

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικηθσα Ἐπιτροπή:

Κ. Ἀσκητόπουλος, Γ. Δρίκος, Μ. Δέφυερ, Γ. Σχάλος, Α. Χατζημηνάς, Γ. Τσιρώνης, Χ. Στεργιόπουλος

## Αἱ σύγχρονοι ἀντιλήψεις περὶ τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων

Ἰὺπό ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΥ

### Α. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΙΣ

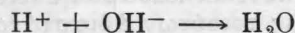
Ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς τὰ ὀξέα, αἱ βάσεις καὶ τὰ ἅλατα ἀνεγνωρίσθησαν ἐκ τῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν ὡς διακεκριμένοι τάξεις ἐνώσεων τῆς Χημείας. Ἦδη κατὰ τὰς ἀρχὰς τῆς περιόδου τῆς Ἀλχημείας ἀνεφέρετο, ὅτι τὰ ὀξέα ἐδείκνυον ὄξινον γεῦσιν, τὴν ἰκανότητα τῆς μεταλλαγῆς τοῦ χρώματος διαφόρων φυτικών χρωστικῶν καὶ τὴν ἰδιότητα τῆς διαλύσεως μετάλλων καὶ ὀρισμένων ὀξειδίων ὑπὸ παραγωγῆν νέων ἐνώσεων, τῶν ἁλάτων.

Ὁ Boyle (1627—1691) περιέγραψε πρῶτος συστηματικώτερον τὰς ἰδιότητας τῶν ὀξέων ὡς «ἐνώσεων αἵτινες διαλύουν πολλὰς οὐσίας, κατακρημνίζουσι τὸ θεῖον ἐκ τῶν διαλυμάτων αὐτοῦ ἐντὸς τῶν ἁλκαλίων, μεταλλάσσουν τὸ κυανοῦν χρῶμα ὀρισμένων φυτικῶν χρωστικῶν πρὸς τὸ ἐρυθρὸν καὶ ἀποβάλλουσι τὰς τυπικὰς τῶν ταύτας ἰδιότητας κατὰ τὴν ἐπαφήν μετὰ τῶν ἁλκαλίων». Ἐφ' ὅσον τὸ διάλυμα οἰασθῆποτε οὐσίας ἐδείκνυε τὰς ἀνωτέρω τῶν ὀξέων ἰδιότητας, ἀνεγνωρίζετο αὕτη ὡς ὀξύ, οὕτω δὲ καὶ τὰ ὀξειδία τοῦ ἀνθρακός καὶ τοῦ θείου ἐκαλοῦντο ὀξέα, διότι τὰ διαλύματα αὐτῶν ἐντὸς τοῦ ὕδατος ἐνεφάνιζον παρομοίαν πρὸς τὰ λοιπὰ ὀξέα χημικὴν συμπεριφορὰν.

Βραδύτερον ὁ Lavoisier (1743—1794), προσπαθὼν νὰ ἐρμηνεύσῃ τὴν φύσιν τῶν ὀξέων, ἐδέχθη ὡς κοινὸν αὐτῶν συστατικὸν τὸ ὀξυγόνον, τὸ ὁποῖον προσέδιδεν εἰς τὰς ἐνώσεις ταύτας τὰς κοινὰς αὐτῶν ἰδιότητας, διατυπώσας οὕτω τὴν πρώτην θεωρίαν τοῦ «χαρακτηριστικοῦ στοιχείου» τῶν ὀξέων. Ἡ θεωρία αὕτη τοῦ Lavoisier παρελήφθη ὑπὸ τοῦ Berzelius (1779—1848) εἰς τὸ δυαδικὸν αὐτοῦ σύστημα, τοῦ ὁποῦ ἀπετέλεσε σημαντικὸν τμήμα, καὶ ἐπεξετάθη ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι «ὀξέα εἶναι ὀξειδία ἀμετάλλων, βάσεις ὀξειδία μετάλλων, ἅλατα δὲ διπλὰ ὀξειδία μετάλλων καὶ ἀμετάλλων». Μετὰ τὴν ὑπὸ τοῦ Davy (1778—1829) παρασχεθεῖσαν ἀπόδειξιν, ὅτι τινὰ τῶν ὀξέων δὲν περιέχουν ὀξυγόνον, ἐγένετο πρόδηλον, ὅτι δὲν ἦτο ἀπαραίτητος ἡ ὕπαρξις ἀτόμων ὀξυγόνου ἐν τῷ μορίῳ τῶν ἐνώσεων διὰ τὴν ἐκδήλωσιν τῶν ὀξίνων αὐτῶν ἰδιοτήτων. Ὁ Liebig (1803—1873), τέλος, ὑπέδειξε πρῶτος

τὴν σημασίαν τοῦ ὀδρογόνου ἐν τῷ μορίῳ τῶν ὀξέων καὶ διετύπωσε τὸν ὀρισμὸν ὅτι «ὀξέα εἶναι ἐνώσεις περιέχουσαι ἐν τῷ μορίῳ αὐτῶν ὀδρογόνον δυνάμενον νὰ ἀντικατασταθῇ ὑπὸ μετάλλων πρὸς σχηματισμὸν ἁλάτων», ὀρισμὸν ὅστις ὑπὸ ὀρισμένας ἐπόψεις δύναται καὶ σημερον νὰ θεωρηθῇ ἰκανοποιητικὸς.

Ἡ θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως, διατυπωθεῖσα ὑπὸ τοῦ Arrhenius τῷ 1877, παρέσχε τὴν δυνατότητα τῆς παρακολουθήσεως τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ἀντιδράσεων ἐντὸς τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων καὶ, εἰδικώτερον, τοῦ σαφεστεροῦ ὀρισμοῦ τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων. Κατ' αὐτὴν, «ὀξύ εἶναι ἡ ὀδρογονοῦχος ἐνωσις, ἥτις, ἀφεταιριζομένη ἐντὸς τῶν ὕδατικῶν αὐτῆς διαλυμάτων, παρέχει ἰόντα ὀδρογόνου εἰς τὸ ὕδωρ, βάσις εἶναι ἡ ὀδροξυλιοῦχος ἐνωσις, ἥτις, ἀφεταιριζομένη ἐντὸς τῶν ὕδατικῶν αὐτῆς διαλυμάτων, παρέχει ἰόντα ὀδροξυλίου εἰς τὸ ὕδωρ». Ἡ ἀλληλεπίδρασις ὀξέων ἐπὶ βάσεων, ἡ ἀντίδρασις τουτέστι τῆς ἐξουδετερώσεως, ὀδηγεῖ διὰ τῆς συνενώσεως τῶν χαρακτηριστικῶν τῶν ὀξέων καὶ βάσεων ἰόντων εἰς τὴν παραγωγὴν ἀδιαστάτων μορίων ὕδατος:



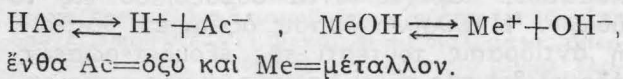
Διὰ τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἐπεξηγήθη ἰκανοποιητικῶς ἡ σταθερότης τῆς θερμότητος ἐξουδετερώσεως τῶν ἰσχυρῶν ὀξέων καὶ βάσεων, ἥτις ἐπὶ μακρὸν εἶχεν ἀπασχολήσει τοὺς ἐρευνητάς.

Ἡ θεωρία αὕτη τοῦ Arrhenius, ἐπιβεβαιωθεῖσα διὰ τῶν πορισμάτων τῆς ἐρεύνης καὶ γενομένη πλήρως ἀποδεκτὴ, μετέβαλεν ἄρδην τὰς μέχρι τῆς ἐποχῆς ἐκείνης κρατούσας ἀντιλήψεις ἐπὶ τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ἀντιδράσεων καὶ προσέδωκε διὰ τῆς ἀποδείξεως τῆς σύθυπαρξιας τῶν ἰόντων ἐντὸς τῶν διαλυμάτων νέαν ὄψιν εἰς τὴν θεωρητικὴν ἀνόργανον Χημείαν. Ἡ μεγίστη δὲ αὐτῆς συμβολὴ εἰς τὴν ἀνάπτυξιν καὶ ἐξέλιξιν τῆς ἀνοργάνου Χημείας ὀφείλεται κατὰ κύριον λόγον εἰς τὴν δι' αὐτῆς μεθοδικὴν παράστασιν τῆς πορείας τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ὡς διεξαγομένων μεταξύ τῶν ἑτερονύμως πεφορτισμένων ἐντὸς τῶν διαλυμάτων

των ή των τηγμάτων λόντων και εις την παρασχεθείσαν δυνατότητα της συνεπούς εφαρμογής των νόμων και των πορισμάτων της θερμοδυναμικής επί των διαλυμάτων των ηλεκτρολυτών.

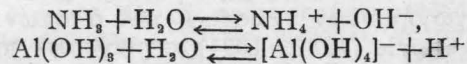
Προϊούσης όμως της έρεύνης, ή θεωρία του Arrhenius ένεφανίζετο μονόπλευρος και ανεπαρκής όπως περιλάβη έν τω πλαισίω αύτης πλείστα πειραματικά δεδομένα, ίδια τά φαινόμενα της επιδράσεως του διαλυτικού μέσου επί της διεξαγωγής των αντιδράσεων ή της χημικής συμπεριφοράς των όξέων και των βάσεων έντός των μη ύδατικών διαλυμάτων. Έκ των πραγμάτων έδείχθη, ότι ή διατύπωση των έντός των ύδατικών διαλυμάτων αντιδράσεων, ως αντιδράσεων λόντων, άποτελεί κατά τό πλείστον την μεθοδικώς άπλοποιημένην παράστασιν της πραγματικής πορείας αύτων, έκφράζουσαν τάς ουσιώδεις μόνον μεταβολάς εις την σύνθεσιν των άρχικών σωματίων, μη λαμβάνουσαν όμως ποσώς ύπ' όψιν έτερα στοιχεία, ως την έφυδάτωσιν των λόντων ή τάς μετατροπές της χωρητικής δομής των λόντων κατά την σύνθεσιν της έκ της αντιδράσεως προκυπούσης νέας ένώσεως.

Έξ έτέρου, κατά την θεωρίαν ταύτην ή ισχύς ένός όξέος ή μιās βάσεως προσδιόριζετο δια της εφαρμογής του νόμου της δράσεως των μαζών επί της καταστάσεως της χημικής ισορροπίας μεταξύ των λόντων άφ' ένός και των άδιαστάτων μορίων άφ' έτέρου, της ηλεκτρολυτικής των μορίων διαστάσεως παριστωμένης ύπό την μορφήν άμφιδρόμων αντιδράσεων της μορφής :



Εις τάς άσθενείς όμως βάσεις, ή παραδοχή άδιαστάτων ύδροξυλιούχων μορίων έντός του διαλύματος άποτελεί καθαράν έπινόησιν, καθ' όσον ή ύπαρξις τοιούτων άδιαστάτων μορίων,

προκειμένου περι των λιαν δυσδιαλύτων ύδροξειδίων των πλείστων μετάλλων, ούχι μόνον δέν κατέστη δυνατόν νά άποδειχθί, άλλ' είναι και σοβαρώς άμφισβητήσιμος. Άλλά, περαιτέρω, άδιάστατα μόρια ύδροξειδίου του άμμωνίου άσφαλώς δέν άπαντούν έν τω ύδατικώ διαλύματι της άμμωνίας, της βασικής αύτου αντιδράσεως όφειλομένης εις την προσθήκην ένός πρωτονίου έκ του ύδατος εις τό μόριον της άμμωνίας. Κατά παρόμοιον πρόσ την άμμωνίαν τρόπον συμπεριφέρονται και αί καλούμεναι όργανικαί βάσεις, ως ή πυριδίνη, ή πιπεριδίνη κ. ά., αίτινες μάλιστα, διαλυόμεναι έντός άδρανών διαλυτικών μέσων, καιτοι δέν λονίζονται ποσώς, διατηρούν τόν βασικόν αύτων χαρακτήρα. Ός λοιπόν, κατά τά άνωτέρω, ένώσεις άνευ ύδροξυλίου έν τω μορίω αύτων δύνανται νά είναι βάσεις, ούτω και, άντιστρόφως, ένώσεις μετά ύδροξυλίων δύνανται έντός των ύδατικών αύτων διαλυμάτων νά είναι όξέα, ως λ.χ. τό ύδροξείδιον του άργιλίου, καθ' όσον προσλαμβάνουν έκ των μορίων του ύδατος ύδροξύλια, παρέχοντα έμμέσως ίόντα ύδρογόνου εις τό διάλυμα :

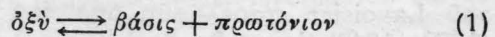


Αί άνωτέρω σημειούμεναι άδυναμιαί της θεωρίας του Arrhenius, όπως ανταποκριθί εις τάς άπαιτήσεις της εις πάσαν κατεύθυνσιν πειραματικής έρεύνης, δέν κλονίζουσιν άσφαλώς τό κύρος αύτης, ούδ' ήν άπαράμιλλον σημασίαν αύτης ως του μάλλον έναργούς μέσου διατυπώσεως των χημικών αντιδράσεων, ως αντιδράσεων λόντων. Ούδεμία άλλη θεωρία της Χημείας απέβη τόσον καρποφόρος όσον ή θεωρία αύτη, ήτις ύπεβοήθησε την έξέλιξιν και γιγάντωσιν της αναλυτικής Χημείας και προσέφερον εις τόν Werner τάς βάσεις πρόσ διατύπωσιν της θεωρίας της μοριακής συντάξεως των συμπλόκων ένώσεων.

#### B. ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΜΕΤΑΘΕΣΕΩΣ ΤΟΥ ΠΡΩΤΟΝΙΟΥ (BRÖNSTED)

Η θεωρία αύτη, δυναμένη νά θεωρηθί ως ή σύγχρονος θεωρία του χαρακτηριστικού στοιχείου των όξέων, διευτώθη ανεξαρτήτως ύπό του Brönsted έν Δανία και κατά τάς γενικάς αύτης άρχάς ύπό του Lowry έν Άγγλία. Έν τή γενικωτάτη αύτης διατυπώσει δέν τίθενται οί περιορισμοί της ηλεκτρολυτικής διαστάσεως ή της έμφανίσεως των λόντων ύδρογόνου και ύδροξυλίου έντός των ύδατικών διαλυμάτων, οίτινες καθιστούν την θεωρίαν του Arrhenius μονόπλευρον, έφ' όσον τό ύδωρ άποτελεί ένα μόνον των δυνατών τύπων των διαλυτικών ύγρων, τά έν αύτω δ' έμφανιζόμενα φαινόμενα μοιραίως καθορίζονται έκ του ειδικού χαρακτηριστήρος του τύπου τούτου.

