

ΣΥΝΤΟΜΟΣ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΤΩΝ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΤΟΥ ΕΛΘΗΓΗΤΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ

Ὁ ἐπισυναπτόμενος κατάλογος ἐργασιῶν ἀναφέρεται εἰς ἐρευνητικὴν προσπάθειαν 55 ἐτῶν, ἤτοι ἀπὸ τὸ 1926 μέχρι τὸ 1981. Αἱ ἐργασίαι αὗται, δύνανται νὰ συνταχθοῦν εἰς ἑπτὰ ὁμάδας, Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ καὶ Η. Ἐκάστη ὁμάς περιλαμβάνει σειρὰν ἐργασιῶν χρονολογικῶς διαφόρων μὲν ἐτῶν, ἀλλὰ τοῦ αὐτοῦ βασικοῦ θέματος ἢ τοῦ αὐτοῦ συγκροτήματος θεμάτων. Ἡ ἐπίλυσις αὐτῶν ἐπεχειρήθη μὲ ἐκάστοτε διαφερούσας φυσιοχημικὰς μεθόδους, ἢ καὶ μὲ διαφορετικοὺς τρόπους προσπελάσεως.

Ο Μ Α Σ Α.

ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΝΘΕΣΕΩΣ ΚΑΙ ΔΟΜΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ

1, (1926)

Εἰς τὴν ὑπ' ἀριθμὸν 1 (1926) ἐργασίαν ἐπεχειρήθη μία πειραματικὴ ἀπάντησις εἰς τὸ ἐρώτημα κατὰ πόσον κατὰ τὴν ἀπόσπασιν ἑνὸς ὑποκαταστάτου ἀπὸ τὸ τετραεδρικὸν μόριον τοῦ ἀνθρακος, ἡ δομὴ αὐτοῦ παραμένει ἀναλλοίωτος, ἢ ἐάν ἐπέρχεται ἰσοπέδωσις διὰ σχηματισμοῦ ἑνὸς συμμετρικοῦ τριγωνικοῦ μορίου. Ἡ προσπέλασις τοῦ προβλήματος ἐπεδιώχθη διὰ τῆς παρασκευῆς μιᾶς ἐλευθέρου ρίζης (τρισθενῆς ἄνθραξ) εἰς ὀπτικῶς ἐνεργὰ μόρια. Ὅλαι ὁμοίαι προσπάθειαι νὰ διασπασθῇ ἡ ἐλευθέρη ρίζα, φενυλοδιφενυλο-α-ναφτυλο-μεθύλιον εἰς δύο ἀντίποδας, ἀπέβησαν ἀρνητικαί.

Τὸ ἀποτέλεσμα αὐτὸ θέτει τὸν ἐρευνητὴν πρὸ τοῦ διλήματος ἢ νὰ παραδεχθῇ ὅτι ἡ ἐλεύθερη ρίζα εἶναι ἐπίπεδος τριγωνικὴ καὶ συνεπῶς δέν δύναται νὰ γίνῃ ὀπτικῶς ἐνεργός ἢ ὅτι διὰ καθαρῶς πειραματικοῦς λόγους ἡ ἐκλογή τῶν οὐσιῶν δέν ἦτο ἡ ἐνδεδειγμένη.

Ἡ μετὰ πενταετίαν ἀπὸ τῆς δημοσιεύσεως ἀρξαμένη διείσδυσις τῆς κυματομηχανικῆς εἰς τὴν ὀργανικὴν χημείαν ἐπέβεβαίωσε πλήρως τὸ ἀρνητικὸν αὐτὸ πείραμα καθόσον αὕτη προβλέπει διὰ τὰς ἐλευθέρου ρίζας ἐπίπεδον συμμετρίαν, ὡς ἀναγκαίαν συνέπειαν τῆς μεσομερίας.

10-(1940)

Διά τῆς ὑπ'ἀριθμόν 10 -(1940) ἐργασίας δίδεται μία ἀπ'εὐθείας ἀπόδειξις τῆς ἐπιπέδου δομῆς τῆς ἐλευθέρας ρίζης καθόσον φυσικοχημικαὶ μετρήσεις δεικνύουν ὅτι ἡ ρίζα στερεῖται διπολικῆς ροπῆς.

7-(1934)

Διά τῆς ἐργασίας 7-(1934) καταδεικνύεται ὅτι δι' ἐπιδράσεως κυκλικῶς πεπολωμένου φωτός ἐπὶ τῆς ρίζης, μεταφέροντος αὐτὴν εἰς κατάστασιν διεγέρσεως, ἐγκαταλείπεται ἡ ἐπίπεδος τριγωνικὴ συμμετρία διότι διὰ ταύτοχρόνου ἐπιδράσεως ταχέων ἀντιδραστηρίων συλλαμβάνονται ὀπτικῶς ἐνεργὰ μόρια.

9-(1938)

Μία τελειῶς νέα φυσικοχημικὴ μέθοδος διασπάσεως ρακεμικῶν ἐνώσεων εἰς ὀπτικούς ἀντίποδας ἀνακοινοῦνται τὸ ἔτος 1938 διὰ τῆς ὑπ'ἀριθμόν 9 ἐργασίας. Χρησιμοποιεῖται τὸ φαινόμενον προσροφήσεως ἐπὶ στερεῶν ἐπιφανειῶν τὸ ὁποῖον ἀποδεικνύεται ὅτι εἶναι ἐκλεκτικόν διὰ τοὺς δύο ἀντίποδας ὅταν ἡ στερεὰ ἐπιφάνεια εἶναι ὀπτικῶς στροφικὴ. Ἡ πειραματικὴ διάταξις ἐγένετο διὰ τῆς στήλης τοῦ TSWETT μέ στροφικόν χαλαζίαν ὡς προσροφητικόν. Οὗτος προκαλεῖ μερικὴν διάσπασιν εἰς διερχόμενον διάλυμα ἐνὸς ρακεμικοῦ συμπλόκου ἁλατος.

14-(1951)

Τὸ ἔτος 1951, ἡ μέθοδος αὕτη, ἣτις ἐν τῷ μεταξύ ἐφηρμόσθη καὶ εἰς πολλὰς ἄλλας χώρας, διευρύνθη δι' ἐνὸς πειραματικοῦ τεχνάσματος. Ἀντιμετωπίζοντες τὴν δυσχέρειαν ἐξευρέσεως στροφικῶν κρυστάλλων εἰς μεγάλην ποσότητα, ὡς ἀπαιτεῖ ἡ στήλη τοῦ TSWETT, ἐχρησιμοποιήθησαν μὴ στροφικὰ στερεὰ ὑπόθετρα μεγάλης λεπτότητος τῶν ὁποίων αἱ ἐπιφάνειαι ἐκαλύφθησαν ὑπὸ μιᾶς διμοριακῆς στοιβάδος στροφικῶν οὐσιῶν. ὣτω δημιουργοῦνται μεγάλα στροφικὰ ἐπιφάνειαι μέ πολλὰς δυνατότητας χημικῆς συγγενείας διὰ τὴν μετέπειτα προσρόφησιν. Ὁ τρόπος τῆς πειραματικῆς ἐκτελέσεως τῆς σκέψεως αὐτῆς, εἶναι τὸ περιεχόμενον τῆς ὑπ'ἀριθμόν 14 (1951) ἐργασίας.

23-24 (1959)

& 28 (1962)

Ἡ ἀνωτέρω ἐκτεθεῖσα διάσπασις ρακεμικῆς οὐσίας διὰ τοῦ φαινομένου τῆς προσροφήσεως ἐπεξετάθη καί εἰς τὴν ἀerioχρωματογραφίαν. Αἱ ἀνωτέρω ἐργασίαι ἀναφέρονται εἰς παραδείγματα ἐξαερωθέντων ρακεμικῶν ὑγρῶν ἅτινα διερχόμενα διὰ μιᾶς ἀerioχρωματογραφικῆς στήλης ἢ ὅποια περιέχει ἀσύμμετρον οὐσίαν, ὡς στατικήν φάσιν, παρουσιάζει διχασμὸν τῶν ταινιῶν ὅπερ ὑποδηλοῖ διάσπασιν εἰς ἀντίποδας.

15(1951)

Ἡ ὑπ' ἀριθμὸν 15(1951) ἐργασία εἶναι θεωρητικοῦ περιεχομένου, Ἐπιχειρεῖται ἡ ἐξεύρεσις δομῆς τῶν ἐνώσεων τριφενυλομεθάνιον, ἐξαφενυλομεθάνιον καί τῆς ἐλευθέρας ρίζης τριφενυλομεθύλιον ὅταν εἰς τὰ μοριακὰ πρότυπα αὐτῶν δίδονται διάφορα ὑποθετικά δομαί. Ὑπολογίζονται, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς θεωρίας τῶν ὁμάδων, ὁ ἀριθμὸς τῶν κανονικῶν μοριακῶν δονήσεων καί γίνεται σύγκρισις αὐτῶν μέ τὰς εἰς τὸ ὑπερέρυθρον παρατηρουμένας συχνότητας. Συνάγεται ὅτι διὰ τὴν ἐλευθέραν ρίζαν ἡ πιθανότερα δομὴ εἶναι ἡ ἐνὸς ἐπιπέδου συμμετρικοῦ τριγώνου. Ἐπιπλέον διαπιστοῦται ὅτι αἱ δομαί αἵτινες ἐκτελοῦν τὸν μεγαλύτερον ἀριθμὸν ὀλικῶς μὴ ἐνεργῶν δονήσεων, δηλαδή μὴ ἐνεργῶν εἰς τὸ ὑπερέρυθρον καί εἰς τὸ RAMAN, ἔχουν μικρὸν ἐνεργητικὸν περιεχόμενον καί συνεπῶς εἶναι αἱ σταθερότεροι.

Ὁ συγγραφεὺς πιστεύει ὅτι τοῦτο ἀποτελεῖ μιαν γενικωτάτην ἀρχήν, ἧτις διέπει ὅλας τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις. Ὁ πειραματικὸς τῆς ἔλεγχος δυσχεραίνεται λόγῳ τοῦ ὅτι αἱ ὀλικῶς μὴ ἐνεργαί δονήσεις δέν εἶναι ἀπ' εὐθείας παρατηρήσιμοι, ἀλλὰ μόνον ἐν συνδυασμῷ μέ ἐνεργούς συχνότητας IR - ἢ RAMAN, πρᾶγμα τὸ ὅποῖον δέν συμβαίνει ἀρκούντως συχνά.

16(1951)

Εἰς τὸν αὐτὸν κύκλον σκέψεων, ὑπάγεται καί ἡ ὑπ' ἀριθμὸν 16(1951) ἐργασία. Εὐρέθη διὰ 70 διαφόρους ὑδρογονάνθρακας ὅτι αἱ θερμότητες καύσεως αὐτῶν εἶναι γραμμικαί συναρτήσεις τοῦ ἐν τῇ ἐργασίᾳ ὀριζομένου " ἀριθμοῦ ὑδρογόνων ", ὅπου διὰ κάθε ὁμάδα συμμετρίας τῶν θεω-

ρουμένων μορίων ή παριστώσα την εξάρτησιν αυτήν εύθεια έχει ίδίαν χαρακτηριστικήν κλίσιν. Συνεπώς είναι δυνατόν τῇ βοήθειᾳ τοῦ αἰθίου τῶν εύθειῶν αὐτῶν, νά συναχθῆ ἐκ τῆς θερμότητος καύσεως ή στερεόχημική δομή τοῦ μορίου.

