

ἐκτὸς τοῦ μοναστηρίου νὰ διατρίβῃ, ἴσως δὲ καὶ νέον γάμον νὰ συνάψῃ ἢ καὶ νὰ συνδιάγῃ μετὰ τοῦ εἰς ἐπίσκοπον χειροτονηθέντος τέως συζύγου, *ἄλλοτε ἄλλοτε καὶ τοῖς θεοῖς κανόνιν ἀβούλητον*. Ὅτι δὲ δὲν ἐπιτρέπεται τῇ τοιαύτῃ γυναικὶ ἢ σύναψις νέου γάμου ἐστὶ πάνυ εἰκός.

Κατὰ τὸ ἀπὸ Σεπτεμβρίου 1187 σημείωμα τοῦ αὐτοκράτορος Ἰσαακίου τοῦ Ἀγγέλου¹—συνόδου ἧς μετέσχον οἱ πατριάρχαι Κωνσταντινουπόλεως, Ἀντιοχείας καὶ Ἱεροσολύμων καὶ μητροπολίται ὡσεὶ τεσσαράκοντα—μὴ στεργούσης τῆς γυναικὸς τοῦ εἰς ἐπίσκοπον χειροτονηθέντος εἰς τὴν μοναχικὴν κουράν, θὰ ἀπέβαλεν ὁ χειροτονηθεὶς τὸ ἀρχιερατικὸν ἀξίωμα καὶ τὸν θρόνον εἰς ὃν ἕτερος θὰ καθίστατο ἀντ' αὐτοῦ. Ὡρίσθη δ' ἔτι διὰ τοῦ εἰρημένου σημειώματος νὰ μὴ χειροτονῆται τοῦντεῦθεν εἰς ἐπίσκοπον ἔγγαμος ἂν μὴ πρότερον ἤθελεν διαζευχθῆ δι' ἐγγράφου συμφωνίας, τὴν ἑαυτοῦ γυναῖκα καὶ ἂν μὴ αὕτη ἤθελεν ἀσπασθῆ τὸν μοναχικὸν βίον καὶ οὕτω νὰ γίνωνται τὰ τῆς χειροτονίας ἀσκανδάλιστα καὶ ἀπρόσκοπτα καὶ μώμου παντὸς ἀπεξνωμένα τῆς ἱερατικῆς καταστάσεως.

Ἀνασῦστασις τοῦ οὕτω διὰ τῆς εἰς ἐπίσκοπον προχειρίσεως τοῦ ἀνδρὸς λυθέντος γάμου θὰ ἦτο δυνατὴ μόνον ἂν ὁ μὲν ἐπίσκοπος καθηρεῖτο ἢ δὲ γυνὴ διὰ ποινὴν ἀπέβαλε τὸ μοναχικὸν σχῆμα.

Παρ' ἡμῖν δὲν δύναται νὰ ἰσχύσῃ ἡ διάταξις τοῦ κανόνος ΜΗ' τῆς ἐν Τρούλλῳ Πενθέκτης Οἰκουμενικῆς συνόδου καθόσον ἡ ἡμετέρα νομοθεσία δὲν ἐπιτρέπει τὸ κατὰ ἀμοιβαίαν συναίνεσιν διαζύγιον, ἐν δὲ τοῖς περιοριστικῶς ἐν τῷ νόμῳ ἀναγραφόμενοις λόγοις διαζυγίου δὲν ἀναγράφονται τὰ τοῦ κανόνος ΜΗ' τῆς ἐν Τρούλλῳ συνόδου.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ. — Eine Apparatur zur Messung der Dipolmomente von freien Radikalen*, von *G. Karagunis, G. Drikos und Th. Jannakopoulos*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Γ. Καραγκούνῃ.

Vor einigen Jahren wurde von einem von uns gezeigt², dass die freien Triarylmethylradikale bei der Vereinigung mit Halogenen unter gleichzeitiger Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht, einer Frequenz, welche vom Radikal absorbiert wird, optische Aktivität zeigen. Der Befund wurde

¹ Ὅρα τοῦ ἐν Jus Graecoromanum ἔκδ. Zachariae A. Lingenthal, 3, σ. 514-515 καὶ ἐν ὑπομνήματι Βαλασαμῶνος εἰς καν. ΜΗ' Τρούλλου ἐν Συντ., 2, σ. 421.

