

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή:
Λεωνίδας Ζέρβας, Μιχ. Δέφνερ, Γ. Μ. Δρίκος, Εύαγ. Μπόμπος, Χρ. Σταυρίδης, *Αγγ. Δημητρίου *Α. Παπαδημητρίου

Συμβολή εις τήν σπουδὴν τῆς μετακινήσεως τοῦ ἀνδρακικοῦ μαγνησίου ἐντὸς τῶν ἀνδρακικῶν πετρωμάτων. Περίπτωσις ὑποκαταστάσεως δολομίτου ὑπὸ ἀσβεστίτου *

Υπὸ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΜΑΡΙΝΟΥ

(Ἐκ τοῦ Ἑργαστηρίου Ὄρυκτολογίας καὶ Πετρολογίας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν)

I

Δολομῖται ὀρίζονται εἰς τὴν Πετρολογίαν καὶ Γεωλογίαν πετρώματα, τῶν ὁποίων τὸ μοναδικὸν ἢ τὸ ἐπικρατέστερον ὀρυκτολογικὸν συστατικὸν εἶναι τὸ δωάνυμον ὀρυκτὸν δολομίτης CaCO_3 , MgCO_3 , μέλος τῆς ἰσομόρφου σειρᾶς τῶν ἀνύδρων ἀνδρακικῶν ἀλάτων τριγωνικῆς συμμετρίας, ὅπως ὁ ἀσβεστίτης CaCO_3 , ὁ μαγνησίτης MgCO_3 , ὁ σιδηρίτης FeCO_3 κ.ἄ. Τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα τοῦ δολομίτου εἶναι προσόμοιον πρὸς τὸ τοῦ ἀσβεστίτου CaCO_3 , με ἀντικατάστασιν ὁμως ἐκάστου δευτέρου ἀτόμου ἀσβεστίου ὑπὸ μαγνησίου. Συνεπεία τούτου ἡ συμμετρία κατέρχεται καὶ ὁ δολομίτης κρυσταλλοῦται εἰς τὴν παρῃμιεδρίαν τοῦ τριγωνικοῦ (C3i, α: c=1:0,832) ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸν ἀσβεστίτην CaCO_3 καὶ τὸν μαγνησίτην MgCO_3 κρυσταλλουμένους εἰς τὴν ὁλοεδρίαν τοῦ ἰδίου συστήματος (D3d). [11,14].

Ὁ τυπικὸς δολομίτης συνίσταται ἐξ ἑνὸς μορίου CaCO_3 (54,35) καὶ ἐξ ἑνὸς μορίου MgCO_3 [45,65]. Ἡ στοιχειομετρικὴ αὐτὴ ἀναλογία τῶν δύο συστατικῶν 1:1, τὸ ὅτι ὁ δολομίτης ἐλάχιστα μίγνυται μετὰ CaCO_3 καὶ MgCO_3 πρὸς σχηματισμὸν ἰσομόρφων παραμίξεων (μικτῶν κρυστάλλων) καὶ τὸ ὅτι ὁ δολομίτης κατέχει μικρότερον μοριακὸν ὄγκον παρ' ὅσον τὸ μίγμα $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ὑπὸ τὴν ἀναλογίαν 1:1 ἡγαγον, σὺν τοῖς ἄλλοις, εἰς τὸν χαρακτηρισμὸν τοῦ ὀρυκτοῦ τούτου ὡς διπλοῦ ἄλατος, ὡς ἰδιαιτέρας δηλαδὴ ἐνώσεως καὶ ὅχι ὡς ἰσομόρφου παραμίξεως ἀσβεστίτου καὶ μαγνησίτου. Ἐπὶ τοῦ σημείου τούτου ὁμως ἡγέρθησαν βραδύτερον σοβαραὶ ἀντιρρήσεις καὶ σήμερον, παρὰ τὴν γενικὴν ἀντίληψιν ὅτι πρόκειται περὶ διπλοῦ ἄλατος, δὲν καθωρίσθη εἰσέτι πλήρως ἐὰν πράγματι συμβαίη οὕτω ἢ ἐὰν πρόκειται περὶ ἰσομόρφου παραμίξεως CaCO_3 καὶ MgCO_3 , ὅχι ὁμως τῆς μορφῆς τοῦ ἀσβεστίτου καὶ μαγνησίτου, ἀλλ' ἄλλης ἀρχικῶς ἀσταθοῦς τοιαύτης [4,8,11].

Ἡ ἐξωτερικὴ ὁμοιότης τοῦ δολομίτου πρὸς τὸν ἀσβεστίτην εἶναι μεγίστη, τὸ δὲ προχειρότερον διαγνωστικὸν μέσον μεταξύ των εἶναι ἡ ἀντίδρασις δι' ὀξέων, διότι ὁ μὲν ἀσβεστίτης ἀναβράζει καὶ διαλύεται τάχιστα ἐντὸς τῶν ἀραιῶν ψυχρῶν ὀξέων ἐνῶ ὁ δολομίτης ἐλάχιστα **.

* Contribution à l'étude du déplacement du MgCO_3 dans les roches carbonatées. Substitution du dolomite par le calcite. Par Georges Marinos.

** Ἀκριβῶς ἐπὶ τῆς διαφορᾶς αὐτῆς τῆς διαλυτότητος εἰς ὀξέα στηρίζονται αἱ πλείους τῶν χρωματικῶν καὶ μικρο-

ἄλλ' ἐὰν τὸ πρόβλημα τῆς φύσεως τοῦ δολομίτου δὲν ἐλύθη εἰσέτι πλήρως, κατὰ πολὺ σκοτεινότερον παραμένει τὸ αἴνιγμα τῆς προελεύσεώς του εἰς τὴν Φύσιν. Ἐπὶ τοῦ κεφαλαίου τούτου, ἐνὸς ἀπὸ τὰ πλέον ἐπίμαχα τῆς Ἐπιστήμης, ἡσυχλήθησαν ἀπὸ ἐκατονταετίας καὶ πλέον δεκάδες γεωλόγων, ὀρυκτολόγων καὶ χημικῶν, αἱ δὲ σχετικαὶ ἐργασίαι ἀριθμοῦνται εἰς πολλὰς ἐκατοντάδας (βλ. βιβλιογραφίαν). Ὡς πρὸς τὸ σημεῖον τοῦτο θὰ δώσωμεν συντομωτάτην εἰκόνα.

Τὸ πέτρωμα δολομίτης, ὡς ἐλέγχθη, ἀποτελεῖται ἐξ ὀλοκλήρου, ἢ σχεδόν, ἀπὸ τοῦ ὀρυκτοῦ δολομίτην. Τὰ κοιτάσματα αὐτοῦ εἶναι γνωστὰ ἐκ τῶν παλαιότερων γεωλογικῶν ἐποχῶν καὶ με στενωτάτην σχέσιν πρὸς τοὺς ἀσβεστολίθους. Γενικῶς εἶναι 1) αὐτοτελεῖς μεγάλοι διαπλάσεις παρενεστρωμένοι μετὰ δὲ ἀσβεστολίθων (συνήθως) ἢ ἄλλων πετρωμάτων, 2) μικραὶ ἢ μεγάλαι μάζαι ἐντὸς ἀσβεστολίθων με ἀσαφεῖ ὄρια καὶ 3) ὕλικὸν πληρώσεως φλεβῶν, μεταλλοφόρων καὶ μὴ. Ἐκ τῆς ὅλης γεωλογικῆς καὶ πετρολογικῆς ἐξετάσεως προκύπτει ὅτι οἱ δολομῖται εἶναι πετρώματα ἰζηματογενῆ ἀποτεθέντα ἐντὸς θαλασσῶν ἢ περιωρισμένων θαλασσίων λεκανῶν. Οἱ δολομῖται τῶν ὁποίων ἡ γένεσις συνδέεται με ἀνοδὸν μαγνησιούχων ἀτμῶν καὶ διαλυμάτων (λ.χ. εἰς πηγὰς) εἶναι ποσοτικῶς ἀσήμαντοι καὶ τοπικῆς σημασίας. Ἐπὶ πλέον ἀπεδείχθη, ὅτι ἐκ τῶν γνωστῶν δολομιτῶν μέρος μόνον, τοῦλάχιστον, ἐσχηματίσθη ἐξ ἀρχῆς ὡς ἔχει σήμερον. Οἱ ἄλλοι προέκυψαν ἐπιγενετικῶς ἐκ προϋπαρχόντων ἀσβεστολίθων, διὰ δολομιτιώσεως αὐτῶν. Ἡ δολομιτιώσις ἀποδίδεται εἴτε εἰς προσφορὰν καὶ ἐμπλουτισμὸν τοῦ ἀρχικοῦ ἀσβεστολίθου εἰς MgCO_3 , εἴτε ἀντιστρόφως εἰς διάλυσιν καὶ ἀπομάκρυνσιν CaCO_3 ἐκ μαγνησιούχων ἀσβεστολίθων. Εἰς τὴν λεπτομερεῖα κὴν ὁμως ἀντίληψιν συναντῶνται μεγάλα δυσκολία. Ἐντὸς τοῦ θαλασσίου ὕδατος τὸ μαγνήσιον εἶναι κατ' οὐσίαν ἀνύπαρκτον, ὡς ἀνδρακικόν, ἀλλὰ ὑφίσταται ὡς θεϊκόν, χλωριούχον καὶ βρωμιούχον (ἀντιθέτως πρὸς τὸ ἀσβεστίον). Ἀφ' ἑτέρου ἐνῶ οἱ ἀσβεστολίθοι ἀποτίθενται ὑπὸ μεγάλῃν εὐρύτητα ἐντὸς τῶν θαλασσῶν, τοῦτο διὰ τοὺς δολομίτας

χημικῶν μεθόδων, δι' ὧν γίνεται ἡ διαστολὴ ἀσβεστίτου ἀπὸ δολομίτου εἰς τὰ μικροσκοπικὰ παρασκευάσματα. Δι' ἐπιστάξεως διαλυμάτων ἀλάτων Fe, Al, Cu, Ag κλπ., ἀποτίθεται ταχύτερον ἐπὶ τοῦ ἀσβεστίτου λεπτότατον περίδημα ἐκ τοῦ ἀντιστοίχου ὕδροξειδίου κλπ. χρωματιζόμενον κατόπιν διὰ καταλλήλων ἀντιδραστηρίων ἢ χρωστικῶν [11,13].

συμβαίνει εις ώρισμένους μόνον περιοχάς, όπως εις τὰς κοραλλιογενείς ύφάλους, Συνεπώς πλήν της παρουσίας των συστατικών θά απαιτείται και ή συνύπαρξις ώρισμένων συνθηκών του περιβάλλοντος, τὰς οποίας έπεδιόξαν να γνωρίσουν. θέμα δχι εύκολον καθ' έαυτό, ώς δέ έφάνη, αί έν λόγω συνθήκαι, αί εύνοϊκάι διά τήν γένεσιν του δολομίτου, ποικίλλουν εις τήν φύσιν κατά τὰς διαφόρους περιπτώσεις.

Υπεστηρίχθη ότι ό έμπλουτισμός του άρχικώς καθιζάνοντος άσβεστολιθικού ίζήματος εις άνθρακικών μαγνήσιον, όφείλεται εις τήν διάλυσιν μαγνησιούχων άσβεστολιθικών σκελετών ώρισμένων θαλασσίων όργανισμών των θερμών ίδια χωρών. Εις πλείστα έξ αυτών (πρωτόζωα, κοράλλια, φύκη κλπ.) ή περιεκτικότης εις $MgCO_3$ υπερβαίνει έντοτε τό 25%. 'Αλλά παρατηρήθη ότι εις περιπτώσεις προχωρημένης δολομιτώσεως ό έμπλουτισμός του πετρώματος εις μαγνήσιον υπερβαίνει τήν έντὸς των κελυφών άναλογίαν, ότι ή κατανομή του έπιγενοϋς δολομίτου είναι έντοτε άσχετος πρός τήν τοποθέτησιν των κελυφών και ότι άκόμη και αυτά τὰ κελύφη έμπλουτίζονται βραδύτερον εις μαγνήσιον. 'Αλλά και έάν άκόμη ή πηγή του άνθρακικού μαγνησίου είναι οί όργανισμοί (οϋδέν δέ άσφαλές ύπάρχει ότι έν αυτοίς εύρίσκεται υπό μορφήν δολομίτου), παραμένει άγνωστον τό πῶς έλευθερούμενον τουτο κατά τήν διάλυσιν των σκελετών δεσμεύεται κατόπιν μετά του άσβεστίου ώς ό συγκεκριμένος τύπος του δολομίτου.

Υπεστηρίχθη, ότι ή πηγή του μαγνησίου δέν είναι τὰ λείψανα των όργανισμών, άλλ' αυτό τουτο τό θαλάσσιον ύδωρ διά των μαγνησιούχων αλάτων του έφ' όσον διαποτίζει άκόμη τό χαλαρόν άσβεστολιθικόν ίζημα. 'Αλλά αί παρατηρήσεις έδειξαν, ότι θά πρέπει νά συμβαίη άκριβώς τό αντίθετον, λ. χ. τό θεϊκόν άσβέστιον νά έκτοπίζει τό άνθρακικόν μαγνήσιον.

Πρός έπίλυσιν λοιπόν του προβλήματος της προελεύσεως του δολομίτου ή έρευνα έστράφη άφ' ένός εις τήν σπουδήν του συγχρόνου σχηματισμού δολομιτών και άφ' έτέρου εις τήν συνθετικήν άναπαργωγήν του.

Περί της συγχρόνου γένεσεως δολομίτου γνωρίζομεν, ότι τουτο άσφαλώς συμβαίνει εις τους κοραλλιογενείς σχηματισμούς. Περί της γένεσεως του δολομίτου εις τὰς βαθείας θαλάσσας συνάγεται τουτο ώς πιθανότης, κατ' άναλογίαν πρός δολομίτας παλαιότερων γεωλογικών εποχών. Δέν γνωρίζομεν έπακριβώς έάν κρύσταλλοι δολομίτου, συλλεγόμενοι από τὰ βάθη, έσχηματίσθησαν εκεί άρχικώς ή προέρχονται από τήν έπιφάνειαν ή τήν ξηράν [1, 6, 23]. 'Ιδιαιτέρως, πρός τουτο, λοιπόν, έμελετήθησαν αί κοραλλιογενείς νήσοι και μάλιστα ή νήσος Funafuti, επί τη εύκαιρία έκτελέσεως εκεί μεγάλης γεωτρήσεως με σκοπόν τόν έλεγchon της γνωστής θεωρίας του Darwin περί γένεσεως των άτολλών. Έκ ταύτης διεπιστώθη άσφαλώς, ότι ή δολομιτίσις λαμβάνει χώραν σήμερον ύποθαλασσίως και ότι ό ρυθμός της έξαρτάται εκ των συνθηκών ίσορροπίας του περιβάλλοντος, άλλα περί αυτής καθ' έαυτής της γένεσεως του δολομίτου όλίγον διεφωτίσθημεν. 'Επί πλέον ό σημερινός σχηματισμός εις τὰς άτόλλας φαίνεται τόσο άσυμβίβαστος πρός τὰς συνθήκας γένεσεως των παλαιών δολομιτών, ώστε νά συνάγωμεν, ότι ή φύσις δέν ήκολούθησε μίαν μόνον όδόν [6, 7].

'Αλλά και εκ των συνθετικών έργαστηριακών δοκιμών τό κέρδος δέν ήτο αίσθητως μεγαλύτερον. Τό πλήθος των σχετικών πειραμάτων δυνατόν νά χωρισθῇ κατά κατηγορίας, από άπόψεως συνθηκών έκτελέσεως. Υπό συνθήκη θερμοκρασίαν και πίεσιν. Υπό συνθήκη πίεσιν και μεταβαλλομένην θερμοκρασίαν ή τό αντίστροφον ή και άμφοτέρας μεταβαλ-

λουμένας. 'Οδοί τόσον ή ύγρά, όσον και ή ξηρά [1, 5, 6, 8, 11, 23, 28]. 'Αρχικαί ούσαι κατά τὰς περιπτώσεις έλήφθησαν διάφοροι: $CaCO_3$, $MgCO_3$, $NaCl$, CO_2 , $MgCl_2$, $CaCl_2$, KCN , $FeSO_4$, $CaSO_4$, $(NH_4)_2CO_3$, ένυδρον άνθρακικόν μαγνήσιον, διανθρακικόν νάτριον, άτμοί μαγνησιούχων ένώσεων κλπ. Έκ των κρυσταλλικών μορφών του $CaCO_3$ έχρησιμοποιήθησαν ό άσβεστίτης, ό άραγονίτης, ό άσταθής βατερίτης.

Έκ του ως άνω πλήθους των πειραμάτων, διά τὰ πλείστα τουλάχιστον, είναι προβληματικόν έάν έπ'ετυχον τήν σύνθεσιν γνησίου δολομίτου και δχι μαγνησιούχου άσβεστίτου, άφ' έτέρου δέ και εις τὰς περισσότερον έπιτυχῇ έξ αυτών αί σχετικαί συνθήκαι ύπῆρξαν κατά τό μάλλον τελείως διαφορετικά από τὰς συνθήκας εις τήν φύσιν. 'Η δυσχέρεια καταφαίνεται άκόμη περισσότερον εις τό βασικόν σημείον της διαλυτότητος και μετακινήσεως έκάστου των δύο μορίων ($CaCO_3$ και $MgCO_3$).

Αί διά διαφόρων μεθόδων έργαστηριακάι μετρήσεις διά τόν καθορισμόν των τιμών των γινομένων διαλυτότητος, των λίαν δυσδιάλυτων άνθρακικών άνυδρων αλάτων του άσβεστίου, μαγνησίου και σιδήρου, έδωσαν άσύμφωνα άποτελέσματα [16]. Γενικώς ό άσβεστίτης θεωρείται τριπλασίως περίπου διαλυτότερος του δολομίτου [6], ώς τουτο άμέσως καθίσταται άντιληπτόν από τήν μελέτην της διαβρώσεως του έδάφους. Έν τούτοις από τὰ πειράματα του Hirswald [1] προκύπτει, ότι άντιστρόφως ό δολομίτης διαλύεται ταχύτερον έντός του συνήθους ή του βροχίνου ύδατος. Κατά Link [8] και άλλους εύρέθη, ότι τό $CaCO_3$ είναι όλιγώτερον διαλυτόν του $MgCO_3$, έντός άπεσταγμένου ύδατος με CO_2 , υπό τήν συνήθη πίεσιν. Τουτο έβεβαιώθη και από νεωτέρας παρατηρήσεις [23]. 'Αντιθέτως τό $Ca(OH)_2$ είναι διαλυτότερον του $Mg(OH)_2$. Αί έρευναι του Goldman επί θαλασσίων όστράκων έντός της θαλάσσης έβεβαίωσαν έξ ίσου τό ευδιάλυτοτερον του $MgCO_3$, οί δέ Leather και Sen εύρον, ότι τό $CaCO_3$ είναι σχεδόν ή έντελώς άδιάλυτον έντός ύδατος πλουσίου εις $Mg(HCO_3)_2$, μίγμα δέ $CaCO_3$ και $MgCO_3$ έκπλυόμενον δι' ύδατος μετά CO_2 , αποβάλλει σχεδόν μόνον τό $MgCO_3$. Εις τό αυτό καταλήγει και ό Irving [23]. Υπό άλλας όμως συνθήκας ή κατάστασις άντιστρέφεται. Ούτω ή άλυρότης του ύδατος έννοεί τήν διάλυσιν του $CaCO_3$. Κατά Wattenberg τό $MgCO_3$ είναι έπίσης τό όλιγώτερον διαλυτόν έντός του άλυρου ύδατος παρά έντός του γλυκέος, άλλαι όμως παρατηρήσεις δεικνύουν τό αντίθετον [23].