Βασικήν άρχήν της θεωρίας της μεταθέσεως του πρωτονίου άποτελεί ή σχέσις :



ήτις κατά παραστατικόν τρόπον καθορίζει τός έννοιας των όξέων και των βάσεων. «Όξύ είναι ούσία δυναμένη νά άποδώσιν πρωτόνιον έκ του μορίου αύτης, βάσις είναι ούσία δυναμένη νά προσεταιρισθί πρωτόνιον έν τω μορίω αύτης».

Δια της σχέσεως ταύτης(1) διατυπώται ή ύφισταμένη βασική άλληλεξάρτησις μεταξύ των δύο τάξεων των ένώσεων τούτων, των όξέων και των βάσεων, άνάγονται δ' αί ίδιορρυθμιαί της συμπεριφοράς αύτων εις τόν ιδιάζοντα χαρα-



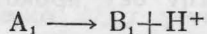
κτιήρα του πρωτονίου, του μοναδικού τούτου έστερημένου ηλεκτρονίων λόντος χημικού στοιχείου.

Ός ειδική συνέπεια των νέων ως άνω όρισμών προβάλλει ή άποστέρησις του λόντος του ύδροξυλλου της μέχρι τουδε άποδιδομένης αυτώ θεμελιώδους ιδιότητος, ώς του φορέως των βασικών ιδιοτήτων των ένώσεων, και ή άναγνώρισις ότι αι ιδιότητες των όξέων και των βάσεων είναι ανεξάρτητοι τυχόν ήλεκτρολυτικής διαστάσεως, δημιουργούσης λόντα ύδρογόνου και ύδροξυλλου έντός των διαλυμάτων. Άλλά και ή σημασία της ήλεκτρολυτικής διαστάσεως περιορίζεται αισθητώως, ύποβοηθούσα άπλωδ εις την εμφάνισιν μορίων όξέων και βάσεων μετά ήλεκτρικού φορτίου, ήτοι ύπό την μορφήν λόντων.

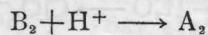
**Συζυγία όξέων-βάσεων.**—Έκ της σχηματικής έξισώσεως (1), δι' ής καθορίζεται ως όξύ ή δυναμένη να άποδώση πρωτόνιον ένωσις, δέν προδίδεται ή περαιτέρω τύχη του πρωτονίου, άφ' ής τουτο θα έγκαταλείψη τό μόριον του όξέος. Είναι όμως γνωστόν, ότι τό πρωτόνιον δέν δύναται να περιέχεται αυθύπαρκτον έντός των ύδατικών ή μη διαλυμάτων ή, άλλως, ότι τό ύδρογόνον δέν άπαντάται έντός των διαλυμάτων ύπό λονισμένην μορφήν, ως έδέχετο τουτο ή θεωρία του Arrhenius. Η δρᾶσις, έπομένως, του όξέος δύναται να αναπτυχθή τότε μόνον, όταν συνυπάρχη έτερον μόριον προς τό όποϊον να δύναται να συνενωθῆ τό εκ του όξέος άποσπώμενον πρωτόνιον, όταν τουτέστι συνυπάρχη βάσις ύπό την έννοιαν της θεωρίας Brönsted.

Έξ έτέρου, τό άπομένον μετά την άπόσπασιν του πρωτονίου εκ του αρχικού όξέος μόριον εμφανίζει την δυνατότητα της έπαναπροσλήψεως αυτου, μετατρέπεται συνεπώς προς μόριον βάσεως, ένῶ ταυτοχρόνως ή αρχικώς ύπάρχουσα βάσις προσεταιριζομένη τό πρωτόνιον και δυναμένη να άποδώση αυτό εκ νέου, μετατρέπεται εις νέον όξύ.

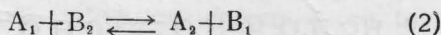
Κατά τα άνωτέρω, ή άπόσπασις πρωτονίου εκ του μορίου όξέος τινός Α<sub>1</sub>:



είναι δυνατή μόνον, έφ' όσον τό πρωτόνιον προσληφθῆ ύπό βάσεως τινος Β<sub>2</sub>:



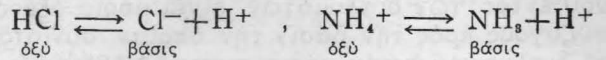
Η πραγματικώς διεξαγομένη αντίδρασις, άποτελούσα τό άθροισμα των δύο άνωτέρω μερικών αντιδράσεων, άποδίδεται ύπό της σχηματικής έξισώσεως:



ήτοι:  $\delta\xi \nu_1 + \beta \acute{\alpha} \sigma \iota \varsigma_2 \rightleftharpoons \delta \xi \nu_2 + \beta \acute{\alpha} \sigma \iota \varsigma_1$

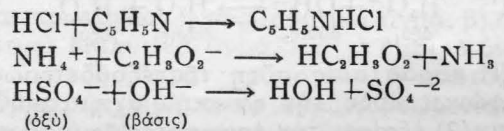
Έφ' όσον εκαστον όξύ μετατρέπεται δι' άποβολής πρωτονίου εις βάσιν, εκάστη δέ βάσις διά προσλήψεως πρωτονίου εις όξύ, έπεται ότι δι' εκαστον όξύ ύπάρχει μία συζυγής βάσις και, αντιστρόφως, δι' εκάστην βάσιν έν συζυγές όξύ.

Έκαστον όξύ μετά της έξ αυτου βάσεως και εκάστη βάσις μετά του έξ αυτης όξέος αποτελούν συζυγίαν:

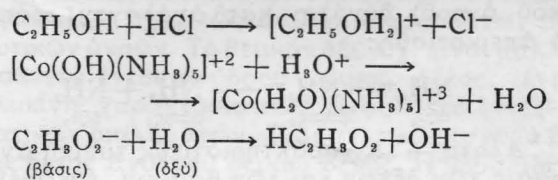


Τό λόν του χλωρίου, Cl<sup>-</sup>, αποτελεί την συζυγῆ βάσιν του όξέος HCl και ή άμμονία τῆν συζυγῆ βάσιν του όξέος NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Έν ισχυρόν όξύ (HCl) έχει άσθενῆ συζυγῆ βάσιν (Cl<sup>-</sup>) και, αντιστρόφως, έν άσθενές όξύ (HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) έχει ισχυράν συζυγῆ βάσιν (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Εύκόλως άποδεικνύεται επί τῆ βάσει των σταθερών της ήλεκτρολυτικής διαστάσεως ότι ή ισχύς εκάστου όξέος είναι αντιστρόφως ανάλογος της ισχύος της συζυγοῦς αυτου βάσεως. Πολλάκις ή αυτῆ οὔσια δύναται να δράση άλλοτε μὲν ως όξύ, άλλοτε δέ ως βάσις, καθισταμένω οὔτω προδήλων των έπαμφοτεριζουσών ιδιοτήτων πολλῶν ένώσεων.

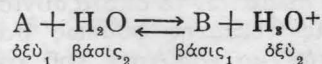
Ηδη εκ των άνωτέρω παραδειγμάτων καταδεικνύεται ότι τά όξέα δύναται να είναι οὔδέτερα μόρια, κατιόντα ή ανιόντα, έφ' όσον οιαδήποτε όμως άτομων, άποδίδουσα έν πρωτόνιον, καλεῖται όξύ:



Καθ' όμοιον τρόπον και αι βάσεις δύναται να είναι οὔδέτερα μόρια, κατιόντα ή ανιόντα:



**Ηλεκτρολυτική διάστασις.**—Κατά την θεωρίαν του Arrhenius, ή εκδήλωσις των όξινων ιδιοτήτων των όξέων όφειλεται κατά κύριον λόγον εις τά φαινόμενα της ήλεκτρολυτικής διαστάσεως του μορίου αυτών εις λόντα, έξ των τῶν έτερον λόν είναι πάντοτε τό λόν ύδρογόνον. Εις τά λόντα ταῦτα του ύδρογόνου άπεδίδετο καθολική τις δρᾶσις και έθεωροῦντο ταῦτα ως ειδικοί φορεῖς των όξινων της ένώσεως ιδιοτήτων. Έφ' όσον όμως ληφθῆ ύπ' όψιν, ότι τό λόν του ύδρογόνου, τό πρωτόνιον, δέν έχει την ικανότητα ανεξαρτήτου ύπάρξεως έντός του διαλύματος, αλλά μόνον έν συζεύξει μετά μορίων του διαλυτικού υγρου, ως λόν ύδρωνίου, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, λ. χ., καθίσταται πρόδηλον ότι ή καλουμένη διάστασις του όξέος άποτελεῖ αντίδρασιν ανάλογον προς την σχηματικῆν έξισωσιν (2):



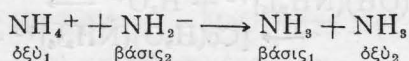
Έκ της άνωτέρω έξισώσεως καταδεικνύεται εμφανώς α) ότι ή διάστασις των όξέων

τότε μόνον είναι δυνατή, όταν το διαλυτικόν υγρόν δύναται νά δράσῃ ὡς βάσις, καί β) ὅτι τὰ μέχρι τοῦδε θεωρούμενα ὡς ἰόντα ὑδρογόνου ἐντός τῶν διαλυμάτων εἶναι μόρια ὀξέος συζυγοῦς πρὸς τὴν βάσιν τὴν ὁποίαν συνιστᾷ τὸ διαλυτικόν υγρόν, μόρια συνεπῶς ὀξέος διαφέροντος ἀπὸ διαλυτικοῦ υγροῦ εἰς διαλυτικόν υγρόν, εἰς τὰ ὁποῖα, ἀσφαλῶς, δὲν δύναται νά ἀποδοθῇ οἰαδήποτε καθολικὴ σημασία. Ὑπὸ τὸ πρῖσμα τῆς θεωρίας τοῦ Brönsted, ἡ ἠλεκτρολυτικὴ διάστασις, ἥτις μέχρι σήμερον ἐθεωρεῖτο ὡς χαρακτηριστικὴ τῶν ὀξέων ἰδιότης, ἀποδεικνύεται ὡς εἰδικὴ περίπτωση τῆς γενικῆς, ὑπὸ τῆς σχηματικῆς ἐξίσωσως (2) ἀποδιδομένης, ἀντιδράσεως, ἡ δὲ παραγωγὴ ἰόντων ὑδρογόνου ἐντός τῶν διαλυμάτων παύει νά ἀποτελεῖ ὄρον ἢ προϋπόθεσιν διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν χαρακτηριστικῶν τῶν ὀξέων ἰδιοτήτων.

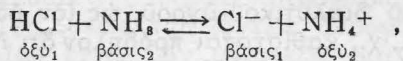
**Ἐξουδετερώσις.** — Ἡ συνήθης ἀντίδρασις ἐξουδετερώσεως ἐντός τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων διενεργεῖται, κατὰ τὴν θεωρίαν ταύτην, διὰ μεταθέσεως ἑνὸς πρωτονίου ἐκ τοῦ ἰόντος ὑδρωνίου πρὸς τὸ ἰόν ὑδροξυλίον, σχηματιζομένων οὕτω δύο μορίων ὕδατος:



Ἡ παράστασις αὕτη τῆς ἐξουδετερώσεως συμφώνως πρὸς τὴν γενικὴν σχηματικὴν ἐξίσωσιν (2) ἐξαιρεῖ τὴν ἐπαμφοτερίζουσαν φύσιν τοῦ ὕδατος. Ἡ ἐξουδετερώσις ἐντός ὑγρῶς ἀμμωνίας (πρβλ. κατωτέρω θεωρίαν τοῦ διαλυτικοῦ υγροῦ) δύναται κατ' ἀνάλογον τρόπον νά ἀπεικονισθῇ:



**Ἄλατα.** — Ὡς χαρακτηριστικῶς τυπικὴ ἀντίδρασις τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων ἐθεωρεῖτο ἂ ἐκάθεν ὁ σχηματισμὸς ἀλάτων. Ἐφ' ὅσον τὸ ἄλας θεωρεῖται ὡς σύστημα ἀποτελούμενον ἐξ ἑτερονύμως πεφορτισμένων, μὴ ἐξουδετεροῦντων ἀλληλα ἰόντων, ἡ ἀντίδρασις τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων εἰς τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν τῶν ἠλεκτρικῶς οὐδετέρων μορίων αὐτῶν ταυτίζεται μὲ τὴν ἀντίδρασιν σχηματισμοῦ ἄλατος κατὰ Brönsted. Διότι, κατὰ τὴν σχηματικὴν ἐξίσωσιν (2), ἐν πρωτόνιον μετατίθεται ἐξ ἑνὸς ἠλεκτρικῶς οὐδετέρου μορίου (A<sub>1</sub>) πρὸς ἕτερον ἠλεκτρικῶς οὐδέτερον μόριον (B<sub>2</sub>) ὑπὸ παραγωγῆν δύο ἰόντων ἑτερονύμου φορτίου (A<sub>2</sub><sup>+</sup> καὶ B<sub>1</sub><sup>-</sup>):

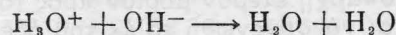


ἦτοι ἑνὸς νέου ὀξέος (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) καὶ μιᾶς νέας βάσεως (Cl<sup>-</sup>), σωμάτων τὰ ὁποῖα συνιστοῦν ἄλας. Ἀντιδράσεις τοιαύτης φύσεως βαίνουν πάντοτε πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ ἀσθενεστεροῦ ὀξέος, ἦτοι τοῦ μορίου ἐκείνου, τὸ ὁποῖον δεῖκνύει τὴν μικρότεραν τάσιν

ἐκ νέου ἀποδόσεως τοῦ πρωτονίου ἢ, ἄλλως, τὴν μεγαλύτεραν τάσιν προσεταιρισμοῦ τοῦ πρωτονίου.