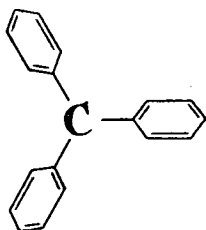
* Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ, Γ. ΔΡΙΚΟΥ, ΚΑΙ Θ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ. — Περὶ μιᾶς συσκευῆς μετρήσεως τῶν διπολικῶν ροπῶν ἐλευθέρων ριζῶν.

² KARAGUNIS UND DRIKOS, *Zeitschr. f. phys. Chemie*. Bd. 26, S. 428, 1934.

im Sinne einer total asymmetrischen Synthese gedeutet. Demnach ist das verwandte Phenyl-biphenyl- α -naphtyl-methyl eine Mischung zweier spiegelbildlicher Isomere, welche bei der Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht ungleich stark aktiviert werden, so dass sie mit verschiedener Geschwindigkeit mit dem Halogen reagieren. Dies gibt Anlass zu einer Verschiebung des Mengenverhältnisses der d- und l- Form und somit zum Auftreten einer optischen Aktivität. Damit aber das Radikal in diesen beiden Formen vorkommen kann, ist es nötig, dass es eine nicht ebene Struktur hat, d.h. es muss die Form einer mehr oder minder flachen Pyramide haben.

Um diesen Befund auch direkt zu prüfen, entschlossen wir uns die

Ebene Form



Dipolmoment = 0

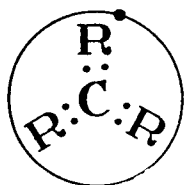
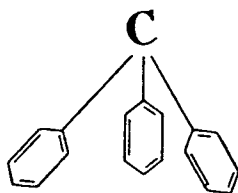


Fig. 1.

Pyramidale Form



Dipolmoment > 0



Fig. 2.

elektrische Symmetrie von symmetrisch gebauten Triarylmethylradikalen, wie z. B. des Triphenylmethyls und Tribiphenylmethyls durch Messung des Dipolmomentes ihrer benzolischen Lösungen direkt zu ermitteln. Ist das freie Radikal eben gebaut, so darf es wegen der symmetrischen Lagerung seiner Phenylgruppen kein Dipolmoment haben (Fig. 1). Dagegen bei pyramidalen Struktur wird es wegen der asymmetrischen Verteilung seiner Liganten ein von Null verschiedenes Dipolmoment aufweisen (Fig. 2).

Zu demselben Schluss gelangt man auch durch Betrachtung der Elektronenformel des freien Radikals. Die ebene Form entspricht einer gleichmässigen Gruppierung der 6 gepaarten Elektronen um das Zentral-

kohlenstoffatom, während das siebente eine solche Stellung einnimmt, dass es mit seiner Ladung alle drei Liganten umgibt. Das siebente Elektron spielt dieselbe Rolle, welche dem Valenzelektron der Alkalimetalle zukommt. Diese Elektronenkonfiguration lässt keine elektrische Asymmetrie zu, so dass kein Dipolmoment zu erwarten ist. Die pyramidale Form dagegen entspricht einer tetraëdrischen Anordnung der Elektronen, bei welcher jedoch die eine Ecke statt durch zwei nur durch ein Elektron besetzt ist, was eine hohe Asymmetrie der Ladungsverteilung bedingt. Diese Form muss ein Dipolmoment haben.

Die zur Ermittlung des Dipolmomentes aufgebaute Apparatur erlaubte das freie Radikal herzustellen, durch Umkristallisieren zu reinigen und die Dielektrizitätskonstanten, die Dichten, sowie Brechungsindizes seiner benzolischen Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen unter Luftabschluss, zu bestimmen. Sie ist schematisch in den Figuren 3 und 4 dargestellt. Ihre Konstruktion und ihre Arbeitsweise war folgende:

Das Gefäß A (Fig. 3) enthält die benzolische Lösung des Radikales, wie es entstanden ist durch 24 stündiges Schütteln des Chlorides mit Hg unter

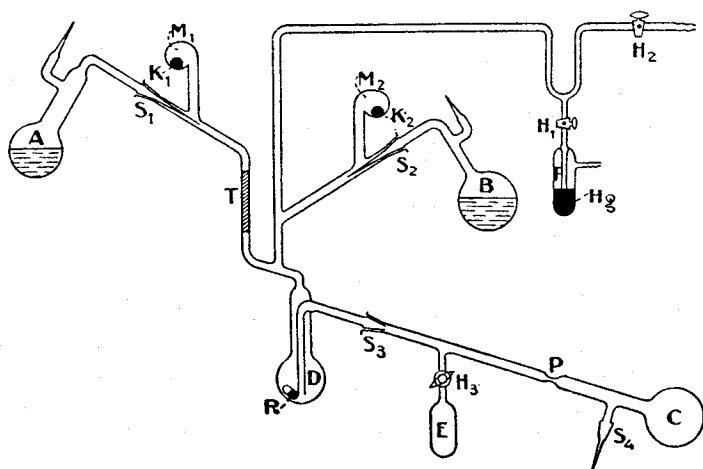


Fig. 3.