53(1977)&
54(1978)

Μιά τελείως ἀπροσδόκητος συσχέτισις μεταξύ τῆς στερεοχημικῆς δομῆς ἑνὸς μορίου καὶ τῆς ταχύτητος μεθ' ἧς ἐξαπλοῦνται τὰ ὑγρά ἐπὶ μᾶς ὑδατικῆς ἐπιφανείας πρὸς σχηματισμὸν μονομοριακῶν στοιβάδων, περιγράφεται πειραματικῶς εἰς τὰς ὑπ' ἀριθ. 53(1977) καὶ 54(1978) ἐργασίας. Εὐρέθη ὅτι εἶναι δυνατόν νά μεταφερθοῦν μακροσκοπικαὶ ὑδροδυναμικαὶ ἀπόψεις καὶ κριτήρια εἰς τὰς κινήσεις σωματιδίων μοριακῶν διαστάσεων ὡς αὐταὶ ἐμφανίζονται εἰς μονομοριακὰς στοιβάδας, κατὰ τὴν ἐξάπλωσιν των ἐπὶ ὑδατικῆς ἐπιφανείας. Μὲ τὴν βοήθειαν δύο διαφορετικῶν πειραματικῶν διατάξεων ἐμετρήθησαν αἱ ταχύτητες ἐξάπλωσεως ἄνω τῶν 80 ὑγρῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Αὗται προσαρμόζονται εἰς μίαν καὶ μόνην εύθειαν, τῆς ὁποίας ή συντεταγμένη σ εἶναι ~~μία~~ συνάρτησις τῶν μοριακῶν διαστάσεων, ὑπολογιζομένων ἀπ' εύθείας μὲ τὴν βοήθειαν τῶν γνωστῶν ἀτομικῶν καὶ μοριακῶν προτύπων:

$$\tau = \frac{R}{\sum d_i \left(1 + \frac{2a_i}{R}\right)}$$

Ο Μ Α Σ Β'

ΙΣΧΥΡΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΑΙ

6 (1930)

Ἡ ὑπ' ἀριθμὸν 6 πειραματικὴ ἐργασία περιγράφει τὴν συναρμοδότησιν καὶ λειτουργίαν μιᾶς θερμοηλεκτρικῆς συσκευῆς πρὸς μέτρησιν τῆς θερμοκρασίας πήξεως ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων μὲ ἀκρίβειαν 0,0002°. Διὰ τὸν ἀκριβῆ προσδιορισμὸν τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐχρησιμοποιήθη μία διαφορικὴ συμβολομετρικὴ διάταξις ἐπιτρέπουσα τὸν λεπτὸν προσδιορισμὸν τῶν συγκεντρώσεων ἀκόμη καὶ εἰς περιπτώσεις ἠλεκτρολυτῶν τῶν ὁποίων αἱ δεῖκται

διαθλάσεως παρουσιάζουν μεγάλην εξάρτησιν από τό μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός.

Ἡ διάταξις ἦτο τόσο εὐπαθής, ὥστε νά δείχνη τάς ἀτομικάς διαφοράς τῶν ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων, ἀκόμη καί εἰς μεγάλας ἀραιώσεις. Τά ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἐπιτρέπουν θεωρητικά συμπεράσματα ὅπως δείχνει ἡ ἐπομένη ἐργασία 5 (1930).

5 (1930)

Τό ἀντικείμενον τῆς ὑπ' ἀριθμόν 5(1930) ἐργασίας εἶναι ἡ προσπάθεια ἀνευρέσεως μιᾶς ἐρμηνείας διά τάς διαβαθμίσεις τῶν ὁσμωτικῶν συντελεστῶν τῶν ἀλογονιδίων τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων, τάς ὁποίας δέν δύναται νά ἐρμηνεύσῃ ἡ κατά τά ἄλλα τόσο ἐπιτυχῆς θεωρία τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν τῶν DEBEY καί HUECKEL. Καθοδηγούμενοι ἀπό τά ἀποτελέσματα τῆς ὑπ' ἀριθμόν 6(1930) ἐργασίας, καταλήγομεν εἰς τό συμπέρασμα ὅτι ὁ ἀνταγωνισμός εἰς τήν ἐφυδάτωσιν τῶν δύο ἑτεροπολικῶν ἰόντων ἐξαρτᾶται ἀπό τό σχετικόν μέγεθος τῶν ἀκτίνων τῶν δύο ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου. Ὄταν τά μεγέθη τῶν ἀκτίνων, ἀνιόντος καί κατιόντος, εἶναι ἴσα ἢ καί συγκρίσιμα, τότε ἡ διαλυτότης, ἡ ἐφυδάτωσις, αἱ θερμότητες ἀραιώσεως καί οἱ ὁσμωτικοί συντελεσταί παρουσιάζουν, εἰς τήν ἀναφερθεῖσαν σειράν τῶν ἀλογονιδίων, ἕνα ἐλάχιστον. Τοῦτο προέρχεται ἐκ τῆς τότε ἐκδηλουμένης ἀνομοιογενείας τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου.

Ο Μ Α Σ Γ'

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΜΟΝΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΒΑΔΩΝ ΕΠΙ ΣΤΕΡΕΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

17(1953)
18(1953)
19(1954)

Εἰσαγωγικῶς πρέπει νά τονισθῇ ὁ πρωτοποριακός χαρακτήρ τῶν ἐργασιῶν αὐτῶν, αἵτινες ἀποτελοῦν τήν βάση διά τάς εἰς τήν ὁμάδα Γ' ἀκολουθοῦσας ἐργασίας.

Δι' ἑνός τεχνάσματος εὐρέθη μιά ἀπλή μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς ἐσωτερικῆς ἐπιφανείας μιᾶς λεπτῶς καταμερισμένης στερεᾶς φάσεως. Διεπιστώθη ὅτι ἡ Σαλόλη, ἐξαπλουμένη ἐπὶ τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας ἑνός ὑποβάθρου, ἀποκτᾶ τήν ἱκανότητα νά προκαλῆ τήν κρυστάλλωσιν ἑνός δει-

γματος ύγρᾶς σαλόλης εἰς κατάστασιν ύποψήξεως, ὅταν ὁ βαθμὸς τῆς ἐπιστρώσεως τοῦ στερεοῦ, ύπερβαίνει τὴν μονομοριακὴν στοιβάδα. Ἐκ τῶν μετρούμενων ἀριθμητικῶν τιμῶν ύπολογίζεται ἡ κατὰ γραμμάριον στερεοῦ ύποβάθρου παρουσιαζομένη ἐπιφάνεια. Περιγράφεται σειρά ἐφαρμογῶν ὡς συνέπεια τῆς βασικῆς αὐτῆς παρατηρήσεως, ἀριθ. 18 (1953).

19(1954)

Διὰ μιᾶς παρεμφεροῦς ἐπινοήσεως ἐπιτυγχάνεται εἰς τὴν ύπ' ἀριθμὸν 19 ἐργασίαν ὁ προσδιορισμὸς τοῦ σημείου τήξεως τῆς μονομοριακῆς στοιβάδος ἐπὶ τοῦ στερεοῦ ύποβάθρου. Ὁ τρόπος ἔχει ὡς ἀκολούθως: Σειρά δειγμάτων τοῦ παρασκευάσματος, ύποβάλλεται εἰς κατὰ $0,5^{\circ}$ αύξανόμενην θερμοκρασίαν καὶ ἀκολούθως ἐλέγχεται ἡ ικανότης τῶν δειγμάτων νά προκαλοῦν κρυστάλλωσιν ἑνὸς δείγματος τῆς ἐν ἐπιστρώσει οὐσίας. Ἡ θερμοκρασία ἥτις καταστρέφει τὴν ικανότητα αὐτήν, εἶναι ἡ θερμοκρασία τοῦ σημείου τήξεως τῆς μονομοριακῆς στοιβάδος. Οὕτω διαπιστοῦται ὅτι τὰ σημεῖα τήξεως τῶν ἐν ἐπιστρώσει οὐσιῶν εἶναι κατὰ πολὺ χαμηλότερα ~~τῶν~~ ^{σ.τ.} τῶν συμπαγῶν οὐσιῶν. Ἡ ταπείνωσις ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ στερεοῦ ύποβάθρου καὶ τὴν φύσιν τῆς ἐν ἐξαπλώσει οὐσίας, δύναται δέ νά φθάσῃ καὶ εἰς 30° .

Διατυποῦται ἡ ύπόθεσις, ὅτι ἡ ταπείνωσις τοῦ σημείου τήξεως ὀφείλεται εἰς τὴν μεταφορὰν ἠλεκτρονίων ἀπὸ τῆς οὐσίας εἰς τὸ ύπόβαθρον καὶ ἐπιτυγχάνεται συσχέτισις τῶν φαινομένων αὐτῶν μέ τὰς ζώνας BRILLOUIN τῆς θεωρίας τῆς μεταλλικῆς ἀγωγιμότητος εἰς μεταλλικά κρᾶματα. Περιγράφονται καὶ εἰσαγροφοῦνται καὶ ἄλλαι συνέπειαι καὶ ἐφαρμογαί.

20(1957)

Συνεχίζοντες τὰς ἐφαρμογὰς τῆς ἀνωτέρω μεθόδου παρασκευῆς μονοστοιβάδων ἐπὶ διαφόρων στερεῶν ύποβάθρων ἐξετάσθη ^{ἀπὸ} τῆ ἐπίδρασις τῶν στερεῶν ἐπιφανειῶν AgI καὶ SiO_2 ἐπὶ τοῦ ύπερερύθρου φάσματος ὀργανικῶν ἐνώσεων διὰ συγκρίσεως αὐτῶν μέ τὰ φάσματα τῶν ἐν συμπαγῇ καταστάσει.

επιφέρει
 2ων Γ - δονήσεων. Γενικῶς ἡ προσρόφησις τείνει
 νλ ἰσοπεδῶν τὰς ἐνστάσεις τῶν διαφόρων IR - ταινιῶν.

21(1957)

Τό κριότερον ἀποτέλεσμα τῆς ὑπ' ἀριε
 ήτις ἀπὸ ἀπόψεως μεθόδου βαδίζει ἐπὶ τὰ ἰ
 σίας 20, συνιστᾶται εἰς τὴν διαπίστωσιν μ
 ἐλαττώσεως τῆς ἐντάσεως τῶν δονήσεων φυσι
 νης οὐσίας σύμφωνα μὲ τὸν τρόπον προσαναπ
 ἐπὶ ~~πρ~~ τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος τοῦ σι
 ὄπερ δρᾶ πολωτικῶς.

Ἡ διαπίστωσις αὐτῆ ἐπετεύχθη διὰ κ
 γῆς τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως ὡς πρὸς τὰς διο
 κρυσταλλικοῦ πλέγματος.