Κατά τόν Skeats [5, 23] υπό πίεσιν μις άτμοσφαιρας τό ύδωρ με CO_2 διαλύει εύκολώτερον τό $CaCO_3$ του δολομίτου, ένφ' υπό 5 άτμ., σχεδόν μόνον τό $MgCO_3$. Κατά Wattenberg και Timmerman ή διαλυτότης του $MgCO_3$ εύρίσκεται εις άντίστροφον σχέσιν πρός τήν τιμήν του pH [23].

Ένδιαφέρει όμως και ή γνώσις της ταχύτητος της διάλυσεως και δχι μόνον του ποσοϋ. Έκ των πειραμάτων του Gorup-Besanez και του Link [11, 8, 19] δολομίτης ύφιστάμενος επί μακρόν τήν έπίδρασιν ύδατος με CO_2 , υπό συνήθεις συνθήκας, παρέχει σὺν τῷ χρόνῳ διάλυμα πλουσιώτερον εις άσβέστιον και άδιάλυτον ύπόλοιπον πλουσιώτερον εις μαγνήσιον. Έκ τούτων όμως προκύπτει, ότι ό δολομίτης δέν διαλύεται ως έχει, άλλα έκαστον των συστατικών του άκολουθεῖ ίδίαν διαλυτότητα. Τό ίδιον εύρον και οί Pfaff και Liebes δι' έπίδράσεως άραιών όξέων επί δολομίτου.

Κατεδείχθη πλέον, νομίζομεν, ότι ή γένεσις του δολομίτου και ειδικώτερον ή διαλυτότης έκατέρου των συστατικών του έξαρτῶνται από πολλούς παράγοντας. Ούτω συμβιβάζονται τὰ άντιτιθέμενα πορίσματα των διαφόρων πειραμάτων και παρατηρήσεων. 'Η έν λόγω διαλυτότης έξαρτάται εκ της μορφῆς

του υπό διάλυσιν σώματος (λ.χ. προκειμένου περί του CaCO_3 , εάν πρόκειται περί άμόρφου, περί άσβεσίτου, άραγονίτου, βατερίτου κλπ.), εκ του μεγέθους των κόκκων του, εκ της θερμοκρασίας, πίεσεως, και ειδικότερον της μερικής πίεσεως του CO_2 , και εκ της παρουσίας εν διαλύσει διαφόρων ουσιών. Ούτω ή διαλυτότης του CaCO_3 αύξάνεται παρουσία των χλωριούχων και θειικών ενώσεων Mg , NH_4 , K , Na , KNO_3 και του έλευθέρου SiO_2 , αντιθέτως δέ έλαττούται παρουσία αλάτων του άσβεσίτου, των υδροξειδίων και άνθρακικών ενώσεων των άλκαλιών και άλκαλικών γαιών, του $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ κ. ά. Τα άποτελέσματα όμως περιπλέκονται άκόμη περισσότερον, άφ' ενός διότι εις τας ως άνω διαλυτότητας ύφίστανται μέγιστα, διαφόρως μετατιθέμενα, άφ' έτέρου διότι τα υπέρκορα διαλύματα παρουσιάζουν καταπληκτικήν άντοχήν διατηρήσεως.*

Σήμερον γενικώς παραδέχονται, ότι ό έμπλουτισμός εις μαγνήσιον γίνεται συγχρόνως ή όλίγον μετά την ίζηματογένεσιν, πάντως, όμως, πρό της τελικής στερεοποίησεως του ίζήματος έντός των θαλασσίων υδάτων. Αί σχετικαί ύποθέσεις είναι πολλαί. Το MgCO_3 αποδίδεται εις την έπίδρασιν του MgSO_4 της θαλάσσης έπί των άνθρακικών αλάτων των άλκαλιών και του άμμωνίου, προερχομένων εκ της άποσυνθέσεως οργανισμών και υπό ώρισμένας συνθήκας ίσορροπίας περιβάλλοντος. Εις την δράσιν βακτηριδίων. Εις την ύπαρξιν άρχικώς κολλοειδών μορφών ή άλλων άσταθών μορφών του άνθρακικού άσβεσίτου και μαγνησίου, συνεπεία δράσεως οργανισμών. Εις την μεγάλην πίεσιν του CO_2 εις τά βάθη. Εις την αύξησιν του pH λόγω δεσμεύσεως του CO_2 υπό φυτών των άβαθών θερμών θαλασσίων λεκανών (περιωρισμένων). Εις την άρχικήν πτώσιν ούχι MgCO_3 , αλλά $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (δυσδιαλυτότερον του $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Εις τόν άποχωρισμόν των δύο άνθρακικών μορίων του δολομίτου εκ του θαλασσίου υδάτος κατά συμπλόκους ύδρες, όπως προκειμένου περί των αλάτων της Stassfurt εξέθεσεν ή σχολή του Van't Hoff.

Ταύτα προκειμένου περί της δολομιτώσεως δια προσφοράς και εισόδου του MgCO_3 εις τόν άσβεστόλιθον, εις τό χαλαρόν άκόμη ίζημα, αλλά, ως είδομεν, δυνατόν νά έπέλθη δολομιτώσις πολύ βραδύτερον διά της άντιστρόφου όδοϋ, δηλαδή διά της διαλύσεως και άπομακρύνσεως του άσβεσίτου από μαγνησιούχον (δολομιτικόν) άσβεστόλιθον. Τοϋτο παρατηρείται εις την έπιφάνειαν του έδάφους, αλλά και εις τό βάθος φαίνεται ότι συμβαίνει. Αί συνθήκαι μάλιστα της πίεσεως εύνουν την δολομιτώσιν, διότι εκ της άπομακρύνσεως του πλεονάζοντος CaCO_3 έπέρχεται έξοικονόμησις χώρου κατά 12,30%, μολονότι ή μετατροπή αύτη δέν λαμβάνει χώραν τυπικώς πάντοτε. Ό Mohr μάλιστα [4,19] πρόσ έξήγησιν του σχηματισμού ώρισμένων κρυσταλλικών μαγνησιτών (MgCO_3) των "Αλπεων δέχεται, ότι συνεπεία της όρεογόνου πίεσεως άπεμακρύνθη όλόκληρον τό CaCO_3 εκ των άρχικών δολομιτών, άπέμεινε δέ άνακρυσταλλωμένον τό MgCO_3 , λόγω του μικροτέρου μοριακού όγκου.

Τοιουτοτρόπως καταλήγομεν εις τό συμπέρασμα, ότι τό MgCO_3 παρουσιάζει σχετικήν ύπεροχήν εναντι του CaCO_3 εκτοπίζον ένίοτε αυτό τελείως. Τοϋτο ένισχύεται και από τας παρατηρήσεις του Daly [1,5,6], ότι ή περιεκτικότητα εις μαγνήσιον των άνθρακικών πετρωμάτων των παλαιότερων γεωλογικών περιόδων αύξάνει έφ' όσον άνερχόμεθα εις τό παρελ-

θόν και μάλιστα από της Κρητιδικής μέχρι της Προκαμβρίου*.

Άλλά ένϋ ή ύποκατάστασις του άσβεσίτου διά δολομίτου συμβαίνει εις τόσον εύρείαν κλίμακα, τό άντίστροφον δέν αναφέρεται, μολονότι, ως έλέχθη, αί άντιτιθέμεναι διαλυτότητες των CaCO_3 , MgCO_3 έξαρτώνται εκ των συνθηκών του περιβάλλοντος, αί όποιαι εις την φύσιν μεγάλως ποικίλλουν. Ό Cayeux εις τό κλασσικόν περί δολομιτών της Γαλλίας έργον του [6] θέτει άκριβώς τό ζήτημα τουτο της μη παρατηρουμένης έπιγενούς άντιστρόφου ταύτης μετατροπής, ένϋ αύτη έπιτυγχάνεται τόσον εύκόλως εις τό έργαστήριον**.

Αί σχετικαί πρόσ τό θέμα τουτο γνώσεις μας εκ της φύσεως είναι, μέχρι σήμερα, ή άνακρυστάλλωσις δευτερογενούς δολομίτου έντός δολομιτικών πετρωμάτων, τό γεγονός ότι τά ύδατα τά διερχόμενα μέσω δολομιτών είναι πολύ μαγνησιούχα και ή ύπαρξις άποσαθρωμένων κυψελωδών άνθρακικών πετρωμάτων με κανονικάς κοιλότητας, άποδιδομένας εις την διάλυσιν ρομβοέδρων δολομίτου [6,10].

Η παρούσα έργασία αναφέρεται άκριβώς εις τό σημείον τουτο ύποκαταστάσεως δολομίτου υπό άσβεσίτου, στηριζομένη έπί της πετρολογικής και πετροχημικής έρεύνης δολομιτικού μαρμάρου της νήσου "Ιου των Κυκλάδων *** [18].

II

Εις την βόρειον πλευράν της "Ιου έξαπλοῦται σόστημα σχιστολίθων και μαρμάρων της κρυσταλλοσχιστώδους διαπλάσεως των Κυκλάδων [18]. Έκεϊ, και νοτιώτερον του όρμου Πούλιδος, ύφίσταται έμφάνισις δολομίτου συμπαγούς, χρώματος λευκού ροδίζοντος, έλάχιστα ή ούδόλως διαφέροντος από τά περίεϊ μάρμαρα. Η χημική εξέτασις αυτού παρουσιάζει άνώμαλον κατανομήν αναλογίας μαγνησίου πρόσ άσβετίου και έντός του ίδιου άκόμη τεμαχίου του πετρώματος. Όπως φαίνεται εκ του κατωτέρω πίνακος ή σχέσις CaCO_3 : MgCO_3 λαμβάνει τας τιμάς

	1	2	3	4	5
SiO_2	3,50		4,60		
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0,70		0,80		
CaCO_3	56,58	57,83	59,08	60,15	92,20
MgCO_3	38,16	38,48	35,56	34,09	4,70

1,5—1,5—1,66—1,76—19,2 και, όπως θα έκθέσωμεν άργότερον, δυνατόν είναι νά εύρεθούν και άλλοι ένδιάμεσοι αριθμοί. Το SiO_2 συνυπάρχει πάντοτε με σχετικήν σταθερότητα, περί τά 4%. Το Fe_2O_3 πάντοτε όλιγώτερον της μονάδος. Η πυκνότης του πετρώματος έμφανίζει αναλόγους διακυμάνσεις από 2,76—2,95 (περισσότερον περί τό 2,87). Έξ όλων των άνωτέρω άμέσως συνάγεται, ότι θα πρόκειται περί δολομίτου άσβεστιτομιγούς με περιωρισμένην περιεκτικότητα χαλαζίου, αλλά με αναλογίαν άσβεσίτου (πυκνότης 2,72) πρόσ δολομίτην (πυκν. 2,85—2,95) ποικίλλουσιν.

Πράγματι υπό τό μικροσκόπιον παρατηρείται συμπαγές δολομιτικόν πέτρωμα, διασχιζόμενον από πλήθος λεπτών φλεβιδίων εκ χαλαζίου μετά άσβεσίτου. Άσβεσίτης παρατηρείται έπίσης και έντός του κυρίως πετρώματος, όπως μετ' όλίγον θα περι-

* Εάν δέν έλαβε χώραν συνεχής μεταβολή του χημισμού της θαλάσσης.

** Ό Morlot [6] πρώτος περιγράφει (1848), ότι διάλυμα γύψου διηθούμενον διά κόνεως δολομίτου άπομακρύνει, τό μαγνήσιον ως θεικόν.

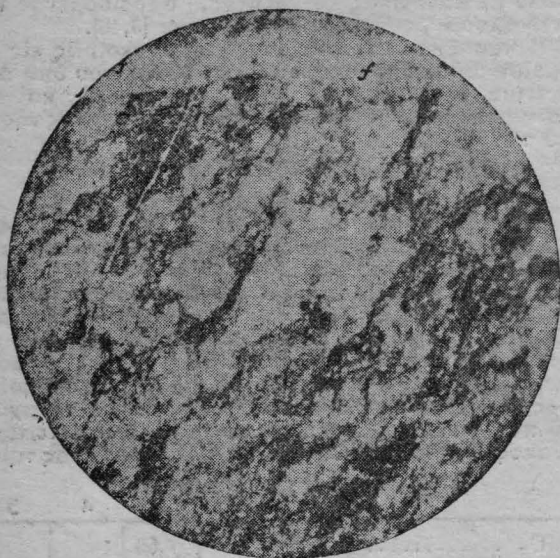
*** Αί χημικαί αναλύσεις της παρούσης μελέτης έξετέλεσθησαν υπό του χημικού κ. Θ. Μουραμπά.

* Ίσχυρως υπέρκορα διαλύματα CaCO_3 , εις θαλάσσιον ύδωρ, διατηρήθησαν έπί έτη έντός φιαλών χωρίς νά καταπέσῃ τό CaCO_3 .

γράφωμεν. Ὁ ἐλάχιστος σίδηρος, χωρίς οὐδὲν καταφανὲς σιδηροῦχον δρυκτόν, εἶναι κατανεμημένος κυρίως ἐντὸς τῶν φλεβιδίων καὶ προσδίδει διὰ τοῦ ὀξειδίου του τὸ ἐλαφρὸν ροδίζον χρῶμα τοῦ πετρώματος.

Ἡ παρουσία τῶν φλεβιδίων αὐτῶν, χαλαζίου μὲ ἀσβεστίνη, εἶχε συνεπείας διὰ τὴν σύστασιν τοῦ ἀρχικοῦ πετρώματος, διακρίνονται ὁμῶς τμήματα αὐτοῦ ὑπὸ τὴν ἀρχικὴν, προφανῶς, κατάστασιν. Αὐτὰ ἔχουν τὴν μεγαλυτέραν πυκνότητα (2,95) καὶ ἀποτελοῦνται ἀποκλειστικῶς ἀπὸ δολομίτην ὑπὸ δύο τύπους. Ἀφ' ἑνὸς ὡς κρυσταλλικοὶ κόκκοι εὐδιάκριτοι, μεγέθους συχνὰ δεκάτων τοῦ χιλιοστοῦ καὶ ἀφ' ἑτέρου ὡς μικρότατοι κόκκοι. Ὁ χωρισμὸς τῶν δύο αὐτῶν τύπων εἶναι σαφής. Οἱ μεγαλύτεροι κόκκοι συγκεντροῦνται πολλοὶ μαζὺ εἰς μικράς ἐπιμήκεις χονδροειδῶς φακοειδεῖς μάζας διαφανεῖς, χωριζομένας μεταξύ των ἀπὸ λεπτὰς κυματώδεις ἐπιμήκεις ται-

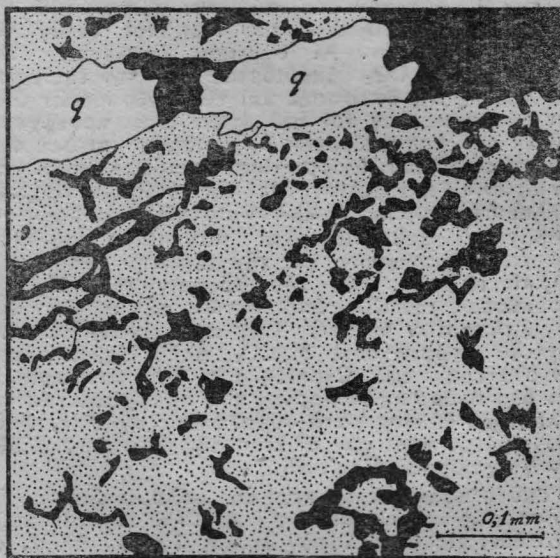
οποίου συνέβησαν ἀργότερον μετακινήσεις μετὰ θρυμματισμῶν, συνεπεία δράσεως κατευθυνομένης πίεσεως (Stress). Ἡ ὅλη εξέτασις πείθει, ὅτι ἀσφαλῶς πρόκειται διὰ τὸ δεύτερον. Περὶ τούτου συνηγορεῖ, σὺν τοῖς ἄλλοις, καὶ ἡ γεωλογικὴ καὶ πετρολογικὴ κατασκευὴ τῆς ὅλης περιοχῆς, ὅπως ἀλλάχου ἐξεθέσαμεν [18]. Ἡ ἀπουσία ὑστερογενεῶς πολυδυμίας ἐξ ὀλισθήσεως εἰς τὸν ὑπὸ μελέτην δολομίτην, ἀντιθέτως πρὸς ὅτι συμβαίνει διὰ τὰ πέριξ μάρμαρα ἐξ ἀσβεστίτου [18]. ἐπιβεβαιοῖ διὰ μίαν ἀκόμη φοράν τὸ ὅτι ὁ δολομίτης εἶναι κατὰ πολὺ ἀνθεκτικώτερος τοῦ ἀσβεστίτου εἰς τὰς μηχανικὰς παραμορφώσεις [6, 24]. Ἡ ἔλλειψις ἐπιπέδων ὀλισθήσεως κατὰ (0112) εἰς τὸν δολομίτην μᾶλλον ὡς ἐξαίρεσις παρατηρεῖται καὶ ἴσως, νομίζομεν, ὅτι ἡ δημιουργία αὐτῶν ἀκόμη ὀλιγώτερον εὐνοεῖται, ὅταν λαμβάνει χώραν συμπέσεις μετὰ μικρομετακινήσεως τοῦ κρυσταλλικοῦ κόκκου.



Εἰκ. 1.—Δολομιτικὸν μάρμαρον Ἴου. Διακρίνονται αἱ συγκεντρώσεις τοῦ χονδροκοκκώδους δολομίτου (λευκόν) καὶ τοῦ λεπτοκοκκώδους (διαστρώσεις σκοτεινόχροοι). Εἰς τὸ f λεπτὸν φλεβίδιον ἐκ χαλαζίου (γραμμ. μέγεθ. $\times 16$).

νίας, ἐκ συγκεντρώσεως πολλῶν κοκκίων τοῦ λεπτοκοκκώδους δολομίτου. Τοιοῦτοτρόπως τὸ πέτρωμα προσλαμβάνει καποῖαν μικροσκοπικὴν μευστικὴν ὕφην (Εἰκὼν 1). Εἰς τὸν χονδροκοκκῶδη δολομίτην οἱ κρύσταλλοι εἶναι ἀποστρωγγυλωμένοι, κανονικοὶ ἢ ἐπιμήκεις κόκκοι, συχνὰ ὁμῶς μεταξύ των διακρίνονται καὶ ἀρκετοὶ μὲ, κατὰ τὸ μᾶλλον, ρομβοεδρικὴν μορφήν, τεμαχισμένοι ὁμῶς κατ' ἀκανόνα. Πάντοτε ἐντὸς τῶν κρυστάλλων αὐτῶν τοῦ δολομίτου διακρίνονται ἀφθονα μικροσκοπικὰ ἐγκεκλεισμένα κοκκία, διαφεύγοντα τὴν μικροσκοπικὴν παρατήρησιν, τυπικά, ὡς γνωστόν, διὰ τοὺς δολομίτας, περὶ τῶν ὁποίων ὁ Cayeux [6] δέχεται, ὅτι πιθανόν νὰ εἶναι τελευταῖα λείψανα τοῦ ἀρχαιοτάτου, πρὸ τῆς δολομιττώσεως, ὀλικοῦ. Κρυσταλλικὸς σχισμὸς ἐμφανής, ραβδώσεις πολυδυμίας ἐλλείπουσιν.