Ἡ παραγωγὴ ὁμοῦ ἀλάτων ἐκ δύο ἠλεκτρικῶς οὐδετέρων μορίων δύναται νά συντελεσθῇ οὐχ μόνον διὰ τῆς μεταθέσεως πρωτονίου, ἀλλὰ καὶ διὰ τῆς μεταθέσεως ἠλεκτρικῶς πεφορτισμένου σωματίου οἰασδήποτε φύσεως ἐκ τοῦ ἑνὸς πρὸς τὸ ἕτερον μόριον. Εἰς τὴν ἀντίδρασιν λ. χ.: Na+Cl → NaCl παράγεται τὸ ἄλας ὡς ἀποτέλεσμα τῆς μεταθέσεως ἑνὸς ἠλεκτρονίου καὶ εἰς τὴν ἀντίδρασιν: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N+CH<sub>3</sub>J → (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NJ διὰ τῆς μεταθέσεως ἑνὸς ἰόντος μεθυλίου. Ἡ ὑπὸ τῆς κλασσικῆς θεωρίας, ἐπομένως, παραδοχὴ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἀλάτων, ὡς ὀφειλομένου εἰς αὐτὴν ταύτην τὴν φύσιν τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων, εἶναι ἀβάσιμος, στηριχθεῖσα ἐπὶ τῆς τυχαίας συμπτώσεως τῆς παρατηρήσεως τῶν ἀντιδράσεων ἐντός τῶν ὕδατικῶν μόνον διαλυμάτων

Κατὰ τὴν ἀνάμιξιν τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων ἰσχυρῶν ὀξέων καὶ βάσεων, λ.χ. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup>) καὶ ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου (Na<sup>+</sup>+OH<sup>-</sup>), ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἄλατος (Na<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup>) εἶναι ἀπλῶς τὸ ἀποτέλεσμα τῆς καθαρῶς μηχανικῆς ἀναμίξεως τῶν διαλυμάτων, ἡ δὲ πραγματικῶς χωροῦσα ἀντίδρασις εἶναι ἡ τῆς ἐξουδετερώσεως:



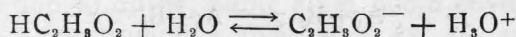
Κυρίως εἰπεῖν, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην δὲν πρόκειται κἂν περὶ παραγωγῆς ἄλατος, ἀλλὰ περὶ μετασχηματισμοῦ ἀλάτων, καθ' ὅσον, συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ Brönsted, τόσον τὸ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup> ὅσον καὶ τὸ Na<sup>+</sup>+OH<sup>-</sup> εἶναι ἐπίσης ἄλατα.

**Ἴονισμός.** — Ὁ Ἴονισμὸς τῶν ἰσχυρῶν καὶ ἀσθενῶν ὀξέων καὶ βάσεων κατὰ τὴν θεωρίαν ταύτην ἀποτελεῖ ἀντίδρασιν μεταξὺ τῶν ὀξέων καὶ τοῦ ὕδατος, τῶν βάσεων καὶ τοῦ ὕδατος, συγκεκριμένως δὲ ἀντίδρασιν ἐξουδετερώσεως, καίτοι κατ' αὐτὴν δὲν προκύπτουν οὐδέτερα διαλύματα.

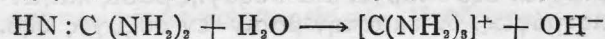
Κατὰ τὴν διάλυσιν ἰσχυροῦ τινος ὀξέος, ὡς τοῦ ὑπερχλωρικοῦ, εἰς τὸ ὕδωρ, ἡ ἀντίδρασις:



εἶναι πλήρης, παράγεται δὲ νέα ἔνωσις (ἐν τῇ πραγματικότητι ἐν ἄλας), τὸ ὑπερχλωρικόν ὑδρωνίον. Κατὰ τὴν διάλυσιν ἀσθενοῦς τινος ὀξέος, ὡς τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, εἰς τὸ ὕδωρ, ἡ ἀντίδρασις:



μόνον εἰς ἐξόχως ἀραιὰ διαλύματα δύναται νά θεωρηθῇ πλήρης, σχηματιζομένης νέας ἐνώσεως (ἑνὸς ἄλατος), τοῦ ὀξικοῦ ὑδρωνίου. Ἀντιστοίχως κατὰ τὴν διάλυσιν εἰς τὸ ὕδωρ ἰσχυρῶς τινος βάσεως, ὡς τῆς γουανιδίνης:





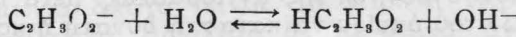
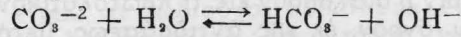
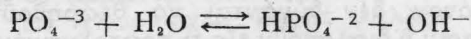
ή ασθενούς τινος βάσεως, ως της άμμωνίας :



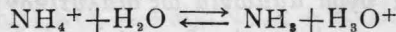
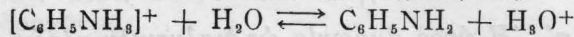
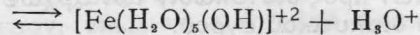
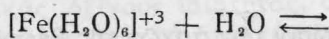
ή αντίδρασις είναι πρακτικώς πλήρης εις την πρώτην περίπτωσιν, άτελής εις την δευτέραν, εις άμφοτέρας όμως τας περιπτώσεις παράγεται νέα ένωσις (έν τή πραγματικότητι έν άλας). 'Ο όρος «άλας», έπομένως, χρησιμοποιείται έν τή θεωρία ταύτη ως πλήρως συνώνυμος πρός τον όρον «ήλεκτρολύτης».

Κατά τά άνωτέρω τά όξέα και αί βάσεις σχηματίζουν μετά των μορίων του διαλυτικού ύγρου άλατα. Καί τά μέν διαλύματα των όξέων είναι άλατα των όποιών το όξύ αποτελεί τό ίόν του ύδρογόνου, τά δε διαλύματα των βάσεων έπίσης άλατα των όποιών την βάνιν αποτελεί τό ίόν του ύδροξυλίου.

**Υδρολύσις.** — Αί αντίδρασεις ύδρολύσεως είναι άνάλογοι πρός τας άνωτέρω περιγραφείσας αντίδρασεις ουδέτερων μορίων όξέων και βάσεων μετά του ύδατος, μέ μόνην την διαφοράν ότι τά αντιδρώντα όξέα ή αί βάσεις άποτελοϋν ουχι ουδέτερα μόρια, άλλ' ίόντα. Αί αντίδρασεις ύδρολύσεως των φωσφορικών, άνθρακικών και όξικών ίόντων, οδηγούσαι εις τον σχηματισμόν άλκαλικών διαλυμάτων, δύνανται νά διατυπωθούν ως έξης :



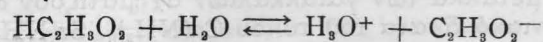
Υδρολυτικάί αντίδρασεις, προκαλοϋσαι τον σχηματισμόν όξινων διαλυμάτων, ως εις την περίπτωσιν των άλάτων του τρισθενούς σιδήρου, του άνιλικού και του άμμωνίου, δύνανται νά διατυπωθούν ως άκολουθως :



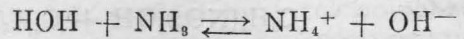
Τά πολυβασικά όξέα γενικώς θεωρούνται ως μίγματα μονοβασικών όξέων. Υδατικόν διάλυμα φωσφορικού όξέος λ.χ. θεωρείται ως συνιστάμενον έκ μίγματος των τριών όξέων  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  και  $\text{HPO}_4^{-2}$ , δέν είναι δε ουσιωδώς διάφορον διαλύματος τής αύτης συγκεντρώσεως μίγματος τριών έτέρων όξέων άντιστοίχου πρός τά άνωτέρω ίσχύος, ως λ.χ. ύδροχλωρικού, όξικού και ύδροκυανικού.

Τά συγγενή ταϋτα φαινόμενα — του ίονισμού και τής ύδρολύσεως — περιγράφονται δι' έξισώσεων τής γενικής μορφής τής σχηματικής έξισώσεως (2), κατά τον άκόλουθον τρόπον :

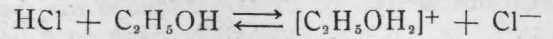
Ίονισμός :



(άσθενές όξύ εις ύδαρ)

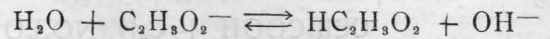


(άσθενής βάνις εις ύδαρ)

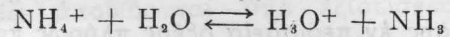


(όξύ εις άλκοόλην)

Υδρολύσις :



(ύδρολύσις όξικού νατρίου)



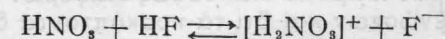
(ύδρολύσις χλωριούχου άμμωνίου)

Γενικώς :

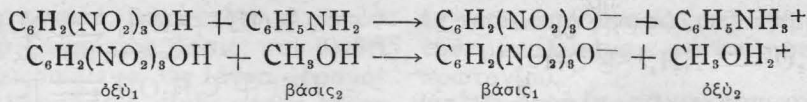


**Διαλυτικά μέσα.** — Η θεμελιώδης σημασία του διαλυτικού μέσου κατά τας αντιδράσεις καθίσταται λίαν έμφανής εις την θεωρίαν τής μεταφοράς του πρωτονίου. Τά διάφορα διαλυτικά ύγρά, αναλόγως των χαρακτηριστικών αύτων ιδιοτήτων, ως λ. χ. τής πολικότητος αύτων, τής τιμής τής διηλεκτρικής αύτων σταθεράς, τής εις μεγαλύτεραν ή μικρότεραν κλίμακα συζευξεως των μορίων αύτων πρός μοριακά συγκροτήματα κτλ., κατατάσσονται εις τρείς γενικούς τύπους : α) όξίνα διαλυτικά ύγρά ή δόται πρωτονίων ή πρωτοδοτικά ύγρά, β) άμφιπρωτικά διαλυτικά ύγρά, και γ) βασικά διαλυτικά ύγρά ή λήπται πρωτονίων ή πρωτόφιλα. Τό ύδαρ, ως διαλυτικόν ύγρόν, θεωρείται ως τυπικώς άμφιπρωτικόν.

Τά άσθενή όξέα είναι σχετικώς ίσχυρά έντός βασικών διαλυτικών ύγρών και τά ίσχυρά όξέα είναι σχετικώς άσθενή έντός όξινων διαλυτικών ύγρών. Τό θεικόν όξύ λ.χ. είναι μάλλον άσθενές έντός άνύδρου όξικού όξέος, ένφ ή γλυκίνη, χαρακτηριστικός άμφολύτης έντός ύδατικών διαλυμάτων, είναι σχετικώς ίσχυρά βάνις έντός άνύδρου όξικού όξέος. Η γουανιδίνη, λίαν ίσχυρά βάνις έντός του ύδατος, δεικνύει όξίνους ιδιότητας έντός ύγρής άμμωνίας. Τό νιτρικόν όξύ, τέλος, έντός άνύδρου ύδροφθορίου συμπεριφέρεται ως βάνις :



Εφ' όσον αί αντίδρασεις των όξέων ή των βάσεων παρατηρούνται έντός των διαλυμάτων αύτων εις άδρανή ή, άλλως, μη πολικά ή άπρωτονικά ύγρά, ως λ.χ. τό βενζόλιον, ή μετάθεσις του πρωτονίου πρός την βάνιν είναι άμεσος, άνευ δηλονότι μεσολαβήσεως των μορίων του διαλυτικού ύγρου. Οϋτω λ. χ. τό διάλυμα του πικρικού όξέος έν βενζολίω έμφανίζεται άχρουν, ως άχρουν είναι τό άδιάστατον μόριον του πικρικού όξέος, μη έκδηλουμένης όξίνης αντίδράσεως, λόγω τής έλλείψεως βασικότητος εις τό έκλεγέν διαλυτικόν ύγρόν. Διά προσθήκης βάσεως, λ.χ. άνιλίνης ή μεθυλικής άλκοόλης, σχηματίζεται υπό κίτρινον χρωματισμόν του διαλύματος τό ίόν του πικρικού όξέος :



Διά προσθήκης νυν εις τὸ διάλυμα ἰσχυροῦ οξέος, ὡς ὑδροχλωρίου ἢ τριχλωροξικοῦ οξέος, ἐξαφανίζεται ἐκ νέου ἢ κιτρινὴ χρῶσις, τῆς ἀντιδράσεως :



βαινούσης ἐν περισσεῖα οξέος πλήρως πρὸς τὰ δεξιά.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον αἱ βάσεις, λ. χ. ἡ πιπεριδίνη, διαλύονται ἄνευ μεταβολῆς εἰς ἀπρωτονικὸν διαλυτικὸν ὑγρὸν, μόνον δὲ μετὰ τὴν προσθήκην οξέος ἐκδηλοῦται διὰ τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως ὁ βασικὸς αὐτῶν χαρακτήρ.

Ἐκ πλήθους παραδειγμάτων παρομοίων ἀντιδράσεων ἐντὸς ἀπρωτονικῶν διαλυτικῶν ὑγρῶν καταδεικνύεται σαφῶς, ὅτι ἡ ἐκδήλωσις τῶν οξίνων ἢ βασικῶν ἰδιοτήτων τῶν ἐνώσεων εἶναι ἐντελῶς ἀνεξάρτητος τῶν δεσμεύσεων τῆς θεωρίας τοῦ Arrhenius, περὶ τῆς ἐμφανίσεως καὶ συμμετοχῆς εἰς τὰς ἀντιδράσεις ταύτας ἰόντων ὑδρογόνου ἢ ὑδροξυλίου, καί, περαιτέρω, ὅτι ἡ κατὰ τὴν αὐτὴν θεωρίαν ἐννοία τῆς οὐδετερότητος τῶν περιεχόντων οξέα καὶ βάσεις διαλυμάτων δὲν ἀνταποκρίνεται πρὸς τὰ πειραματικὰ δεδομένα τῆς ἐρεῦνης ἐντὸς τῶν ἀπρωτονικῶν διαλυτικῶν ὑγρῶν.

