τὸν κολυ-
μβητὴν καὶ συγκρατεῖ αὐτὸν εἰς τὸν πυθμένα τοῦ
δοχείου. Διὰ βαθμιαίας μειώσεως τοῦ διαρρέοντος
τὸν ἠλεκτρομαγνήτην ρεύματος, μέσῳ παρεμβαλλο-

μένων ἀντιστάσεων, ἐπιτυγχάνεται νὰ προσδιορισθῇ
ἀκριβῶς ἡ ἐλαχίστη ἔντασις κατὰ τὴν ὁποῖαν ὁ κολυ-
μβητὴς παύει νὰ ἔλκεται ὑπὸ τοῦ ἠλεκτρομαγνή-
του καὶ ἀρχίζει νὰ ὀδεύῃ πρὸς τὰ ἄνω. Ἡ ἐλαχίστη
αὕτη ἔντασις εἶναι συνάρτησις τῆς πυκνότητος τοῦ
διαλύματος, μετράται δὲ ἀκριβῶς μέσῳ εὐαισθητοῦ
καὶ ἀκριβοῦς γαλβανομέτρου. Εἰς τὴν προκειμένην
περίπτωσιν καὶ πρὸς κάλυψιν ὀλοκλήρου τῆς περιο-
χῆς μετρήσεων τῶν πυκνοτήτων τῶν διαλυμάτων,
ἐχρησιμοποίηθησαν δύο κολυμβηταί. Δι' ἕκαστον
τούτων προσδιωρίσθη ἡ καμπύλη ἐντάσεως ρεύμα-
τος—πυκνότητος, χρησιμοποιοθέντος ὡς ρυθμιστι-
κοῦ διαλύματος μίγματος βενζολίου καὶ πετρελαϊ-
κοῦ αἰθέρος. Ἡ μέθοδος αὕτη ἔδωσε ἀρχικῶς λίαν
ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα. Σὺν τῷ χρόνῳ ὁμοῦ
ἔπαυσαν ταῦτα νὰ εἶναι ἀκριβῆ καταστροφισῶν
τῶν μονώσεων τῶν συρμάτων, καθόσον ταῦτα διερ-
ρέοντο ὑπὸ ἀρκετὰ μεγάλης ἐντάσεως ρεύματος, κυ-
ρίως κατὰ τὴν ἔλξιν τῶν κολυμβητῶν ἀπὸ τῆς ἐπιφα-
νείας εἰς τὸν πυθμένα. Ἐνεκα τούτου καὶ διότι ἡ ἀν-
τικατάστασις των δὲν ἦτο εὐχερὴς ἐγκατελείφθη καὶ
ἐχρησιμοποίηθη ἡ ἐν συνεχείᾳ περιγραφομένη μέθο-
δος μιᾶς ὀλοκλήρου σειράς κολυμβητῶν, διὰ πρώτην
φορὰν ἐφαρμοζομένη, ἐξασφαλίζουσα ταχύτητα ἐρ-
γασίας καὶ δίδουσα λίαν ἀκριβῆ ἀποτελέσματα.

Κατεσκευάσθησαν μικροὶ ἀπιοειδεῖς ὑάλινοι κολυ-
μβηταί (μεγίστη διάμετρος 4—5 χιλ.) οἱ ὁποῖοι,
ἀφοῦ ἐπληρώθησαν κατὰ τὸ ἥμισυ μὲ ἔγχροα ὑγρὰ,
συνετάκθησαν. Ὁ ὄγκος των καὶ τὸ βάρος των ἦσαν
τοιαῦτα, ὥστε ἡ πυκνότης των νὰ κατανέμεται ὁμοι-
ορῶως μεταξύ τῶν ἀραιωτέρων (ἐλαχίστη συγκέν-
τρωσις, ὑψηλὴ θερμοκρασία) καὶ τῶν πυκνοτέρων
(μεγίστη συγκέντρωσις, χαμηλὴ θερμοκρασία) διαλυ-
μάτων τῆς ρίζης, τούτέστιν νὰ κατανέμεται μεταξὺ
τῶν πυκνοτήτων 0,8500* καὶ 0,9200. Πρὸς τοῦτο κατε-
σκευάσθησαν 50 περίπου τοιοῦτοι κολυμβηταί ἐκ
τῶν ὁποίων ἐξελέγησαν 13, τῶν ὁποίων ἡ πυκνότης
κατενέμετο ὁμοιορῶως μεταξύ τῶν ὡς ἄνω ἐπιθυ-
μητῶν ὀρίων.