Ἡ ἀνατομικὴ αὕτη μορφή τοῦ πετρώματος δυνατὸν νὰ ἐξηγηθῇ διττῶς. Ἡ ὅτι, πρόκειται περὶ ἑνὸς ἀρχικοῦ μικροκοκκώδους δολομίτου, ὅστις ὑπέστη μεταγενεστέρως σημαντικὴν ἀνακρυστάλλωσιν, διετηρήθησαν ὁμῶς μερικά ὑπόλοιπα, ἢ ὅτι πρόκειται περὶ ὁμοιογενεῶς δολομιτικοῦ μαρμάρου (δηλ. δολομίτου ἀνακρυστάλλωθέντος), ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ

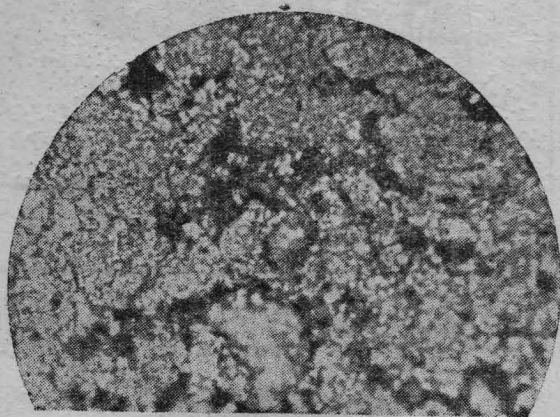


Εἰκ. 2.—Δευτερογενὴς ἀσβεστίνης (μέλαν) παρενεσπαρμένος ἐντὸς τοῦ δολομιτικοῦ μαρμάρου (σιτικόν). Πρὸς τὰ ἄνω φλεβίδιον ἐκ χαλαζίου q (δύο κρύσταλλοι), μετὰ ἀσβεστίτου.

Τὴν μᾶζαν τοῦ δολομιτικοῦ αὐτοῦ μαρμάρου διασχίζουν, ὡς ἐλέχθη, ἀφθονα φλεβίδια λεπτοτάτου γενικῶς πάχους. Ταῦτα παρουσιάζουν αἰσθητὴν παραλληλίαν μεταξύ των, ἐκφύουν ἀποφύσεις καὶ διακόπτουν τὰς λεπτὰς μικροσκοπικὰς διατρώσεις τοῦ δολομιτικοῦ μαρμάρου. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ πέτρωμα οὐδεμίαν ἀξιόλογον μετακίνησιν ἢ κάμψιν παρουσιάζουν. Συνεπῶς πρόκειται περὶ ὕστερογενεῶς σχηματισμοῦ, πολὺ μεταγενεστέρου τῆς δυναμικῆς παραμορφώσεως τοῦ πετρώματος. Ὡς σύνολον τὰ φλεβίδια ἀποτελοῦν καθωρισμένην διάπλασιν, ἐντὸς τῆς ὁποίας, βεβαίως, διακρίνονται παλαιότερα καὶ νεώτερα. Τὸ ὀλικόν πληρώσεως εἶναι χαλαζίας καὶ ἀσβεστίνης. Κατὰ τὸ πλεῖστον ἐπικρατεῖ ὁ χαλαζίας, εἰς τὰ παχύτερα φλεβίδια ἰδίως, εἰς μικροὺς κόκκους ἢ καὶ μεγαλειτέρους ἐνίοτε κρυστάλλους μερικὰς ἐδρας. Συχνὰ χαλαζίας καὶ ἀσβεστίνης συνυπάρχουν ἐντὸς τῆς φλεβός, γενετικῶς σύγχρονοι ἢ σχεδὸν σύγχρονοι, ὅπως δεικνύει ἡ συμπλοκή των κρυστάλλων των. Συχνὰ ὁ χαλαζίας εἶναι εἰς τὸ κέντρον καὶ ὁ ἀσβεστίνης εἰς τὰς περιφέρειάς τῆς φλεβός, ἐνίοτε κρύσταλλοι μεγαλύτεροι χαλαζίου περιρικλίουσιν, ὡς ἐγκλείσματα, κοκκία ἀσβεστίτου.

Ενῶ όμως ὁ χαλαζίας εὐρίσκεται σχεδόν ἀποκλειστικῶς ἐντὸς τῶν φλεβιδίων, ὁ ἀσβεσίτης τοῦναντίον συναντᾶται ἀφθόνως καὶ ἐντὸς τοῦ πετρώματος, μετὰ διαφορετικὴν κατὰ τόπους κατανομήν. Θὰ προσπαθῶμεν νὰ δειξῶμεν ἐνταῦθα ἀφ' ἑνός, ὅτι ὁ ἐντὸς τοῦ δολομιτικοῦ μαρμάρου παρενεσπαρμένος ἀσβεσίτης (ἐκτὸς τῶν φλεβῶν) εἶναι ὑστερογενής, ἀμέσως συνδεόμενος πρὸς τὸν σχηματισμὸν τῶν φλεβῶν καὶ ἀφ' ἑτέρου, ὅτι ἡ ἐντὸς τοῦ πετρώματος ἐναπόθεσις τοῦ ἔλαβε χώραν ὑπὸ σύγχρον διάλυσιν καὶ ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἀρχικοῦ δολομίτου.

Ἐξετάζονται πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν αἱ μικροσκοπικαὶ τομαὶ τοῦ πετρώματος. Ὁ ἐντὸς τοῦ πετρώματος ἀσβεσίτης συνδέεται σαφῶς μετὰ τὰ φλεβίδια τοῦ χαλαζίου—ἀσβεσίτου, ὡς ἐάν νὰ προήλθεν ἐξ αὐτῶν. Ἀφθονεῖ πλησίον των καὶ ἐλαττοῦται καθ' ὅσον ἀπομακρύνεται (Εἰκ. 2). Λεπτομερεστέρως ἱστολογικὴ ἔρευνα δεικνύει ὅτι ὁ ἀσβεσίτης ἔχει

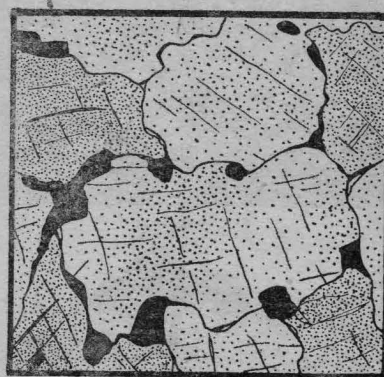


Εἰκ. 3.—Ὁ δευτερογενὴς ἀσβεσίτης (μέλας διὰ FeS) παρεμβάλλεται μεταξὺ τῶν κρυστάλλων τοῦ δολομίτου (γραμμ. μεγεθ. $\times 170$)

παρεντεθῆ βραδύτερον μεταξὺ τῶν κρυστάλλων τοῦ δολομίτου (Εἰκ. 3, 4) καὶ ὅτι δὲν ἐμφανίζει εἰκόνα συμπίεσεως, κατακλάσεως, ὀλισθήσεως κλπ. ὅπως ὁ δολομίτης. Συνεπῶς ἀποκλείεται νὰ ἐκληφθῇ ὁ δολομίτης αὐτὸς ὡς πρωταρχικός, δηλαδὴ ὡς ὑπόλοιπον ἑνὸς ἀρχικοῦ δολομιτιωθέντος ἀσβεστολίθου. Οὐτε ἀφ' ἑτέρου παρουσιάζονται ἐνδείξεις, ὅτι συννελεῖα μικροτεκτονικῶν κινήσεων ἐπῆλθεν ἀποκόλλησις τῶν κρυστάλλων τοῦ δολομίτου, εἰς τρόπον ὥστε νὰ παρεντεθῇ διὰ κρυσταλλώσεως μεταξὺ των ὁ ἀσβεσίτης ἐκ τῶν διαλυμάτων τῶν φλεβῶν. Τοῦναντίον ἡ κρυστάλλωσις τοῦ ἀσβεσίτου φαίνεται συνοδευομένη μετὰ διαβρωτικὰ ἀποτελέσματα ἐπὶ τοῦ δολομίτου. Οὕτω ὁ μικροκοκκῶδης δολομίτης ἀντικαθίσταται εὐκολώτερον ὑπὸ τοῦ ἀσβεσίτου, ἐνῶ εἰς τὸν χονδροκοκκῶδη ἢ κρυστάλλωσις ἀρχίζει ἀπὸ τὰς ἐξωτερικὰς γωνίας καὶ προχωρεῖ καθ' ὅσον ὁ δολομίτης ἀπομακρύνεται (Εἰκ. 4 καὶ 5). Ἡ εἰκὼν 6 παρουσιάζει τυπικὴν τοιαύτην ἀντικατάστασιν εἰς μεγάλων βαθμῶν, χωρὶς νὰ συμβαίῃ πλήρως προὔπαρχούσης μικροσκοπικῆς κοιλότητος. Χαρακτηριστικὴ εἶναι ἡ μικροφωτογραφία τῆς εἰκ. 7. Ἐνα διαλυτικὸν ρεῦμα διαλύει καθ' ὅσον προχωρεῖ τὸν δολομίτην (σκοτεινόχρους) καὶ ἀντικαθιστᾷ δι' ἀσβεσίτου (λευ-

κός). Εὐκολώτερον διαλύονται οἱ πλέον ἀκανονίστου μορφῆς κρύσταλλοι, ἐνῶ οἱ ρομβοεδρικοὶ διατηροῦνται περισσότερον, ἀπομονοῦμενοι ἐπὶ τινα χρόνον ἐντὸς τοῦ ἀσβεσίτου, ὅπως φαίνεται ἐκ τῆς σχετικῆς ἀφθονίας των πρὸς τὸ ἄκρον ρεῦματος. Ἡ εἰκὼν όμως αὐτὴ θὰ ἐξηγητῇ καὶ ἀντιστρόφως, ὅτι τὰ ἐντὸς τοῦ ἀσβεσίτου δολομιτικά ρομβόεδρα εἶναι ἀνακρυσταλλωθεῖς δευτερογενὴς δολομίτης. Καὶ τοῦτο πάλιν θὰ ἀπεδείκνυε τὴν μετακίνησιν τοῦ $MgCO_3$, ἀλλὰ δὲν συμβαίνει, διότι τὰ ρομβόεδρα αὐτὰ ἀντιστοιχοῦν σαφῶς εἰς τὰ ἀρχικὰ τοιαῦτα τοῦ πετρώματος, ὅπως ἰδίως δεικνύει ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ ἀπομονωθέντος τεμαχίου τοῦ ἀρχικοῦ ὕλικου.

Σχετικῶς μετὰ τὰ ἀρχικὰ διαλύματα τῶν φλεβιδίων, νομίζομεν ὅτι δὲν ἔχουν βαθυτέραν προέλευσιν, ἀλλὰ θὰ πρόκειται περὶ τῶν συνήθων διαλυμάτων τῶν κυκλοφορούντων ἐντὸς τῶν πετρωμάτων.



Εἰκ. 4.—Ἐναρξίς κρυσταλλώσεως τοῦ δευτερογ. ἀσβεσίτου (μέλαν) μεταξὺ τῶν κρυστάλλων τοῦ δολομίτου.

Ἡ προέλευσις τοῦ πυριτίου ἐξηγεῖται εὐκόλως ἐκ τῆς περίεξ παρουσίας τῶν σχιστολίθων.

Κρυσταλλώσεις χαλαζίου, ἰδιομόρφως μάλιστα, εἶναι δυνατόν νὰ λαμβάνουν χώραν καὶ εἰς τὰ ἀποσπασθέντα ἀκόμη μάρμαρα τῆς ἐπιφανείας, ὅπως θὰ δειξῶμεν ἄλλαχοῦ. Τὸ γεγονός όμως ὅτι ὁ χαλαζίας περιορίζεται σχεδόν μόνον εἰς τὰς φλέβας καὶ οὕτω ἡ ἀναλογία του εἰς τὸ πέτρωμα παραμένει περίπου ἡ ἴδια (περὶ τὰ 4%), ἐνῶ ἀντιθέτως ὁ ἀσβεσίτης κατανέμεται τὸ πλεῖστον ἐντὸς τοῦ κυρίως πετρώματος καὶ ὑπὸ ποικίλουςαν ἀναλογίαν κατὰ τόπους, μᾶς ὁδηγεῖ εἰς τὸ ὅτι τὸ $CaCO_3$ αὐτοῦ εἶναι τὸ πλεῖστον ἐπιτοπίου προελεύσεως ἐκ τῆς διαλύσεως τοῦ δολομίτου. Σχετικῶς πρὸς αὐτὸ ἡ παρουσία τοῦ ἐν διαλύσει SiO_2 δὲν φαίνεται νὰ εἶναι ἀσχετος*. Τὰ διαλύματα εἶχον τὴν ἱκανότητα νὰ ἐκτοπίσουν τὸν δολομίτην διὰ τοῦ ἀσβεσίτου. Τοῦτο συνέβη προσφάτως γεωλογικῶς καὶ ὑπὸ στατικὴν μόνον πίεσιν, εἰς ὠρισμένον βάθος. Σήμερον, ὅπως φαίνεται, ὁ ἀσβεσίτης τῶν φλεβιδίων διαλύεται ὑπὸ τῆς βροχῆς ταχύτερον τοῦ δολομίτου, ὅπως ἄλλωστε παρετηρήθη πανταχοῦ [21].

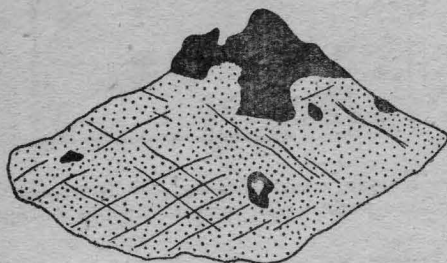
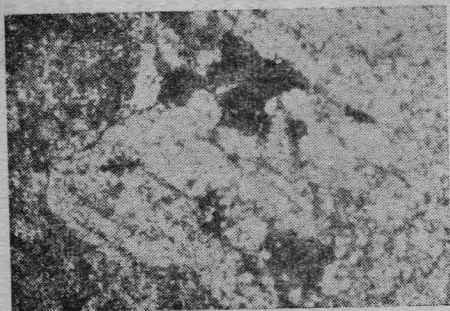
Τὸ ἀρχικὸν πέτρωμα εἶχε τὴν σύστασιν κανονικοῦ δολομίτου τῆς Κυκλαδικῆς μάζης [15]. Δεῖγμα τοῦ πετρώματος τῆς ἀναλύσεως ἀριθ. 3 εἰς κατάστασιν κόνεως ἐτέθη ἐπὶ τετραήμερον ἐντὸς ἀραιοῦ ψυ-

* Εἰς ἀναλόγους περιπτώσεις ἐντὸς ἀσβεστολίθων ἢ ἀντίδρασις ἀποδίδεται ὡς $H_2SiO_3 + CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{++} + CO_3^{--} + H_2O + SiO_2$, τὰ λεπτομερεῖα δὲ στοιχεῖα όμως ἄλλεῖπου [1].

χροῦ οξικού δέξος, ὁπότε ἀπώλεσε τὰ $\frac{3}{4}$ περίπου τοῦ ἀρχικοῦ βάρους. Αἱ ἀναλύσεις πρὸ (Α) καὶ μετὰ (Β) δίδουν τὰς κάτωθι τιμὰς.

	A	B
SiO ₂	4,60	8,40
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	0,80	0,60
CaCO ₃	59,08	50,87
MgCO ₃	35,56	40,78
CaCO ₃ /MgCO ₃ ...	1,66	1,25

Ὁ λόγος CaCO₃:MgCO₃=1,25 τῆς Β πλησιάζει πολὺ τὸν λόγον 1,19 τοῦ τυπικοῦ δολομίτου, ὅπως περίπου θὰ ἦτο ὁ ἀρχικὸς δολομίτης τῆς "Ιου, ἡ δὲ



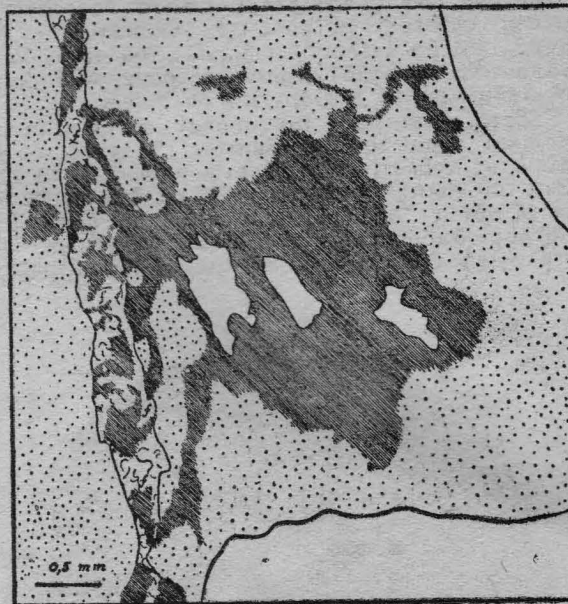
Εἰκ. 5α καὶ 5β.—Μεγάλος ρομβοεδρικός κρύσταλλος δολομίτου ἀντικαθίσταται διαλυόμενος, ὑπὸ ἀσβεστίτου (μέλας διὰ FeS), (γραμ. μεγεθ. X190).

πτῶσις τοῦ MgCO₃ τῆς ἀνρλύσεως Α (κατὰ 7,3%) ἀποδίδεται εἰς ἐμπλουτισμὸν τοῦ πετρώματος εἰς δευτερογενῆ ἀσβεστίτην. Προσέτι ὁμοῦ φαίνεται, ὅτι ἐκτὸς τοῦ ἀσβεστίτου διελύθη ἐξ ἴσου μέγιστον μέρος τοῦ δολομίτου, ὅπως εἶχε. Τοῦτο πιστοποιεῖ καὶ πάλιν τὸ γεγονός, ὅτι ὁ δολομίτης εἶναι μὲν εὐδιαλυτότερος τοῦ ἀσβεστίτου, ἀλλὰ ἐφ' ὅσον δὲν εἶναι εἰς κατάστασιν κόνεως [11,21].

Ἡ ὑποκατάστασις δολομίτου δι' ἀσβεστίτου, τῆς παρούσης περιπτώσεως, εἶναι ἐντελὴς τοπικοῦ καὶ περιορισμένου χαρακτήρος, δεικνύει δὲ ἐντελὴς ἀκανόνιστον κατανομήν. Ἐνεκὰ τούτου εἶναι δύσκολον νὰ ἐξακριβωθῇ ὁ βαθμὸς αὐτῆς διὰ χημικῆς ἀναλύσεως, ἥτις καὶ εἰς τὸ μικρότερον δείγμα θὰ δώσῃ μέσην τιμὴν τῆς συστάσεως τοῦ πετρώματος, ἐνῶ καθίσταται ὁρατὴ εἰς ὅλα τὰ στάδια ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον. Δεικνύει ὅτι εἰς τὴν φύσιν, ὅπως καὶ εἰς τὸ Ἐργαστήριον, ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀναστροφή τῆς σχετικῆς εὐδιαλυτότητος μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν ἀνθρακικῶν ὀρυκτῶν, καίτοι αἱ συνθήκαι τῆς φύσεως εὐνοοῦν τὴν μίαν κατεύθυνσιν. Ἴσως ἡ στιφρότης τῶν συνήθων δολομιτῶν νὰ μὴ παρέχῃ τὴν εὐχέρειαν παρατηρήσεως ἀναλόγων περιπτώσεων, ὅπως εἰς τὸ δολομιτικὸν μάρμαρον τῆς "Ιου συμβαίνει.

Ἐπὶ πλέον φαίνεται, ὅτι τὰ δύο ὀρυκτὰ παρὰ τὴν μεγάλην των συγγένειαν παραμένουν ἀνεξάρτητα

ἀλλήλων, γεγονός ὅπερ καὶ δι' ἄλλων ὁδῶν συνάγεται. Διότι, ἐπὶ τοῦ προκειμένου, δὲν ἔχομεν ὑποκατάστασιν τοῦ Mg διὰ τοῦ Ca ἐντὸς τοῦ πλέγματος τοῦ δολομίτου, ἀλλὰ διάλυσιν καὶ ἀνεξάρτητον κρυστάλλωσιν. Ἡ συμπεριφορὰ ὁμοῦ αὐτῆ τοῦ δο-



Εἰκ. 6.—Τοπικὴ ἔντονος ὑποκατάστασις δολομίτου (στικτὸν) διὰ ἀσβεστίτου (γραμμωτὸν). **ff.** φλεβίδιον ἐκ χαλαζίου (λευκὸν) μετ' ἀσβεστίτην. Εἰς τὸ κέντρον κρύσταλλοι χαλαζίου.