Ἡ θεωρία τῆς μεταθέσεως τοῦ πρωτονίου παρουσιάζει τὸ πλεονέκτημα ἐναντι τῆς κλασσικῆς θεωρίας καὶ τῆς κατωτέρω περιγραφομέ-

νης θεωρίας τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, ὅτι καθιστᾷ τὰ ὑπὸ τῶν οξέων καὶ βάσεων γενικῶς προκαλούμενα φαινόμενα ἀνεξάρτητα τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἐν τῷ ὁποίῳ παρατηροῦνται. Περαιτέρω ἀναγνωρίζεται ὑπ' αὐτῆς ἡ ὑπαρξίς μεγάλου ἀριθμοῦ καὶ ποικιλίας βάσεων, μοριακῶν καὶ ἰονικῶν, ὡς τῶν ἀμινῶν, ἀλκοολῶν, κετονῶν, αἰθέρων, τῶν ἰόντων ὑδροξυλίου, ἀμιδίου, οξικοῦ οξέος, κυανίου, ὑδρογονοθειοῦχου (HS<sup>-</sup>) καὶ πλείστων ἄλλων, καλύπτουσα πλήρως τὸ σύνολον τῶν ἐπὶ τῶν βάσεων πειραματικῶν δεδομένων. Μειονεκτεῖ ὅμως ἡ θεωρία αὕτη σοβαρῶς κατὰ τὸν περιορισμὸν τῆς ἐννοίας τῶν οξέων μόνον εἰς τοὺς δότας πρωτονίων. Διὰ τοῦ περιορισμοῦ τούτου χαρακτηριστικῶς οξίνης συμπεριφορᾶς ἐνώσεις, ὡς τὸ τριοξειδίου τοῦ θείου, τὸ χλωριοῦχον ἀργίλλιον, τὸ φθοριοῦχον βόριον κ. ἄ., μὴ περιέχουσαι ὑδρογόνον, δὲν δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς οξέα πρὶν ἢ διαλυθοῦν εἰς τι πρωτολυτικὸν διαλυτικὸν ὑγρὸν, ἐκ τῆς ἀντιδράσεως μετὰ τῶν μορίων τοῦ ὁποίου νὰ καταστήθῃ δυνατὴ ἡ κατὰ τὴν θεωρίαν ταύτην ἐπιβαλλομένη μετάθεσις πρωτονίου ἐκ τοῦ οξέος πρὸς τὴν βάσιν.

#### Γ. ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ (GERMANN—CADY—ELSEY)

Ἐκ μακροῦ χρόνου ἦτο γνωστὸν, ὅτι ἡ ὑγρὰ ἀμμωνία, τὸ ὑγρὸν διοξειδίου τοῦ θείου καὶ ἄλλαι τινες ὁμοιοπολικαὶ ἐνώσεις παρουσιάζουν τὴν ἱκανότητα τῆς εἰς μεγαλύτεραν ἢ μικροτέραν κλίμακα διαλύσεως διαφόρων ἀνοργάνων ἐνώσεων καὶ ὅτι τὰ προκύπτοντα διαλύματα δύνανται ὡς πρὸς τὰς ἰδιότητες αὐτῶν νὰ συγκριθοῦν μὲ τὰ ἀντίστοιχα διαλύματα τῶν αὐτῶν ἐνώσεων εἰς τὸ ὕδωρ. Ἡ συστηματικὴ μελέτη τῶν παρατηρουμένων ἐντὸς τῶν ἀνωτέρω μὴ ὕδατικῶν διαλυμάτων φαινομένων ἐπέτρεψε τὴν ἐξακριβωσίν τοῦ ὑπὸ τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ κατὰ τὴν πορείαν τῶν ἀντιδράσεων διαδραματιζομένου ρόλου καὶ ἤγαγεν εἰς τὴν διατύπωσιν τῆς θεωρίας τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, ὑπὸ τὴν ἐννοίαν τῆς συμμετοχῆς αὐτοῦ εἰς τὰς ἀντιδράσεις τῶν οξέων καὶ τῶν βάσεων.

Πρὸς πληρεστέραν κατανόησιν τῆς θεωρίας ταύτης ἐθεωρήθη σκόπιμον, ὅπως αἱ ἰδιότητες καὶ αἱ ἀντιδράσεις τῶν διαλυμάτων τῶν οξέων καὶ τῶν βάσεων ἐν ὑγρᾷ ἀμμωνίᾳ, ὑγρᾷ διοξειδίῳ τοῦ θείου, φωσγενίῳ κτλ. ἐξετασθοῦν κεχωρισμένως, ἐν τῷ πλαίσιῳ τῆς σημασίας

αὐτῶν πρὸς διατύπωσιν τῶν ἀρχῶν τῆς θεωρίας τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ.

##### α'. Ἡ ὑγρὰ ἀμμωνία ὡς διαλυτικὸν μέσον.

Ἡ ὑγρὰ ἀμμωνία δεῖκνυε ὡς διαλυτικὸν μέσον μεγάλην πρὸς τὸ ὕδωρ ὁμοιότητα, καίτοι εἰς πολὺ μικροτέραν κλίμακα παρουσιάζει τὰ φαινόμενα συζεύξεως τῶν ἀπλῶν μορίων πρὸς μεγαλύτερα μοριακὰ συγκροτήματα καὶ ἡ διαλυτικὴ αὐτῆς ἱκανότης εἶναι περιορισμένη ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ ὕδωρ. Ἡ ἐξονυχιστικὴ ἐρευνα ἐπὶ τῆς ἀμμωνίας ὡς διαλυτικοῦ ὑγροῦ καὶ τῶν ἐν αὐτῇ διεξαγομένων ἀντιδράσεων ὀφείλεται κατὰ κύριον λόγον εἰς τὸν Franklin.

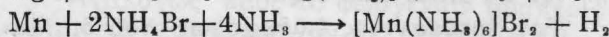
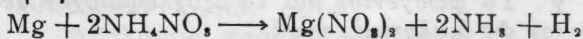
Ἐντὸς τῆς ὑγρᾶς ἀμμωνίας διαλύονται εὐκόλως τὰ μέταλλα τῆς ὁμάδος τῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν γαιαλκαλίων ἄνευ οἰασδήποτε ἀντιδράσεως, μετὰ βαθέως κυανοῦ χρώματος. Κατὰ τὴν ἐξάτμισιν τῆς ἀμμωνίας, τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλίων παραλαμβάνονται ἀναλλοίωτα, ἐνῶ τὰ μέταλλα τῶν γαιαλκαλίων σχηματίζουν ἀμμωνιακὰ ἄλατα τοῦ τύπου Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Sr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Ba(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Τὰ βαθέως κυανᾶ διαλύματα ἄγουν



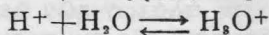
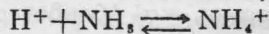
τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα μεταλλικῶς, ἐξ οὗ καὶ ἐκ τῶν μαγνητικῶν ἰδιοτήτων τῶν διαλυμάτων συνάγεται, ὅτι τὰ μέταλλα εὐρίσκονται κατανεμημένα ἐντὸς τῶν διαλυμάτων ὑπὸ μορφήν ἀτόμων, καὶ οὐχί, ὡς παλαιότερον ἐπιστεύετο, ὑπὸ τὴν μορφήν κολλοειδῶν διαλυμάτων. Τὰ διαλύματα τῶν αὐτῶν μετάλλων δεικνύουν, περαιτέρω, τὴν ἰκανότητα τῆς μεταδόσεως τῶν ἠλεκτρονίων ἀγωγιμότητος αὐτῶν εἰς ἕτερα σώματα, δυνάμενα ὡς ἐκ τούτου νὰ προκαλέσουν ποικίλας ἀναγωγικὰς δράσεις, ἰδίᾳ ἐπὶ τῶν συζυγιακῶν συστημάτων τῆς ὀργανικῆς Χημείας.

**Ἡλεκτρολύται ἐντὸς ὑγρᾶς ἀμμωνίας.**—Τὰ διάφορα ἄλατα, διαλυόμενα ἐντὸς ὑγρᾶς ἀμμωνίας, καθιστοῦν τὸ διάλυμα ἀγωγὸν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, ὑφίστανται συνεπῶς ἠλεκτρολυτικὴν διάστασιν τοῦ μορίου αὐτῶν. Αἱ διαλυτότητες ὅμως τῶν διαφόρων ἀλάτων ἐν ὑγρᾷ ἀμμωνίᾳ εἶναι διάφοροι ἢ ἐντὸς τοῦ ὕδατος. Οὕτω τὰ πλεῖστα χλωριούχα ἄλατα, πλὴν τῶν μετὰ νατρίου, ἀμμωνίου καὶ βηρυλλίου, εἶναι ἀδιάλυτα, ἀποβαλλόμενα εἰς στερεὰν κατάστασιν ὑπὸ τὴν μορφήν συμπλόκων ἀμμινῶν, περιπτώσις ἀντιστοιχοῦσα πρὸς τὸν σχηματισμὸν ἀλάτων μετὰ μορίων κρυσταλλικοῦ ὕδατος ἐν ὕδατικῷ διαλύματι. Τὰ βρωμιούχα ἄλατα ἐν ἀμμωνίᾳ εἶναι γενικῶς εὐδιαλυτότερα τῶν χλωριούχων, ἔτι δὲ μᾶλλον εὐδιάλυτα εἶναι τὰ ἰωδιούχα. Εὐδιάλυτα ἐν ὑγρᾷ ἀμμωνίᾳ ἄλατα εἶναι τὰ νιτρικά, νιτρώδη, θειοκυανικά, ἀδιάλυτα δὲ τὰ θειικά, ἀνθρακικά, φωσφορικά, τὰ πλεῖστα θειώδη καὶ θειούχα, ἐξαιρέσει τοῦ θειούχου ἀμμωνίου, θειούχου ἀρσενικοῦ καὶ τινῶν πολυθειούχων.

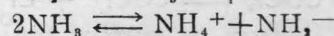
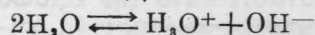
Εἰδικώτερον, τὰ ἄλατα τοῦ ἀμμωνίου ἐντὸς τῆς ὑγρᾶς ἀμμωνίας ἐμφανίζουσιν χαρακτηριστικὰς ὀξείνους ἰδιότητας, διαλύοντα πλεῖστα μέταλλα, ὡς τὰ μαγνήσιον, σίδηρον, μαγγάνιον, κοβάλτιον, νικέλιον κ. ἄ., ὑπὸ ἔκλυσιν ὕδρογόνου:



Ἐντὸς τῆς ὑγρᾶς ἀμμωνίας, ἐπομένως, τὰ ἄλατα τοῦ ἀμμωνίου ἀποτελοῦν τὰ ὀξέα, τὸ δὲ ἰόν τοῦ ἀμμωνίου,  $\text{NH}_4^+$ , συνιστᾷ τὸ ἐφυγρανθὲν ἰόν τοῦ ὕδρογόνου, πλήρως ἀντιστοιχόν πρὸς τὸ ἐφυδατωθὲν ἰόν τοῦ ὕδρωνίου,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ἐντὸς τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων:

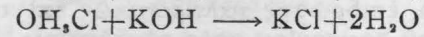
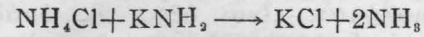


Ὡς τὸ ὕδωρ ὑφίσταται ἰονισμὸν πρὸς ἰόντα ὕδρωνίου καὶ ὕδροξυλίου, οὕτως ἀκριβῶς ἀποδεικνύεται ὅτι καὶ ἡ ἀμμωνία ὑφίσταται αὐτιονισμὸν πρὸς ἰόντα ἀμμωνίου καὶ ἀμιδίου:



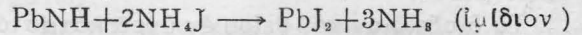
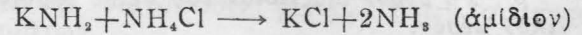
Πράγματι τὰ ἀμίδια τῶν μετάλλων δει-

κνύουν ἐντὸς τῆς ὑγρᾶς ἀμμωνίας βασικὴν συμπεριφορὰν, ἐρυθραίνοντα τὴν φαινολοφθαλεΐνην, ἣτις ἐν ὑγρᾷ ἀμμωνίᾳ παραμένει ἄχρους, καὶ ἐξουδετεροῦντα τὰ ἄλατα τοῦ ἀμμωνίου ἢ τὰ ὀξέα γενικῶς:

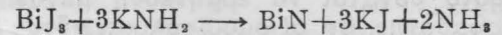
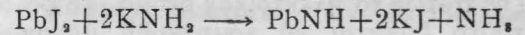
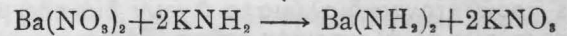


ὀξύ                      βᾶσις                      ἄλας                      διαλ. ὕγρὸν

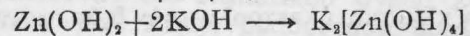
Αἱ ἀντιδράσεις ἐξουδετερώσεως ἐν ὑγρᾷ ἀμμωνίᾳ ἀποδίδονται ὑπὸ ἐξισώσεων τῆς μορφῆς:



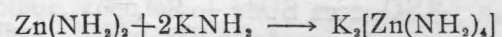
Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀντιδράσεων προκύπτει, ὅτι ἐκτὸς τῶν ἀμιδίων, ἀντιστοιχῶν πρὸς τὰ ὕδροξειδια, καὶ τῶν νιτριδίων, ἀντιστοιχῶν πρὸς τὰ ὀξειδια, ἐμφανίζεται ἐνταῦθα καὶ τρίτος τύπος βασικῆς ἀντιδράσεως σωμάτων, τὰ ἰμίδια. Αἱ βασικαὶ αὗται ἐνώσεις ἀπομονοῦνται, ἐφ' ὅσον εἶναι ἀδιάλυτοι, διὰ προσθήκης εἰς τὸ διάλυμα ἄλατος τοῦ μετάλλου ἐν ὑγρᾷ ἀμμωνίᾳ διαλυτοῦ τινος ἀμιδίου, συνήθως ἀμιδίου τοῦ καλίου. Ὁ σχηματισμὸς νιτριδίου ἢ ἰμιδίου, ἀντὶ τοῦ ἀναμενομένου κανονικῶς ἀμιδίου, ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸν σχηματισμὸν τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργύρου ἢ τοῦ ὕδραργύρου κατὰ τὴν προσθήκην βᾶσεως εἰς τὰ ὕδατικά διαλύματα τῶν ἀλάτων τῶν μετάλλων αὐτῶν:



Ἄλλὰ καὶ ἐπαμφοτερίζουσα συμπεριφορὰ διαφόρων σωμάτων παρετηρήθη ἐν ὑγρᾷ ἀμμωνίᾳ. Οὕτω λ.χ. τὸ ἀμιδίου τοῦ ψευδαργύρου,  $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ , εἶναι ἀδιάλυτον ἐν ὑγρᾷ ἀμμωνίᾳ, ὡς τὸ ὕδροξείδιον τοῦ ψευδαργύρου,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , ἐν ὕδατι. Ἀμφότερα ὅμως αἱ ἐνώσεις αὗται ἀναδιαλύονται τῇ προσθήκῃ περισσεύσεως ἀμιδίου τοῦ καλίου ἢ ὕδροξειδίου τοῦ καλίου:



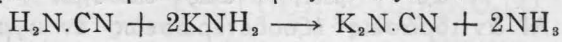
(ἐν ὕδατι)



(ἐν ἀμμωνίᾳ)

Ὁξέα ἐντὸς τῆς ὑγρᾶς ἀμμωνίας εἶναι ἐκτὸς τῶν ἀμμωνιακῶν ἀλάτων καὶ διάφοροι παράγωγοι τῆς ἀμμωνίας ἐνώσεις, περιέχουσαι ἐν τουλάχιστον ἄτομον ὕδρογόνου, τὸ ὅποιον νὰ δύναται νὰ ἀποσπασθῇ τοῦ μορίου ὑπὸ τὴν μορφήν πρωτονίου διὰ νὰ συνενωθῇ εἶτα μετὰ τοῦ ἰόντος τοῦ ἀμιδίου πρὸς παραγωγὴν ἀμμωνίας. Πολλοὶ ἐνώσεις τοῦ τύπου τούτου δρῶν ἐν ὑγρᾷ ἀμμωνίᾳ ὡς ὀξέα, καίτοι ἐντὸς τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων αὐτῶν δὲν εἶναι δόται, ἀλλὰ λήπται πρωτονίων καὶ συνεπῶς βᾶσις. Οὕτως ἡ γουανιδίνη,  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}:\text{NH}$ , ἣτις ἐν ὕδατικῷ διαλύματι δρᾷ ὡς ἰσχυρὰ βᾶσις, προσλαμ-

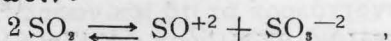
βάνουσα έκ του ύδατος πρωτόνιον πρὸς παραγωγήν του ἰόντος γουανιδινίου,  $[C(NH_2)_3]^+$ , ἐν ὑγρῷ ἀμμωνίᾳ ἀποτελεῖ ὀξύ. Τουναντίον τὸ κυαναμίδιον,  $H_2N.CN$ , καὶ τὸ δικυαναμίδιον,  $HN(CN)_2$ , τόσον ἐν ὑδατικῷ ὅσον καὶ ἐν ἀμμωνιακῷ διαλύματι εἶναι ὀξέα, τῆς ὁμάδος τοῦ κυανίου ἐπιδρώσης χαλαρωτικῶς ἐπὶ τοῦ δεσμοῦ τοῦ πρωτονίου πρὸς τὸ ἄζωτον :



**β'. Τὸ ὑγρὸν διοξειδίον τοῦ θείου ὡς διαλυτικὸν μέσον.**

Τὸ διοξειδίον τοῦ θείου ἐν ὑγρῷ καταστάσει διαλύει πολλὰς ἀνοργάνους ἐνώσεις τῆς τάξεως τῶν ἠλεκτρολυτῶν, τὰ προκύπτοντα δὲ διαλύματα ἄγουν τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα. Σχετικῶς εὐδιάλυτα ἐν αὐτῷ εἶναι τὰ ἰωδιοῦχα ἄλατα τῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν γαιαλκαλίων, ἀδιάλυτα δὲ τὰ φθοριοῦχα καὶ θειοῦχα ἄλατα, τὰ ὀξειδία καὶ τὰ ὑδροξειδία. Τὰ θειώδη ἄλατα εἶναι ἐν μέρει ὀλίγον διαλυτά, ὡς τὰ τῶν ἀλκαλίων γενικῶς, ἐν μέρει δὲ ἀδιάλυτα.

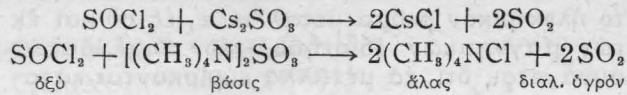
Ὁ Jander καὶ οἱ συνεργάται αὐτοῦ, μελετώντες τὰς ἐν τῷ ὑγρῷ διοξειδίῳ τοῦ θείου ἀντιδράσεις ἐν τῷ πλαισίῳ τῆς θεωρίας τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, παρετήρησαν ὅτι αἱ ἐνώσεις χλωριοῦχον θειονύλιον,  $SOCl_2$ , καὶ ὀξικὸν θειονύλιον,  $SO(OCOCH_3)_2$ , μίγνυνται μετὰ τοῦ ὑγροῦ διοξειδίου τοῦ θείου εἰς πᾶσαν ἀναλογίαν, τὰ δὲ προκύπτοντα διαλύματα ἄγουν διὰ τῆς μάζης αὐτῶν τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα. Τὸ φαινόμενον τοῦτο δύναται νὰ ἐρμηνευθῇ μόνον διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι αἱ ὁμοιοπολικαὶ αὐταὶ ἐνώσεις ὑφίστανται ἰονισμόν διὰ τῆς ἀντιδράσεως αὐτῶν μετὰ τῶν μορίων τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, ὡς ἀκριβῶς ἰονισμὸς ἐμφανίζεται κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ὑδροχλωρίου εἰς τὸ ὕδωρ, ἀμφοτέρων ἐνώσεων ἄνευ ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος. Ἄλλὰ καὶ ἡ ἀντιδρασίς αὕτη εἶναι δυνατὴ μόνον ἐφ' ὅσον τὸ ὑγρὸν διοξειδίον τοῦ θείου ὑφίσταται, ἀναλόγως πρὸς τὸ ὕδωρ, ἔστω καὶ εἰς ἐλάχιστην κλίμακα ἠλεκτρολυτικὴν διάστασιν κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



ὑπὸ παραγωγήν κατιόντων τῆς ρίζης τοῦ θειονυλλίου,  $SO^{+2}$ , καὶ ἀνιόντων τοῦ θειώδους ὀξέος,  $SO_3^{-2}$ .

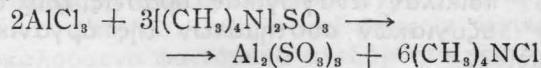
Εἰς τὸ σύστημα τοῦτο προφανῶς αἱ ἐνώσεις τῆς ρίζης τοῦ θειονυλλίου ἀποτελοῦν τὰ ὀξέα, τὰ ἄλατα τοῦ θειώδους ὀξέος τὰς βάσεις.

Ἀντιδράσεις ἐξουδετερώσεως ἐν τῷ συστήματι τοῦτο εἶναι λ.χ. ἡ ἐπίδρασις τοῦ ὀξέος χλωριοῦχου θειονυλλίου ἐπὶ τῆς βάσεως θειώδους καισίου ἢ θειώδους τετραμεθυλαμμωνίου, καθ' ἣν παράγονται τὰ ἄλατα χλωριοῦχον καισίου ἢ χλωριοῦχον τετραμεθυλαμμωνίου καὶ δύο μόρια διοξειδίου τοῦ θείου ὡς προϊόντος τῆς συννώσεως τῶν χαρακτηριστικῶν ἰόντων τοῦ ὀξέος ( $SO^{+2}$ ) καὶ τῆς βάσεως ( $SO_3^{-2}$ ):

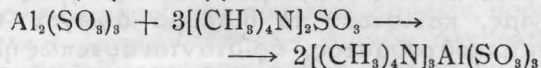


ὀξύ βάσις ἄλας διαλ. ὑγρὸν

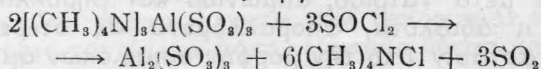
Ἐν τῷ ὑγρῷ διοξειδίῳ τοῦ θείου παρετηρήθη, περαιτέρω, καὶ ἐπαμφοτερίζουσα συμπεριφορὰ διαφόρων ἐνώσεων, ὡς τοῦ θειώδους ἀργιλίου, τὸ ὅποιον ἀποβάλλεται ὡς λευκὸν ἴζημα κατὰ τὴν ἐπίδρασιν θειώδους τετραμεθυλαμμωνίου ἐπὶ τοῦ διαλύματος χλωριούχου ἀργιλίου ἐντὸς διοξειδίου τοῦ θείου :



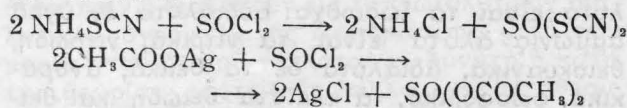
ἀναδιαλυόμενον τῇ προσθήκῃ περισεύσεως θειώδους τετραμεθυλαμμωνίου :



Διὰ τῆς ἐπίδράσεως τοῦ ὀξέος χλωριούχου θειονυλλίου ἐπὶ τοῦ τελευταίου τούτου προϊόντος τῆς ἀντιδράσεως, κατακρημνίζεται ἐκ νέου ἀδιάλυτον τὸ θειώδες ἀργίλλιον :



Διὰ τῆς καταλλήλου, τέλος, ἐφαρμογῆς ἀντιδράσεων σχηματισμοῦ ἀδιαλύτων ἀλάτων, ἀπομακρυνόμενων οὕτως ἐκ τοῦ διαλύματος, ἐπιτυγχάνεται ἡ παραγωγή διαφόρων ὀξέων τοῦ θειονυλλίου :

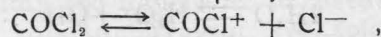


Πολλὰ τῶν οὕτω παρασκευαζομένων ὀξέων τοῦ θειονυλλίου δὲν καταρθώθη νὰ ἀπομονωθοῦν εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν, ἀπηλλαγμένα διοξειδίου τοῦ θείου, τὰ διαλύματα ὅμως αὐτῶν συμπεριφέρονται ὡς ἐάν ὑπῆρχον ἐντὸς αὐτῶν ἀνεξάρτητα ἰόντα  $SO^{+2}$  ἀφ' ἑνὸς καὶ τὰ ἀρνητικὰ ἰόντα τῶν ἐνώσεων ἀφ' ἑτέρου.

**γ'. Τὸ φωσγένιον καὶ τὸ δευχλωριοῦχον σελήνιον ὡς διαλυτικὰ ὑγρά.**

Τὴν ἔρευναν τῆς ἐπίδράσεως τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ ἐπὶ τῆς ἐμφάνισεως τῶν ὀξίνων ἢ βασικῶν ἰδιοτήτων τῶν ἐνώσεων ἐπεξέτεινε ὁ Germann εἰς τὸ φωσγένιον. Πράγματι ἀπεδείχθη ὅτι τὸ χλωριοῦχον ἀργίλλιον ἐν ὑγρῷ φωσγενίῳ δεικνύει τυπικὰς ἰδιότητας ὀξέος, διαλυθὼν μέταλλα ὑπὸ ἐκλυσιν ἀερίου μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ἐξουδετερούμενον ὑπὸ τῶν χλωριοῦχων ἀλάτων τῶν μετάλλων.

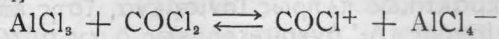
Πρὸς ἐπεξήγησιν τῆς συμπεριφορῆς ταύτης τοῦ ἐν φωσγενίῳ διαλύματος τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου, ὁ Germann ἐδέχθη ὅτι τὸ φωσγένιον ὑφίσταται εἰς ἐλάχιστην κλίμακα ἠλεκτρολυτικὴν διάστασιν κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



μετὰ τῶν ἰόντων δὲ αὐτῶν τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ ἀντιδρᾷ τὸ χλωριοῦχον ἀργίλλιον ὑπὸ



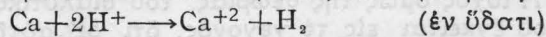
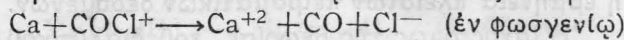
σηματισμόν συμπλόκου όξέος του τύπου COCl [AlCl<sub>4</sub>]:



Πράγματι ή ειδική άγωγιμότης του ύγρου φωσγενίου είναι της τάξεως του 0,007.10<sup>-6</sup>, αύξανόμενη κατά 100.000 περίπου φορές μετά την διάλυσιν χλωριούχου άργιλλου έντός αυτού.

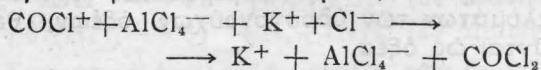
Ός κατά την διάλυσιν όξέων εις τό ύδωρ αύξάνεται ή συγκέντρωσις των κατιόντων του διαλυτικού ύγρου (H<sup>+</sup>), καθισταμένων ζωηροτέρων των εις τό κατιόν τουτο όφειλομένων αντιδράσεων, ούτω και εις την περίπτωσιν του φωσγενίου, διά διαλύσεως έντός αυτού του έν τώ συστήματι τουτώ όξέος χλωριούχου άργιλλου, αύξάνεται ή συγκέντρωσις των κατιόντων του διαλυτικού ύγρου, (COCl<sup>+</sup>), έκδηλουμένων των όξινων ιδιοτήτων του ίόντος τουτου, αίτινες εις τό άμιγές φωσγένιον δέν είναι έμφανεις, λόγω της έλαχιστης αυτού εις ίόντα διαστάσεως.

Κατά τά άνωτέρω, ή διάλυσις μεταλλικού άσβεστίου λ. χ. εις φωσγένιον άποτελει αντίδρασιν μεταξύ του μετάλλου και του κατιόντος του διαλυτικού ύγρου, τελείως ανάλογον προς την διάλυσιν του αυτού μετάλλου εις ύδωρ:



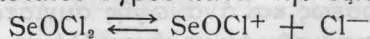
Βάσεις έν φωσγενίω άποτελούν τά έν αυτό διαλυτά χλωριούχα άλατα των μετάλλων, συγκεκριμένως των άλκαλιών, τά όποια, διστάμενα, αύξάνουν την συγκέντρωσιν των ανιόντων του διαλυτικού ύγρου (Cl<sup>-</sup>).

Αί αντιδράσεις έξουδετερώσεως έντός του φωσγενίου βαίνουν κατά την έξίσωσιν:

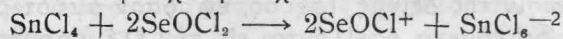


του μορίου του φωσγενίου προερχομένου έκ της συνένώσεως των έκ της διαστάσεως προκυπτόντων ίόντων αυτού.