Luft- und Lichtabschluss. Es ist mit der übrigen evakuierten Apparatur durch den Schliff S_1 verbunden, welcher durch ein spitz ausgezogenes Glasrohr verlängert ist. Diese Anordnung ist auch bei allen übrigen Schliffen angewandt, und bezweckt eine Berührung der Lösungen mit dem Hochvakuumfett zu vermeiden. Nun wird durch einen Magnet von aussen

die Eisenkugel K_1 zum Fallen gebracht und dadurch die vorgeritzte Spitze des Gefäßes A abgebrochen. Durch Drehen des Gefäßes A wird die Lösung in das Gefäß D gebracht, wobei sie durch den Glaswollefilter T passiert und filtriert wird. Dann wird das Lösungsmittel durch den Hahn H_2 , nachdem das Hg aus dem Manometerrohr in den Gefäß F gebracht ist abgesaugt, bis die Lösung auf ein kleines Volumen konzentriert ist. Durch Kühlen und Kratzen erfolgt dann die Kristallisation des monomeren Radikals im Fall des Tribiphenylmethyls oder des farblosen Aethans im Falle des Triphenylmethyls. Das Kratzen unter Luftabschluss erfolgt durch Bewegen eines kleinen im Gefäß D frei beweglichen Glasrohres R, in welchem ein Eisenkern eingeschmolzen ist, mittels eines starken Elektromagneten von aussen. Nachdem die Kristallisation beendet ist, wird die darüberstehende Mutterlauge in das Gefäß E durch Kühlen desselben hinübergedrückt. Hierauf wird das Gefäß B, welches reines Benzol enthält, durch Fallenlassen der Kugel K_2 geöffnet, und die Kristalle wiederholt mit wenig Benzol unter Kühlung gewaschen, worauf sie in Benzol gelöst und nochmals in derselben Weise umkristallisiert werden. Dann wird die benzolische Lösung des reinen Radikals in das Gefäß C hinübergebracht, nachdem der Hahn H_3 geschlossen und das Gefäß E nach oben um 180° gedreht wird. Dieses ermöglicht die Schliffverbindung S_3 . Hierauf wird das Gefäß C an der Stelle P abgeschmolzen und mit seiner Schliffseite an die Stelle S_3 der Apparatur Fig. 4 angeschlossen, welche daraufhin evakuiert wird.

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten, Dichten und Brechungsindizes bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen geschieht in folgender Weise:

Das Gefäß C Fig. 4 wird, wie oben beschrieben, durch die Eisenkugel K_2 geöffnet und die Lösung in die Gefässe W, K, und Z_1 , Z_2 gebracht. Das Hinüberdrücken erfolgt mit Hilfe reinen Wasserstoffes, welcher durch ein glühendes Palladiumröhrchen in die Apparatur eingelassen wird. Das Gefäß K enthält einen Kondensator, welcher aus einer Reihe von vergoldeten Kupferscheiben, die ineinander greifen, besteht. Hierdurch ist grosse Oberfläche bei kleinem Volumen gewährleistet. Von den zwei Belegungen des Kondensators führen zwei Drähte luftdicht nach aussen zur elektrischen Apparatur zur Bestimmung der D. E. K. der Lösung. Diese erfolgt durch Messung der Kapazitätsänderung, die ein Schwingungskreis beim Einschalten des Kondensators K mit der Radikallösung erfährt. Die Be-

stimmung der Kapazitätsänderung geschieht nach der Schwebungsmethode gemäss der von K. L. Wolf¹ angegebenen Schaltung, so dass hier eine Beschreibung sich erübrigt. Als einzige Abänderung sei erwähnt, dass an Stelle von Anodenbatterien, die sich schnell verbrauchten, sowohl für die Schwingungskreise wie auch für den Verstärkerkreis die Gleichspannung einer Dynamomaschine benutzt wurde, nachdem sie durch eine Potentiometerschaltung und Filteranordnung auf den gewünschten Betrag und die nötige Konstanz gebracht wurde.