Εἰκ. 7.—Διαλυτικὸν ρεῦμα **cc**, διαλύει τὸν δολομίτην (σκοτεινόχρους) καὶ ἀντικαθιστᾷ διὰ ἀσβεστίτου (λευκόν). Τὸ φλεβίδιον **a** ἐξ ἀσβεστίτου εἶναι μεταγενέστερον (γραμμ. μεγεθ. X 17)

λομίτου ἔναντι τοῦ ἀσβεστίτου, εἶναι διάφορος ἔναντι τοῦ σιδήρου καὶ τοῦ μαγγανίου. Ὁδὴ ὁ Staudius [22] ἐκ τῆς μελέτης μαγγανιοῦχων ἀνθρακικῶν μεταλλευμάτων συνάγει, ὅτι ὁ ἀσβεστίτης CaCO₃, ὁ μαγνησίτης MgCO₃, καὶ ὁ σιδηρίτης FeCO₃, ἐλάχιστα ὑποκαθίστανται ὑπὸ MnCO₃, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸν

δολομίτην, ἐνθα τὸ μαγνήσιον εἶναι δυνατόν ὑπὸ πᾶσαν ἀναλογίαν νὰ ἀντικατασταθῇ ὑπὸ τοῦ μαγγανίου καὶ σιδήρου (Ἀνκερίτης) [14]. Ὡς πρὸς τὸ σημεῖον τοῦτο ὁμῶς δὲν ἐπεκτείνουμεθα ἐνταῦθα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Barth, T., Gorrens, C., Eskola, P.*—Die Entstehung der Gesteine.—Berlin, 1939.
2. *Behr, F.*—Über Dolomitisierung und Verquartzung in Kalken des Mitteldevons und Karbons am Nordrande des Reinischen Schiefergebirges.—Zeit. d. Deutsch. Geol. Gesel. 67, 1–46, (1915).
3. *Behrend, F., Berg, G.*—Chemische Geologie.—Stuttgart, 1927.
4. *Berg, G.*—Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe.—Leipzig, 1931.
5. *Boeke, H., Eitel, W.*—Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie.—Berlin, 1923.
6. *Cayeux, L.*—Les roches sédimentaires de France. Roches carbonatées (calcaires et dolomies).—Paris, 1935.
7. *Cayeux, L.*—Causes anciennes et causes actuelles en Géologie.—Paris, 1941.
8. *Doelter, C.*—Handbuch der Mineralchemie.—Dresden, 1912.
9. *Goetz, C.*—Über die Entstehung des Dolomites der Muschelkalkschichten nördlich des Lothringer Hauptsattels und über den Einfluss von kolloiden Phasen auf die Bildung von Dolomit überhaupt.—Geologische Rundschau, 12, 138, (1921).
10. *Grout, F.*—Petrography and Petrology. New-York a. London, 1932.
11. *Hintze, C.*—Handbuch der Mineralogie.—Berlin, 1930.
12. *Hodgman, Ch. etc.*—Handbook of Chemistry and Physics. 29 ed., Cleveland, Ohio, 1945.
13. *Keilhack, K.*—Lehrbuch der praktischen Geologie. Stuttgart, 1921.
14. *Klockmann-Ramdohr, P.*—Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart, 1942.
15. *Κτενᾶ Κ.*—Ἐρευναι ἐπὶ τῆς μεταλλόγενείας τῆς ΝΑ. Αἰγίδος. Ἐπιστημονικὴ Ἐπετηρίς Πανεπ. Ἀθηνῶν 13, Ἀθῆναι, 1917.
16. *Landolt-Börnstein.*—Physikalisch-chemischen Tabellen.—Berlin, 1923.
17. *Lapparent, J.*—Leçons de Petrographie.—Paris, 1923.

18. *Μαρίνου Γ.*—Συμβολὴ εἰς τὴν πετρολογίαν τοῦ χρυσταλλοσχιστώδους ΝΑ. Ἑλλάδος. Ἡ νῆσος Ἴος, —Γεωλογ. Χρονικά τῶν Ἑλληνικῶν Χωρῶν, 1, 1942.
19. *Mohr, H.*—Zur Entstehungsfrage der alpinen Spatmagnesite vom typus «Veitsch». Tschz. Min. u. Petr. Mitt. 38, 137, (1925).
20. *Paff, W.*—Über Dolomit und seine Entstehung.—N.J. für Min. B. B. 23, 1907.
21. *Rinne F.*—La science des roches (Ed. fr.).—Paris, 1928.
22. *Stundius, N.*—Über die Karbonate der mittelschwedischen manganreichen Skarn-Karbonatzerze. Tschz. Min. u. Petr. Mitt. 38, 175, (1925).
23. *Twenhofel, W.*—Principles of Sedimentation. New York, 1939.
24. *Vogt, J.* Der Marmor im Bezug auf seine Geologie, Struktur und seine mechanischen Eigenschaften. Zeitschr. für prakt. Geol., 4 καὶ 43, (1898).
25. *Wallace, R.*—A physico-chemical contribution to the study of dolomitization.—Congrès géologique International.—Canada, 875, (1913).

RESUMÉ

L'auteur donne d'abord un brève exposé de nos connaissances sur la genèse et spécialement sur la solubilité du dolomite comparée à celle du calcite. Les données insuffisantes et contradictoires qui existent peuvent s'expliquer en admettant, que la solubilité de ces deux sels, difficilement solubles, dépend de conditions du milieu. Dans la nature en outre on peut constater une substitution secondaire du calcite des calcaires par le dolomite (dolomitization) tandis que l'inverse, c'est à dire une substitution du dolomite par le calcite n'a pas été observée, quoique il est très facile de l'obtenir au laboratoire.

L'étude d'un marbre dolomitique provenant de l'île d'Ios de Cyclades (mer Égée) faite par l'auteur, montre que cette dedolomitization, c'est à dire l'éloignement du dolomite et son remplacement en même temps par le calcite, se fait en effet à une mesure bien restreinte et à une certaine profondeur par les solution qui circulent dans la roche, sans cependant qu'il se passe aucun mouvement tectonique remarquable.

Ο λιγνίτης ως πηγή χημικῶν προϊόντων

Υπό ΓΕΩΡΓΙΟΥ Μ. SCHWAB

Εκ του Τμήματος Άνοργάνου, Φυσικής και Καταλυτικής Χημείας του Ίνστιτούτου «Νικόλαος Κανελλόπουλος», Πειραιεύς.

Ο λιγνίτης θεωρείται ως σπουδαίος πλουτοπαράγοντικός παράγων της Ελλάδος, εις τας σχετικές εκθέσεις όμως συνήθως, λαμβάνεται υπό ὄψιν μόνον ἡ χρῆσις του ὡς καυσίμου ὕλης, κυρίως ἐν καιρῷ πολέμου ἢ ἀποκλεισμοῦ. Τὸ μόνον παραπροϊόν, τὸ ὁποῖον μέχρι τοῦδε ἐνίοτε ἔχει παρασκευασθῆ ἐκ τοῦ λιγνίτου βιομηχανικῶς, εἶναι ἡ πίσσα διὰ τὴν κατασκευὴν πισσοχάρτου στεγνῶν κλπ. Αὕτη εἶναι παραπροϊόν τῆς κατασκευῆς μπρικεττῶν ἀπὸ τὸ κῶκ, τὸ λαμβανόμενον κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν τοῦ λιγνίτου. Ἐπειδὴ ὅμως εἰς ἄλλας χώρας καὶ κυρίως εἰς τὴν Κεντρικὴν Εὐρώπην, ἡ πίσσα τοῦ φαιάνθρακος, ὁ ὁποῖος χημικῶς καὶ γεωλογικῶς εἶναι συγγενὴς τοῦ λιγνίτου, ἀποτελεῖ σπουδαιότατην πηγὴν χημικῶν προϊόντων, γεννᾷται τὸ ζήτημα, κατὰ πόσον καὶ ἡ πίσσα τοῦ λιγνίτου εἶναι κατάλληλος διὰ τοιαύτην ἐκμετάλλευσιν.

Εἰς τὸν πίνακα I, δίδομεν τὸν μέσον ὅρον ἀποδόσεως τῶν διαφόρων πρώτων ὕλιν ἐκ τῆς πίσεως τοῦ φαιάνθρακος καὶ τὰς κυριωτέρας τῶν ἐφαρμογὰς.

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι

Προϊόντα	%	Ἐφαρμογαί
Βενζίνη	4	Διὰ κινητήρας, φωτισμόν, διαλυτικά μέσα κλπ.
Πετρέλαιον	55	Διὰ κινητήρας Ντίζελ, λιπαντικά, πλύσιν φωταερίου
Φαινόλαι (Fresol)	14	Δι' ἀπολύμανσιν, ἐμπότισιν, πλαστικάς μάζας
Παραφίνη	10	Διὰ κηρία, παρκετίνη, ἐμπότισιν, ἡλεκτρικὰ εἶδη
Κῶκ ἐκ τῆς πίσεως	3	Δι' ἡλεκτρικὰ εἶδη
Ἀπώλεια καὶ διάφορα	14	
	100	

Εἰς τὰ «διάφορα» ἀνήκουν κυρίως αἱ βάσεις τύπου πυριδίνης, αἱ ὁποῖαι λ. χ. εἰς τὴν πίσσαν ἐκ τοῦ γαιάνθρακος ἀποτελοῦν τὸ 1 ο)ο περίπου καὶ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν σύνθεσιν χρωμάτων, τὴν μετουσίωσιν τοῦ οἰνοπνεύματος καὶ ἄλλους χημικοὺς σκοποὺς.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν πίσσαν ἐκ τοῦ λιγνίτου, ἐλάχιστα υπάρχουν μελέται περὶ τῶν προϊόντων τῶν λαμβανομένων διὰ διαλύσεως ἢ ἀποστάξεως. Λ. χ. εἰς λεπτομερῆ μελέτην τοῦ Κ. Βασιλειάδη (*) περὶ ἀποστάξεως διαφόρων λιγνιτῶν, ἀναφέρονται πλεῖστα ἀναλύσεις τῶν σχηματιζομένων ἀερίων, ἡ πίσσα ὅμως, ἡ ὁποία λαμβάνεται εἰς ἀπόδοσιν 7—8 ο)ο τοῦ λιγνίτου, ἀναφέρεται ἀπλῶς ὡς «Goudron», χωρὶς νὰ γίνῃ ἀνάλυσις τῶν συστατικῶν τῆς. Ἀλλὰ ἐκ τῶν προτέρων δύναται νὰ ἀναμνησθῇ κανεῖς, λόγῳ τῆς μικροτέρας ἀπὸ τὸν φαιάνθρακα γεωλογικῆς ἡλικίας τοῦ λιγνίτου, ὅτι αἱ ἀποδόσεις θὰ εἶναι μεγαλύτεραι εἰς ὄξινα συστατικά (φαινόλαι) καὶ μικρότεραι εἰς ὕδρογονάνθρακας (βενζίνη, πετρέλαιον καὶ παραφίνη), ὅτι δηλαδὴ τὰ προϊόντα θὰ ὁμοιάζουν μὲ τὰ λαμβανόμενα κατὰ τὴν ἀπόσταξιν τοῦ ξύλου.

(*) Chimi. et Ind. 32 (1934) 1.

Ἰσως ὅμως ἀκριβῶς τοῦτο αὐξάνει τὴν ἀξίαν τῆς πίσεως τοῦ λιγνίτου, καθ' ὅσον ἡ χρῆσις τῶν φαινολῶν, ὡς βάσεως τεχνητῶν πλαστικῶν ὕλιν τύπου βακελίτου, σήμερον ἀποκτᾷ αὐξάνουσαν σημασίαν. Πάντως συνάγεται ἐκ τῶν ἀνωτέρω, ὅτι αἱ προβλέψεις διὰ τὴν χημικὴν ἐκμετάλλευσιν τῆς λιγνιτοπίσεως εἶναι μάλλον εὐνοϊκαί, καὶ ὡς ἐκ τούτου προέβημεν εἰς μίαν ἐργαστηριακὴν ἐξέτασιν τῶν προϊόντων τῶν λαμβανομένων ἐξ αὐτῆς.

Ἐλήφθη πρῶτον πίσσα, ἡ ὁποία προήρχετο ἐκ τῆς παραγωγῆς μπρικεττῶν δι' ἀποστάξεως μίγματος λιγνίτου Ὁρωποῦ καὶ Κύμης, εἰς θερμοκρασίαν τῶν 580—600° C καὶ ψύξεως τοῦ ἀποστάγματος εἰς 70—75° C.

Δι' ἐκχυλίσσεως μετ' ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος, ἀπεχωρίσθησαν :

1) Τὰ βασικά συστατικά, τὰ ὁποῖα ἐκ τοῦ διαλύματος τῶν θεικῶν ὁλάτων τῶν, κατεβυθίσθησαν διὰ καυστικοῦ νατρίου, ὑπὸ μορφήν λευκῶν κρυστάλλων. Αἱ βάσεις αὗται, πιθανῶς ὁμόλογα τῆς πυριδίνης, προκαλοῦν καὶ τὴν δυσσομίαν τῆς πίσεως, ἡ ὁποία μετὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν ἐξαφανίζεται. Κατόπιν ἐκχυλίσθησαν :

2) Τὰ ὄξινα συστατικά, μὲ καυστικὸν νάτριον (πρὸς διευκόλυνσιν τοῦ ἀποχωρισμοῦ τῶν στοιβάδων προστίθεται ἀρκετὸν χλωριούχον νάτριον εἰς τὴν ὕδατικὴν φάσιν). Τὸ κλάσμα αὐτὸ χωρίζεται εἰς δύο. Καταβυθίζονται :

α) τὰ ἀσθενῆ ὄξέα μὲ διοξειδίον τοῦ ἄνθρακος. Πίπτουν κυρίως αἱ πολυφαινόλαι, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ρητινοποιοῦνται τῇ ἐπιδράσει τοῦ ἀέρος. Κατόπιν καταβυθίζονται :

β) τὰ ἰσχυρότερα ὄξέα δι' ὕδροχλωρίου. Τὸ κλάσμα αὐτό, πού εἶναι τὸ μεγαλύτερον ἐξ ὅλων, παρουσιάζει ὁσμὴν φαινικοῦ ὀξέος (φαινόλης) καὶ ὁμοιάζει μὲ τὴν ξυλόπισσαν. Χρησιμοποιεῖται δι' ἀναλόγους χρήσεις (π. χ. κατεσκευάσαμεν ἐξ αὐτοῦ ἀρίστην ἄλοιφην διὰ σκί).

Μετὰ τὰς δύο ἐκχυλίσεις αὐτὰς ἀπομένει :

3) ἡ καλούμενη «μάζα παραφίνης». Διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως χωρίζεται εἰς :

α) πτητικά, εὐτηκτα ἔλαια παραφίνης (λιπαντικά ἔλαια ἢ ἔλαια Ντίζελ) καὶ

β) σκληρὰν παραφίνην. Αὕτη καθαρίζεται δι' ἀνακρυσταλλώσεως εἰς θερμοκρασίαν περίπου 0° C. ἐκ μίγματος οἰνοπνεύματος καὶ αἰθέρος καὶ ἀποδίδει καλὴν, λευκὴν παραφίνην, ἐκ τῆς ὁποίας κατεσκευάσαμεν κηρία καλῆς ποιότητος. Ὡς ὑπόλειμμα ἀποστάξεως παραμένει πίσσα δυσκόλως πτητικὴ (Goudron).

Ἡ ποσοτικὴ σύστασις ὅλης τῆς ἐξετασθείσης ὡς ἀνωτέρω πίσεως, εὐρέθῃ περίπου ἢ ἐξῆς :

1) ἐκχύλισις μετὰ NaOH: βάσεις (πυριδίνας) 0,7 ο)ο τῆς πίσεως

2) ἐκχύλισις μετὰ H₂SO₄: ὄξέα

α) καταβύθισις μὲ CO₂: ἀσθενῆ ὄξέα, πολυφαινόλαι 17 ο)ο

β) » » HCl: ἰσχυρὰ ὄξέα, κρεσόλαι 33 ο)ο

3) μάζα παραφίνης :

α) ἔλαια

β) παραφίνη

γ) πίσσα.

Δὲν ἀναγράφομεν τὰ (περίπου ἴσα) ποσοστὰ τῶν

ἀποδόσεων τῶν τελευταίων προϊόντων χωριστά, ἐπειδὴ εὐρέθη ὅτι αὐτὰ ἐξαρτῶνται κυρίως ἀπὸ τὰς λεπτομερείας τοῦ τρόπου παρασκευῆς, οὕτως ὥστε τὰ ἐργαστηριακὰ ἀποτελέσματα δὲν ἐπιτρέπουν ποσοτικὴν πρόβλεψιν διὰ τὴν εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα ἐργασίαν.

Εἰς ἄλλο πείραμα ὁ λιγνίτης ἀπεστάχθη πλήρως εἰς πολὺ ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν, καὶ ἡ πίσσα πρὸ τῆς χημικῆς ἐξευγενίσεως ἐχωρίσθη εἰς κλάσματα δι' ἀποστάξεως. Τὰ ἀποτελέσματα ὅμως δὲν διαφέρουν οὐσιαστικῶς, μόνον εἶχον ἐλαττωθῇ αἱ ἀποδόσεις εἰς φαινόλας καὶ εἰς στερεὰν παραφίνην. Ἡ ἐλάττωσις αὕτη ἀποδίδεται εἰς τὴν κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν ὑπερθερμανσιν.

Τοῦτο ἐπιβεβαιοῦται διὰ τοῦ ἐπομένου πειράματος. Λιγνίτης προφανῶς πολὺ μικρᾶς γεωλογικῆς ἡλικίας (ξυλοειδῆς ἐμφάνισις, καλεῖται μὲ ὁσμὴν καιομένου ξύλου), ἀπεστάχθη μεταξὺ 450° καὶ 470° C, δηλαδὴ εἰς ἐξαιρετικῶς χαμηλὴν θερμοκρασίαν, ἀπέδωκε δὲ 9,2% πίσης, ἥτις ὁμοίαζε πρὸς ξυλόπισσαν. Αὕτη ἀπεστάχθη κλασματικῶς καὶ εἰς ἕκαστον κλάσμα προσδιωρίσθη τὸ ποσοστὸν ὀξέων (κρεοσώτου) κατὰ Lunge-Berl, τόμος IV., σελ. 385, δι' ἐκχυλίσεως μὲ NaOH. Ἀπεστάχθησαν :

ΠΙΝΑΞ II

εἰς θερμοκρασίαν	% τῆς πίσης	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΣ ΕΙΣ ΚΡΕΟΣΩΤΟΝ %	ὄψις
0—200°	20	—	ὕδατος
200—250°	35,6	83	ἐλαίου, χρώματος ἀνοικτικῶς ἐρυθροῦ
250—300°	20	70	ἐρυθροῦ ἐλαίου
> 300°	13,4	63	ἐρυθροῦ κηροῦ σ.τ. 32°
ὑπόλειμμα	11	—	μαύρης πίσης

Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς δηλαδὴ ὑπερισχύουν πολὺ τὰ ὀξείνα συστατικά. Ὡς γενικὸν ἀποτέλεσμα τῶν δοκιμῶν συνάγεται, ὅτι τὸ κύριον προϊόν (50%) καὶ ἄνω) τῆς λιγνιτοπίσης, εἶναι τὸ ὀξείνον κλάσμα τῶν φαινολῶν. Τοῦτο πιθανότατα, μετὰ περαιτέρω διαχωρισμὸν, εἶναι κατάλληλον δι' ὅλας τὰς ἐφαρμογὰς τὰς ἀναφερθείσας ἀνωτέρω, προκειμένου περὶ φαιανθρακοπίσης καὶ ξυλοπίσης αἱ ὁποῖαι εἰς ἄλλας χώρας βιομηχανικῶς ἐξελεγχμέναι, εἶναι πηγὴ πολλῶν χημικῶν προϊόντων, ὡς π.χ. φωτογραφικῶν

ἐμφανιστῶν. Ὡς πρὸς τὰς πυριδίνας ὁ λιγνίτης ἔχει τὴν αὐτὴν ἀπόδοσιν μὲ τοὺς γαιάνθρακας, ὡς πρὸς δὲ τὰ λιπαντικὰ ἔλαια καὶ ἔλαια Νιτίζελ, δίδει, ὅπως ἀνεμνόμεν, μικροτέραν ἀπόδοσιν ὅχι ὅμως καὶ εἰς ποσότητα οἰκονομικῶς ἀσήμαντον.