25(1959)

Εἰς τὴν ἐργασίαν 25 προτάσσεται εἰ
 ματικός ὑπολογισμός τῆς ἐπιδράσεως ἐνός ϵ_i
 δίου ἐπὶ τῆς κινήσεως τοῦ ἠλεκτρικῶς φορτι
 κοῦ δονητοῦ, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον εἶμαι μία ἐ
 παρατηρουμένης πολώσεως τῆς προσροφημένης
 ἠλεκτρικόν πεδίων τοῦ ὑποβάθρου. Δίδεται
 περιγραφή τοῦ τρόπου προσανατολισμοῦ τῆς
 ὑποβάθρου. Ἐχρησιμοποιήθησαν ἑτεροπολικ
 $AgBr, AgI, NaCl, TiCl$. Δι' παρα
 ζήσεις καὶ ἐλαττώσεις τῶν ἐντάσεων εἶναι
 τὸ ἀλγεβρικόν ἄθροισμα ὄλων τῶν μεταβολῶν
 τὸ μηδέν $\sum d a_i = 0$. Τοῦτο ἰσοδυναμεῖ
 πέδωσιν τῶν ἐντάσεων τῶν ταινιῶν.

Εἰς τινὰς περιπτώσεις ἐμφανίζονται
 ὀφειλόμενα εἰς τὴν διὰ τῆς πολώσεως προκ
 γῆν τῆς συμμετρίας τοῦ μορίου, καθόσον ἡ
 ἐμφανιζομένων νέων ταινιῶν ἀντιστοιχεῖ εἰ
 δομήσεων ἐνεργῶν εἰς ~~αὐτὰς~~ RAMAN.

20 $\psi^2 \rho^2$

29 & 30 (1962) Ἐπί τῆς προηγηθείσας ἔργασίας χρησιμοποιηθεῖσα πειραματική τακτική ἐφημερόσθη καί εἰς τὰς δύο ἀκολουθούς ἔργασίας 29 καί 30 (1962), ὅπου διά πρώτην φοράν εἰς τήν Βιβλιογραφίαν, ἐμετρήθησαν τὰ φάσματα RAMAN οὐσιῶν εἰς κατάστασιν πρόδροφῆσεως. Διά συγκρίσεως αὐτῶν μέ τὰ φάσματα RAMAN, εἰς συμπαγῆ κατάστασιν, διαπιστοῦνται μεταβολαί συμμετρικῶς ἀντιστοιχοῦσαι εἰς τὰς παρατηρηθείσας μεταβολάς τῶν IR - φασμάτων, δηλαδή 1) τήν ἐξίσωσιν τῶν ἐντάσεων τῶν ταινιῶν, 2) τήν ἐλαφράν μετατόπισιν τῶν μεγίστων ἐκπομπῆς, 3) καί τήν ἐνίοτε ἐμφάνισιν νέων ταινιῶν, τῶν ὁποίων ἡ συχνότης συμπίπτει μέ τήν συχνότητα ἐνεργῶν δονήσεων εἰς τό ὑπερέρυθρον. Τό κυριότερον ἀποτέλεσμα τῆς ἔργασίας αὐτῆς, τό ὅποιον ἔχει πρακτικήν σημασίαν διά τήν βασικήν ἔρευναν τῶν φασμάτων RAMAN, εἶναι ἡ παρατήρησις ὅτι διά τῆς προσροφῆσεως ἀποσβαίνεται τυχόν φθορισμός τῆς οὐσίας ὥστε νά εἶναι δυνατή ἡ λήψις φασμάτων RAMAN καί φθοριζουσῶν οὐσιῶν. Τοῦτο δέν ἦτο δυνατόν λόγῳ τῆς συγκαλύψεως αὐτῶν ὑπό τῆς ἀκτινοβολίας φθορισμοῦ.

42(1972)
 Παπαθωχίου
 Μαυρογιάννου

Καί μία ἄλλη δυνατότης προκύπτει ἐκ τῆς ἐξετάσεως τῶν φασμάτων εἰς κατάστασιν προσροφῆσεως. Εἶναι ἡ διάγνωσις κατά πόσον μία μοριακή δόνησις εἶναι ἐκφυλισμένη ἢ μή. Ὄταν δύο ἢ καί περισσότεραι μοριακαί δομαί συμπίπτουν εἰς τό ἐνεργητικόν των περιεχόμενον, τότε συμπίπτουν καί τὰ μέγιστα ἐκπομπῆς ἢ καί ἀπορροφῆσεως καί οὕτω ἐμφανίζουσι μίαν καί μόνην ἐνιαίαν ταινίαν. Ἡ κατάσταση λέγεται τότε ἐκφυλισμένη. Διά τῆς προσροφῆσεως ὅμως γίνεται διά τῆς πολωτικῆς ἐπάσεως τοῦ ὑποβάθρου μία μετατόπισις τοῦ ἐνεργητικοῦ περιεχομένου τῶν διαφόρων αὐτῶν δομῶν. Οὕτω αἴρεται ὁ ἐκφυλισμός καί ἀναμένεται αἱ ἐνιαῖαι ταινίαι νά ἐμφανισθοῦν διχασμένα. Ἡ πειραματική ἀπόδειξις αὐτῆς τῆς προσδοκίας, ἐγένετο διά πρώτην φοράν διά τῆς ὑπ' ἀριθμόν 42 ἔργασίας, εἰς τό μῦρον τῆς οὐροτροπίνης.

Καί ἐδῶ αἱ ἐντάσεις τῶν ταινιῶν, ἐξισοῦνται κατά τρόπον, ὥστε νά ἰσχύη $\sum I_{a_i} = 0$.

Ὁδηγούμεθα ἀπροσδοκῆτως εἰς ἓνα νέον κριτήριο διακρίσεως μεταξύ φυσικῆς καὶ χημικῆς προσροφήσεως. Εἰς μὲν τὴν πρώτην ἡ πόλωση προκαλεῖ μόνον μετατόπισιν τῶν ἠλεκτρονίων ἐντός τοῦ μοριακοῦ πλαισίου, ὅποτε τὸ ὀλικόν ἠλεκτρονιακόν νέφος διατηρεῖ σταθερῶς τὴν ἀρχικὴν του τιμὴν. Συνεπῶς τὸ ἀλγεβρικόν ἄθροισμα τῶν μεταβολῶν τῶν ἐντάσεων ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν. Εἰς τὴν περίπτωσιν χημικῆς προσροφήσεως ἀντιθέτως, γίνεται ἐκτός τῆς πόλωσης καὶ ἀνταλλαγὴ ἠλεκτρικῶν φορτίων μὲ τὸ ὑπόβαθρον ὅποτε τὸ ἀλγεβρικόν ἄθροισμα τῶν ἐντάσεων εἶναι μεγαλύτερον τοῦ μηδενός, ὅταν ἠλεκτρικά φορτία ἔχουν εἰσρεύσῃ ἀπὸ τὸ ὑπόβαθρον εἰς τὸ μόριον καὶ ἀντιστρόφως εἶναι μικρότερον τοῦ μηδενός ὅταν τὸ μόριον δίδει φορτία εἰς τὸ ὑπόβαθρον. Τὸ τελευταῖον γεγονός ἐξηγεῖ τὸ ^{τὴν μεγαλύτερον ἰσχύον} ~~το~~ ισχυρότερον τῆς χημικῆς προσροφήσεως, ἐν συγκρίσει μὲ τὴν φυσικὴν.

32(1964)

Καραγιάννης

Παρατηροῦνται εἰς τὴν ὑπ' ἀριθ. 32 ἐργασία φάσματα πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ ὀργανικῶν οὐσιῶν εἰς κατάστασιν προσροφήσεως. Διαπιστοῦται ὅτι παρά πάσαν πρόβλεψιν εἶναι δυνατόν νά γίνῃ καταγραφή αὐτῶν. Εἰς τὸ παράδειγμα τῆς μεσιτυλένης ἐν προσροφῆσει ἐπὶ λεπτῶς κ \times π αμερισμένου SiO_2 καταδεικνύονται αἱ ἐξῆς ἀλλοιώσεις τῶν NMR - ταινιῶν διὰ τῆς προσροφήσεως: Διαπλάτυνσις τῶν ταινιῶν κατὰ τρόπον ἐξαρτώμενον ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν προσροφημένων στοιβάδων, ριζικὴ μεταβολὴ εἰς τὸν λόγον τῶν ἐντάσεων τῆς CH_3 ὡς πρὸς τὴν CH ὁμάδα προδίδοντα τὴν μεταβολὴν εἰς τὸν πληθωρισμὸν τῆς ²³⁵ (διεγέρσει καταστάσεως διὰ τῆς προσροφήσεως, καὶ τὴν καταστροφὴν τῆς λεπτῆς ὑφῆς, εἰς τὴν περίπτωσιν προσροφημένης πυριδίνης, δηλούσης τὴν ισχυρὰν ἐπίδρασιν τοῦ πεδίου τοῦ ὑποβάθρου εἰς τὸ SPIN - SPIN.

Αἱ ἐκ τῶν παρατηρήσεων αὐτῶν διαγραφόμεναι προοπτικαὶ εἶναι ὅτι κατορθοῦται νά μετρηθῶσιν NMR φάσματα διαλυτῶν οὐσιῶν, ἀρκεῖ αὐταὶ νά μεταφερθῶσιν εἰς κατάστασιν προσροφήσεως καὶ ὅτι ἐπιτυγχάνονται πληροφορίαι ὡς πρὸς τὰς ἀκριβεῖς θέσεις ἐπικολλήσεως τῶν μορίων ἐπὶ τοῦ ὑποβάθρου.

34 (1966)

Είς εκτέλεσιν τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθεισῶν προθέσεων ἐξητάσθησαν εἰς τὴν ἐργασίαν 34(1966) τὰ NMR - φάσμα-
 τα μιᾶς σειρᾶς ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐν προσροφήσει, ἐπὶ SiO_2 εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Διεπιστώθησαν αἱ ἐξῆς
 κανονικότητες: (α) τὸ εὖρος τῶν NMR - ταινιῶν εἶναι
 ἀντιστρόφως ἀνάλογον τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τοῦ μοριακοῦ
 βάρους τῆς προσροφημένης οὐσίας. (β) Τὸ εὖρος τῶν ται-
 νιῶν εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογο τῆς τετραγωνικῆς ρίζης
 τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας. Τοῦτο ὀδηγεῖ εἰς τὸ συμπέ-
 ρασμα ὅτι τὸ εὖρος τῶν ταινιῶν ὀρίζεται ἀπὸ τὴν εὐκίνη-
 σίαν τῶν προσροφημένων μορίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ
 ὑποβάθρου.

Τὰ NMR- φάσματα τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης, εἰς δια-
 φόρους θερμοκρασίας ἐπιτρέπου τὴν παραδοχὴν ὅτι ὑφίσταν-
 ται γέφυραι ὑδρογόνου μεταξύ τῶν ὑδρογόνου τῆς OH - ὀμά-
 δος καὶ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ SiO_2 μορίου τοῦ ὑποβάθρου.

Ἡ παραφορμαλδεΐδη, εὐρίσκεται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας
 τοῦ SiO_2 , εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας τῆς τριμεροῦς μὲ τὴν
 μονοερῆ τῆς μορφήν. Διὰ μετρήσεων τῶν NMR - φασμάτων
 εἰς διαφόρους θερμοκρασίας κατέστη δυνατὸς ὁ προσδιορι-
 σμὸς τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως, τῆς σταθερᾶς τῆς διαστάσεως
 καὶ τῆς θερμότητος πολυμερισμοῦ τῆς ἀναφερθείσης ἰσορρο-
 πίας.