Τὸ ἀκριβὲς εἰδικὸν βάρος τῶν κολυμβητῶν προσ-
διορίζετο ἐντὸς καθαροῦ βενζολίου διὰ βαθμιαίας
ἀνωψώσεως τῆς θερμοκρασίας του ἀπὸ 8° εἰς 40°
καὶ ἐξακριβώσεως τῆς θερμοκρασίας εἰς ἣν αἰωρεῖ-
ται ἕκαστος κολυμβητῆς. Αἱ τιμαὶ τῶν πυκνοτήτων
τοῦ βενζολίου εἰς διαφόρους θερμοκρασίας ἐλήφθη-
σαν ἀπὸ τὰς ἐργασίας τοῦ Estermann. Μεταβολὴ τῆς
θερμοκρασίας μικροτέρα τοῦ 0,1° εἶναι ἀρκετὴ, ἵνα
αἰωρούμενος κολυμβητῆς βυθισθῇ εἰς τὸν πυθμένα
τοῦ δοχείου λόγῳ τῆς ἐπερχομένης μεταβολῆς τῆς
πυκνότητος τοῦ διαλύματος. Τοιουτοτρόπως κατὰ
τὸν προσδιορισμὸν τῆς τιμῆς τῆς πυκνότητος τῶν
κολυμβητῶν διὰ τοῦ μέσου ὄρου σειράς μετρήσεων
τόσον κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ ὕγρου ὅσον καὶ κατὰ
τὴν ψύξιν τούτου, ἐπετεύχθη νὰ περιορισθῇ τὸ λάθος
εἰς ὀλιγώτερον τῶν πέντε μονάδων εἰς τὸ 5ον δεκα-
δικὸν ψηφίον.

Εἰς τὸν πίνακα 2 ἀναγράφονται αἱ πυκνότητες
τῶν χρησιμοποιηθέντων κολυμβητῶν.

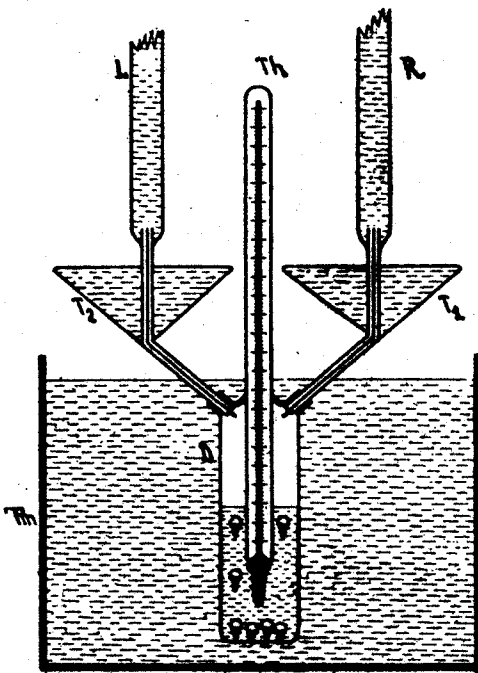
Πίναξ 2.