Ἀξιοσημεῖωτος φαίνεται ἡ σχετικῶς μεγάλη περιεκτικότης εἰς τὴν πολύτιμον σκληρὰν παραφίνην. Ἡ ἀπὸ τὴν «μᾶζαν παραφίνης» ἀπομένουσα πίσσα (Goudron), βεβαίως ἐκπληροῖ ὅλους τοὺς σκοποὺς, διὰ τοὺς ὁποίους μέχρι σήμερον χρησιμοποιοῦμεν τὴν ἀκάθαρτον πίσσαν, δηλαδὴ πισσόχαρτο, ἀσφαλτο, μπρικετοποίησιν τοῦ κῶκ κλπ. μὲ τὸ ἐπὶ πλέον πρῶτον, ὅτι ἐλλεῖπει σχεδὸν ἐντελῶς ἡ δυσοσμία.

Ὡς πρὸς τὸν οἰκονομικὸν παράγοντα, πρέπει νὰ ληθῇ ὅτι ὅψιν, ὅτι πιθανὸν ἡ πίσσα τοῦ λιγνίτου νὰ ἀπαιτῇ μεγαλύτερα ἔξοδα παραγωγῆς. Ἡ ἀπόδοσις εἰς πίσσαν ἀνὰ μονάδα ἄνθρακος (9-10%) συμπίπτει μὲν μὲ ἐκείνην τῶν ξένων γαιανθράκων καὶ φαιανθράκων, λόγῳ τοῦ μεγάλου ποσοῦ ὕδατος ὅμως, τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ ἐξατμισθῇ πρὸς λήψιν τῆς πίσης, ἀπαιτεῖται μεγαλύτερα ποσότης θερμότητος, καὶ ἡ προηγούμενη ξήρανσις τοῦ λιγνίτου φαίνεται ἀναπόφευκτος. Πιθανὸν μόνον εἰς τὸν τόπον παραγωγῆς τοῦ λιγνίτου, ὅπου ἡ θερμότης εἶναι εὐθνή, ἡ ἀπόσταξις νὰ εἶναι οἰκονομικὴ ἐν συνδυασμῷ βεβαίως μὲ τὴν παραγωγὴν τοῦ κῶκ, προϊόντος καταλλήλου διὰ τὴν ἀντικατάστασιν ἄνθρακων εἰσαγομένων ἐκ τοῦ ἐξωτερικοῦ. Κατὰ πόσον εἶναι συμφέρουσα ἡ χημικὴ ἐκμετάλλευσις τῆς πίσης, αὐτὸ θὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἀξίαν τῶν προϊόντων αὐτῆς, καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ πρακτικὴ ἐκμετάλλευσις τῆς δυνατότητος αὐτῆς προϋποθέτει τὴν ὑπαρξίν ἢ ἱδρυσιν χημικῆς βιομηχανίας ἱκανῆς πρὸς χρησιμοποίησιν τῶν προϊόντων τῆς ἀποστάξεως.

Summary

The lignite as a source of chemical products, by G. M. Schwab, Institute «Nicolaos Canellopoulos» Piraeus.

The composition of tars obtained by dry distillation of Greek lignites, has been examined by chemical refinement with and without fractional distillation. The main component, amounting to up to 50% and more, are phenoles and polyphenoles; significant quantities of solid paraffine and some pyridine bases are present, and a nonsmelling goudron is left. The possibilities of technical application are discussed.

Σχέσεις μεταξύ χημικῆς συντάξεως καὶ χρώματος εἰς ὀργανικὰς ἐνώσεις *

Ὑπὸ Θ. Ν. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ Δρ. Χημικοῦ

(Ἐκ τοῦ Ἑργαστηρίου Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν)

Ὡς γνωστὸν ὑπὸ τὴν ἔννοιαν χρώμα, ἐννοοῦμεν τὴν ἐξωτερικέυσιν τῆς ιδιότητος μιᾶς οὐσίας νὰ ἀπορροφᾷ φῶς κατὰ προτίμησιν εἰς τὴν ὁρατὴν περιοχὴν τοῦ φάσματος. Δι' ἀπορροφῆσεως μιᾶς στενῆς περιοχῆς τοῦ φάσματος, ἡ οὐσία ἐμφανίζεται εἰς τὸ διερχόμενον φῶς μὲ χρώμα συμπληρωματικὸν τοῦ ἀπορροφηθέντος, ὡς ὁ παραπλεύρως πίναξ δεικνύει. Μετατόπισιν τῆς ἀπορροφῆσεως πρὸς μεγαλύτερα μήκη κύματος, δηλ. μετάβασιν ἀπὸ τοῦ κιτρίνου διὰ τοῦ ἐρυθροῦ καὶ κυανοῦ πρὸς τὸ πράσινον, χαρακτη-

* Διάλεξις γενομένη εἰς τὸ ἀμφιθέατρον τοῦ Χημείου τῶν 19—3—47.

Φασματικὴ περιοχή εἰς Å	Χρῶμα φάσματος	Συμπληρωματικὸν χρώμα
4000—4350	ἰώδες	κιτρινοπράσινον
4350—4800	κυανοῦν	κίτρινον
4800—4900	πρασινोकύανον	πορτοκαλιόχρουν
4900—5000	κυανοπράσινον	ἐρυθρὸν
5000—5600	πράσινον	πορφυροῦν
5600—5800	κιτρινοπράσινον	ἰώδες
5800—5950	κίτρινον	κυανοῦν
5950—6050	πορτοκαλιόχρουν	πρασινोकύανον
6500—7500	ἐρυθρὸν	κυανοπράσινον

ρίζομεν ως βαθυχρωμίαν (αύξησις βαθύτητος), τὸ ἀντίστροφον δὲ ὡς ὑποχρωμίαν. Ἡ ἔντασις τοῦ χρώματος οὐδεμίαν φυσικὰ σχέσιν ἔχει μετὰ τὴν βαθυχρωμίαν ἢ ὑποχρωμίαν.

Μίαν περισσότερον ἀντικειμενικὴν ἑκφρασιν τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ φωτός μᾶς δίδει ἡ καμπύλη τῆς ἀπορροφῆσεως, δηλ. ὁ συντελεστὴς ἀπορροφῆσεως ὡς συνάρτησις τοῦ μήκους κύματος. Οὗτος δίδεται

$$\text{ἐκ τῶν σχέσεων: } k = \frac{1}{d} \log \frac{I_0}{I}, \quad \epsilon = \frac{1}{dm} \log \frac{I_0}{I}$$

ὅπου k ὁ συντελεστὴς ἀπορροφῆσεως, ϵ ὁ μοριακὸς συντελεστὴς ἀπορροφῆσεως, d ἡ πυκνότης, m τὸ μοριακὸν βάρος, I_0 καὶ I ἡ ἔντασις τῆς προσπιπτοῦσης καὶ τῆς διερχομένης ἀκτινοβολίας.

Ι. Ἐξέλιξις τῶν χημικῶν ἀπόψεων περὶ χρώματος.

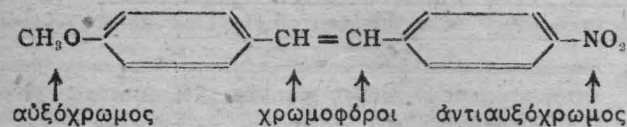
Τὸ πρόβλημα τῆς ἐξαρτήσεως μεταξὺ χημικῆς συντάξεως καὶ χρώματος ἐμφανίζεται ἀπὸ καθαρῶς χημικῆς πλευρᾶς, κατὰ τὰ τέλη τοῦ παρελθόντος αἰῶνος, ὅτε οἱ Graebe καὶ Liebermann (1868) διεῖδον μίαν ἐξάρτησιν μεταξὺ χρώματος καὶ τῶν ἀκορέστων ἐνώσεων τῆς Ὄργανικῆς Χημείας. Ἐν συνεχείᾳ ὁ Witt διετύπωσεν τὴν γνώσιν του θεωρίαν περὶ χρωμοφῶρων καὶ αὐτοχρῶμων ὁμάδων. Συσσώρευσις χρωμοφῶρων ὁμάδων ἐμφανίζει τὸ φαινόμενον τῆς βαθυχρωμίας. Ὁ Pfeiffer προσέθεσεν εἰς τὰς χρωμοφόρους τοῦ Witt τὰς μετὰ τρισθενὲς ἄτομον C ἐλευθεράς ἀρωματικὰς ρίζας.

Ὁ Diltthey ἠρμήνευσε τὰς χρωμοφόρους τοῦ Witt ὡς ὁμάδας περιεχούσας συνομοταγῶς ἀκορέστον ἄτομον. Τὸ ἐν λόγω ἄτομον συνδέεται δηλαδὴ μετὰ ὀλιγώτερα γειτονικά ἄτομα, ἀφ' ὅτι ἀπαιτεῖται ὁ μέγιστος συνομοταγῆς ἀριθμὸς, ὁ ὅποιος εἰς τὸν ἀνθρώπου εἶναι 4.

Ἡ δρᾶσις τῶν χρωμοφῶρων εἶναι σχετικῶς μικρὰ εἰς μὴ ἀλατοειδεῖς ἐνώσεις. Ἡ μετάβασις εἰς τὴν ἰοντικὴν κατάστασιν συνοδεύεται μετὰ βαθύτητα χρώματος, ὡς καὶ αὐξήσιν εἰς τὴν ἔντασιν τοῦ χρώματος.

Ὁ Wizinger διεπίστωσεν, ὅτι ἡ δρᾶσις τῶν αὐτοχρωμῶν τοῦ Witt εἶναι σημαντικὴ μόνον εἰς χρωμοφῶρα κατιόντα, ἐπενεργοῦσα ἐπὶ τῆς βαθύτητος καὶ τῆς ἐντάσεως τοῦ χρώματος καὶ τῆς σταθερότητος τῆς ἰοντικῆς (θετικῆς) καταστάσεως. Εἰσήχθη ἐπίσης ἡ ἔννοια τῆς ἀντιαυτοχρωμοῦ ὁμάδος, τῆς ὁποίας ἡ δρᾶσις εἶναι ἀνάλωτος τῆς αὐτοχρωμοῦ ἐπὶ χρωμοφῶρων ἀνιόντων. Ὁμάδες ἀντιαυτοχρωμοῦ εἶναι $-N=O$, $-NO_2$, $-N=N-$, $>C=O$, δηλ. ὅμοιαι πρὸς τὰς χρωμοφόρους τοῦ Witt.

Ἐκπεφρασμέναι χρωστικαὶ ἰδιότητες ἡλεκτρικῶς οὐδετέρων μορίων, ἐρμηνεύονται κατὰ τὴν θεωρίαν τῶν Diltthey—Wizinger διὰ μίαν ἐνδομοριακῆς ἰοντικῆς καταστάσεως, ἐπιτυγχανομένης διὰ τῆς δρᾶσεως μίαν αὐτοχρωμοῦ καὶ μίαν ἀντιαυτοχρωμοῦ ἐπὶ δύο συνομοταγῶς ἀκορέστων χρωμοφῶρων ἀτόμων, π. χ. π—μεθοξυ π—νιτροσιλβένιον.



Διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς κινεοειδοῦς συντάξεως ἐπεχειρήθη ἡ ἐρμηνεία τῶν ἐξαιρετικῶν χρωστικῶν ἰδιοτήτων τῶν κινόνων καὶ τῶν παρομοίων ἐνώσεων. Ὁ Baeyer διετύπωσε τὴν γνώμην μίαν ῥοῆς μεταξὺ κινεοειδοῦς καὶ βενζοειδοῦς καταστάσεως, ὁ δὲ Willstätter τὴν ἡμικινεοειδῆ ἀρχήν, δηλ. μίαν κατανομήν τῆς κινεοειδοῦς συντάξεως ἐπὶ ὅλων τῶν πυρήνων.

Τέλος ὁ Bury παραδέχεται μίαν ἐναλλασσομένην κατάστασιν φορτίσεως ὡς καὶ μίαν ἐναλλαγὴν κιν-

εἰδοῦς καὶ βενζοειδοῦς καταστάσεως ἡ παραδοχὴ δὲ αὕτη φαίνεται ἀπὸ φυσικῆς ἀπόψεως πλέον εὐσταθεστέρα.

II. Ἀπορρόφησις φωτός εἰς ἀπλᾶ μόρια.

Ἐκτὸς τῶν χημικῶν θεωρίων ὡς πρὸς τὴν ἐξάρτησιν χρώματος—χημικῆς συντάξεως, ἀνεπτύχθησαν ἐνωρὶς φυσικαὶ θεωρίαι ὡς πρὸς τὸν ἰδιόρρυθμον μηχανισμόν τῆς ἀπορροφῆσεως.

Κατὰ τὴν κλασσικὴν θεωρίαν τῶν Stark, Lorentz, Drude ἀπαραίτητος προϋπόθεσις πρὸς ἀπορρόφησιν ἡλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας εἶναι ἡ ὑπαρξίς εἰς τὸ μόριον ἐνὸς δονουμένου συστήματος, τὸ ὅποιον διὰ συντονισμοῦ πρὸς τὴν προσπίπτουσαν ἀκτινοβολίαν νὰ διεγείρεται καὶ ἐπομένως νὰ προσλαμβάνῃ ἐνέργειαν.

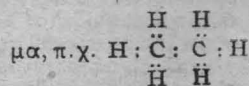
Κατὰ τοὺς Lorentz καὶ Drude διὰ τὴν ἀπορρόφησιν εἰς τὴν ὁρατὴν καὶ ὑπεριώδη περιοχὴν τοῦ φάσματος εἶναι ἀπαραίτητος ἡ ὑπαρξίς ἐλαφρῶν σωματιδίων, δηλ. τῶν ἡλεκτρονίων, καὶ μάλιστα τῶν μᾶλλον χαλαρῶς συνδεδεμένων, τὰ ὅποια ὀρίζουν τὸν ἀμοιβαῖον δεσμόν καὶ γενικῶς τὴν ἀνοικοδόμησιν τοῦ μορίου. Ἡ ἀπορρόφησις εἰς τὸ ὑπερέρυθρον ἀνάγεται εἰς δονήσεις τῶν ἀτόμων.

Κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ Drude αἱ δονήσεις τῶν ἡλεκτρονίων ἀποσβέννυνται ἰσχυρῶς, λόγω ἀκτινοβολίας καὶ μεταπηδήσεως τῆς ἐνεργείας τούτων ἐπὶ τῶν δονουμένων ἀτόμων. Κατὰ τὸν Drude ἡ ἰσχὺς τῆς ἀπορροφῆσεως ἐνὸς δονουμένου ἡλεκτρονίου εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 2000 cm^{-1} ἀνέρχεται εἰς $\epsilon=10^6$.

Ἡ κλασσικὴ αὕτη ἀποψὶς τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν δονουμένων ἡλεκτρονίων ὑπέστη σημαντικὴν μεταβολὴν διὰ τῆς εἰσαγωγῆς κβαντοθεωρητικῶν ἀπόψεων ὑπὸ τοῦ Bohr. Συμφώνως πρὸς αὐτάς, διὰ τὰ ἡλεκτρόνια τῶν ἀτόμων καὶ τῶν μορίων ὀφίσταται σειρὰ μονίμων καταστάσεων κινήσεως διαφόρου ἐνεργητικοῦ περιεχομένου. Ἡ κατάστασις ἐλαχίστης ἐνεργείας E_0 εἶναι ἡ βασικὴ κατάσταση, εἰς τὴν ὅποια τὸ σύστημα εὐρίσκεται ὑπὸ κανονικοῦς ὁρους. Τὰς καταστάσεις $E_1, E_2, \dots$ μεγαλυτέρας ἐνεργείας, δηλ. τὰς καταστάσεις ἐν διεγέρσει, δύναται νὰ καταλάβῃ τὸ δονούμενον ἄτομον ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς προσπιπτοῦσης ἀκτινοβολίας. Ἀφοῦ τὸ φῶς συχνότητος ν ἀπορροφᾶται κατὰ κβάντια $h\nu$, ἔχομεν κατὰ τὸν νόμον τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας $h\nu=E_1-E_0$ καὶ ἐπομένως $\nu = \frac{E_1-E_0}{h}$ ἢ $\lambda = \frac{c \cdot h}{E_1-E_0}$.

Ἡ θέσις τῆς ἀπορροφῆσεως ἐπομένως θὰ ἐξαρτηθῇ ἀπὸ τὴν διαφορὰν E_1-E_0 . Τοῦτο σημαίνει, ὅτι χαλαρῶς συνδεδεμένα ἡλεκτρόνια, κατὰ τὴν κβαντικὴν ἀποψιν κατέχουν ἰδιαιτέρως χαμηλὰς στάθμας διεγέρσεως ἢ κατὰ τὴν κλασσικὴν τοιαύτην δονοῦνται βραδέως.

Καὶ ἀπὸ τὰς δύο ἀπόψεις προκύπτει, ὅτι ὅσον χαλαρώτερος εἶναι ὁ δεσμὸς μεταξὺ τῶν ἡλεκτρονίων εἰς ἓν μόριον, τοσοῦτον ἡ ἀπορρόφησις ἄρχεται ἀπὸ μεγαλύτερα μήκη κύματος καὶ ἀντιθέτως. Οὕτω δικαιολογεῖται ἡ ἐμφάνισις τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς τὰς παραφίνας εἰς περιοχὴν μικροτέρων τῶν 1800 Å, δεδομένου ὅτι εἰς ταύτας ἔχομεν ἓνα σχηματισμὸν ἐξ 8 ἡλεκτρονίων σθένους περὶ ἕκαστον ἄτομον ἀνθράκος, ποῦ ἀποτελεῖ κατὰ Lewis ἓνα εὐσταθὲς σύστη-



Κάθε διατάραξις τοῦ εὐσταθοῦς τούτου σχηματισμοῦ ἢ ἔστω τῆς συμμετρίας ὁδηγεῖ εἰς δημιουργίαν πλέον εὐκινήτων ἡλεκτρονίων καὶ ἐπομένως εἰς μετατόπισιν τοῦ φάσματος πρὸς μεγάλα μήκη κύματος.

Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ θέσις τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς

τὸ φάσμα εἶναι συνάρτησις τοῦ εἴδους τοῦ δεσμοῦ μεταξὺ τῶν ἀτόμων, τῆς ἀμοιβαίας θέσεως τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ καὶ γενικῶς τῆς δομῆς τοῦ μορίου. Ἰδιαίτερος πολὺπλοκος ὡς ἐκ τούτου εἶναι ἡ μελέτη τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν ἐνώσεων τῆς Ὁργανικῆς Χημείας καὶ δὴ τῶν μετὰ πολλαπλοῦ δεσμοῦ. Ἡ ἥδη παρατηρηθεῖσα ἀπὸ καθαρῶς χημικῆς πλευρᾶς ἐξάρτησις τῆς ἀπορροφῆσεως, ἐπομένως τοῦ χρώματος τῶν ὁργανικῶν ἐνώσεων, ἀπὸ τὸν ἀκόρεστον χαρακτήρα τούτων, ἔδωσε λαβὴν εἰς μίαν πληρεστέραν ἀπὸ φυσικῆς ἀπόψεως ἐξέτασιν καὶ ἐρμηνείαν τοῦ λεγομένου διπλοῦ δεσμοῦ, ὡς καὶ τῶν διαφόρων συνδυασμῶν τούτου.