Die Dichtebestimmung der Lösung erfolgt in den Gefässen Z_1 und Z_2 durch Ermittlung des Auftriebes, welchen ein Schwimmer in der Lösung

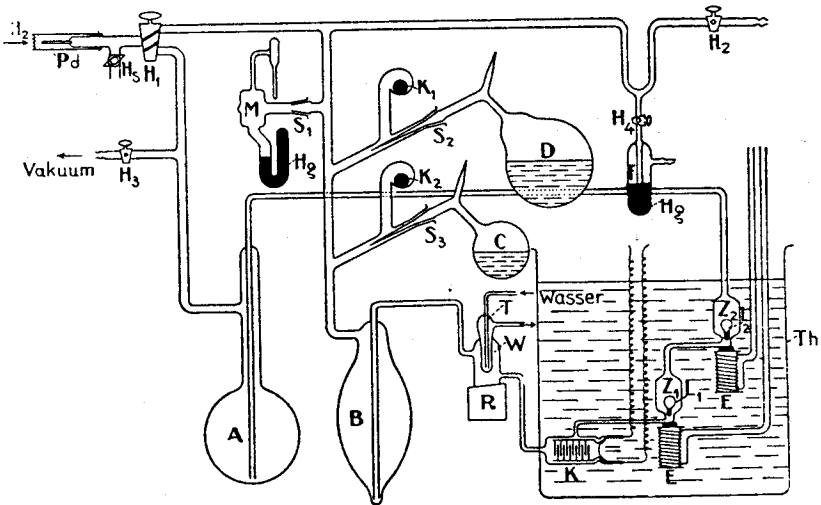


Fig. 4.

erfährt. Die Auftriebsbestimmung geschieht nach einer elektromagnetischen, von Lamp zuerst angegebenen, Methode. Der Schwimmer besteht nämlich aus einer kleinen Glaskugel, welche einen Eisenkern enthält. Durch Betätigung eines Elektromagneten E, welcher aussen und genau unterhalb der Gefässe Z_1 und Z_2 befestigt ist, werden die Schwimmer angezogen und zu Boden gehalten. Dann vermindert man durch Einschalten von Widerständen langsam den Strom bis zu einem Betrag, wo der Schwimmer gerade nicht mehr festgehalten und durch den Auftrieb nach oben wandert. Dieser Mindeststrom ist eine Funktion der Dichte der Lösung und wird durch ein empfindliches Galvanometer genau ermittelt. Für jeden dieser

¹ *Zeit. für physikalische Chemie*, B, 14, 322, 1931.

Schwimmer wurde vorher an Hand von Bezol - Petroläthermischungen bekannter Dichten eine Eichkurve aufgenommen, mit deren Hilfe dann aus dem Strom die gesuchte Dichte der Radikallösung gefunden wird. Es erwies sich als notwendig zwei Schwimmer L_1 und L_2 zu benutzen, damit alle Dichten bei verschiedenen Konzentrations- und Temperaturbereichen überdeckt werden.

Das Gefäß W, welches auf dem Prisma eines Pulfrich'schen Refraktometers luftdicht aufge kittet ist, dient zur Ermittlung der Brechungsindizes der Radikallösungen. Um auf n_∞ extrapolieren zu können wurden die Brechungsindizes für die Wellenlängen 6563, 5350, 4750 Å bestimmt. Seine Temperaturkonstanz wird dadurch gewährleistet, dass Wasser aus einem Thermostat Th konstanter Temperatur mittels einer Pumpe durch den Mantel, der das Prisma umfasst, sowie durch das Gefäß T, welches in das Gefäß W konzentrisch eingeschmolzen ist, ständig durchgeleitet wird. Das Kondensatorgefäß und die Dichtegefäße befinden sich dauernd im Thermostaten, wodurch ihre Temperatur bis auf $0,02^\circ$ konstant gehalten wird.

Nachdem die genannten Konstanten der Lösungen bei vier Temperaturen zwischen 8° und 28° gemessen werden, wird das Gefäß D in ähnlicher Weise wie die anderen aufgemacht und die Radikallösung durch Lösungsmittel verdünnt. Eine gute Durchmischung erfolgt durch wiederholtes Überführen der Lösung aus dem Gefäß B in das Gefäß A und umgekehrt, wozu der von dem Palladiumröhrchen kommende Wasserstrom durch den Zweiweghahn H_1 in die erforderliche Richtung geleitet wird. Nach jeder Verdünnung werden die Konstanten der Radikallösung für alle Temperaturen bestimmt. Die Messungen bei verschiedenen Verdünnungen sind erforderlich, um auf die Molekularpolarisation des Radikals bei unendlicher Verdünnung, bei welcher keine Assoziation mehr vorliegt, extrapolieren zu können.