35(1969)

*Παρατηρήσεις
 ἐπὶ τὴν ἐργασίαν*

Μίαν νέαν ἐφαρμογὴν τῆς NMR μεθόδου εἰς φυσικοχη-
 μικά προβλήματα περιγράφεται εἰς τὴν ὑπ' ἀριθμὸν 35(1969)
 ἐργασίαν. [Προσδιορίζεται κατὰ ἰδιόρρυθμον τρόπον τὸ
 σημεῖον τήξεως μονοστοιβάδων ἐπὶ στερεῶν ὑποβάθρων χρη-
 σιμοποιοῦντες πρὸς τοῦτο τὴν ἐξάρτησιν τοῦ εὗρους τῶν
 NMR - ταινιῶν, ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Εἰς τὸ σημεῖον
 μεταβάσεως ἀπὸ τὴν στερεάν εἰς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν, δηλ.
 εἰς τὸ σημεῖον τήξεως αἱ ταινίαι γίνονται αὐστηρότεραι
 λόγῳ τῆς μεγαλυτέρας εὐκινήσεως τῶν μορίων, προκαλοῦ-
 σης ἐξουδετέρωσιν τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου, ὅπερ περιβάλλ-
 λει τὸ ὑπὸ μέτρησιν μόριον. Εὐρέθη οὕτω ὅτι τὸ σημεῖον
 τήξεως μονοστοιβάδων ὑπὸ ^{ἐπὶ} στερεοῦ ὑποβάθρου εἶναι κατὰ πο-
 λὺ χαμηλότερον τοῦ σημείου τήξεως τῆς συμπαγοῦς οὐσίας.

Τοῦτο ἀποτελεῖ ἐπιβεβαίωσιν τῶν διὰ μιᾶς τελείως διαφορετικῆς μεθόδου ἀποκτηθέντων ἀποτελεσμάτων τῆς ἐργασίας 19 (1954).

39 (1970)

Σταβινοπούλου

Εἰς τὴν ὑπ' ἀριθ. 39, 1970 ἐργασίαν ἐκτίθενται εἰσαγωγικῶς οἱ λόγοι διὰ τοὺς ὁποίους ἐγένετο ἐπιλογή τοῦ LiF ὡς ὑποβάθρου καὶ τοῦ αἰθυλικοῦ αἰθέρος ὡς προσροφημένου μορίου διὰ νὰ διερευνηθῇ ἡ ἐξάρτησις τῆς μορφῆς τῶν NMR - φασμάτων ἀπὸ τὸν ἀριθμὸ τῶν προσροφημένων στοιβάδων, τὴν ἔντασιν τοῦ ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου καὶ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Διαπιστοῦται ὅτι τὰ δύο NMR σήματα τοῦ αἰθυλεθέρος, ἀνήκοντα εἰς τὴν CH_3 καὶ CH_2 ὁμάδα, εὐρίσκονται συνηνωμένα ὑπὸ μίαν πλατειάν ταινίαν NMR εἰς τὰ δείγματα μονομοριακῶν ἐπιστρώσεωφ. Τὸ μέγιστον ἐμφανίζει μετατόπισιν ὡς πρὸς χαμηλά μαγνητικά πεδία. Ἡ ταινία δέν παρουσιάζει φαινόμενα κορεσμοῦ. Ἀντιθέτως τὰ δείγματα ἅτινα ἀνταποκρίνονται εἰς διμοριακὴν ἐπίστρωσιν ἐμφανίζουν ἀμφότερα τὰ σήματα NMR τῶν ὁμάδων CH_3 καὶ CH_2 ἐλαφρῶς μετατοπισμένα καὶ διαπλατυσμένα, καὶ παρουσιάζουν λίαν χαρακτηριστικὰ φαινόμενα κορεσμοῦ, δηλ. συμπεριφέρονται ὅπως τὰ ὑγρά, ἔχοντα μεγάλην εὐκινησίαν τῶν μορίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ LiF . Συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ σημεῖον προσαρτήσεως τοῦ μορίου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ LiF εἶναι τὸ ὀξυγόνον, ἢ ὅποια ποῖώνει τὸ ἠλεκτρικὸν νέφος τοῦ ὀξυγόνου καὶ ἐξ ἐπαγωγῆς ἀπογυμνώνει τοὺς ὑπολοίπους πυρῆνες τοῦ μορίου.

37 (1970)

Σταβινοπούλου

Εἰς τὴν ἐργασίαν αὐτὴν διαξάγονται μετρήσεις τῶν φασμάτων τοῦ ὀξικοῦ ὀξέως προσροφημένου ἐπὶ SiO_2 καὶ αἰθυλικοῦ αἰθέρος ἐπὶ LiF . Τὰ παρασκευάσματα δέν παρουσιάζουν φαινόμενα κορεσμοῦ δι' ἐντάσεις μαγνητικοῦ πεδίου μέχρι 0,5 mG, ἐφ' ὅσον ἡ ἐπίστρωσις δέν ὑπερβαίνει τὴν τιμὴν μιᾶς μονομοριακῆς στοιβάδος. Ὄταν ἡ κατάληψις τῆς ἐπιφανείας ὑπερβῇ τὴν τιμὴν αὐτήν, τότε τὰ τμήματα τῆς οὐσίας τὰ ἀνήκοντα εἰς τὰς ἀνωτέρας στοιβάδας, παρουσιάζουν φαινόμενα κορεσμοῦ καὶ συνεπῶς συμπεριφέρονται ὡς ὑγρά. Ἐπὶ τῆς διαφορῆς αὐτῆς συμπεριφορᾶς, μονοκαὶ πολυστοιβάδων, δύναται νὰ στηριχθῇ πειραματικὸν κριτήριον διὰ τὴν ὕπαρξιν μονοστοιβάδων.

Αί μετατοπίσεις τῶν ταινιῶν τοῦ αἰθέρος ἀνέρχονται εἰς 451 Hz πρὸς χαμηλότερα πεδία. Ἀκολουθεῖ λεπτομερῆς διερεύνησις τοῦ φάσματος τοῦ ὀξικού ὀξέος ἐν ἐξαρτήσει ἀπὸ τὸν βαθμὸν ἐπιστρώσεως καὶ τὴν θερμοκρασίαν.

43(1972)

Ταχυσκόπιο

Καταμετρῶνται τὰ NMR-φάσματα τοῦ διισοπροπυλικοῦ καὶ τοῦ διισοβουτυλικοῦ αἰθέρος εἰς κατάστασιν προσροφήσεως ἐπὶ LiF ἐπιφανειῶν. Διὰ καταλλήλου χειρισμοῦ τῆς ἀθροιστικῆς ἠλεκτρονιακῆς συσκευῆς TIME AVERAGE COMPUTER, ἐνισχύονται τὰ ἀσθενῆ σήματα πολυμοριακῶν καὶ μονομοριακῶν στοιβάδων καὶ ἐκ παραλλήλου ἐπιτυγχάνεται λέπτυνσις τῶν ταινιῶν συναρτήσει τοῦ ἀριθμοῦ σαρώσεων. Οὕτω καθίσταται δυνατὴ ἡ παρατήρησις καὶ καταγραφή τῆς λεπτῆς ὑφῆς τῆς συζεύξεως SPIN-SPIN τριμοριακῶν στοιβάδων. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν μονομοριακῶν στοιβάδων, ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου τοῦ ὑποστρώματος εἶναι πολὺ ἰσχυρῆ, ὥστε νά μὴν εἶναι δυνατὴ ἡ παρατήρησις τυχούσης λεπτῆς ὑφῆς. Ἀκολουθεῖ λεπτομερῆς συζήτησις τῶν παρατηρουμένων μετατοπίσεων τῶν σημάτων. Ἀριθμὸς ἐργασίας 43(1972).

Ο Μ Α Σ Δ'

ΔΡΑΣΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΩΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ

22(1958)

Αἱ ἐργασίαι τῆς ὁμάδος Δ, βασίζονται ἐπὶ τῆς γενομένης ὑποθέσεως ὅτι ἡ χημικὴ δομὴ ἑνὸς ἰδανικοῦ ἀντιδιαβρωτικοῦ ἔναντι ὀξέων, πρέπει νά εἶναι τοιαύτη, ὥστε ἀφ' ἑνὸς μὲν δι' ἀτόμων ἔχοντα ἰσχυρὴν χημικὴν συγγένειαν πρὸς τὸν σίδηρον, νά συγκρατῶνται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας του ἀφ' ἑτέρου τὰ μοριακὰ ἐνδιάμεσα νά εἶναι τόσο μικρά ὥστε νά μὴν ἐπιτρέπουν τὴν διόδον ἰόντων ὑδρογόνου, ^ἢ ~~ἢ~~ εἶναι γενικῶς ἀπαραίτητα ἀπαρχὴ μιᾶς διαβρώσεως. Εἰς τὴν ὑπ' ἀριθμὸν 22, 1958 ἐργασίαν ἐπελέγησαν πρὸς τοῦτο ὀργανικαὶ ἐνώσεις θείου ὡς προσροφητικὰ λόγῳ τῆς εἰσχωρήσεως τῶν δ-ἠλεκτρονίων τοῦ θείου εἰς τοὺς ἐνεργειακῶς κενοὺς σταθμοὺς τοῦ ἀτόμου τοῦ σιδήρου. Ἀκολουθῶντες πειραματικῶς τὴν σκέψιν αὐτὴν παρεσκευάσαμεν ^{5αμ.εν} βενζολικὰ παράγωγα διαφδρομοριακοῦ βάρους, περιέχοντα θεῖον, διὰ συνθέσεως τόσο γραμμικῶν, ὅσον καὶ δικτυωτῶν ὑφιπολυμερῶν. Πράγματι

διαπιστοῦται ὅτι ἡ προστατευτική ἰκανότης τῶν παρασκευασθεισῶν ἐνώσεων ἀύξάνει ἀπὸ 0% διὰ τοῦ χαμηλοῦ μοριακοῦ βάρους, ἕως 73% διὰ τὰ γραμμικά καὶ 96% διὰ τὰ δικτυωτὰ πολυσουλφίδια.