Ὁ διπλοῦς δεσμός μεταξὺ δύο ἀτόμων ἀνθράκος κατὰ τὴν ἠλεκτρονιακὴν ἄποψιν καὶ κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὸν ἀπλοῦν ἀτομικὸν δεσμόν, δηλοῦται διὰ δύο ἠλεκτρονιακῶν ζευγῶν μεταξὺ τῶν ἀτόμων ἀνθράκος, δηλ. C :: C.

Ἡ παράστασις αὕτη οὐδεμίαν διάκρισιν κάμνει μεταξὺ τῶν δύο τούτων ἠλεκτρονιακῶν ζευγῶν, καίτοι ἀπὸ πολλὰς ἰδιότητος εἶναι καταφανὲς ἡ διαφορὰ μεταξὺ αὐτῶν. Τὸ πρόβλημα γενικῶς τοῦ δεσμοῦ δὲν κατῴρθωσε νὰ ἐρμηνεύσῃ ἡ ἀτομικὴ θεωρία τοῦ Bohr. Τοῦτο ἐπετεύχθη κυρίως ἀπὸ τὰς νεωτέρας κβαντοθεωρίας καὶ ἰδιαίτερος τῆς κυματομηχανικῆς.

Ἀπὸ ἀπόψεως κυματομηχανικῆς ἡ ἔρευνα τοῦ

$\text{C}=\text{C}$ ἀπέδωσε τὰ ἐξῆς: Εἰς ἓνα τοιοῦτον δε-

σμόν δέον νὰ γίνῃ διακρίσις μεταξὺ δύο ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων ἡ ἀπλούστερον (ὅχι ὅμως ὀρθώτερον) μεταξὺ δύο ζευγῶν ἠλεκτρονίων. Ἐνας μεμονωμένος διπλοῦς δεσμός περιέχει ἓνα ζεύγος ἠλεκτρονίων 1ου εἴδους καὶ ἕτερον 2ου εἴδους ἀμφότερα μὲ ἀντιπαράλληλον ἴδιαν περιστροφήν (Spin).

Τὰ ἠλεκτρόνια 1ου εἴδους ἔχουν ἰδιοσυναρτήσεις καὶ ἐπομένως κατανομὴν φορτίου συμμετρικὴν ἐκ περιστροφῆς. Εἰς τὸν ἀπλοῦν δεσμόν μόνον τοιοῦτου εἴδους ἠλεκτρόνια ὑπάρχουν.

Τὰ ἠλεκτρόνια 2ου εἴδους ἔχουν ἰδιοσυναρτήσεις ὅχι συμμετρικάς (ἀντισυμμετρικάς) περὶ τὴν κατεύθυνσιν συνδέσεως.

Ἐφ' ὅσον τὸ μόριον τὸ φέρον τὸν διπλοῦν δεσμόν ἔχει ἐπίπεδον διάταξιν τὰ ἠλεκτρόνια 2ου εἴδους ἔχουν τὴν ἐλαχίστην ἐνέργειαν. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ ἐπίπεδος διάταξις εἶναι ἡ πλέον σταθερά.

Τὰ ἠλεκτρόνια 2ου εἴδους εἶναι ὀλιγώτερον σταθερῶς συνδεδεμένα ἀπὸ τὰ τοῦ 1ου εἴδους, καθόσον κατανέμονται τὸ φορτίον των κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε τὰ ὑπόλοιπα ἠλεκτρόνια νὰ προστατεύονται ἰσχυρότερον ἀπὸ τὸ ἔλκον πεδίου τοῦ πυρήνος. Τὸ ἀντίθετον συμβαίνει εἰς τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ 1ου εἴδους. Αὐτὸ ἀκριβῶς εἶναι ἡ αἰτία τῆς ἐμφανίσεως τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς τὰς ἀκορέστους καὶ ἀρωματικὰς ἐνώσεις εἰς μεγαλύτερα μήκη κύματος ἢ εἰς τὰς κεκορεσμένας. Δυνάμεθα δηλ. νὰ εἰπώμεν ὅτι τὰ χαλαρῶς συνδεδεμένα ἠλεκτρόνια 2ου εἴδους συνδέονται ἀσθενέστερον πρὸς τὰ άτομα καὶ ἐπομένως τὰ άτομα συγκατοῦνται ἀμοιβαίως ἀσθενέστερον. Ὁνομάζομεν τὰ ἠλεκτρόνια ταῦτα κατὰ Hund π-ἠλεκτρόνια, τοῦ δὲ 1ου εἴδους ὡς σ-ἠλεκτρόνια. Ὁ χαρακτηρισμὸς των ὡς σ-καὶ π-ἔχει τὴν ἀκόλουθον ἔννοιαν: Ὡς γνωστὸν τὰ λατινικὰ γράμματα s, p, d, f, εἰσῆχθησαν ἐνωρὶς εἰς τὴν Φασματοσκοπίαν πρὸς χαρακτηρισμὸν τῶν φασματικῶν ὀρίων (s sharp, p principal, d diffuse). Ἀργότερον ἡ θεωρία τῶν κβάντα χαρακτηρίζει διὰ τῶν αὐτῶν συμβόλων ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις, εἰς τὰς ὁποίας ἀνήκει ὠρισμένη στροφικὴ ὁρμὴ τῶν κινουμένων ἠλεκτρονίων καὶ δὴ ὡς ἐξῆς:

Εἶδος φασματικοῦ ὀρίου	Παλαιὰ θεωρία		Νέα θεωρία	
	κβ.ἀριθ.	στροφ. ὁρμὴ	κβ.ἀριθ.	στροφ. ὁρμὴ
	k	$\frac{h}{2\pi}k$	$l=(k-1)$	$\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$
s	1	$\frac{h}{2\pi} \cdot 1$	0	0
p	2	$\frac{h}{2\pi} \cdot 2$	1	$\frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{1(1+1)}$
d	3	$\frac{h}{2\pi} \cdot 3$	2	$\frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{2(2+1)}$

Χαρακτηριστικὸν διὰ τὴν νέαν θεωρίαν ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν παλαιάν, εἶναι ἡ ἐμφάνισις καταστάσεως μὲ στροφικὴν ὁρμὴν μηδέν. Ὅταν ἡ στροφικὴ ὁρμὴ ἐνὸς ἀτόμου εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός, αὕτη δύναται νὰ ἔξῃ κάθε κατεύθυνσιν εἰς τὸν χώρον (κατὰ τὴν παλαιάν ἄποψιν τὸ ἐπίπεδον τῆς τροχιάς τῶν ἠλεκτρονίων δύναται νὰ ἔξῃ οἰονδήποτε προσανατολισμὸν εἰς τὸν χώρον).

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἐνὸς διατομικοῦ μορίου ἡ ἐνὸς γραμμικοῦ μορίου μὲ πολλὰ άτομα πρέπει, ἐφ' ὅσον ἡ στροφικὴ ὁρμὴ εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός, νὰ κατευθύνεται αὕτη πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς συν-

δέσεως τῶν πυρήνων. π. χ. $\bullet \longrightarrow \bullet \longrightarrow$ Κατ' ἀναλογίαν χαρακτηρίζομεν τὰς ἀντιστοίχους τιμὰς στροφικῆς ὁρμῆς διὰ ἐν διατομικὸν μόριον διὰ τῶν συμβόλων σ, π, δ.

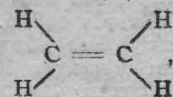
Ἐνας δεσμός δ ὁποῖος ἐπιτυγχάνεται διὰ ζεύγους ἠλεκτρονίων τῶν ὁποίων ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς στροφικῆς ὁρμῆς εἶναι μηδέν, ὀνομάζεται σ-δεσμός. Ἀντιθέτως ὁ δεσμός δ ἐπιτυγχάνόμενος διὰ ζεύγους ἠλεκτρονίων κβαντικοῦ ἀριθμοῦ 1, π-δεσμός.

Μία μεταβολὴ τῆς διατάξεως τῶν π-ἠλεκτρονίων (χωρὶς νὰ εἶναι τοιαύτη ὥστε νὰ παύσουν νὰ εἶναι ἠλεκτρόνια-π) π.χ. διὰ διεγέρσεως τοῦ μορίου, δὲν ἐπιφέρει σημαντικὴν μεταβολὴν ἐπὶ τῶν σ-ἠλεκτρονίων, λόγω τῆς σταθερότητος τῶν τελευταίων. Μία ὅμως μεταβολὴ τῶν σ-ἠλεκτρονίων, π.χ. δι' εἰσαγωγῆς ἄλλων ὑποκαταστατῶν εἰς τὸ άτομον τοῦ C, ἐπιφέρει ἀντιθέτως σημαντικὰς μεταβολὰς ἐπὶ τῶν π-ἠλεκτρονίων.

Ἐκ τούτων προκύπτει, ὅτι ἡ ἰδιορρυθμία τῶν ἀκορέστων ἐνώσεων ἐναντι τῶν κεκορεσμένων, ὀφείλεται εἰς τὴν διαφορὰν μεταξὺ τοῦ σ-δεσμοῦ καὶ τοῦ π-δεσμοῦ. Ὁ π-δεσμός εἶναι χαλαρώτερος καὶ ἐπομένως ἱκανώτερος πρὸς διεγερσιν ἢ ὁ σ-δεσμός.

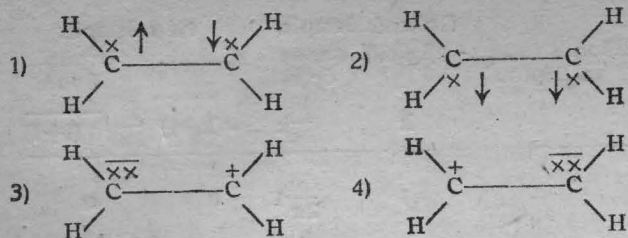
Ἐπὶ πλέον ἡ ἐνωρὶς εἰσαχθεῖσα εἰς τὴν Ὁργανικὴν Χημείαν καὶ ἐπὶ καθαρῶς χημικῶν βάσεων στηριχθεῖσα ἔννοια τῆς μεσομερείας, ἡ ὁποία ἀργότερον ἔτυχε καὶ κυματομηχανικῆς ἐρμηνείας, καθορίζει τὰ ἐξῆς:

Ἐν ὁργανικὸν μόριον μὲ πολλαπλοῦς δεσμούς δὲν εἶναι δυνατόν νὰ περιγραφῇ ἐπακριβῶς μὲ ἓνα χημικὸν τύπον. Οἱ συντακτικοὶ τύποι ὡς ἀποδίδοντες τὴν σύνδεσιν τῶν ἀτόμων καὶ τὰς ἀποστάσεις τῶν πυρήνων τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὸ μόριον, ἔχουν καλῶς δὲν ἐκφράζουσι ὅμως τὴν πραγματικὴν κατανομὴν τῶν ἠλεκτρονίων. Τὰ ἠλεκτρόνια εἶναι δυνατόν νὰ κατανεμηθοῦν κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ προκύψουν διάφοροι ἀπεικονίσεις, ἥτοι διάφοροι μεσομερεῖς τύποι. Ἐκάστη τοιαύτη ἀπεικόνισις ἐνὸς ὁργανικοῦ τύπου ἀνταποκρίνεται εἰς μίαν ἐνεργητικῶς πλουσιωτέραν κατάστασιν, εἰς τὴν ὁποίαν τὸ μόριον ἀντιδρᾷ ἐὰν ἐνεργοποιηθῇ ἀναλόγως. Διὰ τὴν ἀπλουστάτην π. χ. μὲ διπλοῦν δεσμόν



ἐνώσιν, τὸ αἰθυλένιον

εἶναι δυνατόν αἱ ἐξῆς μορφαὶ τῆς μεσομερείας:



Τοῦτο δὲν σημαίνει, ὅτι τὸ αἰθυλένιον ὑπάρχει εἰς μίαν ἐκ τῶν 4 αὐτῶν μορφῶν, ἢ ὅτι ὑφίσταται κατὰστασις ἰσορροπίας μεταξύ αὐτῶν. Τούναντίον πρόκειται περὶ ὁριακῶν καταστάσεων, ἢ δὲ πραγματική κατανομή τῶν ἡλεκτρονίων ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν ἐνεργητικὴν κατάστασιν, ἢ ὁποία κεῖται μεταξύ ὄλων τῶν δυνατῶν μεσομερῶν τύπων. Βεβαίως διὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς ἔχει σημασίαν καὶ τὸ ποσοστὸν τῆς συμμετοχῆς ἐκάστης τῶν μορφῶν τούτων εἰς τὴν ἐνδιάμεσον βασικὴν κατάστασιν. Πάντως προκύπτει ὅτι ἡ ὑπερθεσις ὄλων τῶν δυνατῶν τούτων τύπων, δηλ. ὄλων τῶν ἡλεκτρονιακῶν καταστάσεων, δημιουργεῖ νέας καταστάσεις διεγέρσεως, ἐπὶ τοσοῦτον περισσοτέρας ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ δυνατὸς ἀριθμὸς τῶν ὁριακῶν ἀπειρονίσεων, ὅσον δηλ. περισσότερα π-ἡλεκτρόνια εὐρίσκονται εἰς τὸ μόριον.

Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ πύκνωσις αὕτη τῶν ἐνεργητικῶν σταθμῶν μειώνει τὴν ἐνεργητικὴν διαφορὰν μεταξύ τῆς βασικῆς καταστάσεως καὶ τῆς πρώτης ἐν διεγέρσει, δηλ. μειώνει τὴν διαφορὰν $E_1 - E_0$, ἄρα καὶ τὸ προσλαμβανόμενον κβάντον φωτὸς ἵν' εἶναι μικρότερον. Ἡ ἀπορρόφησης οὕτω τοῦ φωτὸς μετατοπίζεται πρὸς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Π. χ. τὸ αἰθάνιον χωρὶς π-ἡλεκτρόνια ἀπορροφᾷ εἰς τὰ 1550 Å ἐνῶ τὸ αἰθυλένιον εἰς τὰ 1900 Å.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ βουταδιενίου, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, ἡ θεωρία ὑπολογίζει ἐκ τῆς διαφορᾶς μεταξύ βασικῆς καὶ πρώτης ἐν διεγέρσει καταστάσεως, μίαν ἀπορρόφησιν εἰς τὰ 1900 Å ἐνῶ ἡ μετρηθεῖσα ἀνέρχεται εἰς λ_{max} 2170 Å. Ἡ μετατόπισις αὕτη δικαιολογεῖται ἐκ τῶν αὐξανόμενων μορφῶν τῆς μεσομερείας λόγω τῆς παρουσίας 4 π-ἡλεκτρονίων.

Διὰ τὸ ἑξατριένιον μὲ 6 π-ἡλεκτρόνια ὁ ὑπολογισμὸς δίδει μίαν ἀπορρόφησιν εἰς τὰ 2770 Å. Μετρήσεις γενόμεναι οὐχὶ εἰς τὸ ἑξατριένιον, ἀλλὰ εἰς τὸ ἀνάλογον $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}=\text{CH}]_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ δίδουν μίαν ἀπορρόφησιν εἰς τὰ 2650 Å.

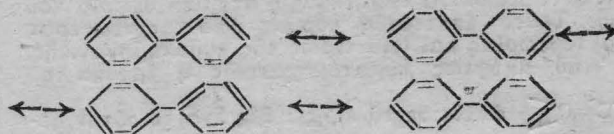
Διὰ ὑψηλότερα μέλη τῶν πολυενίων δὲν ὑπάρχουν ποσοτικοὶ ὑπολογισμοί· δύναται ὅμως τις νὰ προείπῃ, ὅτι ἐπὶ μᾶλλον καὶ μᾶλλον μειοῦται ἡ διαφορὰ μεταξύ E_1 καὶ E_0 .

Ἐκ μετρήσεων προκύπτει ὅτι διὰ τὸ 1, 8 διμεθυλοοκτατετραένιον καὶ 1, 12 διμεθυλοδωδεκαεξαένιον ἡ ἀπορρόφησης κεῖται εἰς 3100 Å καὶ 3600 Å. Ἡ ἀπορρόφησης τοῦ τελευταίου φθάνει σχεδὸν εἰς τὰ ὅρια τῆς ὁρατῆς περιοχῆς τοῦ φάσματος (ἔχει χρῶμα κίτρινον) καὶ θεωρεῖται τὸ πρῶτον ἔγχρουν μέλος τῆς σειρᾶς ταύτης. Διὰ τὸ λυκοπίνιον $\text{C}_{40} \text{H}_{58}$, τὸ ὁποῖον κατὰ Kuhn περιέχει 11 συζυγεῖς διπλοῦς δεσμοῦς, προκύπτει $\lambda_{\text{max}} = 5200 \text{ Å}$, δηλ. εἰς τὸ πράσινον, δικαιολογουμένης οὕτω τῆς ἐρυθρᾶς χρώσεώς του.

Οὐσιώδης διὰ τὴν ἀπορρόφησιν εἰς μεγάλη μήκη κύματος εἶναι ἡ διάταξις τῶν διπλῶν δεσμῶν εἰς συζυγιακὸν σύστημα. Εἰς τὸ διαλλύλιον $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$, εἰς τὸ ὁποῖον ὑπάρχουν 4 π-ἡλεκτρόνια, χωριζόμενα ὅμως δι' ἀτόμων ἄνθρακος κεκορεσμένων, ἡ ἀπορρόφησης πλησιάζει μᾶλλον τὴν τοῦ αἰθυλενίου παρὰ τοῦ βουταδιενίου. Πλείστα παραδείγματα ἐπιβεβαιοῦν τοῦτο. Π. χ. τὸ καουτσούκ οὐδεμίαν σημαντικὴν ἀπορρόφησιν παρουσιάζει ἄνω τῶν 2000 Å καίτοι περιέχει 100–1000 διπλοῦς δεσμοὺς ὅχι ὅμως διατεταγμένους εἰς συζυγιακὸν σύστημα.

Τὸ κλείσιμον ἑνὸς δακτυλίου ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν μείωσιν τῶν δυνατῶν μορφῶν τῆς μεσομερείας λόγω ταυτισμοῦ ὁρισμένων ἐξ αὐτῶν. Οὕτω ἐνῶ τὸ ἑξατριένιον (ἀνοικτὴ ἄλυσσος) ἀπορροφᾷ, ὡς ἐλέχθη, εἰς τὰ 2770 Å, τὸ βενζόλιον περιέχον τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν π-ἡλεκτρονίων, ἀπορροφᾷ εἰς τὰ 2550 Å. Ὁ ὑπολογισμὸς ἐπὶ τῇ βάσει τῶν δύο μορφῶν τοῦ Kekulé ἀπαιτεῖ 2470 Å. Ἡ διαφορὰ ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι δὲν λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν αἱ τρεῖς ἄλλαι μορφαὶ κατὰ Dewar. Αὐτὸ ἀποδεικνύει ὅτι ἡ σύζευξις μεταξύ ὁριακῶν μορφῶν εἶναι μικρότερα ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ὁριακῶν μορφῶν τῆς μεσομερείας. Τοῦτο εἶναι οὐσιώδες διὰ τὸ βενζόλιον ὡς ἀπλούστερον ἀντιπρόσωπον γνησίας ἀρωματικῆς ἐνώσεως. Προκύπτει δηλ. ὅτι τὸ σύστημα αὐτὸ μὲ 6 π-ἡλεκτρόνια καὶ γενικῶς κάθε ἀνάλογον σύστημα, ἀπεικονίζει ἕναν ἰδιαίτερος εὐσταθῆ σχηματισμὸν ἀνάλογον τοῦ σχηματιζομένου ὑπὸ τῶν ὀκτῶ ἐξωτερικῶν ἡλεκτρονίων εἰς τὰ άτομα.