Αἰθ. ἀριθ. κολυμβητοῦ	Πυκνότης	Αἰθ. ἀριθ. κολυμβητοῦ	Πυκνότης
1	0.9175	7	0.88814
2	0.90233	8	0.88636
3	0.89873	9	0.88385
4	0.89361	10	0.88082
5	0.89125	11	0.87232
6	0.89088	12	0.86635
		13	0.85731

Εἰς τὸν πίνακα 2 ἡ τιμὴ τῆς πυκνότητος τοῦ ὕπ'

¹⁾ Πρὸβλ. Γ. Καραγκούνης, Γ. Δρίκος, Θ. Γιαννακό-
πουλος, Πρακτ. Ἀκαδ. 12, 832 (1937).

ἀριθ. 1 προσδιωρίσθη χρησιμοποιηθέντος ὡς ρυθμι-
στικοῦ διαλύματος μίγματος ἀλκοόλης καὶ ὕδατος.
Ὁ προσδιορισμὸς τῶν πυκνοτήτων τῶν διαλυμά-
των τῆς ρίζης ἐγένετο μέσῳ τῆς ὑπὸ τοῦ σχήμ. 7



Σχ. 7.

ἀπεικονιζομένης συσκευῆς. (Τὸ ἀνώτερον μῆμα ταύ-
της δὲν σημειοῦται ὡς ἀκριβῶς ὁμοιον πρὸς τὸ τῆς
συσκευῆς μετρήσεων διηλεκτρικῶν σταθερῶν σχ. 6).

Αὕτη ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο ὑάλινα δοχεῖα G_1
καὶ G_2 ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἐν G_1 περιέχει τὸ διάλυμα
τῆς ρίζης τὸ δὲ ἕτε-
ρον τὸ καθαρὸν δια-
λυτικὸν μέσον (βεν-
ζόλιον). Τὰ δοχεῖα
ταῦτα συνδέονται ἐν
συνεχείᾳ μετὰς προ-
χοῖδας L καὶ R , αἵ-
τινες εἰς τὸ κάτω
ἄκρον φέρουν ἀνά
ἐν τριχοειδῆς τοπο-
θετημένον ὡς καὶ εἰς
τὴν συσκευὴν τῶν
διηλεκτρικῶν σταθε-
ρῶν. Οἱ τριχοειδεῖς
σωλῆνες καταλήγουν
εἰς τὸ δοχεῖον D
προοριζόμενον διὰ
τὴν μέτρησιν τῶν
πυκνοτήτων. Ἡ σύν-
δεσις τούτων μετὰ
τὸ δοχεῖον γίνεται κατὰ
τρόπον ἀεροστεγῆ
διὰ συντήξεως. Ἐν
τῷ δοχείῳ D , εἰς τὸ
ὁποῖον βυθίζεται ἀε-
ροστεγῶς θερμόμε-
τρον μετὰ ὑποδιάρ-
σεις 0,1 τοῦ βαθμοῦ,
ἔχουν τοποθετηθῆ πλὴν τῶν 13 κολυμβητῶν καὶ ἕτε-
ροι δύο ἐπίσης ὑάλινοι, πληρωμένοι δὲ μετὰ ρινῆματα
σιδήρου κατὰ τὸ ἥμισυ. Προορισμὸς τῶν δύο τούτων
τελευταίων εἶναι ἡ ἀνάδευσις τοῦ διαλύματος κατὰ
τὴν διεξαγωγὴν τῶν μετρήσεων τῆς πυκνότητος, τῆ