26 (1960)

Ἐν τῇ περαιτέρω ἐπεξεργασίᾳ τῆς ἐκτεθείσης ὑποθέσεως, ^{ἔσχετο} συνετέθη ~~ἡ~~ σειράν δικτυωτῶν ὑφιπολυμερῶν, ἐπιδιώκοντες ὅσον τὸ δυνατόν λεπτότερον μοριακὸν πλέγμα. Εἰς τὴν ὑπ' ἀριθμὸν 26/160 ἐργασίαν, ἥτις ἀνεκοινώθη εἰς τὸ Εὐρωπαϊκὸν Συμπόσιον διὰ τὴν ἀναχαίτησιν τῆς διαβρώσεως εἰς τὴν πόλιν FERRARA τῆς Ἰταλίας τὸ 1960, καταδεικνύεται εἰσαγωγικῶς, ὅτι ἡ ^{κατάληψις} ~~κατάληψις~~ τῆς ἐπιφανείας τοῦ σιδήρου μὲ ἀύξανουσαν ποσότητα τῆς ἀντιδιαβρωτικῆς ὀργανικῆς οὐσίας ἀύξάνει τὴν προστασίαν τῆς ἐπιφανείας μέχρις ἑνὸς ὁρίου τὸ ὅποιον δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ὑπερτιμηθῇ, ἔστω καὶ ἂν ὁ ἀριθμὸς τῶν στοιβάδων, γίνῃ μεγαλύτερος. Τὰ παρατηρούμενα ὅρια εἶναι ἀτομικῶς διάφορα διὰ τὰς ἐξετασθείσας οὐσίας καὶ ἀποδίδονται εἰς τὰ ἐνδιάμεσα μεταξὺ τῶν μορίων τῶν ἐνώσεων αὐτῶν. Ὁ βαθμὸς τῆς ἐπιστρώσεως εἰς τὸ παρατηρούμενον ὅριον ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸν σχηματισμὸν μιᾶς μονομοριακῆς στοιβάδος.

Τοῦτο ἐπιβεβαιοῦται καὶ εἰς ἄλλας ἀντιδράσεις μεταξὺ ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως, ὅπως εἶναι ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ H_2O_2 ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας κόνεως Ag ἐπικαλυφθείσης μὲ βαθμιαίως ἀύξανόμενα ποσὰ τῶν ἀνωτέρω οὐσιῶν.

Συνετέθη ^{ἔσχετο} ~~ἡ~~ ὑφιπολυμερῆ, χρησιμοποιοῦντες π.χ. δι-
~~η~~ καὶ πολυλειτουργικά παράγωγα τοῦ βενζολίου, ὡς φαινου-
λενοδιαμίνης, μελαμίνης ἢ καὶ πρὸς ἀπομίμησιν τοῦ ἑξααμινο-
βενζολίου μίγματα τῶν τριῶν ἰσομερῶν α , μ , β -διφαινουλε-
νοδιαμίνης, πρὸς συνένωσιν αὐτῶν μὲ $SOCl_2$ κατὰ FRIEDEL-
CRAFTS, δι' ἀντιδράσεως τοῦ β -ξυλιδενοδιβρωμιδίου μὲ NaS_2 ,
ἀντιδράσεις μὲ πυρομελιτικὸν ὀξύ, καὶ ἄλλα.

Ἡ ἠύξημένη προστατευτική ἰκανότης ἐναντι τῶν μονομερῶν ἐνώσεων γίνεται ἀκόμη μεγαλύτερα διὰ περαιτέρω ἀντιδράσεως τῶν συντεθέντων ὑφιπολυμερῶν μὲ γλυοξάλην ἢ φωσφονιτριλοχλωρίδιον διὰ τῶν ὁποίων ἐπιτυγχάνεται στένωμα τοῦ δικτυωτοῦ πολυμεροῦς. Ἡ προστασία τῆς ἐπιφανείας τοῦ

σιδήρου φθάνει μέχρι 75%. Είς τό Συνέδριον έπηκολούθη-
σεν εύρεία συζήτησις μέ αντιπροσώπους τής χημικής βιομη-
χανίας.

31 (1963)

Παρακολουθοῦντες τήν σκέψιν τῶν ένδιαμέσων κενῶν ὡς
βασικόν παράγοντα ὀρίζοντα τήν ικανότητα ὀργανικῶν ένώ-
σεων νά προστατεύουν τήν έπιφάνειαν τοῦ σιδήρου, άνεζητή-
θη εἰς τήν έργασίαν 31 (1963) μία ποσοτική έκφρασις δι' αὐ-
τάς. Εὐρέθη ὅτι ἡ διαφορά τοῦ άθροίσματος τῶν άτομικῶν
ὀγκων τοῦ μορίου άπό τόν μοριακόν ὀγκον τής ένώσεως διηρού-
μενον διά τοῦ άριθμοῦ τῶν έξωτερων ἡλεκτρονίων τής ένώ-
σεως $\frac{V_m - \sum V_a}{Z}$ άποτελεῖ ~~ένα~~ μέτρον διά τό μέ-
γεθος τῶν ένδιαμέσων κενῶν. Πράγματι διαπιστοῦται ~~μέ~~
έξάρτησις τής άνωτέρω συναρτήσεως, άπό τήν συμπιεστικό-
τητα τῶν οὔσιῶν, ἡτις προφανῶς εἶναι τόσον μεγαλυτέρα,
ὅσον μεγαλυτέρα τά ένδιάμεσα κενά. Ἡ έξάρτησις αύξά-
νει γραμμικῶς μέ τήν συμπιεστικότητα 17 ὑδρογονανθράκων.
Τά σημεῖα προσαρμόζονται αὐστηρῶς εἰς μίαν καί μόνην
εύθειαν επί τής ὁποίας, κατά περίεργον τρόπον, εύρίσκει
θέσιν ὁ ^{χ.λ.ε.} Ίδράργυρος.

Νέαν στήριξιν άποκτᾶ ἡ ὑπόθεσις τῶν ένδιαμέσων κε-
νῶν διά τής διαπιστώσεως ὅτι τά παρασκευασθέντα ὑφιπολυ-
μερῆ, ἔχουν τήν τάσιν νά σχηματίζουν μοριακάς ένώσεις δι'
έγκλωβισμοῦ ξένων μορίων εἰς τά κενά τοῦ πλέγματός των.
Εὐρέθη ὅτι ἡ άντιδιαβρωτική των ικανότης αύξάνει διά τοῦ
έγκλωβισμοῦ. Πέραν τούτου έπιτυγχάνεται ἡ άνεύρεσις μιᾶς
ποσοτικῆς έξαρτήσεως τής προστατευτικῆς ικανότητος τῶν
αὐτῶν ένώσεων άπό τόν μοριακόν ὀγκον τοῦ έγκλωβισμένου μο-
ρίου.

Ἐπειραματικός έλεγχος έγένετο μέ τό πολυμερές τής
πολυακρολεινης - θειοφενόλης ^{δ'η} έγκλωβίζομενος εἰς αὐτό 12
διαφρόντες ^{ωv} ὑδρογονάνθρακες. Ὄταν ὁ μοριακός ὀγκος τής
ξένης ένώσεως προσλάβει μίαν κρίσιμον τιμήν $29 \text{ \AA}^3 / \text{Mol}$
ἡ προστασία αύξάνει άποτόμως διά νά φθάση τήν τιμήν τῶν
97%.

Στατιστικοί συλλογισμοί ὡς πρός τήν κατανομή τῶν
μεγεθῶν τῶν ένδιαμέσων κενῶν.

33 (1965)

Ἐν τῇ ἐπιθυμίᾳ νά ἐπεκτείνωμεν τήν εἰς τήν προηγουμένην ἔργασίαν, εὐρεθεῖσαν σχέσιν μεταξύ τῆς συμπιεστικότητος καί τῶν ἐνδιαμέσων κενῶν χώρων ἀπό τά κρυσταλλοειδῆ εἰς τά ὑφιπολυμερῆ, συσχετίζοντες αὐτά μέ τήν προστατευτικὴν ἰκανότητα, ἀπεφασίσαμεν νά μετρήσωμεν, τῇ βοηθείᾳ τῆς ζυγοῦ τοῦ LANGMUIR, τήν συμπιεστικότητα τῶν μονοστοιβάδων τῶν ἀντιδιαβρωτικῶν πολυμερῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδατος. Τοῦτο εἶναι καθ' ἑαυτὸ ἓνα λεπτόν πειραματικόν ἐγχείρημα. Αἱ μετρήσεις καταδεικνύουν ὅτι ἡ προστατευτικὴ ἰκανότης 33 ἐν συνόλῳ ἐξετασθέντων πολυμερῶν, βαίνει ἀντιστρόφως ἀνάλογος πρὸς τήν τετραγωνικὴν ρίζαν τῆς συμπιεστικότητος. Τά 33 σημεία προσαρμόζονται εἰς τρεῖς εὐθείας διαφόρου κλίσεως, αἵτινες συναντῶνται εἰς ἓνα κοινόν σημεῖον, ἐκεῖ ὅπου ἡ προστασία εἶναι μηδέν καί ἡ συμπιεστικότης ἔχει τήν μεγίστην τιμὴν τῆς. Ἡ κατάταξις εἰς τρεῖς εὐθείας ἀνταποκρίνεται εἰς τήν διαφορὸν δικτυωτὴν δομὴν τῶν πολυμερῶν.

Ἀλλὰ καί διὰ τὰς μοριακὰς ἐνώσεις δι' ἐγκλωβισμοῦ διαπιστοῦται πειραματικῶς ὁ παραλληλισμὸς μεταξύ προστατευτικῆς ἰκανότητος καί συμπιεστικότητος τῶν μονοστοιβάδων.

Ο Μ Α Σ Ε'

ΣΥΝΘΕΣΙΣ ΑΛΥΣΙΑΩΤΩΝ, ΕΠΙΚΩΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ. ΚΑΤΕΝΑΝΤΙΑ

38 (1970)

Αἱ ἐργασίαι τῆς ὁμάδος Ε' βασίζονται ἅπασαι ἐπὶ μιᾶς νέας, φυσικοχημικῆς μεθόδου παρασκευῆς πολυμερῶν καδενοειδῶν ἐνώσεων, ἧτις διεξάγεται εἰς τὰς ἀκολουθούς βαθμίδας, αἵτινες ἐκμεταλλεύονται τοὺς μοριακοὺς προσανατολισμοὺς λειτουργικῶν ἐνώσεων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδατος. 1) Σχηματίζεται ἐπὶ ὕδατικῆς ἐπιφανείας μονομοριακὴ στοιβάς τοῦ δικαρβονικοῦ ὀξέως, μακρᾶς ἀλύσεως ἀνωτέρας διδύλης ἢ διαμίνης (Α). Τά μόρια προσανατολίζονται ἀφ' ἑαυτῶν κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε τὸ ὑδρόφιλον τμήμα νά ἐμβαπτίζεται εἰς τὸ ὕδωρ, τὸ δέ ὑδρόφοβον νά ὑπερέχη τῆς ἐπιφανείας. 2) ὑπὸ τήν ἐπιφάνειαν τοῦ ὕδατος προστίθεται ἔνωσις τῆς ὁποίας τὸ μόριον ἀποτελεῖται ἐξ ἐνὸς μεγάλου δακτυλίου (ἀπὸ 18 ἕως 60 μέλη) (Β). 3) Προκαλοῦμεν ἀντίδρασιν μεταξύ τῶν καρβοξυλικῶν ὁμάδων καί μακρο-

σκελοῦς διαμίνης ἢ διισοκτανικοῦ ἢ διχλωριδίου, ὥστε νά κλείσει ὁ δακτύλιος (Γ). Διά μέσφου αὐτοῦ ἔχει περάσει καθαρῶς στατιστικῶς ὁ προφταθεῖς 60-μελῆς δακτύλιος (B)

Τό IR φάσμα τοῦ προϊόντος παρουσιάζει ὅλας τὰς ταινίας τῶν τριῶν ἐνώσεων μέ ἀλλοιωμένας ἐντάσεις καί θέσεις τῶν συχνότητων, καί εἶναι σταθερόν, ἀνεξάρτητον τῆς ἐπιδράσεως διαλυτικῶν μέσων, εἰς τὰ ὁποῖα τὰ μεμονωμένα τρία συστατικά Α, Β καί Γ, εἶναι εὐδιάλυτα. Τοῦτο συνηγορεῖ ὑπέρ μιᾶς κρῆκωτῆς συνδέσεως τῶν δύο δακτυλίων.