Αναλόγως προς τό φωσγένιον συμπεριφέρεται τό όξυχλωριούχον σελήνιον, SeOCl<sub>2</sub>, ως διαλυτικό ύγρον. Ός έδειξεν ό Smith, τά χλωριούχα άλατα των τετρασθενους κασιτέρου, τρισθενους σιδήρου, πυριτίου, άρσενικού, τιτανίου και τό τριοξειδιον του θείου έμφανίζουν κατά την διάλυσιν αυτών έντός όξυχλωριούχου σεληνίου τυπικά όξέων ιδιότητας, όφειλομένας εις την έλαχιστην διάστασιν του μορίου του διαλυτικού ύγρου κατά την έξίσωσιν:

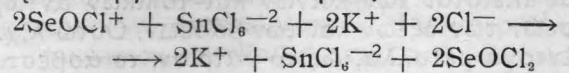


και τον σχηματισμόν συμπλόκων όξέων μετά των άνωτέρω χλωριούχων άλάτων:



Βάσεις εις τό σύστημα τουτο είναι αι αυται ως και προκειμένου περι του φωσγενίου, λόγω του αυτού χαρακτηριστικού ανιόντος του διαλυτικού ύγρου (Cl<sup>-</sup>), ή δε αντίδρασις έξουδετε-

ρώσεως όξέων—βάσεων έν όξυχλωριούχω σεληνίω διενεργείται κατά την έξίσωσιν:



### Συμπεράσματα.

Η μελέτη της επίδράσεως των μη ύδατικών διαλυτικών ύγρων επί των μορίων των όξέων και των βάσεων προς έκδήλωσιν των χαρακτηριστικών αυτών ιδιοτήτων δύναται να άγάγη εις την διατύπωσιν γενικών τινων συμπερασμάτων.

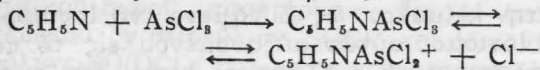
Έκ των άνωτέρω έκτεθέντων μη ύδατικών διαλυτικών ύγρων, ή άμμωνία άποτελει πρωτονικόν ύγρον, αι πλείσται δε των έμφανιζόμενων τη συμμετοχή του μορίου αυτής αντιδράσεων δύναται να έρμηνευθοϋν επί τη βάσει της θεωρίας της μεταθέσεως του πρωτονίου. Τουναντίον τό διοξειδιον του θείου, τό φωσγένιον και τό όξυχλωριούχον σελήνιον είναι άπρωτονικά ύγρά, δέν περιέχουν τουτέστιν άτομα ύδρογόνου, άποκλειομένης ούτω της έμφανίσεως ή της μεταθέσεως πρωτονίων έκ της μιας ένώσεως εις έτέραν. Απαντα όμως τά άνωτέρω διαλυτικά ύγρά θεωροϋνται, έστω και εις έλαχιστην κλίμακα, ως δυνάμενα να Ιονισθοϋν, του Ιονισμού αυτών αύξανόμενου εις τό πολλαπλάσιον διά διαλύσεως έντός αυτών των τυπικων δι' έκαστον διαλυτικό ύγρον όξέων ή βάσεων, όποτε και έμφανίζονται έκδηλοι αι όξινοι ή βασικαι ιδιότητες των έν διαλύσει ένώσεων.

Ο Germann πρώτος, βασιζόμενος επί των πορισμάτων της έρεϋνης αυτού επί του φωσγενίου, έθεώρησεν ως όξέα τας ένώσεις εκείνας, αίτινες διά της αντιδράσεως αυτών μετά των μορίων του διαλυτικού ύγρου προκαλοϋν αύξησιν της συγκεντρώσεως των κατιόντων του διαλυτικού ύγρου και, αντιστοίχως, ως βάσεις τας προκαλούσας την αύξησιν της συγκεντρώσεως των ανιόντων του διαλυτικού ύγρου ένώσεις. Οί Cady και Elsey, βραδύτερον, διετύπωσαν ευρύτερας σημασίας όρισμούς, κατά τους όποιους «όξη είναι πασα έν διαλύσει ένωσις, ή προκαλοϋσα την έμφάνισιν χαρακτηριστικού του διαλυτικού ύγρου κατιόντος (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, COCl<sup>+</sup>, SeOCl<sup>+</sup>), βάσις δε πασα έν διαλύσει ένωσις, ή προκαλοϋσα την έμφάνισιν χαρακτηριστικού του διαλυτικού ύγρου ανιόντος (OH<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>). Έξουδετερώσις, τέλος, είναι ό σχηματισμός μορίων του διαλυτικού ύγρου διά συνένώσεως των έξ αυτού παραχθέντων κατιόντων και ανιόντων».

Πράγματι, εις τά έκτεθέντα παραδειγματα Ισχύει, ότι τό άποτελεσμα της αντιδράσεως του όξέος ή της βάσεως μετά των μορίων του διαλυτικού ύγρου έκδηλοϋται εις την αύξησιν της συγκεντρώσεως των κατιόντων ή των ανιόντων του διαλυτικού ύγρου. Εις την αύξησιν δε ταύτην της συγκεντρώσεως των κατιόντων ή των

ανιόντων του διαλυτικού υγρού οφείλονται και αι πλείστα των κοινών και τυπικών αντιδράσεων των οξέων και των βάσεων. Ούτω λ.χ. τα ενεργά μέταλλα, ως το νάτριον, το άσβέστιον, αντιδρούν μετά των ιόντων υδρογόνου του καθαρού ύδατος και διαλύονται έν αυτό. Η αντίδρασις όμως αύτη επιταχύνεται κατά πολύ, έπεκτεινομένη και εις τα πλείστα άλλα μέταλλα, δι' αύξήσεως της συγκεντρώσεως των ιόντων υδρογόνου του ύδατος, επιτυχανομένης διά προσθήκης έντός αυτού ισχυρού τινος οξέος. Η επιτάχυνσις αύτη θεωρείται ως αποτέλεσμα της δράσεως της μάζης.

Τα συμπεράσματα όμως ταύτα δέν είναι γενικά. Κατά την διάλυσιν οξέων έντός αιθέρος ή πυριδίνης είναι άλλως άπίθανος ο ιονισμός του διαλυτικού υγρού προς εμφάνισιν χαρακτηριστικού έξ αυτού κατιόντος. Η παρατηρουμένη ήλεκτρική άγωγιμότης των ως οξέων θεωρουμένων τριχλωριούχου άρσενικού και τριχλωριούχου άντιμονίου έν πυριδίνη, οφείλεται εις τόν σχηματισμόν σταθεράς ένώσεως μεταξύ των σωματίων αυτών και της πυριδίνης, ήτις λόγω άσυμμέτρου κατανομής των άρνητικών φορτίων ιονίζεται κατά την έξισωσιν:

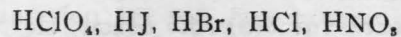


Τα προκύπτοντα όμως έκ του ιονισμού τούτου ιόντα κατ' ούδέν άνταποκρίνονται προς τυχόν χαρακτηριστικά ιόντα της πυριδίνης ως διαλυτικού υγρού.

Επίσης δέν εύρισκουν έφαρμογήν τα συμπεράσματα ταύτα επί των άδρανών διαλυτικών υγρών, ως του βενζολίου, του τετραχλωράνθρακος κ. ά., τα όποια ούτε ιονίζονται ούτε εύνοούν τόν ιονισμόν των έντός αυτών διαλυομένων οξέων ή βάσεων. Είναι γνωστόν ότι τα οξέα έν βενζολικώ διαλύματι δέν προσβάλλουν τα μέταλλα, λόγω της μη ύπάρξεως ιόντων υδρογόνου, μετά των όποίων θα ήδύναντο ταύτα να αντιδράσουν προς παραγωγήν αλάτων.

Τό γεγονός ότι τα οξέα δέν ιονίζονται έντός των άδρανών διαλυτικών υγρών επιτρέπει την άκριβεστέραν έκτίμησιν των σχετικών αυτών ισχύων. Έντός των άραιων ύδατικών διαλυμάτων τα οξέα ύδροχλωρικόν, νιτρικόν, ύπερχλω-

ρικόν, ύδροβρωμικόν και ύδροϊωδικόν εύρισκονται πρακτικώς πλήρως ιονισμένα, ίσης έπομένως ισχύος. Δι' όγκομετρήσεως όμως αυτών έν βενζολίω τη χρησιμοποίησι καταλλήλου δέκτου άνευρέθησαν υπό του Hantzsch σημαντικά και διαφοραί, της ισχύος αυτών μειουμένης κατά την άκόλουθον σειράν:



Έκ των άνωτέρω παραδειγμάτων σαφώς καταφαίνεται, ότι ή θεωρία του διαλυτικού υγρού, πραγματευομένη ειδικώς την επίδρασιν του διαλυτικού υγρού επί της εμφάνισεως των οξίνων ή βασικών ιδιοτήτων των ένώσεων, δέν δύναται να έφαρμοσθί επί των άδρανών διαλυτικών υγρών. Προς την άδυναμian ταύτην της θεωρίας προστίθεται και ή πειραματικώς μη δικαιολογουμένη έξαρσις του ιονισμού, ως του μάλλον ούσιώδους συντελεστού διά την έκδήλωσιν των ιδιοτήτων των οξέων και των βάσεων. Υπό την έποψιν ταύτην υπερέχει ή θεωρία της μεταθέσεως του πρωτονίου, ήτις άποδίδει τας ιδιότητας των οξέων και των βάσεων εις αυτά ταύτα τα μόρια των ένώσεων μάλλον ή εις τα διαλύματα αυτών, ως τουτο άπαιτεί ή έρμηνεία πλείστων πειραματικών δεδομένων.

Η ισχύς όμως της θεωρίας του διαλυτικού υγρού έγκειται εις τό γεγονός, ότι δι' αύτης δέν περιορίζεται ή έννοια των οξέων εις τούς δότας πρωτονίων, έφ' όσον ένώσεις στερούμεναι υδρογόνου, ως τό τριοξειδιον του θείου, τό χλωριοχον άργίλλιον, ό τετραχλωριούχος κασίτερος κ. ά., δεικνύουσαι έντός των διαλυμάτων αυτών εις μη ύδατικά διαλυτικά υγρά την χαρακτηριστικήν συμπεριφοράν των ύδατικών διαλυμάτων των υδρογονούχων οξέων, θεωρούνται ως οξέα.

Η θεωρία του διαλυτικού υγρού εύρεση μαντικήν σχετικώς έφαρμογήν εις τας περιπτώσεις της μεταβάσεως έκ των ύδατικών εις τα μη ύδατικά διαλύματα, καθ' όσον προσαρμόζεται περισσότερο των λοιπών θεωριών εις τας έκ της κλασσικής θεωρίας άντιλήψεις επί των οξέων και των βάσεων, άντιλήψεις τόσον βαθέως έρριζωμένας εις τούς μελετώντας τας άντιδράσεις ταύτας έπιστήμονας.

#### Δ. ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΘΕΤΙΚΩΝ - ΑΡΝΗΤΙΚΩΝ ΦΟΡΤΙΩΝ (USANOVICH)

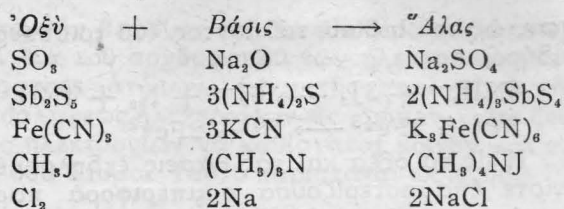
Προσπάθεια συνδέσεως των δύο προηγουμένων, έν μέρει άντιφατικών θεωριών, κατεβλήθη υπό του Usanovich διά της διατυπώσεως της θεωρίας αυτού επί των θετικών - άρνητικών φορτίων. Κατά τούς δοθέντας όρισμούς «όξύ είναι οϊαδήποτε ένωσις άποδίδουσα κατιόντα (θετικά φορτία) ή ένουμένη μετά ανιόντων, βάσις δέ οϊαδήποτε ένωσις άποδίδουσα ανιόντα (άρνητικά φορτία) ή ένουμένη μετά κατιόντων».

Κατά τούς άνωτέρω όρισμούς αι αντιδρά-

σεις οξειδώσεως και άναγωγής συνιστούν ειδικήν περίπτωσιν των φαινομένων οξέων - βάσεων, ή δέ οξειδωτική ισχύς άποτελεί ειδικήν περίπτωσιν της οξίνης ισχύος, έφ' όσον άμφοτέρα τα φαινόμενα οφείλονται εις την έξλιν άρνητικών σωματίων.

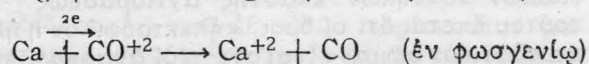
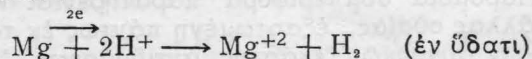
Κατωτέρω δίδονται παραδείγματα αντιδράσεων έξουδετερώσεως κατά την θεωρίαν του Usanovich:



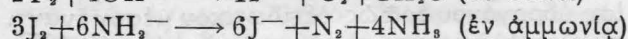
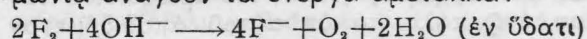


Συγκεκριμένως τὸ τριοξειδίου τοῦ θείου εἶναι ὀξύ διότι συνεννοῦται μετὰ τοῦ ἀνιόντος O<sup>-2</sup>: SO<sub>3</sub> + O<sup>-2</sup> → SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, τὸ πενταθειοῦχον ἀντιμόνιον εἶναι ὀξύ διότι συνεννοῦται μετὰ τοῦ ἀνιόντος τοῦ θείου: Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> + 3S<sup>-2</sup> → 2SbS<sub>4</sub><sup>-3</sup>, ὁ τρικυαίουχος σίδηρος διότι συνεννοῦται μετὰ τοῦ ἀνιόντος τοῦ κυανίου, τὸ μεθυλιωδίδιον διότι ἀποδίδει τὸ κατιὸν μεθύλιον, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, τὸ χλωρίον διότι συνεννοῦται μετὰ δύο ἠλεκτρονίων προσφερομένων ὑπὸ δύο ἀτόμων νατρίου.