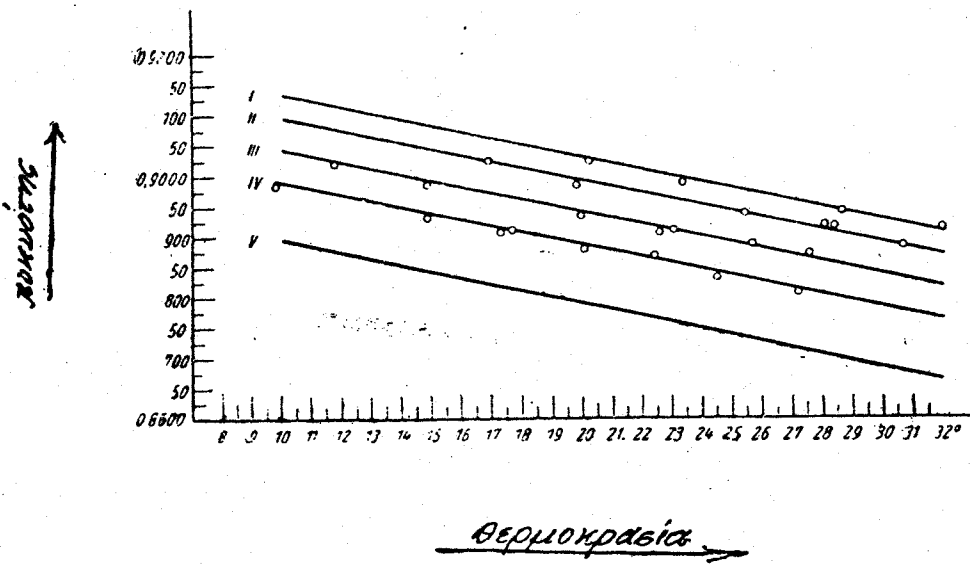
βοηθεῖα ἰσχυροῦ μαγνήτου, πρὸς ἀποφυγὴν τοπικῶν
διαφορῶν θερμοκρασίας καὶ πυκνότητος. Ἡ πλήρω-
σις τοῦ δοχείου D μετὰ ἀκριβῆ ὄγκον τοῦ ἀρχικοῦ
διαλύματος τῆς ρίζης, καθὼς καὶ ἐν συνεχείᾳ ἡ
ἐπίτευξις τῶν ἐπιθυμητῶν ἀραιώσεων ἐγένετο κατὰ
παρόμοιον ἀκριβῶς τρόπον ὡς καὶ ἡ πλήρωσις τοῦ
δοχείου τοῦ πυκνωτοῦ κατὰ τὴν μέτρησιν τῶν διη-
λεκτρικῶν σταθερῶν.

Πρὸς διεξαγωγὴν τῶν μετρήσεων τῶν πυκνοτή-
των ἐφέρετο κατ' ἀρχὰς ὁ θερμοστάτης εἰς τὴν θερ-
μοκρασίαν τῶν 8° δπου καὶ παρέμενεν ἕως ὅτου τὸ
ἔσωτερικὸν θερμόμετρον (τὸ βυθιζόμενον ἐντὸς τοῦ
διαλύματος) λάβει ἐπίσης τὴν θερμοκρασίαν τῶν 8°,
ὅποτε, τῇ προσθήκῃ ὕδατος θερμοῦ εἰς τὸν θερμο-
στάτην, ἀνυψοῦτο ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ.

Ἐπὶ συνεχῆ ἀνάδευσιν, τοῦ διαλύματος τῆς ρί-
ζης, τῇ βοηθείᾳ τοῦ μαγνήτου, παρατηρεῖτο ἡ ἀκρι-
βῆς θερμοκρασία τοῦ ἔσωτερικοῦ θερμομέτρου εἰς
τὴν ὁποίαν ὁ ἑκάστοτε κολυμβητῆς αἰωρεῖτο ἐν τῷ
διαλύματι.

Κατὰ τὴν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας μέχρι τῶν
35° περίπου, ἐπιτυγχάνετο ἡ αἰώρησις 4 ἕως 8 κολυ-
μβητῶν, ἀναλόγως τοῦ ἐξεταζομένου διαλύματος
ρίζης. Οὕτω ἐλαμβάνοντο ἀρκετὰ σημεία πρὸς κα-
τασκευὴν τῆς καμπύλης πυκνότητος—θερμοκρασίας δι'
ἑκαστον διάλυμα.

Μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς καμπύλης τῆς πυ-
κνότητος συναρτήσῃ τῆς θερμοκρασίας διὰ τὸ ἀρ-
χικὸν διάλυμα τῆς ρίζης, ἠκολούθει τὸ αὐτὸ διὰ
τὰς ἐπομένους ἀραιώσεις, ἐπιτυγχανομένων τούτων
κατὰ τὸν ἤδη περιγραφέντα τρόπον. Τὰ ἀποτελέ-
σματα τῶν μετρήσεων δεικνύουν ὅτι ἡ καμπύλη πυ-
κνότητος—θερμοκρασίας παρουσιάζει μέχρι τοῦ μο-
ριακοῦ κλάσματος 0,02 εὐθύγραμμον πορείαν. Εὐθύ-
γραμμος ἐπίσης εἶναι καὶ ἡ ἐξάρτησις τῶν πυκνο-
τήτων ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν. Αἱ παρατηρηθεῖσαι
ἀποκλίσεις ἀπὸ τῆς μέσης παράλληλον ἀνέρχονται
τὸ πολὺ εἰς 0,02.



Σχ. 8.

Εἰς τὸ σχ. 8 ἀναγράφεται ὡς παράδειγμα ἡ
καμπύλη πυκνότητος—θερμοκρασίας βενζολικῶν δια-
λυμάτων ἐξαφανιυλαϊθανίου εἰς διάφορα μοριακὰ
κλάσματα. Ἡ καμπύλη V ἀναφέρεται εἰς καθαρὸν
βενζόλιον.

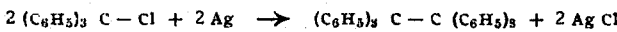
II. Παρασκευάσματα.

1) **Παρασκευή του εξαφαινυλαιθανίου.** Η προς μέτρηση της διπολικής ροπής χρησιμοποιηθείσα ποσότης εξεφαινυλαιθανίου, το οποίο το βενζολικόν διάλυμα δίσταται προς τριφαινυλομεθύλιον, παρεσκευάσθη κατά τον έπόμενον τρόπον. Πρώτον παρεσκευάσαμεν το τριφαινυλοχλωρομεθανίον, όπερ είναι απαραίτητον προς παρασκευήν του τριφαινυλομεθυλίου, κατά τόν συνήθη τρόπον από τετραχλωράν θρακα με βενζόλιον κατά Friedel—Crafts. Τουτό έν συνεχεία άπεστάθη εις ύψηλόν κενόν και τό από σταγμα έκαθαρίσθη δι' έπανειλημμένων διαλύσεων εις όλίγον βενζόλιον και καταβυθίσεων με όλίγον ξηρόν αιθέρα 1) τό ούτω ληφθέν λευκόν παρασκευάσμα έτήκετο εις 112°.

Πρός παρασκευήν διαλύματος εξαφαινυλαιθανίου, ποσότης τριφαινυλοχλωρομεθανίου άκριβώς ζυγισθείσα διελύθη εις άκριβώς μετρηθέντα όγκον καθαρωτάτου βενζολίου, και έν συνεχεία άνεταράχθη με μοριακόν άργυρον επί είκοσιτετράωρον υπό άποκλεισμόν του άτμοσφαιρικού άέρος. Ακολουθως διηθήθη εις τό δοχείον G₁ (βλέπε συσκευήν μετρήσεως διηλεκτρικών σταθερών), τό όποιον άμέσως συνετήχθη εις θεσίν D.

Τό ούτω παρασκευασθέν διάλυμα ρίζης δέν έδεικνυε αντίδρασιν άλογόνου κατά Beilstein, τό όποιον σημαίνει ότι τό διάλυμα της ρίζης, καθώς και ιδιαίτερα δοκιμή έδειξε, δέν περιείχε περισσότερο του 0,1% μη αντίδρασαν τριφαινυλοχλωρομεθανίον, πράγμα τό όποιον ούδεμίαν επίδρασιν έχει επί της διηλεκτρικής σταθεράς.