Ὁ ἀριθμός τῶν δυνατῶν ἰσομερῶν τῶν κατενανίων διά διαφοροτρόπου ἀμοιβαίας συνδέσεως τῶν δακτυλίων αὐξάνει καταπληθικῶς μέ μικρὴν μόνον αὐξῆσιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συνιστωσῶν ἐνώσεων. Ὁ συγγραφεὺς φρονεῖ ὅτι τὰ ἰσομερῆ αὐτά, ἐλάχιστα διαφέρουν μεταξύ των ἐνεργειακῶς, εἶναι δομικῶς λίαν διαφοροποιημένα ὥστε νά ἀναλαμβάνουν ἐξ ἴσου διαφοροποιημένας λειτουργίας εἰς βιολογικούς ὀργανισμούς. Μελλοντικῶς τὰ κατενάνια θέλουσι τύχει μεγάλης προσοχῆς.

40 (1970)

Ἐφαρμόζοντες τὴν ἀνωτέρω ἐκτεθεῖσαν μέθοδον παρασκευῆς πολυμερῶν κατενανίων, παρεσκευάσθησαν εἰς τὴν ὑπ' ἀριθ. 40 (1970) ἐργασίαν τέσσαρα κατενάνια διαφέροντα κατὰ Α καί Γ ἐνῶ ὁ προκατασκευασμένος δακτύλιος Β ἦτο αὐτός καί δὴ διβεζοπολυετοξυκυκλάνιον. Ἐμετρήθησαν τὰ IR φάσματα τῶν ὁποίων ἡ διερεύνησις των συνηγορεῖ ὑπέρ τοῦ σχηματισμοῦ κρῆκωτῶν ἐνώσεων. Ἀπεμονώθησαν προϊόντα διαφορομοριακοῦ βάρους (ἀπὸ 800 ἕως 13000) τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν τὸ αὐτὸ IR - φάσμα καί συνεπῶς εἶναι κατενάνια διαφορομορίου βαθμοῦ πολυμερισμοῦ.

44 (1972)

Ἡ μέχρι τοῦδε ἐφαρμοσθεῖσα μέθοδος ὑπεβλήθη εἰς τὴν ὑπ' ἀριθμόν 44 (1972) ἐργασίαν εἰς τινὰς παραλλαγὰς. Ἀντὶ νά ἐπαναλαμβάνεται παρασκευὴ τῶν μονομοριακῶν στοιβάδων 30 ἕως 40 φορές ἵνα συναθροισθῇ ποσότης ἐπαρκοῦσα διά τὸν μετέπειτα καθαρισμόν καί διά τὴν μέτρησιν τοῦ IR-φάσματος ἐχρησιμοποίηθη μία μεγάλη ὑδατική ἐπιφάνεια περίπου 3.000 CM², ὅποτε ἐπαρκοῦν 2 - 3 ἐπαναλήψεις, διά τοῦ

έξῆς πειραματικοῦ τεχνάσματος: λεπτοτάτη σκόνη NaCl ἀφέ-
θη νά προσροφήση ποσότητα ὕδατος ἀνταποκρινομένην εἰς πά-
χος μιᾶς στοιβάδος ὕδατος ἐπὶ τῶν κόκκων τοῦ ἄλατος, περι-
που 2.500 \AA . Μεθ' ὅ προστίθενται διαδοχικῶς τὰ ἀντιδρα-
στήρια $A + B$ καὶ Γ , ὥστε ἡ ἀντίδρασις νά λαμβάνη χώραν
ἐπί τῆς ἐπιφανείας τοῦ προσροφημένου ὕδατος. Τὰ ὀργανι-
κὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ἐλευθεροῦνται ἀπὸ τὸ ὑπόβα-
θρον NaCl διὰ πολλαπλῶν πλύσεων μέ ὕδωρ.

Ἐκτός τῶν ὑδατικῶν ἐπιφανειῶν εἰς τὴν ἐργασίαν
αὐτήν, ἐγένετο καὶ χρῆσις τῆς ἐπιφανείας ὑδραργύρου ἔνθα
ἡ ἐξάπλωσις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων λόγῳ τῆς μεγάλης ἐπι-
φανειακῆς τάσεως τοῦ Hg εἶναι λίαν ἐκπεφρασμένη.

Ἐχρησιμοποιήθησαν νέα ἀντιδραστήρια καὶ πρωτίστως
ὡς προκατασκευασμένος δακτύλιος B ἢ κυκλοπολυσιλοζάνη
μεγάλου μοριακοῦ βαρους (2350), δηλαδή μεγάλου ἀριθμοῦ
μελῶν τοῦ δακτυλίου. Τὰ IR φάσματα τῶν προϊόντων τῆς
ἀντιδράσεως ἔχουν τὰ αὐτὰ χαρακτηριστικά ὅπως καὶ τὰς
προηγουμένας ἐργασίας. Ἐξητάσθησαν ἐπὶ πλέον διὰ πρώτην
φορὰν φάσματα πυρηνικοῦ, μαγνητικοῦ συντονισμοῦ NMR, ἅτι-
να ἀποδεικνύονται ὡς λίαν καθοδηγητικά καθόσον ὁ δακτύ-
λιος τῆς Κυκλοσιλοζάνη παρουσιάζει μιὰν καὶ μόνην ταινίαν,
ἥτις διὰ τῆς ἐνθυλακώσεως εἰς τὰ κατενάνια, ὑφίσταται χα-
ρακτηριστικὴν μετατόπισιν κατὰ 210 H πρὸς χαμηλότερα
μαγνητικά πεδία.

45 (1973)

Ἐν ἐπεκτάσει τῶν προηγουμένων πειραμάτων πρὸς πα-
ρασκευὴν πολυμερῶν κατενανίων διὰ συνθέσεως δακτυλίων εἰς
ὀριακὰς ἐπιφανείας παρουσίᾳ προκατασκευασμένων κυκλικῶν
ἐνώσεων, παρεσκευάσθησαν κατενάνια μέ νέους συνδυασμοὺς
οὐσιῶν. Ἐχρησιμοποιήθη ὡς νέα διάταξις ἀντιδράσεως ἡ με-
σεπιφάνεια μεταξὺ δύο μὴ ἀναμιγνυομένων ὑγρῶν. Ἐξετελέ-
σθησαν ἐπιτυχῶς πειράματα μέ σύγχρονον παρουσίαν δ ὅ
διαφύρων προκατασκευασμένων δακτυλίων (B_1 καὶ B_2) μέ τὸν
σκοπὸν τῆς ἐνσωματώσεως των εἰς τὴν σχηματιζομένην ἄλυσον.
Χαμηλὴ θερμοκρασία (-7°) εὐνοεῖ τὴν ἀπόδοσιν εἰς κατενάνια,
προφανῶς λόγῳ τοῦ καλύτερου προσανατολισμοῦ τῶν ἀρχικῶν

ένώσεων εις τας μεσεπιφανειας. Τα προϊόντα της αντιδράσεως υπεβλήθησαν εις εξέτασιν με τας μεθόδους υπερύθρων φασμάτων IR, φασμάτων πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ NMR καί ἀεροχρωματογραφίας. Ἐκ τῆς διερευνήσεως αὐτῶν ἐπιβεβαιοῦνται ἡ καδενονόδης δομή τῶν σχηματισθεισῶν ένώσεων. Ἡ προσοχή στρέφεται τώρα πρὸς κατενάνια τῶν ὀποιῶν οἱ συνιστῶντες δακτύλιοι εἶναι βιολογικῶς δραστικαί ένώσεις.

47 (1975)

Εἰς τὴν ὑπ'ἀριθμόν 47/1975 ἐργασίαν τὰ πειράματα συνθέσεως κατενανίων, ἐπεξετάθησαν καί εις ἄλλας οὐσίας. Εὐρέθη ὅτι δι'ἐπιδράσεως ἐνός μαγνητικοῦ πεδίου 18.000 GAUSS ἐπὶ τῶν αντιδρασωσῶν οὐσῶν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς αντιδράσεως ἡ ἀπόδοσας εις κατενάνια καλυτερεύει λίαν αἰσθητῶς, φθάνουσα μέχρι 33%. Γιά μετρήσεως τῶν στοιχειωδῶν μοριακῶν ἐπιφανειῶν, τῇ βοηθείᾳ τοῦ ζυγοῦ LANGMUIR, προστίθεται μία νέα ἀπόδειξις διὰ τὴν κρικωτὴν ὑφὴν τῶν μορίων τῶν κατενανίων. Ἀποδεικνύεται ὅτι τὰ μοριακὰ βάρη τῶν κατενανίων δέν δύνανται νά μετρηθῶσιν δι'ὁσμωτικῶν μεθόδων, λόγῳ τοῦ ὅτι οἱ κρίκοι ἀποτελοῦν ἐνεξαρτήτους κινητικὰς ὀντότητας, ἐπιβάλλουσαι εις τὸ ἀποτέλεσμα μίαν μέσην τιμὴν τῶν ἰδίων μοριακῶν βαρῶν καί οὐχὶ τοῦ ὅλου κρίκου.

49 (1975)

Εἰς τὸ διεθνές συνέδριον ON COLLOID AND SURFACE SCIENCE εις τὴν Βουδαπέστην ἀνακοινώθησαν τὰ ἀποτελέσματα τῆς ὑπ'ἀριθμόν 49 (1975) ἐργασίας. Ἐπετεύχθη ἡ ἀπομόνωσις ἐνός κρυσταλλικοῦ, εὐδιαλύτου κατενανίου χαμηλοῦ μοριακοῦ βάρους ἄλλ'οὐχὶ αὐστηροῦ σημείου τήξεως (83° - 95°) ὡς ἀναμένεται λόγῳ τοῦ κρικωτοῦ συνδέσμου δύο τοῦλάχιστον συστατικῶν. Τα φάσματα τῆς ένώσεως αὐτῆς εἶναι ταύτσημα μετὰ τὰ φάσματα τῶν ὑπιπολυμερῶν κατενανίων.

Τὸ πλέον ἐνδιαφέρον ἀποτέλεσμα προκύπτει ἀπὸ τὴν διερεύνησιν τῶν φασμάτων RAMAN τοῦ κρυσταλλικοῦ αὐτοῦ κατενανίου. Ἐδῶ ἐμφανίζονται ὄχι μόνον αἱ κανονικαὶ ταινίαι RAMAN τῆς σιλοξάνης, ἀλλὰ καί ταινίαι τῶν συχνο-

τήτων τῶν IR - δονήσεων, αἵτινες εἰς τὴν καθαρὰν ἀρχικὴν κυκλοσιλοξάνην δέν εἶναι ἐνεργοί λόγω τῆς γνωστῆς ἀμοιβαίας ἀπαγορεύσεως IR καὶ RAMAN ταινιῶν, ὅταν τὸ μόριον ἔχει ἓνα κέντρον συμμετρίας. Διὰ τῆς διαπεράσεως ἐνὸς ξένου δακτυλίου διὰ τοῦ δακτυλίου τῆς σιλοξάνης ὅμως αἴρεται ἡ ἀπαγορευτικὴ αὐτὴ ἀρχὴ λόγω καταστροφῆς τοῦ κέντρον συμμετρίας.