Τὸ διφαινύλιον παρουσιάζει μίαν ἀπορρόφησιν εἰς τὰ 2500 Å δηλ. σχεδὸν τὴν αὐτὴν μὲ τὸ βενζόλιον καὶ τοῦτο διότι ἂν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τοὺς τύπους Kekulé ἔχομεν.



Ὁ μεσαῖος δεσμὸς τοῦ φαινυλίου εἰς οὐδεμίαν περίπτωσιν εἶναι διπλοῦς. Τὰ π-ἡλεκτρόνια ἐκάστου πυρήνος δὲν ἔχουν σχέσιν τινα πρὸς τὰ τοῦ ἄλλου.

Φαινυλοπολυένια τοῦ τύπου $\text{C}_6 \text{H}_5 - [\text{CH}=\text{CH}]_n \text{C}_6 \text{H}_5$ αὐξανόμενων τῶν συζυγῶν ὁμάδων $\text{CH}=\text{CH}$, ἀπορροφῶν εἰς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰ π-πολυφαινύλια.

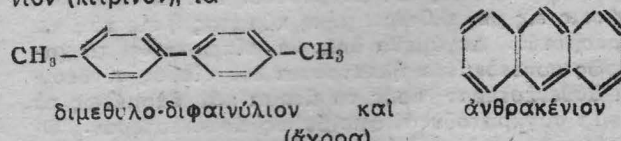


Συμπεπυκνωμένα συστήματα ὡς ναφθαλίνιον, ἄνθρακένιον κλπ. ἀπορροφῶν εἰς μεγαλύτερα μήκη κύματος τῶν προηγούμενων :

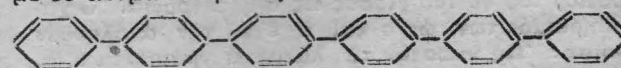
	ὑπολογισθὲν	μετρηθὲν
Βενζόλιον	2450 Å	2550 Å
Ναφθαλίνιον	2950 Å	2700 Å
Ἄνθρακένιον	3650 Å	3700 Å
Ναφθακένιον	4500 Å	4600 Å
Πεντακένιον	5450 Å	5800 Å

Μίαν συσχέτισιν μεταξύ συντάξεως καὶ ἀπορροφῆσεως ἀποτελοῦν αἱ κάτωθι ἐνώσεις :

Τὸ $\text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_3$, 1, 12 διμεθυλοδωδεκαεξαένιον (κίτρινον), τὰ

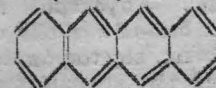


με 36 ἄτομα ἄνθρακος τὸ



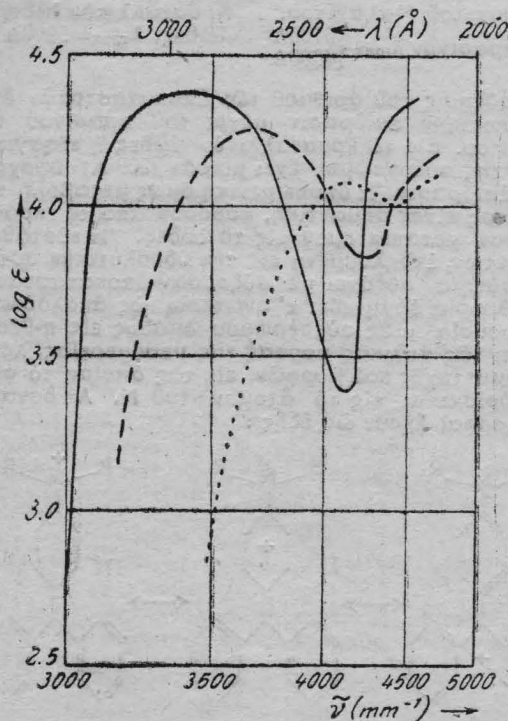
ἑξαφαινύλιον, (ἄχρουν),

καὶ με 18 ἄτομα ἄνθρακος τὸ



ναφθακένιον, (κίτρινον).

Είς τὸν γραφίτην, ὅπου ὁ ἀριθμὸς τῶν δυνατῶν ὁριακῶν μορφῶν εἶναι ἀπείρως μεγάλος καὶ ἐπομένως ἡ ἐνέργεια διεγέρσεως ἴση πρὸς τὸ μηδέν, ἔχομεν ἀπορρόφῃσιν ὄλων τῶν μικρῶν κύματος. Ὁ γραφίτης ἐμφανίζεται μέλας. Εἰς ὅλας τὰς ἀναφερθείσας περιπτώσεις προϋποτίθεται ἡ ὑπαρξίς ἐπιπέδου μορίου, εἰς τὸ ὁποῖον καὶ μόνον εἶναι δυνατὴ ἡ διάκρισις μεταξὺ σ-καὶ π-ἡλεκτρονίων καὶ ἐπομένως μία ἐναλλαγή μεταξὺ τῶν τελευταίων. Διατάξεις τῆς ἐπιπέδου διατάξεως π.χ. δι' εἰσαγωγῆς ὑποκαταστάτων ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα ὑποχρωμικὴν δρᾶσιν. Τοῦτο εἶναι καταφανὲς ἀπὸ τὸ σχ. 1 διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ στυλβένιου καὶ τῶν μεθυλοπαραγῶγων αὐτοῦ. Τὸ ἀδύνατον τῆς ἐπιπέδου διατάξεως διὰ τὰ παράγωγα τοῦ στυλβένιου ἀποδεικνύεται καὶ διὰ στερεοχημικῶν παρατηρήσεων.



Σχ. 1

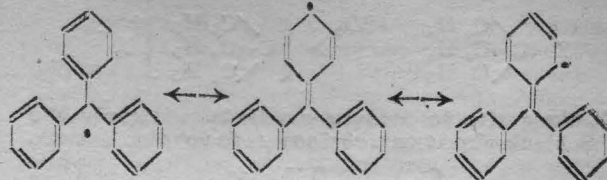
- Στυλβένιον $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$
 - - - - - α'-Μεθυλοστυλβένιον, $C_6H_5-C(CH_3)=CH-C_6H_5$
 α, α'-Διμεθυλοστυλβένιον, $C_6H_5-C(CH_3)_2-C_6H_5$

Ἰδιαίτερος ἐνδιαφέρονται εἶναι αἱ σχέσεις εἰς τὰς ἐλευθέρως ρίζας, αἱ ὁποῖαι ἀπορροφῶν εἰς τὸ ὁρατὸν φάσμα. Ἡ θεωρία ἐρμηνεύει τὴν περίπτωσιν ταύτην ὡς ἀκολούθως :

Εἰς ταύτας ἕνα ἄτομον ἄνθρακος εἶναι μόνον τριπλῶς δεσμευμένον, διαθέτει ἐπομένως μίαν ἡλεκτρονιακὴν κατάστασιν 2ου εἴδους. Περαιτέρω τὸ σύστημα ἔχει τὴν δυνατότητα νὰ καταλάβῃ τὴν ἐνεργητικῶς εὐνοικὴν ἐπίπεδον διάταξιν, εἰς τὴν ὁποίαν εἶναι δυνατὴ ἡ δρᾶσις ἐναλλαγῆς ὄλων τῶν ἡλεκτρονίων 2ου εἴδους.

Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ τριφαινυλομεθυλίου, λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν μόνον τῶν μορφῶν μὲ τὸ ἀνώτερον δυνατόν σθένος, δύναν-

ται νὰ ὑπάρξουν ὄχι ὀλιγώτεροι τῶν 44 μορφῶν τῆς μεσομερείας, π.χ. τοῦ τύπου :



Ὁ ὑπολογισμὸς δίδει ὅτι ἡ διαφορὰ E_1-E_0 εἶναι μικρά, ὥστε νὰ δικαιολογεῖται πλήρως ἡ εἰς τὸ ὁρατὸν ἀπορρόφῃσις (κιτρινοπορτοκαλιόχρους χρώσις). Τὸ τριφαινυλομεθάνιον ἀντιθέτως λόγω τῆς παρεμβολῆς τοῦ CH χωρὶς π-ἡλεκτρόνια δίδει ἀπορρόφῃσιν ὀριζομένην ὅλως ἀπὸ τὰ φαινύλια. Ἐννοεῖται ὅτι τὸ μόριον εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην δὲν εἶναι ἐπίπεδον.

Τὸ τριδифαινυλομεθύλιον διὰ τὸ ὁποῖον εἶναι δυνατὰ περισσότερα τῶν 496 μεσομερῶν μορφῶν εἶναι ἐντόνως ἰδῶδες.

Ἡ δρᾶσις τῶν ἀλκυλίων ἐπὶ ἀρωματικῶν ἐνώσεων εἶναι σχετικῶς πολὺ μικρά.

Βενζόλιον	Τολουόλιον	ο-Ξυλόλιον	μ-Ξυλόλιον
2550 Å	2650 Å	2680 Å	2700 Å
π-Ξυλόλιον	Ψευδοκιμόλιον	Μεσιτυλένιον	
2720 Å	2710 Å	2710 Å	
Ἑξαμεθυλοβενζόλιον			
2700 Å			

Ἡ ἔντασις τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς τοὺς ἀναφερθέντας ὑδρογονάνθρακος εἶναι σχετικῶς μικρά, ἀνέρχεται δὲ μόνον εἰς ποσοστὸν τῆς ὑπὸ τῆς κλασσικῆς θεωρίας τοῦ σκεδασμοῦ διδομένης τιμῆς δι' ἕνα δονούμενον ἡλεκτρόνιον, ὅπου $\epsilon=10^5$. Τοῦτο ἐρμηνεύεται ἐκ τῆς ὑπάρξεως εἰς τὰς ἐνώσεις ταύτας, ὁμοιοπολικῶν καταστάσεων δεσμοῦ ἄνευ ἡλεκτρικῆς ροπῆς. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰς καταστάσεις ὑπερθέσεως, αἱ ὁποῖαι ὀρίζουν τὴν βασικὴν καὶ τὰς ἐν διεγέρσει τοιαύτας. Ὡς ἐκ τούτου κατὰ τὴν μετὰ τὰς εἰρηστικῶν εἰς μίαν ὑψηλότεραν στάθμην ἐνεργείας δὲν λαμβάνει χώραν, ἐν τῷ ρυθμῷ τῆς ἀπορροφουμένης συχνότητος, μεταβολὴ τῆς ἡλεκτρικῆς ροπῆς, διὰ τῆς ὁποίας καὶ μόνον εἶναι δυνατὴ ἀλληλεπίδρασις μὲ τὸ πεδίου τῆς ἀκτινοβολίας. Ἡ παρατηρουμένη μικρὰ ἀλληλεπίδρασις ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν μόνον αἱ καθαρῶς ὁμοιοπολικαὶ καταστάσεις δεσμοῦ. Πρὸς ἀκριβῆ περιγραφὴν τῆς ἀπορροφῆσεως θὰ ἔπρεπε νὰ

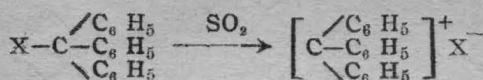
λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν καὶ οἱ πολικοὶ τύποι, π.χ. $CH_2^+-CH=CH-C_6H_5$ διὰ τὸ βουταδιένιον. Λόγω ὅμως τῆς

μικρᾶς τάσεως τοῦ ἄνθρακος πρὸς σχηματισμὸν θετικῶν ἢ ἀρνητικῶν ἰόντων τὸ ποσοστὸν τῆς συμμετοχῆς τῶν πολικῶν μορφῶν εἶναι ἐλάχιστον, ἰδιαίτερος εἰς τὰς χαμηλότερας καταστάσεις διεγέρσεως.

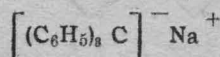
Ἐξαιρετικῶς μικρὰ εἶναι ἡ ἀπορρόφῃσις εἰς τὸ βενζόλιον διὰ τὸ ὁποῖον ἔχομεν $\epsilon=210$ εἰς τὰ 2550 Å. Τοῦτο δικαιολογεῖται, ἐὰν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν, ὅτι λόγω τῆς ὑψηλῆς συμμετρίας τοῦ εἶναι ἀπαγορευμένοι ἡλεκτρονικαὶ μεταβάσεις, αἱ ὁποῖαι ἐπιτυγχάνονται μόνον διὰ συμμετοχῆς ὀρισμένων ἀσυμμέτρων δονήσεων τοῦ μορίου. Ἀντιθέτως εἰς τὸ διφαινύλιον λόγω τῆς κατωτέρας συμμετρίας τοῦ ἔντασις ἀπορροφῆσεως εἶναι 100 φορές μεγαλυτέρα τῆς τοῦ βενζολίου.

Παρά τὴν ἐλάχιστην τάσιν τοῦ ἄνθρακος πρὸς σχηματισμὸν θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν ἰόντων ὑφίστανται τοιαῦται περιπτώσεις κυρίως εἰς τὰς ἀρυλικὰς ρίζας. Τὸ ἄχρουν τριφαινυλοαλογονίδιον, εἰς τὸ ὁποῖον τὸ ἀλογόνον ὑπὸ κανονικοῦς ὁρους εἶναι

συνδεμένον όμοιοπολικώς, διαλύεται εις τó υγρόν SO₂ υπό σχηματισμόν έντόνως κιτρίνων κατιόντων.



Επίσης κίτρινα άνιόντα συναντώμεν εις την υπό του Schlenk παρασκευασθείσαν μετά νατρίου ένωσην,



Αί σχέσεις της έντάσεως άπορροφήσεως εις την ηλεκτρικώς ουδέτεράν ρίζαν, τó άνιόν και τó κατιόν είναι αί έξής :

Ελευθ. ρίζα 665, άνιόν 5600, κατιόν 35000. Αί θέσεις όμως της άπορροφήσεως εις την μακροκυματικήν περιοχήν συμπίπτουν και τούτο διότι και τά τρία έχουν επίπεδον διάταξιν και έπομένως δι' όλα ύφίσταται αναλόγως ένας μεγάλος αριθμός μεσομερών μορφών. Η ύφισταμένη διαφορά εις την έντασιν άπορροφήσεως έξηγείται εκ τού γεγονότος, ότι εις τά ίόντα έχουμε εις την θέσιν του έλευθέρου σθένους της ρίζης θετικών ή άρνητικών φορτίον, δηλ. εις την μίαν περίπτωση δέν ύφίστανται καν π-ηλεκτρόνια, εις δέ την άλλην ένα ζεύγος ηλεκτρονίων άδέσμευτον. Έπομένως ύφίστανται βασικά και έν διεγέρσει καταστάσεις, δυνατόν να φέρουν τó φορτίον εις διάφορα άτομα άνθρακος. Με την διεγερσιν λοιπόν των ηλεκτρονίων είναι άμέσως συνδεδεμένη και μία κίνησις του φορτίου, πράγμα τó όποϊον δικαιολογεί την μεγάλην έντασιν άπορροφήσεως εις τά ίόντα.

III. Όργανικά μόρια με Ν, Ο κλπ.

Τό Ν έχει έν όλω 7 ηλεκτρόνια κατανεμημένα εις τās έξής καταστάσεις (1s)², (2s)², 2p, 2p', 2p". Ως εκ τούτου τό Ν είναι τρισθενές με τρεις καταστάσεις άμοιβαίως καθέτους. Εις περίπτωσιν άλλου δεσμού με δύο γειτονικά άτομα, υπολείπεται μία 2p-ιδιουνάρτησις χωρίς ιδιαιτέραν προτίμησιν κατευθύνσεως, ή όποία δηλ. άπεικονίζει ιδιουνάρτησιν 2ου είδους και δή, ανάλογον με την του ατόμου άνθρακος. Τό ηλεκτρόνιον τούτο δύναται επίσης νά σχηματίσθι διπλούν δεσμόν με γειτονικόν άτομον. Ποιτικώς δικαιολογείται ούτω ή ταυτότης σχεδόν της άπορροφήσεως βενζολίου και πυριδίνης, ως και άλλων όμοϊων ένώσεων, π. χ. ναφθαλίνης-κινολίνης, άνθρακένιου-άκριδίνης. Η έντασις όμως της άπορροφήσεως εις άζωτούχους ένώσεις είναι πολύ μεγάλη λόγω της μικράς ήσυμετρίας του μορίου, ή όποία έπιτρέπει ηλεκτρονιακά άλματα.

Η επίδρασις της -NH₂ είναι ισχυροτέρα της -CH₃. Υπό κανονικούς όρους, ή ανιλίνη, C₆H₅NH₂, άπορροφά εις 2820Α, δηλ. εις μεγαλύτερον μήκος κύματος, ή τó αντίστοιχον C₆H₅CH₃, ή δέ έντασις άπορροφήσεως (ε=1800) είναι όκτώ φορές μεγαλύτερα της του βενζολίου. Τούτο όφείλεται εις τās 2s-ηλεκτρόνια του Ν, άτινα δύναται νά θεωρηθούν μίγμα ηλεκτρονιακών καταστάσεων s και p, και έπομένως δύναται νά συμπεριφερθόν τούλάχιστον κατά προσέγγισιν ως p-καταστάσεις, εις τās όποιās ως γνωστόν, ή έναλλαγή με τά π-ηλεκτρόνια του μορίου είναι δυνατή.

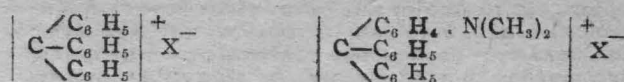
Η επίδρασις της -OH, -OCH₃ είναι άνάλογος της -NH₂. Ούτω ή φαινόλη και άνισόλη άπορροφούν εις 2750Α (βενζόλιον 2550Α).

IV. Χρώματα έξ ίονισμού.

Την μεγίστην έντασιν άπορροφήσεως συναντώμεν εις ώρισμένας τάξεις χρωστικών, μεταξύ των όποιων ιδιαιτέραν θέσιν κατέχουν τά χρώματα του τριφαινυλομεθανίου. Ως επί τó πλείστον ταύτα είναι έγχροα κατιόντα προερχόμενα εκ των κατιόντων τρι-

φαινυλομεθυλίου δια π-ύποκαταστάσεως με άξοχρώμους ομάδας, ιδιαιτέρως των -OCH₃, -NH₂, -N(CH₃)₂.

Έκ του τελευταίου τούτου ύποκαταστάτου λαμβάνομεν την έξής σειράν :



Τριφαινυλομεθυλοαλογο.

νίδιον, κίτρινον, λ_{max}=4250Α

Έρυθρόν, λ_{max}=4800Α



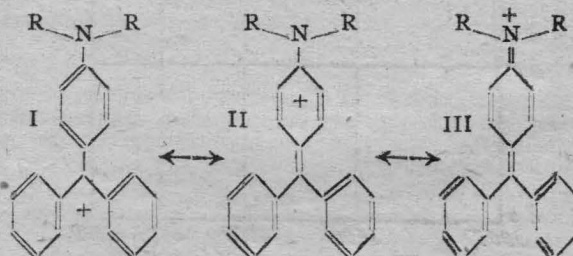
Πράσινον του Μαλαχίτου,

κυανοπράσινον λ_{max} { 6100Α
4300Α

Κρυσταλλικόν ιώδες,
ιώδες, λ_{max}=5900Α

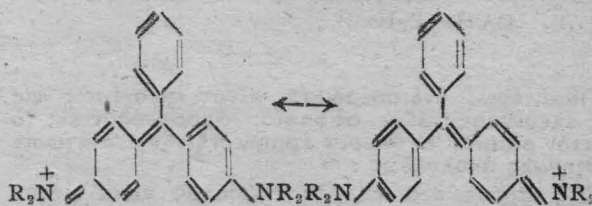
Η αύξησις του αριθμού των ύποκαταστατών έχει βαθυχρωμικήν επίδρασιν μέχρι του πρασίνου του μαλαχίτου. Εις τó κρυσταλλικόν ιώδες ή εισαγωγή και τρίτης άξοχρώμου έχει μικράν (200 Α) ύψοχρωμικήν επίδρασιν. Η ύποκειμενική όμως μεταβολή του χρώματος είναι σημαντική, καθόσον από τó κυανοπράσινον μεταπίπτομεν εις τó ιώδες. Η ευστάθεια των ίόντων, έκδηλουμένη εις την ύδρολυτικήν αυτών σταθερότητα, αύξάνει με αύξουσαν ύποκατάστασιν.