Επειδή, κατά τās αναφερθείσας αντίδράσεις και έργασίας, δέν ένγένετο έξάτμισις διαλυτικού ύγρου, προς τούτοις δέ ή λαμβάνουσα χώραν αντίδρασις κατά την έξίσωσιν:



είναι πρακτικώς πλήρης, έθέσαμεν την συγκέντρωσιν του παρασκευασθέντος διαλύματος εξαφαινυλαιθανίου ίσην προς την συγκέντρωσιν του αρχικώς ληφθέντος διαλύματος τριφαινυλοχλωρομεθανίου.

Τούτο έπεβεβαιώθη δι' ιδιαίτερας δοκιμής κατά την όποιαν τό παρασκευασθέν διάλυμα άφέθη να αντίδραση με όξυγόνον, τό δέ σχηματισθέν ύπεροξειδιον διηθήθη και έξυγίσθη. Τό ποσόν του ύπεροξειδίου, λαμβανομένου ύπ' όψει ότι μόνον τά 95% της ρίζης 2) αντίδρουόν με όξυγόνον, δικαιολογεί τόν ύπολογισμόν της συγκεντρώσεως του εξαφαινυλαιθανίου εκ του αρχικώς ληφθέντος τριφαινυλοχλωρομεθανίου.

Απασαι αι ως άνω έργασίαι διεξήχθησαν εις σκοτεινόν χώρον προς άποφυγήν φωτοχημικών μεταβολών του διαλύματος της ρίζης.

2) **Παρασκευή του τριδιφαινυλομεθυλίου.** Τουτό παρεσκευάσθη εκ βενζολικού διαλύματος τριδιφαινυλομεθυλοχλωριδίου δια είκοσιτετράωρου άνταράξεως με μοριακόν άργυρον άπουσία άτμοσφαιρικού άέρος. Τό προς τούτο άναγκαίον ποσόν τριδιφαινυλομεθυλοχλωριδίου παρεσκευάσθη από π—π—διφαινυλοβενζοφαινόνη ή όποία με πενταχλωριούχον φωσφόρον μετατρέπεται εις κετοχλωρίδιον και άκολουθως συζευγνυται κατά Friedel—Crafts με διφαινόλιον. Ο καθαρισμός ένγένετο δι' έπανειλημμένων διαλύσεων εις βενζόλιον και καταβυθίσεως δι' αιθέρος. Τό παρασκευάσμα έτήκετο εις τους 194°.

III. Αποτελέσματα μετρήσεων και συμπεράσματα.

Εις τους πίνακας 3 και 4 αναγράφονται τά άποτέλεσματα των μετρήσεων του εξαφαινυλαιθανίου \leftarrow τριφαινυλομεθυλίου και του τριδιφαινυλομεθυ-

λίου. C₁ δηλοει τό μοριακόν κλάσμα του εξαφαινυλαιθανίου ή του τριδιφαινυλομεθυλίου, ε₁₂ την διηλεκτρικήν σταθεράν, d₁₂ την πυκνότητα, P₁₂ την μοριακήν πόλωσιν του διαλύματος και P₁ την όλικήν μοριακήν πόλωσιν της έν διαλύσει ρίζης.

Πίναξ 3.

'Εξαφαινυλαιθάνιον \rightleftharpoons Τριφαινυλομεθύλιον

C ₁	ε ₁₂	d ₁₂	P ₁₂	P ₁
8°				
0.0080	2.3308	0.90309	27.647	160.0
0.0100	2.3362	0.90593	27.919	160.5
0.0130	2.3445	0.91017	28.325	160.9
0.0180	2.3580	0.91724	28.995	160.7
0.0200	2.3635	0.92007	29.263	160.7

P₁ = 160.7

15°				
0.0080	2.3155	0.89559	27.660	161.7
0.0100	2.3212	0.89842	27.933	161.9
0.0130	2.3295	0.90266	28.340	162.0
0.0180	2.3435	0.90973	29.018	162.0
0.0200	2.3490	0.91256	29.290	162.0