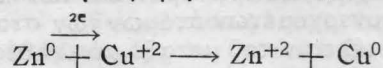
Πράγματι, ἡ συγγένεια μετὰ τῶν ὀξέων καὶ τῶν ὀξειδωτικῶν σωμάτων ἀφ' ἑνός, τῶν βάσεων καὶ τῶν ἀναγωγικῶν σωμάτων ἀφ' ἑτέρου, ἀποδεικνύεται στενωτάτη. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὀξέων ἐπὶ μετάλλων ἢ δρᾶσις τοῦ ὀξίνου κατιόντος τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ δύναται νὰ θεωρηθῆ οὐχὶ ὡς δρᾶσις ὀξέος, ἀλλ' ὀξειδωτικοῦ μέσου:



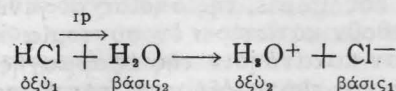
ἐνῶ ἀντιστοίχως ἢ δρᾶσις τῶν βασικῶν ἀνιόντων ἐπὶ τῶν ἀμετάλλων δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς δρᾶσις ἀναγωγικοῦ μέσου. Τὰ ἰόντα ὑδροξυλίου ἐν ὕδατι, τὰ ἰόντα ἀμιδίου ἐν ὑγρᾷ ἀμμωνίᾳ ἀνάγουν τὰ ἐνεργὰ ἀμέταλλα:



Σχηματικὴ ἀναλογία μετὰ τῶν ἀνωτέρω τάξεων τῶν ἐνώσεων προκύπτει καὶ ἐκ τῶν ἐξῆς συλλογισμῶν. Τὰ ἀναγωγικὰ μέσα εἶναι δόται ἀρνητικῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὀξέα δόται θετικῶν πρωτονίων, τὰ ὀξέα συνεπῶς προσομοιάζουν πρὸς τὰ ἀναγωγικὰ μέσα καθ' ὅσον ἀμφοτέρα εἶναι δόται. Τὰ ὀξέα δὲν δύναται νὰ ἀποδώσουν πρωτόνια εἰμὴ παρουσίᾳ βάσεων, ὡς ἀκριβῶς τὰ ἀναγωγικὰ μέσα δὲν ἀποδίδουν ἠλεκτρόνια εἰμὴ παρουσίᾳ ὀξειδωτικῶν μέσων. Ἀμφότεροι συνεπῶς οἱ τύποι ἀντιδράσεων μετὰ τῶν ὀξέων καὶ βάσεων, μετὰ τῶν ὀξειδωτικῶν καὶ ἀναγωγικῶν μέσων, ἐμφανίζουν ἀμοιβαϊότητα συμπεριφορᾶς. Ἡ ἐξίσωσις λ.χ.:

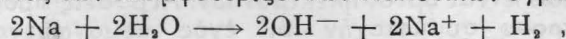


εἶναι παρομοίου τύπου πρὸς τὴν ἐξίσωσιν κατὰ Brönsted:

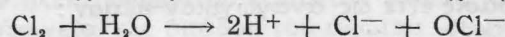


Ἄλλὰ καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ Usanovich κατάταξις

τοῦ χλωρίου εἰς τὰ ὀξέα καὶ τοῦ νατρίου εἰς τὰς βάσεις δικαιολογεῖται πλήρως ἐκ τῆς πειραματικῆς τῶν σωμάτων τούτων συμπεριφορᾶς. Τὸ νάτριον, ἀντιδρῶν μετὰ τοῦ ὕδατος, αὐξάνει τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀνιόντων τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, φαινόμενον τὸ ὁποῖον χαρακτηριστικῶς προκαλεῖται ὑπὸ τῶν βάσεων ἐντὸς τῶν ἐπαμφοτερίζοντων διαλυτικῶν ὑγρῶν:



ἢ ἀντίστοιχος δὲ χαρακτηριστικὴ δρᾶσις τῶν ὀξέων, τῆς αὐξήσεως δηλονότι τῆς συγκεντρώσεως τῶν κατιόντων τοῦ ἐπαμφοτερίζοντος διαλυτικοῦ ὑγροῦ, προκαλεῖται ὑπὸ τοῦ χλωρίου:

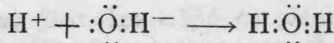


Οὐχ ἦττον ὁμοῦς πλεῖστα ὀξειδωτικὰ καὶ ἀναγωγικὰ μέσα δὲν δεικνύουν ἀναλόγους πρὸς τὰ ὀξέα ἢ τὰς βάσεις ἰδιότητος, ὡς λ. χ. τὸ ὑπερμαγγανικὸν ἰόν, τὸ ὁποῖον εἶναι ἰσχυρῶς ὀξειδωτικὸν μέσον χωρὶς νὰ ἐμφανίζῃ οἰονδήποτε συμπεριφορὰν ὀξέος.

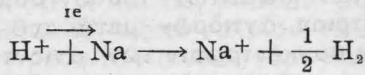
Πρὸς συστηματικώτεραν μελέτην τῶν φαινομένων ὀξέων - βάσεων καὶ ὀξειδώσεως - ἀναγωγῆς διεκρίθησαν τὰ εἰς τὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀνωτέρω τύπων λαμβάνοντα μέρος σώματα εἰς δύο τάξεις: α) εἰς ἠλεκτρόφιλα καὶ β) εἰς ἠλεκτροδοτικά (νουκλεόφιλα). Ὡς ἠλεκτρόφιλα χαρακτηρίζονται τὰ σώματα ἐκεῖνα, τὰ ὁποῖα κατὰ τὴν μελετωμένην ἀντίδρασιν δέχονται ἠλεκτρόνια (Cl, H<sup>+</sup> κλ.π.), ὡς ἠλεκτροδοτικά τὰ ἀποδίδοντα κατὰ τὰς ἀντιδράσεις ἠλεκτρόνια (Na κλ.π.). Οἰονδήποτε σῶμα ἐμφανίζον δρᾶσιν ὀξέος ἢ ὀξειδωτικοῦ μέσου εἶναι ἠλεκτρόφιλον καὶ, ἀντιστοίχως, οἰονδήποτε σῶμα ἐμφανίζον δρᾶσιν βάσεως ἢ ἀναγωγικοῦ μέσου εἶναι ἠλεκτροδοτικόν. Ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας διάφορα σώματα δύναται νὰ δράσουν καὶ ὡς ἠλεκτρόφιλα καὶ ὡς ἠλεκτροδοτικά. Ἡ διπλῆ αὕτη συμπεριφορὰ εἶναι συνήθης εἰς τὰ φαινόμενα ὀξέων-βάσεων, χαρακτηριζομένη ὡς ἐπαμφοτερίζουσα, παρατηρεῖται ὁμοῦς ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας καὶ εἰς τὰ φαινόμενα ὀξειδωτικῶν-ἀναγωγικῶν σωμάτων ὡς θέλει δεῖχθῆ κατωτέρω.

Ἡ ἐκτεθεῖσα συσχέτισις τῶν δύο τύπων τῶν ἀντιδράσεων καθίσταται μᾶλλον προφανῆς διὰ τῆς παρακολουθήσεως τῆς πορείας τῶν μετατιθεμένων ἠλεκτρικῶν φορτίων.

Τὰ ὀξέα καὶ τὰ ὀξειδωτικὰ σώματα εἶναι λήπται ἠλεκτρονίων. Τὰ ὀξέα δέχονται συμμετοχὴν εἰς μεμονωμένον ζεύγος ἠλεκτρονίων, προσφερόμενον ὑπὸ τῆς βάσεως, πρὸς σχηματισμὸν τοῦ μετὰ ὀξέος καὶ βάσεως δεσμοῦ (πρβλ. ἠλεκτρονιακὴν θεωρίαν ὀξέων-βάσεων), ἐνῶ τὸ ὀξειδωτικὸν μέσον προσεταιρίζεται πλήρως τὰ ὑπὸ τοῦ ἀναγωγικοῦ μέσου ἀποσπώμενα ἠλεκτρόνια. Ὡς ἐκ τῶν ἐπομένων ἀντιδράσεων καταφαίνεται, τὸ ἰόν τοῦ ὑδρογόνου λ. χ. δύναται νὰ δράσῃ εἴτε ὡς ὀξύ εἴτε ὡς ὀξειδωτικὸν μέσον:

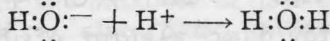


δξύ

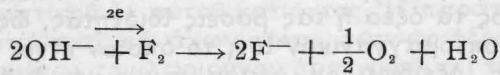


δξειδ. μέσον

Ἄντιστοιχως, αἱ βάσεις καὶ τὰ ἀναγωγικά μέσα εἶναι δόται ἠλεκτρονίων. Αἱ βάσεις προσφέρουν συμμετοχὴν δι' ἑνὸς μεμονωμένου ζεύγους ἠλεκτρονίων πρὸς τὰ ὀξέα, ἐνῶ τὸ ἀναγωγικὸν μέσον ἀποδίδει πλήρως ἠλεκτρόνια πρὸς τὸ ὀξειδωτικὸν μέσον. Οὕτω τὸ ἰόν τοῦ ὑδροξυλλίου λ. χ. δύναται νὰ δράσῃ εἴτε ὡς βᾶσις εἴτε ὡς ἀναγωγικὸν μέσον :

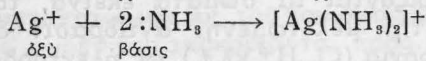
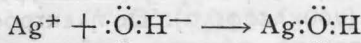


βᾶσις



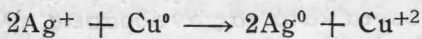
ἀναγ. μέσον

Κατ' ἀνάλογον τρόπον τὸ ἰόν τοῦ ἀργύρου δρᾷ ὡς ὀξύ ἐναντι τοῦ ἰόντος τοῦ ὑδροξυλλίου, τῆς ἀμμωνίας κτλ. καὶ ὡς ὀξειδωτικὸν μέσον ἐναντι ἀναγωγικῶν σωμάτων, ὡς τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ :



δξύ

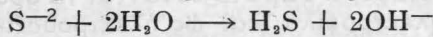
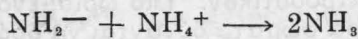
βᾶσις



δξειδ. μέσον

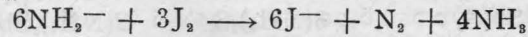
ἀναγ. μέσον

Τὰ ἰόντα τοῦ ἀμιδίου, θείου κτλ., ἐξ ἀντιθέτου, δροῦν ὡς βᾶσις ἐναντι τοῦ ἰόντος τοῦ ἀμμωνίου, τοῦ ὕδατος :

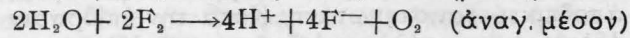
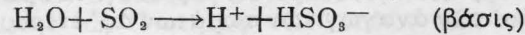
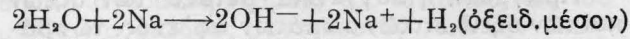
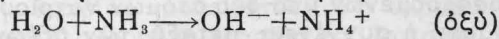


καὶ ὡς ἀναγωγικά μέσα ἐναντι ὀξειδωτικῶν μέ-

σων, ὡς τοῦ ἰωδίου, τοῦ ἰόντος τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου:



Ἡ εἰς τὰ ὀξέα καὶ τὰς βᾶσις ἐκδηλουμένη ἐνλοτε ἐπαμφοτερίζουσα συμπεριφορὰ παρατηρεῖται καὶ εἰς τὰ ὀξειδωτικὰ-ἀναγωγικά σώματα. Πράγματι ἀποτελεῖ γεγονός ἀποδεικνυόμενον πειραματικῶς, ὅτι ὑπὸ ὠρισμένων, ἀύστηρῶς ἐκλεγομένων, συνθήκας ἢ αὐτῆ ἐνώσις δύναται νὰ δράσῃ ὡς ὀξύ, βᾶσις, ὀξειδωτικὸν ἢ ἀναγωγικὸν σῶμα. Οὕτω τὸ ὕδωρ λ. χ. δρᾷ ὡς ὀξύ ἐναντι τῆς ἀμμωνίας, ὡς βᾶσις ἐναντι τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου, ὡς ὀξειδωτικὸν μέσον ἐναντι τῶν ἐνεργῶν μετάλλων καὶ ὡς ἀναγωγικὸν μέσον ἐναντι τοῦ φθορίου :



Εἰς τὰς δύο πρώτας ἀντιδράσεις τὸ μόριον τοῦ ὕδατος εἶναι ἠλεκτρόφιλον, εἰς τὰς δύο τελευταίας ἠλεκτροδοτικόν.

Παρομοίᾳ συμπεριφορὰ παρατηρεῖται καὶ εἰς ἄλλας οὐσίας, ἐξαρτωμένη πάντως ἐκ τῶν εἰδικῶν συνθηκῶν ἐκάστης ἀντιδράσεως. Ἐκ τούτου ξπεταὶ ὅτι οἱ ὄροι «ἠλεκτρόφιλον ἢ ἠλεκτροδοτικὸν σῶμα» εἶναι σχετικοί, ἀναφερόμενοι μόνον εἰς τὴν συμπεριφορὰν τοῦ ἐξεταζομένου σώματος ὑπὸ τὰς εἰδικὰς συνθήκας τῆς μελετωμένης ἀντιδράσεως. Οὕτω τὸ ὑδροχλωρίον εἶναι γνωστὸν ὡς ἰσχυρὸν ὀξύ, συμπεριφέρεται ὅμως καὶ ὡς βᾶσις ἐναντι τοῦ τριοξειδίου τοῦ θείου, ἐνῶ πάλιν τὸ ὑπ' αὐτοῦ ἀποδιδόμενον ἰόν ὑδρογόνου δρᾷ ὡς ὀξειδωτικὸν μέσον ἐναντι τῶν μετάλλων καὶ τὸ ἰόν τοῦ χλωρίου ὡς ἀναγωγικὸν μέσον ἐναντι ἰσχυρῶν ὀξειδωτικῶν μέσων, ὡς τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ ἰόντος.

#### E. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΒΑΣΕΩΝ (LEWIS)

Ἡ ἠλεκτρονιακὴ θεωρία τῶν ὀξέων καὶ τῶν βᾶσεων ἀποτελεῖ εἰδικὴν περίπτωσιν τῆς γενικωτάτης θεωρίας τοῦ Lewis περὶ τοῦ τρόπου τῆς συνενώσεως τῶν ἀτόμων τῶν χημικῶν στοιχείων πρὸς συγκρότησιν τοῦ χημικοῦ μορίου.