Es ist ersichtlich, dass beim Arbeiten mit der beschriebenen Apparatur die Lösungen mit Hähnen oder Schliffen nicht in Berührung kamen. Um ein langsames Herunterlösen des Vakuumfettes durch die Benzoldämpfe zu vermeiden, wurde die nach der Innenseite der Apparatur zugewandte Hälfte mit einem benzolunlöslichen Schmiermittel bestrichen, welches aus einer Mischung von Graphit mit einem Sirup, der durch Kochen von Glycerin und Stärke bereitet wurde, bestand. Die nach aussen gewandte Hälfte des Schliffes wurde mit gewöhnlichem Hochvakuumfett belegt.

Über die Messergebnisse und die daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen wird demnächst berichtet.

Die zur Aufstellung der beschriebenen Apparatur erforderlichen Mittel wurden von der Ella Sachs-Plotz Foundation zur Verfügung gestellt. Wir möchten dem Komitee-Ausschuss dafür auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Athen, Mai, 1937.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν περιγράφεται ἡ κατασκευή, συναρμολόγησις καὶ λειτουργία ὑαλίνης συσκευῆς, ἡ ὁποία ἐπιτρέπει τὴν μέτρησιν τῶν διπολικῶν ροπῶν ἐλευθέρων ριζῶν.

Ἡ μέτρησις γίνεται διὰ προσδιορισμοῦ τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν, τῶν πυκνοτήτων καὶ τῶν δεικτῶν διαθλάσεως βενζολικῶν διαλυμάτων τῶν τριαρυλομεθυλικῶν ριζῶν εἰς διαφόρους θερμοκρασίας καὶ συγκεντρώσεις.

Λόγῳ τοῦ εὐοξειδώτου χαρακτήρος αὐτῶν αἱ μετρήσεις γίνονται ἐν τελείῳ ἀποκλεισμῷ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος.

ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑ.—'Επὶ τῆς παραγωγῆς ρευστῶν καυσίμων ἐξ ἐγχωρίων πρώτων ὑλῶν*, ὑπὸ **Χρ. Ι. Βοσνιώτη**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἀλεξ. Χ. Βουρνάζου.

Τὰ ρευστὰ καύσιμα, λόγῳ τῆς μεγάλης διαδόσεως τῶν κινητῶν ἐσωτερικῆς καύσεως, ὡς κινητηρίων μηχανῶν βιομηχανικῶν ἐγκαταστάσεων, αὐτοκινήτων, ἀεροπλοίων, ἀεροπλάνων, σιδηροδρόμων καὶ ἑλκυστήρων πάσης φύσεως, ὡς καὶ τῆς χρησιμοποίησεως αὐτῶν, ὡς καυσίμου ἐξωτερικῆς καύσεως λεβήτων, διὰ βιομηχανικὰς ἐπεξεργασίας, γεωργικὰς καὶ λοιπὰς χρήσεις, ἐπέχουσιν ἰδιάζουσαν σημασίαν, εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὰς μεταφοράς, τὴν βιομηχανίαν κλπ., ἀπὸ γενικωτέρας δὲ ἀπόψεως, ἀποτελοῦσιν ὑλικά ἐκτάκτου ἐνδιαφέροντος.

Αἱ παρ' ἡμῖν καταναλώσεις ρευστῶν καυσίμων βαίνοσιν συνεχῶς αὖξουσαι. Οὕτως ἔναντι ἐτήσιας καταναλώσεως βενζίνης 1654 τόννων κατὰ τὸ ἔτος 1919, ἡ ἀντίστοιχος τοῦ ἔτους 1936 ἀνῆλθεν εἰς 57.267 τόννους. Προκειμένου περὶ πετρελαίων, ἔναντι καταναλώσεως 1824 τόννων κατὰ τὸ 1919, ἡ κατανάλωσις τοῦ ἔτους 1936 ἀνῆλθεν εἰς 190.827 τόννους.

Τὰ ἐκ τῶν ποσοτήτων τούτων συναγόμενα συμπεράσματα περὶ τοῦ ζωηροῦ τῆς βιομηχανικῆς καὶ μεταφορικῆς κινήσεως ἐν τῇ χώρᾳ μας καὶ τῆς συνεπαγομένης ἐπιδράσεως ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τῆς ζωῆς, εἶναι ἐξ ἄλλου ἐνδεικτικά, ὑπὸ τὸ καθεστῶς τῆς

* CHRISTOS J. VOSSINIOTIS.—On the production of liquid fuels from domestic raw materials.