P₁ = 162.0

22°				
0.0080	2.3000	0.88814	27.633	162.0
0.0100	2.3055	0.89097	27.933	161.9
0.0130	2.3140	0.89521	28.344	162.3
0.0180	2.3280	0.90228	29.024	162.3
0.0200	2.3335	0.90511	29.293	162.3

P₁ = 162.1

35°				
0.000	2.2498	0.8630		
0.0080	2.2710	0.87432	27.659	161.5
0.0100	2.2765	0.87715	27.932	161.8
0.0200	2.3045	0.89129	29.297	162.4

P₁ = 162.0

Πίναξ 4.
Τριδιφαινυλομεθύλιον

C ₁	ε ₁₂	d ₁₂	P ₁₂	P ₁
8°				
0.0050	2.3253	0.89795	27.287	167.9
0.0080	2.3348	0.90164	27.713	168.1
0.0100	2.3410	0.90411	27.993	167.9
0.0150	2.3565	0.91027	28.700	167.9
0.0200	2.3720	0.91644	29.400	167.6

oP₁=167.9

15°				
0.0050	2.3092	0.89043	27.283	167.3
0.0080	2.3187	0.89413	27.710	167.8
0.0100	2.3250	0.89660	27.995	168.1
0.0150	2.3408	0.90276	28.705	168.2
0.0200	2.3565	0.90893	29.413	168.2

oP₁=167.9

22°				
0.0050	2.2935	0.88298	27.284	167.3
0.0080	2.3024	0.88668	27.704	167.1
0.0100	2.3082	0.88915	27.980	166.5
0.0150	2.3234	0.89531	28.683	166.8
0.0200	2.3385	0.90148	29.384	166.8

oP₁=166.8

32°				
0.0050	2.2718	0.87236	27.290	168.7
0.0080	2.2805	0.87607	27.708	167.6
0.0100	2.2866	0.87853	27.992	167.7
0.0150	2.3018	0.88469	28.697	167.8
0.0200	2.3168	0.89086	29.399	167.5

oP₁=167.7

1) Βλ. Gattermann-Wieland, Org. Präparate s. 331.
2) M. Gomberg a. Schöpfle, J. Amer. Chem. Soc. 39, 1664 (1917).

ZUSAMMENFASSUNG

In der Einleitung dieser Dissertation wird die Entwicklung der Theorien über die chemische Valenz, von den älteren Anfängen bis zu der neuesten wellenmechanischen Auffassung, dargelegt, worauf der Begriff der Mesomerie eingehend besprochen wird.

Im experimentellen Teil wird eine Anordnung beschrieben, welche gestattet die Dielektrizitätskonstanten und Dichten von Lösungen freier Radikale unter Ausschluss von Luftsauerstoff bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen zu ermitteln.

Im Falle der gemessenen Triphenylmethyl \rightleftharpoons Hexaphenyläthan und Tribiphenylmethyl ergibt sich aus den erhaltenen Daten, dass diese freien Radikale ein Dipolmoment Null besitzen und dass sie somit nicht polar gebaut sein können. Dieser Befund muss so gedeutet werden dass, das einsame Elektron des freien Radikals nicht an einer bestimmten Stelle des Moleküls lokalisiert ist, sondern über das ganze Molekül verteilt ist.

Dieses Ergebniss steht in Einklang mit der Theorie von Hückel, nach welcher die Dissoziation der Hexaphenyläthane in die freien Triarylmethyle durch die Wechselwirkung dieses einsamen Elektrons mit den β -Elektronen der Arylreste unter gleichzeitiger Aufrichtung der Valenzen verursacht wird.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Γ. Καραγκούνη, Φυσικοχημεία.
B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie 1938.
A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik 1938.
O. Fuchs und K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation.
E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie 1940.
Van Arkel und de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung 1931.
John Warren Williams, Molekulare Dipolmomente und ihre Bedeutung für die chemische Forschung 1930