51 (1976)

Τὸ εὔρημα τοῦτο ἐπεβεβαιώθη διὰ παρασκευῆς κατενανίων μέ προκατασκευασμένον δακτύλιον B ἐξ ἐνώσεων μέ κέντρον συμμετρίας. Πράγματι τὰ φάσματα RAMAN τῶν κατενανίων αὐτῶν δεικνύουν διὰ τῆς ἐμφανίσεως τῶν ἀπαγορευμένων συχνοτήτων τοῦ IR - φάσματος, ὅτι διὰ τῆς κρικωτῆς ἐνσωματώσεως ξένου δακτυλίου, ἐπέρχεται ἄρσις τῆς ἀρχῆς αὐτῆς λόγω καταστροφῆς τῆς συμμετρίας τοῦ μορίου. Οἱ χρησιμοποιηθέντες δακτύλιοι μέ κέντρον συμμετρίας ἦσαν : Κυκλοδοδεκατριένη, " CROWN 18 " καὶ " CROWN 60 ". Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ἀνεκοινώθησαν εἰς τὸ 5ον Διεθνές Συνέδριον διὰ RAMAN SPECTROSCOPY εἰς FREIBURG 1976.

h

57 (1973)

Αἱ ἐργασίαι ἐπὶ τῶν κατενανίων, κατέστησαν ἀναγκαίαν τὴν εὑρεσιν μιᾶς νέας μεθόδου προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους δισδιαλύτων κατενανίων καθόσον ~~ἔφα~~ αἱ γνωσταὶ μέθοδοι δέν ἐφαρμόζονται. Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν συναρμολογοῦνται δύο διατάξεις πρὸς μέτρησιν τῆς διαφορᾶς τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν μεταξύ διαλύτου καὶ διαλύματος ἐκ τῆς ὁποίας διαφορᾶς ὑπολογίζεται τὸ μοριακὸν βᾶρος τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας, δι' ἐφαρμογῆς τοῦ νόμου τοῦ RAOULT.

Ἡ πρώτη διάταξις μετρᾷ τὴν διαφορὰν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν διὰ μετρήσεως τῆς ἀπορροφήσεως ὑπερερυθρῶν ἀκτίνων τοῦ διαλύτου ἀφ' ἐνός καὶ τοῦ διαλύματος ἀφ' ἑτέρου ἐντός σωλῆνος, ἐπιτρέποντος, πρὸς αὐξήσιν τῆς εὐπαθείας, πολλαπλὰς ἀνακλάσεις τῶν IR ἀκτίνων.

Ἡ δευτέρα μέθοδος εἶναι μία παραλλαγή τῆς μεθόδου ἰσοθέρμου ἀποστάσεως καὶ βασίζεται εἰς τὸν προσδιορισμὸν

τῆς εἰς ὀρισμένον χρονικόν διάστημα αὐξήσεως τοῦ βάρους δείγματος τοῦ διαλύματος, ἐπικοινωνοῦντος μέν δειγμα τοῦ καθαροῦ διαλύτου διά μέσσω καί μόνον τῶν ἀτμῶν αὐτῶν. Πρὸς ὑπολογισμόν τίθεται ἡ ταχύτης τῆς ἰσοθέρμου ἀποστάξεως ἀνάλογος πρὸς τὴν διαφορὰν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν διαλύτου καὶ διαλύματος. Αἱ συσκευαὶ δίδουν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα διά μοριακὰ βάρη μέχρι 300. Διά μεγαλυτέρας τιμὰς εἶναι ἀναγκαῖον, ἐν περαιτέρῳ ἐργασίᾳ, νὰ ἐξουδετερωθοῦν πηγαὶ τινές λαθῶν.

Ο Μ Α Σ Ζ'

ΣΕΙΡΑ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΠΙ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΩΝ ΘΕΜΑΤΩΝ

(1927)
(1928)
(1929)

Εἰς τὰς ἐργασίας 2 (1927), 3 (1928) καὶ 9 (1929) ἐπιχειρεῖται νὰ δοθῇ ἀπάντησις εἰς τὸ ἐρώτημα, τὸ ὁποῖον πολὺ ἀπησχόλει τοὺς ἐρευνητικούς κύκλους τῶν φυσικοχημικῶν φαινομένων τῆς φωτογραφικῆς πλακῶς τῆς ἐποχῆς ἐκείνης, διὰ τί ὁ βρωμιούχος ἀργυρος εἶναι φωτογραφικῶς πολὺ πιὸ εὐπαθὴς ὅταν ἡ παρασκευὴ του ἐξ ἰόντων Ag^+ καὶ ἰόντων Br^- γίνεται παρουσίᾳ περισσείας ἰόντων Ag^+ παρά ὅταν γίνεται παρουσίᾳ ἰόντων βρωμίου. Ἡ ὡς ὑπόθεσις ἐργασίας ἐπιχειρηθεῖσα ἀπάντησις ὅτι τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν μεγαλυτέραν ἀπορρόφησιν φωτὸς τοῦ ἐκ προσροφήσεως συμπλόκου $[AgBr] \dots Ag^+$ ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν ἀπορρόφησιν τοῦ ἑτέρου συμπλόκου $[AgBr] \dots Br^-$, ὑπεβλήθη εἰς πειραματικὸν ἔλεγχον. Εὐρέθη πράγματι ὅτι ὁ συντελεστής ἀπορροφήσεως ὑπερῶδων ἀκτίνων ὄχι μόνον εἶναι μεγαλύτερος διὰ τὸ προσρόφημα ἰόντων ἀργύρου ἀλλὰ καὶ ὅτι ἡ ἀπορρόφησις τοῦ φωτὸς εἶναι μετατοπισμένη πρὸς μεγαλυτέρα μήκη κύματος, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον προκαλεῖ καὶ τὴν μεγαλυτέραν εὐαισθησίαν τῆς φωτογραφικῆς πλακῶς. Πειραματικὴ δυσχέρεια, ἣτις ἔπρεπε νὰ ὑπερνικηθῇ, ἦτο ὁ διάχυτος σκεδασμὸς τοῦ φωτὸς διὰ τῆς ἀκτινοβολίας RAYLEIGH, ἣτις ἐπισκιάζει καὶ νοθεύει τὴν κανονικὴν ἀπορρόφησιν. Ἀργότερον ἡ μέθοδος ἐπεξετάθη καὶ εἰς ἄλλα ἀλογονίδια τῶν βαρέων μετάλλων.

8 (1936)

Είς τήν ὑπ' ἀριθμόν 8 (1936) ἐργασίαν περιγράφεται πειραματική διάταξις ἐπιτρέπουσα τήν ὑδρογόνωσιν τοῦ ἐλαιολάδου καί ἐν γένει ἐλαίων περιεχόντων ἀκορέστους διπλοῦς δεσμούς, ἡ δὲ ἐπιδράσεως ὑδρογόνου μέ ταυτόχρονον δράσιν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων παρουσίᾳ ἐνός καταλύτου. Ἡ ὑπεριώδης ἐχρησιμοποιήθη τῷ 2543 Å λιχνίας ὑδραργύρου, ὡς δέ καταλύτης ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑδραργύρου. Ἡ ὑδρογόνωσις, δηλ. σκλήρυνσις τοῦ ἐλαιολάδου, ἐπέρχεται ἐντός ὀλίγων λεπτῶν. Διά τήν περιγραφεῖσαν διάταξιν ἀπεκτήθη δίπλωμα εὐρεσιτεχνίας. Ἐν τῇ περαιτέρω ἀναπτύξει τῆς ἐργασίας ἐπρογραμματίσθη ἡ ἀντικατάστασις τῆς λιχνίας Hg διὰ τοῦ ἡλιακοῦ φωτός ὡς οἰκονομικῶς πολύ συμφερωτέρου. Αἱ ἐκτεταμέναι ἐργασίαι διεκόπησαν λόγῳ τοῦ πολέμου.

46(1938)

Είς τήν ἐργασίαν αὐτήν καταδεικνύεται ὅτι εἶναι δυνατόν νά ἀνιχνεύσῃ τις τυχοῦσαν νοθείαν ἐλαιολάδου μέ βαμβάκῆλαιον ἢ σησαμέλαιον, χρησιμοποιῶν ἑῖς στήλην TSWETT καολίνη/ἢ Al_2O_3 ὡς προσροφητικόν. Αἱ διαφοροί χρωστικά τῶν ἐλαίων αὐτῶν προσροφῶνται κατά τήν διόδον των διὰ τῆς στήλης εἰς διάσπρα ὕψη καί γίνονται ἰδιαιτέρως ὀραταί ὡς δακτύλιοι διαφόρων ἀποχρώσεων ὅταν παρατηρηθοῦν εἰς τόν σκοτεινόν θάλαμον, μέ ἀκτίνας τῶν μηκῶν κύματος 3660 Å, 4360 Å καί 5090 Å, ἡ δὲ ὄριον δυνατῆς ἀνιχνεύσεως εὐρέθη ἡ τιμή τῶν 10% εἰς σπορέλαια. Ἐργασία 46(1938)

12 & 13
(1948)

Συναρμολογήσασαν εἰς τὰς ἐργασίας 12 καί 13(1948) τρεῖς ἐν συνόλῳ πειραματικά διατάξεις ἀποβλέπουσαι εἰς τόν διαχωρισμόν πολικῶν ἀπό μή πολικά μόρια ἐκμεταλλευόμενοι τήν διάφορον αὐτῶν συμπεριφορὰν ἐντός ἐνός ἀνομοιογενοῦς ἠλεκτρικοῦ πεδίου ὑψηλῆς τάσεως. Ἐξ αὐτῶν, ἡ μία, ἔχουσα λίαν πρωτότυπον χαρακτήρα, συνίσταται ἐξ ἐνός λεπτοτάτου μεταλλικοῦ πλέγματος ἐκ σύρματος τοῦ ὁποίου ὁ κάθετος καί ὁ ὀριζόντιος ὀπλισμός εἶναι μονωμένοι ἀπό ἀλλήλους καί συνδέονται μέ τούς πόλους τῆς πηγῆς ὑψηλῆς ἠλεκτρικῆς τάσεως. Παρατηροῦνται μεταβολαί εἰς τήν ἀναλογίαν τῶν συστατικῶν ἐνός μίγματος ὀργανικῶν οὐσιῶν μέ διπολικήν καί ἄνευ διπολικῆς ροπῆς περί τὰ ἠλεκτρόδια. Ὁ διαχωρισμός ὅμως αὐτῶν ἀπό ποσοτικῆς ἀπόψεως δέν ἦτο πολύ ἱκανοποιητικός.