Η θεωρία έρμηνεύει τ' άνωτέρω ως άκολουθως : Η παρουσία μιās άξοχρώμου ομάδος εις π-θέσιν, αύξάνει τās πολικές μορφάς της μεσομερείας, λόγω της συμμετοχής και μορφών, εις τās όποιās τó φορτίον εύρίσκεται εις τó άτομον του Ν. Αί δυνατά όθεν μορφάι έχουν ως έξής :



Η μορφή III περιέχει ένα δεσμόν επί πλέον ή αι άλλαι δύο και ως εκ τούτου συμμετέχει περισσότερο εις την βασικήν κατάσταση, ενώ αί I και II αντίθέτως εις την πρώτην έν διεγέρσει.

Εις την περίπτωση δύο άξοχρώμων ομάδων υπάρχουν δύο μορφάι φέρουσαι τó φορτίον επί του Ν :

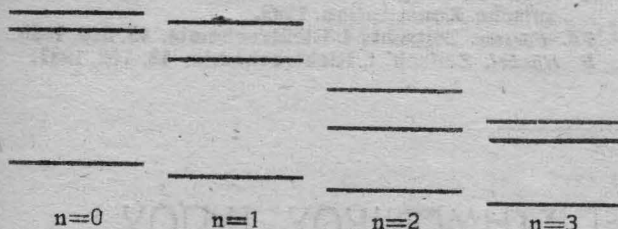


Τόσον ή βασική όσον και ή έν διεγέρσει κατάστασις περιγράφεται κυρίως δι' ύπερθέσεως των δύο αυτών μορφών. Η σύζευξις όμως τούτων είναι μικρά λόγω του μεγάλου μήκους της αλύσου και της μικράς τάσεως τούτων νά δεχθόν τó φορτίον.

Συνέπεια τούτου είναι ή μείωσις της ένεργητικής διαφοράς μεταξύ 1ης έν διεγέρσει και βασικής καταστάσεως. Η ισχύς της άπορροφήσεως έρμηνεύεται ένταύθα εκ του γεγονότος ότι δι' ένα στοιχειώ-

δες φορτίον υπάρχουν δύο θέσεις εις τὸν ἰόν. Ἐπομένως ἡ μετάβασις ἀπὸ τῆς βασικῆς εἰς τὴν ἐν διεγέρσει κατάστασιν συνοδεύεται καὶ ἀπὸ κίνησιν τοῦ φορτίου.

Εἰς ἰόντα μὲ τρεῖς αὐτοχρώμους (κρυσταλλικὸν ἰώδες), ὑπάρχουν τρεῖς θέσεις κατ' ἀναλογίαν διὰ τὸ φορτίον. Τὸ μῆκος τῆς ἀλύσου μεταξὺ τῶν αὐτοχρώμων εἶναι τὸ αὐτὸ ὡς εἰς τὸ πράσινον τοῦ μαλαχίτου. Διὰ λόγους συμμετρίας ὅμως ἡ σύζευξις εἶναι ἰσχυροτέρα εἰς τὸ τελευταῖον τοῦτο, πρᾶγμα ποὺ δικαιολογεῖ τὴν μικρὰν ὑποχρωμικὴν δράσιν. Ποιοτικῶς τὰ ἀνωτέρω παρίστανται διὰ τῶν ἐνεργητικῶν σταθμῶν ὡς ἑξῆς :

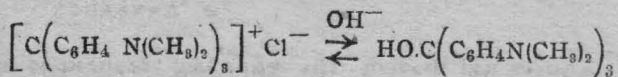


Σχ. 2.

Σχηματικὴ παράστασις ἐνεργητικῶν σταθμῶν χρωμάτων τοῦ τριφαινυλομεθανίου.

n: ὁ ἀριθμὸς τῶν εἰς π-θέσιν αὐτοχρώμων

Διαταραχὴ εἰς τὴν ἀλληλοεξάρτησιν τῶν π-ηλεκτρονίων ἐξαφανίζει ὡς εἶναι εὐνόητον τὸ χρῶμα. Τοῦτο λαμβάνει χώραν διὰ διαλύσεως εἰς ἀλκάλια, ὅπου δημιουργεῖται ἡ ἀδιάστατος καρβινόλη. π.χ.

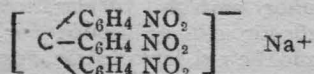


Εἰς τὴν καρβινόλην τὸ κεντρικὸν ἄτομον ἄνθρακος ἔχει 4 ὁμοιοπολικούς δεσμούς, ἐπομένως οὐδὲν ἠλεκτρόνιον 2ου εἴδους.

Διὰ προσθήκης ὀξέος ἐμφανίζεται εἰς τὴν θέσιν τῆς αὐτοχρώμου ὁμάδος ἀμμωνιακὸς δεσμός, δηλ.

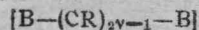
$-\text{NR}_2\text{H}$. Εἰς ταύτην τὸ N εἶναι τετράκις δεσμευμένον καὶ ἐπομένως δὲν διαθέτει π-ηλεκτρόνια. Οὕτω ἡ δράσις τῆς αὐτοχρώμου ὁμάδος καταστρέφεται, ἐξηγεῖται δὲ ἐπίσης ἡ γνωστὴ μεταβολὴ τοῦ χρώματος εἰς διαλύματα διαφόρου συγκεντρώσεως ὀξέων: Ἰώδες πράσινον ἐρυθρὸν κίτρινον.

Ἀνάλογον σύνταξιν πρὸς τὰ βασικά ταῦτα χρώματα ἔχουν καὶ τὰ ὀξείνα τοῦ τύπου :



Ἐδῶ ἡ δράσις τῆς $-\text{NO}_2$ (ἐπίσης τῆς $-\text{NO}$, $=\text{CO}$ κλπ.) εἶναι ἀνάλογος τῆς $-\text{NH}_2$ εἰς τὰ κατιόντα καὶ ὀφείλεται εἰς τὴν ἱκανότητά των διὰ προσλήψεως ἑνὸς ἀρνητικοῦ φορτίου νὰ καταλαμβάνουν ἀνωτέραν βαθμίδα σθένους π.χ. διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς $-\text{N}=\text{O} \rightarrow =\text{N}-\text{O}^-$.

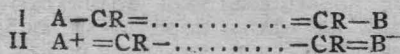
Τὰ χρώματα τοῦ εἴδους τούτου εἶναι τοῦ γενικοῦ τύπου :



τὰ δὲ βασικά τοῦ τύπου: $[\text{A}-(\text{CR})_{2v-1}-\text{A}]^+$ ὅπου Α παρίστα αὐτοχρῶμον καὶ Β ἀντιαυτοχρῶμον ὁμάδα.

V. Ἐνδοϊοντικαὶ χρωστικαί.

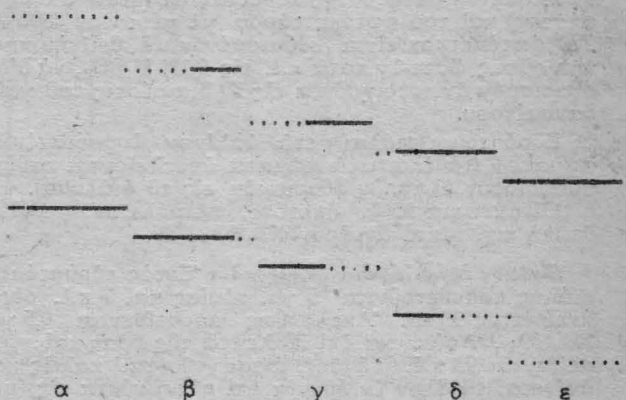
Ἐπίσης εἶναι δυνατόν συστήματα ἀποτελούμενα ἀπὸ πολυμεθυνικὴν ἄλυσσον μὲ ἄρτιον ἀριθμὸν ἀνθράκων εἰς τὰ πέρατα τῆς ὁποίας ὑπάρχει μία αὐτοχρῶμος καὶ μία ἀντιαυτοχρῶμος ὁμάς, δηλ. ὁμάδες, αἱ ὁποῖαι διὰ προσλήψεως ἑνὸς θετικοῦ ἢ ἀρνητικοῦ φορτίου δύνανται νὰ μεταπέσουν εἰς κατάστασιν ἀνωτέρου σθένους. Οὕτω ἔχομεν τὰς ἑξῆς δύο δυνατότας ἀπεικονίσεις :



Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ προηγούμενα, ἐδῶ δὲν πρόκειται περὶ ἰοντικῆς καταστάσεως, ἀλλὰ περὶ ἠλεκτρικῶς οὐδετέρων μορίων, καὶ δὴ εἰς τὴν I περίπτωσιν περὶ μιᾶς μὴ πολικῆς μορφῆς, εἰς δὲ τὴν II περὶ ἰσχυρῶς πολικῆς τοιαύτης. Χωρὶς νὰ ὑπάρχῃ κβαντομηχανικὸς συντονισμός, ὑφίστανται δύο καταστάσεις τοῦ μορίου διαφορετικῆς ἐνεργείας. Κατὰ τὰς ἐκάστοτε εἰδικὰς περιπτώσεις ἢ μία ἢ ἡ ἄλλη ἀπεικονίζει τὴν βασικὴν κατάστασιν.

Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν ἡ δράσις τόσον τῆς αὐτοχρώμου (Α), ὅσον καὶ τῆς ἀντιαυτοχρώμου (Β) εἶναι ἀσθενής, ἡ μορφή II ἀπεικονίζει μίαν ἐνεργητικῶς μὴ εὐνοϊκὴν κατάστασιν, δηλ. μίαν ἐν διεγέρσει. Αὐτοχρῶμος τῆς δράσεως τῆς αὐτοχρώμου ἢ ἀντιαυτοχρώμου ἐπὶ μᾶλλον καὶ μᾶλλον μειοῦται ἡ διαφορά βασικῆς καὶ ἐν διεγέρσει καὶ ἡ ἀπορρόφησης βαίνει πρὸς μεγάλα μήκη κύματος.

Ἐφ' ὅσον ἐλαττοῦται ἡ διαφορά E_1-E_0 εἶναι δυνατόν ὁ κβαντομηχανικὸς συντονισμός μὲ διάφορον ἐκαστοτε συμμετοχὴν τῶν δύο μορφῶν I καὶ II. Εἰσαγωγὴ ἔτι δραστικωτέρων χρωμοφῶρων ἢ αὐτοχρώμων ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μεταστροφὴν τῆς ἐνδοϊοντικῆς μορφῆς εἰς βασικὴν κατάστασιν καὶ τῆς μὴ πολικῆς εἰς ἐν διεγέρσει. Τοῦτο παρίσταται διὰ τοῦ κάτωθι σχήματος.



Σχ. 3. Ἐνεργητικὰ στάθμα ἐνδοϊοντικῶν χρωστικῶν. Αὐξήσις τοῦ πολικοῦ χαρακτῆρος ἀπὸ α → ε.

— Τμήμα τῶν μὴ πολικῶν μορφῶν εἰς τὰς καταστάσεις ὑπερθέσεως.

..... Τμήμα τῶν πολικῶν

Οἱ ἀνωτέρω θεωρητικοὶ συλλογισμοὶ ἐπεβεβαιώθησαν εἰς τὴν κάτωθι σειρὰν παραγῶγων τοῦ στυλβένιου καὶ ἀζωβενζολίου :

π-μεθοξυ-π'-νιτροστυλβένιον, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, κίτρινον,

π-διμεθυλαμινο-π'-νιτροστυλβένιον, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, βαθύ ἐρυθρόν,

π-δξυ π'-νιτροαζωβενζόλιον, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, κίτρινον,

π-άμινο-π'-νιτρο-αζωβενζόλιον, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, καστανέρυθρον

π-διμεθυλαμινο-π'-νιτρο-αζωβενζόλιον, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, βαθύ έρυθρόν.

Διά των έκτεθέντων απλών παραδειγμάτων έκ της Όργανικής Χημείας έπεχειρήθη ή έρμηνεία ώρισμένων κανόνων με βάσιν την μεσομέρειαν και τόν διπλοϋν δεσμόν. Βεβαίως ό ύπολογισμός είναι λίαν δυσχερής, ιδίως προκειμένου περί πολυπλόκων μορίων. Έπί πλέον και άλλοι παράγοντες έπιδροϋν έπί της άπορροφήσεως, ως ή έπαγωγική δράσις ύποκαταστατών, διαλυτικά μέσα με πολικότητα κλπ. Δυναμέθα όμως νά είπωμεν ότι τό πρόβλημα της σχέσεως χρώματος και χημικής συντάξεως εύρίσκεται, άν όχι εις την λύσιν του, τουλάχιστον εις τόν δρόμον της λύσεως.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γ. Καραγκούνης. Φυσικοχημεία.

A. Eucken. Lehrbuch der chemischen Physik, 1940.

A. E. Remick. Electronic Interpretation of Organic Chemistry, 1945.

E. J. Bowen. The Chemical Aspects of Light, 1942.

B. Eistert. Tautomerie und Mesomerie, 1938.

E. Müller. Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 1940.

W. Hückel. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie 1940.

R. Kremann. Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution, 1932.

Th. Förster. Zeitschr. f. Elektrochemie, 45, 548, 1939.

E. Hückel. Zeitsch. f. Elektrochemie, 43, 752, 1937.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Μέθοδος διακρίσεως μεταξύ λεκιθίνης ώου και λεκιθίνης σόγιας εις προϊόντα μακαρονοποιίας Υπό J. Winston και B.R. Jacobs, J. Assoc. Official Agr. Chem, 28, 609-16 (1945) C A. 40, 646 (1946).

Τά απαιτούμενα όργανα και αντίδραστήρια είναι: Ένα κατά Pfaltz και Bauer Fluorophotometer, Model B μετά των έξαρτημάτων του. Σειρά φίλτρων Νο 630 αποτελουμένη από ένα υπεριώδες φίλτρον με ένα μέγιστον 3700 Å και από έν διπλοϋν φίλτρον τοποθετημένον μεταξύ της κυβέττας (δοχείον άπορροφήσεως) και τού φωτοκυττάρου με μέγιστον 4600 Å. Τό φωτόμετρον είναι ρυθμισμένον με θεϊκήν κινίνη οϋτως ώστε 1γ κατά κ.έ. εις 0,1N H_2SO_4 , νά δίδη φθορισμόν αντίστοιχοϋντα εις 50 διαιρέσεις τού γαλβανομέτρου.

Εϋρύστομοι φιάλαι μετά ύαλίνων έςμυρισμένων πωμάτων (τά έλαστικά πώματα αποκλείονται καθότι προσδίδουν έλαφρόν φθορισμόν εις τό διάλυμα).

Οινόπνευμα 95%, άκετόνη, πετρέλαιον (νάφθα), θεϊκή κινίνη και άνυδρον Na_2SO_4 .

Τρόπος έργασίας δια ζυμαρικά. Έντός εύρυστόμου φιάλης τοποθετοϋνται 5 γρ. ούσιας και 7 κ.έ. οινόπνευματος 95 %. Ακολουθως προστίθενται 0,5 γρ. Na_2SO_4 . Αφίνονται έπί 30 λεπτά της ώρας και προστίθενται 93 κ.έ. νάφθης, αναμειγνύονται καλώς και άφίνεται τό όλον έν ήρεμία έπί μίαν νύκτα εις μέρος σκοτεινόν. Λαμβάνεται τό καθαρόν διάλυμα διά σιφωνίου, τοποθετείται εις την κυβέτταν και μετρείται διά τού φωτομέτρου φθορισμού, ό φθορισμός. Γίνεται πάντοτε τυφλόν πείραμα περιέχον όλα τά συστατικά πλην τού ζυμαρικού και ή άνευρισκομένη τιμή αφαιρείται έκ της μετρηθείσης κατά την δοκίμην μετά τού ζυμαρικού.

Τρόπος έργασίας δια τά ώά. Ποσόν ώου ζυγίζεται έντός της φιάλης, προστίθενται 7 κ.έ. άκετόνης και δι' ύαλίνης ράβδου αναμειγνύονται καλώς, προστίθεται 0,5 γρ. Na_2SO_4 και τό όλον άφίεται έπί 30 λεπτά της ώρας. Προστίθενται 93 κ.έ. νάφθης αναδεύεται καλώς και κατόπιν άφίνεται τό μίγμα έν ήρεμία εις σκοτεινόν μέρος έπί μίαν νύκτα. Τό διαυγές διάλυμα λαμβάνεται διά σιφωνίου τίθεται έντός της κυβέττας και μετρείται ό φθορισμός.

Κατά την εξέτασιν δια της μεθόδου ταύτης, ό φθορισμός πού προκαλείται από τά ζυμαρικά και τά

προϊόντα έξ ώων είναι μικρός, έν αντίθεσει με την λεκιθίνη της σόγιας.

Ό φθορισμός της λεκιθίνης της σόγιας είναι ανάλογος με την πυκνότητα της χρησιμοποιουμένης διαλύσεως και ως έκ τούτου δύναται ή μέτρησις αυτού νά χρησιμεύση ως μέσον ύπολογισμού άλεύρου σόγιας προστεθέντος εις τά ζυμαρικά ή άλευρα.

Κατά τόν τρόπον αυτόν άνευρίσκεται ή προσθήκη λεκιθίνης σόγιας μέχρι 0,5 %.

Θ. ΞΑΝΘΑΚΟΣ

Χημεία και Φυσική των χαμηλών θερμοκρασιών. Chemical Reviews 39 (1946) τεϋχος 3ον.

Τό Άμερικανικόν Περιοδικόν «Chemical Reviews» προορισμός τού όποιου είναι ή δημοσίευσις περιληπτικών άρθρων σχετικών με την νεωτέραν εξέλιξιν των διαφόρων πεδίων της Χημείας, άφιερώνει τό τελευταίον τεϋχος τού 1946 εις τό πεδίο των χαμηλών θερμοκρασιών, τό όποιον και από έπιστημονικής και τεχνικής άπόψεως εξελίσσεται ραγδαίως. Τούτο προκύπτει εις γενικάς γραμμάς έκ τού εισαγωγικού άρθρου των Aston και Fink της Πεννσυλβανίας. Οί συγγραφείς περιγράφουν δλαστάς πειραματικάς μεθόδους των κρυογενών έργαστηρίων: μέτρησιν και διατήρησιν θερμοκρασιών από 0° C μέχρι ύγρου ήλίου, κρυστάλλωσιν και άπόσταξιν εις χαμηλάς θερμοκρασίας, προσδιορισμός σημείου τήξεως, πυκνότητος, διηλεκτρικής σταθεράς, ειδικής θερμότητος, θερμότητος τήξεως, μεταβολής και έξατμίσεως, παρατήρησιν έτερογενών ίσορροπιών, της προσροφήσεως και άλλων φυσικών ιδιοτήτων εις χαμηλάς θερμοκρασίας. Οί Grayson-Smith και Findlay τού Τορόντου (Καναδά) περιγράφουν διατάξεις δια την παροχήν όξυγόνου εις τά πληρώματα άεροπλάνων εις μεγάλα ύψη, χρησιμοποιούσας αντί πεπιεσμένου όξυγόνου, ύγρον άέρα. Βασίζόμενοι έν μέρει εις μετρήσεις ειδικών θερμότητων εις χαμηλάς θερμοκρασίας, οί Pitzer και Kilpatrick τού Berkley ύπολογίζουν τάς έντροπίας των παραφινών, μετά πλευρικών αλύσσων, αριθμούς άπαιτήτους δια την ποσοτικήν πρόβλεψιν αντιδράσεων βιομηχανικής σημασίας (Cracking).

Γ. ΞΒΑΜΠ