47
41 (1971)

μαγνητισμός

Κατά την πορεία των μετρήσεων του RAMAN - φάσματος της έλευθέρως ρίζης του Τριφενυλομεθυλίου παρατηρήθη, ότι η έντασις των γραμμών RAMAN του διαλύτου ένεφανίζετο έξασθενέμένη καίτοι ο διαλύτης εύρισκετο εις μεγάλην περίσσειαν, έναντι της έν διαλύσει έλευθέρως ρίζης. Η συστηματική παρακολούθησις του περιέργου αυτού φαινομένου μάς ήγαγεν εις τό συμπέρασμα, ότι διά την έλάττωσιν αυτήν των έντάσεων, ή όποια δύναται νά λάβη δραματικής διαστάσεως, υπεύθυνος είναι ο παραμαγνητισμός της έλευθέρως ρίζης. Διότι αναζητήσαντες εύρομεν τό αυτό φαινόμενον και εις άλλας παραμαγνητικής ένώσεις μέ ένα μονήρες ήλεκτρόνιον, όπως ή έλευθέρα ρίζα πικρύλυδραζίλ και τό μονοξειδίον του άζώτου. Επίσης τά παραμαγνητικά άλατα του σιδήρου του νικελίου και του μαγγανίου έλαττώνουν την έντασιν των γραμμών RAMAN του ύδατος εις τό όποιον εύρίσκονται έν διαλύσει, ένω διαμαγνητικά ούσια δέν έχουν καμμίαν έπίδρασιν.

Προτείνεται θεωρητικός συλλογισμός προς έξήγησιν του φαινομένου αυτού.

48 (1975)

μαγνητισμός

Τό νέον φαινόμενον, ή απόσβεσις των γραμμών RAMAN ενός διαλύτου διά της παρουσίας ενός παραμαγνητικού μορίου έρευνάται περαιτέρω εις άλλους διαλύτες και παραμαγνητικής ούσιας όπως O_2 , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} έντός ύδατος, βενζόλης και η εξαίνιου. Εύρέθη ότι υπάρχει μία γραμμική έξάρτησις μεταξύ της σχετικής έλαττώσεως της έντάσεως κατά μαγνητόνιον του δρώντος παραμαγνητικού είδους και της ένεργότητος του είδους αυτού, δηλαδή του γινομένου του συντελεστού ένεργότητος ($\chi \cdot C = \sigma$) επί την συγκέντρωσιν. Η σχέσις αυτή ίσχύει δι' όλους τους έξετασθέντας διαλύτες, ανεξαρτήτως της φύσεως αυτών. Όταν δι' αύξομειώσεως της θερμοκρασίας αύξομειούται, λόγω διαστάσεως του εξαφενυλοαιθανίου, ή συγκέντρωσις της ρίζης, ή έλάττωσις της έντάσεως των RAMAN γραμμών του διαλύτου διολουθεϊ κανονικώς τάς αύξομειώσεις αυτές. Έργασία 48(1975).

Τά αποτελέσματα αυτά, μετά τινων νέων προσθηκών άνεκοινώθησαν εις τό διεθνές συνέδριον διά φασματοσκοπία RAMAN έν FREIBURG (1976).

52 (1977)

μαγνητικών
Παλθισμένων

Ἡ διερεύνησις τοῦ περιγραφέντος φαινομένου ἐπεξετάθη εἰς τὰς παραμαγνητικὰς σπανίας γαίας. Τὰ φάσματα RAMAN τῶν χλωριδίων τῶν στοιχείων, Σαμάριον, Εὐρώπιον, Πρασεοδύμιον, Νιόβιον, Ταβολίνιον, ὄλμιον κ.λπ. ἐρευνήθησαν εἰς ὑδατικά διαλύματα εἰς τὴν περιοχὴν 3410-3230 CM^{-1} , ἀντιστοιχοῦσαν εἰς RAMAN γραμμὰς τοῦ ὕδατος. Διεπιστώθη ὅτι ἡ σχετικὴ ἐλάττωσις τῆς ἐντάσεως τῶν γραμμῶν αὐτῶν βαίνει παραλλήλως πρὸς τὰς μετατοπίσεις τοῦ NMR σήματος τοῦ ὕδατος, προκαλουμένῃ ὑπὸ τῆς παρουσίας τῶν αὐτῶν ἰόντων εἰς ὑδατικά διαλύματα. Ἀμφότεραι αἱ μεταβληταὶ ἀκολουθοῦν ὁμοίαν καμπύλην ἐν συναρτήσει μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν μαγνητονίων τῶν ἑξαταζομένων παραμαγνητικῶν ἰόντων.

Πρὸς ἐρμηνείαν τοῦ φαινομένου θεωρεῖται ὁ ἠλεκτρικῶς φορτισμένος γραμμικός δονητὴς ἐντὸς ἐνὸς μαγνητικοῦ πεδίου, σύμφωνα μὲ τὰς μεθόδους τῆς κλασικῆς ἀτομικῆς θεωρίας. Ἡ δι' αὐτοῦ ὑπολογισθεῖσα ἐπίδρασις τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ἐπὶ τοῦ εὗρους τῆς δονήσεως τοῦ ταλαντωτοῦ, συμφωνεῖ μὲ τὴν παρατηρηθεῖσαν μείωσιν τῆς ἐντάσεως μιᾶς γραμμῆς RAMAN διὰ τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τῶν ἰόντων.

58 (1979)

Ἡ εἰς ἑκτακτον συνεδρίαν τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν γενομένη διάλεξις " Ἡ ὕλη τὸ προσφιλέστατον τοῦ θεοῦ τέκνον " εἶναι μία ἀντιπαράστασις τῆς ὑλιστικῆς καὶ τῆς θρησκευτικῆς ἀντιλήψεως τοῦ κόσμου καὶ περιέχει πολλὰς ἰδίας σκέψεις. Κατὰ τοῦτο ἡ ὁμιλία ἐνέχει τὸν χαρακτηριστικὸν πρωτοτύπου ἀνωκοινώσεως.

59 (1979)

Ἡ ὁμιλία " Ὁ ALBERT EINSTEIN καὶ τὸ ἔργον του " ἐγένετο τὴν 18.5.1979 εἰς τὸ Εὐγενίδειον Ἰδρυμα ἐπὶ τῇ συμπληρώσει 100 ἐτῶν ἀπὸ τῆς γεννήσεώς του. Εἰς τὴν ἀναλυτικὴν πανηγυρικὴν παρουσίαν τοῦ ἔργου τοῦ EINSTEIN εἶχε θέσιν, ὡς ἰδίᾳ συμβολή, μεταξὺ ἄλλων, ἡ κριτικὴ τοῦ ὁμιλήσαντος ἐναντίον τῶν ὑπερβολῶν καὶ ἀκόμη καὶ βασικῶς λανθασμένων ἐρμηνειῶν καὶ τοποθετήσεων, ὡς πρὸς τὴν διαστολήν/τοῦ χρόνου κινουμένων συστημάτων, τὰς ὁποίας συναντᾷ κανεὶς εἰς πολλὰ ἐκλαϊκευτικὰ ἄρθρα περὶ τῆς θεωρίας τῆς σχετικότητος.

56 (1981)

Εἰς τὴν ἐργασίαν αὐτὴν ἀποδεικνύεται, ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως λαμβάνει χώραν ἐκπομπὴ ἀκτινοβολίας τῆς περιοχῆς τῶν μικροκυμάτων καὶ δὴ εἰς τὴν θέσιν τῶν ἑκατοστῶν. Περιγράφεται διάταξις μικροκυμάτων τῶν $9,54 \cdot 10^9 \text{ Hz}$, ἥτις ἐπιτρέπει τὴν ἀνίχνευσιν ἀκτινοβολίας ἰσχύος μικροτέρας τῶν δεκάτων τοῦ ἑκατομμυριοστοῦ τοῦ WATT. Δι' αὐτῆς διαπιστοῦται διὰ εἴκοσι ἀντιδράσεις ἀκιόρητων ὀργανικῶν ἐνώσεων μὲ ἀλογόνα, ὅτι πράγματι ὑπάρχουν φαινόμενα ἐκπομπῆς ἢ καὶ ἀπορροφήσεως μικροκυμάτων κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως.

Εἰσαγωγικῶς ἐκτίθενται θεωρητικοὶ συλλογισμοὶ πρὸς ἐντοπισμὸν τῆς τάξεως μεγέθους τῆς ἀναμενομένης ἀκτινοβολίας. Πρὸς τοῦτο ἐφαρμόζεται τὸ κυματομηχανικὸν πρότυπον τοῦ ἠλεκτρονικικοῦ ἀερίου, εἰς τὸ " σύμπλοκον μεταβάσεως " χημικῶν ἀντιδράσεων καὶ δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἀρχῆς τοῦ PAULI, ὀδηγούμεθα εἰς μίαν ἀπλὴν ἐξίσωσιν διὰ τὴν διαφορὰν τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν τοῦ ἠλεκτρονικοῦ κιβωτίου. Ἐξ αὐτῆς προκύπτει ἡ συχνότης τῆς ἀκτινοβολίας νὰ εἶναι τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους μὲ τὴν παρατηρουμένην. Ἔργασία 56(1981).

I 1983

Εἰς τὴν ἐργασίαν αὐτὴν ὑπολογίζεται κατὰ ἐξέλιξιν δὲ τὸ δυνατόν νὰ ἀντισταθμισθῇ ἡ παρατηρουμένη συνεχὴς αὔξησις τῆς περιεκτικότητος τῆς ἀτμοσφαιρᾶς εἰς CO_2 — 1,2 ppm κατ' ἔτος — οἰά μιᾶς συστηματικῆς ἐντατικῆς ἀναστροφῆς χέρων περιοχῶν τῆς Γῆς. Ἀφ' ἑτηρίων καὶ βδομάδων τῶν ὑπολογισμῶν ἀποτελοῦν αἱ μετρήσεις τοῦ CO_2 εἰς τὸν μετεωρολογικὸν σταθμὸν MAUNA LOA τῆς νήσου Χαίλι. Ἡ καμπύλη αὔξεσως τοῦ CO_2 εἰς οἰάστημα 20 ἐτῶν παρουσιάζει κανονικὰς ἡμιτονοειδεῖς οἰακυμάνσεις συμπεριλαμβανόμεναι μὲ τὰς ἐποχὰς χειμῶνος καὶ θέρους. Ἐκ τῶν δεδομένων αὐτῶν καὶ τῆς ταχύτητος τῆς φωτοσυνθέσεως, $1,634 \cdot 10^{-4}$ γρ. CO_2 καθ' ἕραν καὶ cm^2 πρασίνης ἐπιφανείας, ὑπολογίζεται ὅτι ἀναστροφῆς συνολικῆς $2,70 \cdot 10^{10} \text{ kg}^2$ ἑτησίως, δὲ ἀντισταθμίζεται ἡ αὔξησις τοῦ CO_2 οἰά παρατιθέμενοι πίνακες οἰκνύουσιν πῶς τὰ ποσὸν αὐτὸ κατανέμεται εἰς τὰς οἰαφόρους χώρας..

Ἡ δὲ συνεχὴς αὔξησις τοῦ CO_2 δὲ ἐκφέρει αὔξησιν τῆς μέσης θερμοκρασίας τῆς Γῆς μὲ ἐπακολουθῶν τῆσιν μέρους τῶν παγετῶν μετὰ τεραστίαν καταστροφὴν λόγω ἀναστροφῆς τῆς στάθμης τῶν ὠκεανῶν.