Ὡς γνωστὸν, ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τῶν στοιχείων ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς εἰς τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ ἐξωτάτου φλοιοῦ τῶν ἀτόμων αὐτῶν. Χαρακτηριστικὴ παρατηρεῖται εἰς τὰ ἄτομα τῶν στοιχείων ἢ τάσις, ὅπως, εἴτε δι' ἀποβολῆς ἢ προσλήψεως ἑξωθεν ἠλεκτρονίων, εἴτε διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἠλεκτρονίων δύο ἀνεξαρτήτων ἀτόμων τοῦ αὐτοῦ ἢ δύο διαφόρων στοιχείων, σχηματίζουν τὸν κεκορεσμένον ἠλεκτρονιακὸν φλοιὸν τῶν εὐγενῶν ἀερίων, στοιχείων τῶν ὀπίων ἢ ἠλεκτρονιακὴ διάταξις τοῦ ἐξωτάτου

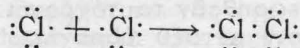
φλοιοῦ εἶναι σταθερωτάτη, ὡς τοῦτο ἐκ τῆς χημικῆς ἀδρανεῖας τῶν στοιχείων αὐτῶν τεκμαίρεται. Εἰς τὸ εὐγενές ἀέριον ἥλιον ὁ ἐξωτάτος φλοιὸς ἀποτελεῖται ἐκ δύο ἠλεκτρονίων, εἰς τὰ λοιπὰ δὲ ἐξ ὀκτώ.

Εἰδικώτερον, πρὸς ἐπεξήγησιν τοῦ τρόπου συμμετοχῆς τῶν ἠλεκτρονίων τῶν πρὸς συνένωσιν συνερχομένων ἀτόμων τῶν στοιχείων διὰ τὴν ἀποτέλεσιν τοῦ μεταξὺ αὐτῶν δεσμοῦ, ἀνεπτύχθη, ὁμοῦ μετὰ τῆς θεωρίας τοῦ Kossel, ἀφορώσης εἰς τὰς ἑτεροπολικὰς ἐνώσεις, καὶ ἡ θεωρία τοῦ Lewis, τῆς ὁποίας αἱ γενικαὶ ἀρχαὶ θὰ ἐκτεθοῦν κατωτέρω ἐν συντομίᾳ πρὸς πληρεστέραν κατανόησιν τῆς ἐφαρμογῆς τῆς θεωρίας ταύτης εἰς τὰ ὀξέα καὶ τὰς βᾶσις.

Ἡ συνένωσις τῶν ἀτόμων τῶν στοιχείων,



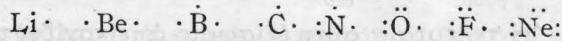
κατά την θεωρίαν του Lewis, πραγματοποιείται διὰ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν ἠλεκτρονίων δύο ἐκάστοτε ἀτόμων, ἄνευ τῆς παροχῆς ἢ τῆς προσλήψεως ἠλεκτρονίων εἰς τρόπον, ὥστε ζευγος ἠλεκτρονίων νά καθίσταται κοινόν καί εἰς τὰ δύο ἄτομα. Τοῦτο παρίσταται ὡς ἐξῆς:



Διὰ τῆς τοιαύτης συνενώσεως, δύο ἐντελῶς καθωρισμένα ἄτομα ἔχονται στερρῶς πρὸς ἄλληλα, διατηροῦντα τὸν δεσμόν αὐτῶν τόσον εἰς τὴν στερεάν, ὅσον καί τὴν ὑγρὰν ἢ τὴν ἀέριον κατάστασιν. Πρόκειται, ἐπομένως, περὶ πραγματικοῦ δεσμοῦ μεταξὺ τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ, εἰς τὴν περίπτωσιν δὲ ταύτην καί μόνον ἰσχύει ἡ ἔννοια τοῦ μορίου ὑπὸ τὴν κλασσικὴν αὐτῆς διατύπωσιν.

Ἐνώσεις φέρουσαι ἐν τῷ μορίῳ αὐτῶν κοινόν ζευγος ἠλεκτρονίων μεταξὺ τῶν συνιστῶντων ταύτας ἀτόμων ἢ ριζῶν καλοῦνται ὁμοιοπολικαί, ὁ δὲ δεσμός ὁμοιοπολικός.

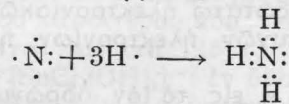
Ἐκ τῆς διατάξεως τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἐξωτάτου φλοιοῦ τῶν ἀτόμων, ὡς λ. χ. ἐν τῇ δευτέρῃ περιόδῳ τοῦ περιοδικοῦ συστήματος τῶν στοιχείων:



προδίδεται ὅτι τινὰ ἐξ αὐτῶν εὐρίσκονται μόνηρη καί ἀσύζευκτα, τινὰ δὲ ἐν συνδυασμῷ ἀνά δύο ὡς ζεύγη ἠλεκτρονίων. Λόγω τοῦ περὶ τὸν ἴδιον αὐτῶν ἄξονα στροβιλισμοῦ, τὰ ἠλεκτρόνια ὀρίζουν ἐν τῷ χώρῳ στοιχειώδεις μαγνήτας μὲ καθωρισμένας θέσεις βορείου καί νοτίου πόλου, ἐξ οὗ ἔπεται ὅτι ἠλεκτρόνια τῆς αὐτῆς φορᾶς στροβιλισμοῦ ὁπωθοῦνται, ἐνῶ, ἀντιθέτως, τὰ ἀντιπαραλλήλου ἰδίας περιστροφῆς ἔλκονται ἀνά δύο πρὸς ἄλληλα, συνιστῶντα οὕτω τὰ ζεύγη τῶν ἠλεκτρονίων. Θεωρητικῶς ἀποδεικνύεται, ὅτι, ἐφ' ὅσον ἐπὶ τοῦ ἐξωτάτου φλοιοῦ εὐρίσκονται ἐν ἕως τέσσαρα ἠλεκτρόνια, ταῦτα ἔχουν τὴν αὐτὴν φορὰν περιστροφῆς καί ἀπωθοῦνται, καταλαμβάνοντα ἐπὶ τῆς νοτιῆς ἐπιφανείας ἐκάστου ἀτόμου τῆς πρώτης μέχρι τῆς τετάρτης ὁμάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος τὰς μάλλον δυνατὰς ἀπομεμακρυσμένας ἀλλήλων θέσεις. Τὰ ἠλεκτρόνια ταῦτα κέκτῃν τὴν ἰκανότητα τῆς ἕλξεως ἠλεκτρονίων ἀντιστρόφου φορᾶς περιστροφῆς ἐξ ἐτέρων ἀτόμων πρὸς ἀποτελεσιν ζευγῶν ἠλεκτρονίων. Πλείονα τῶν τεσσάρων ἠλεκτρονίων τῆς αὐτῆς φορᾶς περιστροφῆς δὲν δύνανται νά ὑπάρξουν ἐπὶ τοῦ ἐξωτάτου φλοιοῦ, ὡς ἐκ τούτου δὲ τὰ ἐπόμενα, ὡς ἀντιπαραλλήλου φορᾶς περιστροφῆς, συνδυάζονται μετὰ τῶν τεσσάρων πρώτων εἰς ζεύγη, οὕτω δὲ τὸ ἄτομον τοῦ ἀζώτου περιλαμβάνει ἐν, τὸ τοῦ ὀξυγόνου δύο, τὸ τοῦ φθορίου τρία καί τὸ τοῦ νέου τέσσαρα ζεύγη ἠλεκτρονίων.

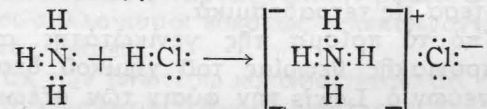
Κατὰ ταῦτα τὸ ἄτομον τοῦ ἀζώτου περιλαμβάνει τρία ἀσύζευκτα ἠλεκτρόνια τῆς αὐτῆς

φορᾶς στροβιλισμοῦ, τὰ ὁποῖα ἔλκουν ἠλεκτρόνια ἐξ ἀτόμων ἄλλων στοιχείων πρὸς συμπλήρωσιν τῆς ὀκτάδος τοῦ ἐξωτάτου ἠλεκτρονιακοῦ φλοιοῦ τοῦ ἐπομένου ἐν τῷ συστήματι εὐγενοῦς ἀερίου νέου. Τοῦτο συμβολίζεται ὡς ἐξῆς:

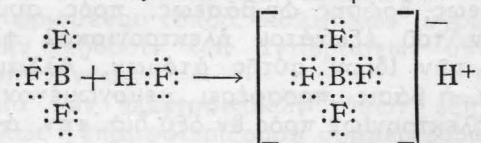


Ἐκ πληθῶς παρομοίων παραδειγμάτων προκύπτει, ὅτι, εἰδικῶς κατὰ τὸν σχηματισμὸν ὁμοιοπολικῶν ἐνώσεων, τὸ σθένος ἐκάστου στοιχείου δίδεται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀσυζεύκτων ἠλεκτρονίων τοῦ ἐξωτάτου φλοιοῦ. Οὕτω τὰ στοιχεῖα τῆς ὁμάδος τοῦ ἀζώτου συμπεριφέρονται ὡς τρισθενῆ, τὰ τῆς ὁμάδος τοῦ ὀξυγόνου ὡς δισθενῆ, τὰ ἀλογόνα ὡς μονοθενῆ, ἐνῶ, ἀντιθέτως, εἰς τὰς ἑτεροπολικὰς ἐνώσεις τὸ σθένος τοῦ στοιχείου δίδεται ἐκ τοῦ ὅλου ἀριθμοῦ τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἐξωτάτου φλοιοῦ.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀμμωνίας, τὸ μεμονωμένον ζευγος τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου τοῦ ἀζώτου ἀποτελεῖ κέντρον ἀρνητικοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, τὸ ὁποῖον ἔλκει θετικὰ ἰόντα, ὡς λ.χ. τὸ πρωτόνιον, παραγομένων οὕτω τῶν ἀλάτων τοῦ ἀμμωνίου.



Διάφορος τῆς ἀνωτέρω εἶναι ἡ περίπτωση τοῦ φθοριούχου βορίου, ἐν τῷ ὁποίῳ τὸ ἄτομον τοῦ βορίου περιστοιχίζεται ὑπὸ ἐξάδος μόνον ἠλεκτρονίων, παρουσιάζει δηλονότι ἠλεκτρονιακὸν κενόν, τὸ ὁποῖον δρᾷ εἰς τὸ περιβάλλον ὡς κέντρον θετικοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, ἔλκον ἀρνητικῶς πεφορτισμένα ἰόντα πρὸς συμπλήρωσιν τοῦ ἐξωτάτου αὐτοῦ φλοιοῦ:

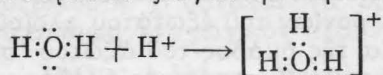


Ἐκ τῶν ἀνωτέρων δεδομένων τῆς ἠλεκτρονιακῆς θεωρίας τοῦ δεσμοῦ προκύπτει ὡς αἴτιον τῆς ἰκανότητος πρὸς ἀντιδράσεις τῶν ἀτόμων καί τῶν μορίων ἢ ὑπαρξίς: α) ἀσυζεύκτων ἠλεκτρονίων, β) μεμονωμένων ζευγῶν ἠλεκτρονίων, καί γ) ἠλεκτρονιακῶν κενῶν.

Εἰς τὴν κλασσικὴν θεωρίαν, περαιτέρω, αἱ ἔννοιαι τοῦ σθένους καί τοῦ δεσμοῦ ἐταυτίζονται ἐν πολλοῖς, καθ' ὅσον ἐλαμβάνετο ὡς δεδομένον, ὅτι ἕκαστον στοιχεῖον συνέρχεται εἰς τὰς ἐνώσεις αὐτοῦ διὰ δεσμοῦ μετὰ τῶν ἀτόμων μονοσθενοῦς τινος ἐτέρου στοιχείου, ὅσον καί τὸ σθένος αὐτοῦ. Ἡ ἠλεκτρονιακὴ, τουναντίον, θεωρία διακρίνει σαφῶς τὰς ἐννοίας ταύτας, δεχομένη ὡς ἰδιότητα ἐκάστου στοιχείου πλὴν τοῦ σθένους καί τὴν «δεσμικότητα» αὐτοῦ, τὸν μέγιστον τουτέστιν ἀριθμὸν

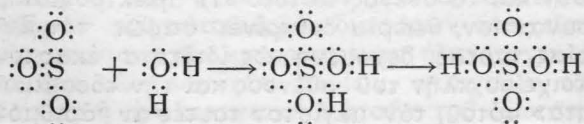
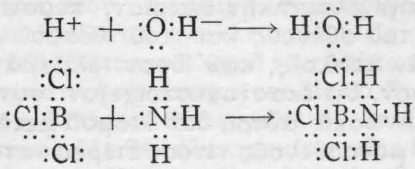
υποκαταστατών, των δυναμένων να συγκρατηθούν παρά των ατόμων αυτού. Είναι προφανές, ότι ενώ το σθένος όφείλεται εις τον αριθμόν των άσυζεύκτων ήλεκτρονίων, ή έννοια της δεσμικότητας περιλαμβάνει και τον αριθμόν των έν τω έξωτάτω ήλεκτρονιακώ φλοιώ μεμονωμένων ζευγών ήλεκτρονίων ή ήλεκτρονιακών κενών.

Ούτω λ. χ. εις τό ιόν ύδρώνιον,  $H_3O^+$ , τό άτομον του όξυγόνου παραμένει δισθενές, αύξάνεται όμως ή δεσμικότης αυτού δια συγκρατήσεως ένός πρωτονίου εις τό έν των ύπαρχόντων μεμονωμένων ζευγών ήλεκτρονίων :

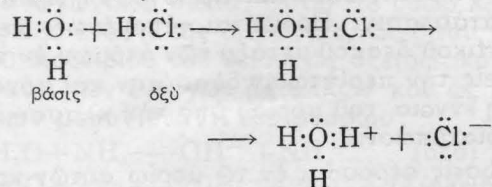


Κατ' ανάλογον τρόπον ό σχηματισμός των ιόντων του άμμωνίου,  $[NH_4]^+$ , ή του τετραφθοριούχου βορίου,  $[BF_4]^-$ , δέν όφείλεται εις την αύξησιν του σθένους του ατόμου του άζώτου ή του βορίου, άλλ' εις την αύξησιν της δεσμικότητας αυτών: τό άτομον του άζώτου προσεταιρίζεται εις τό μεμονωμένον ζεύγος ήλεκτρονίων αυτού έν πρωτόνιον, τό άτομον του βορίου εις τό ήλεκτρονιακόν κενόν του έξωτάτου αυτού φλοιού έν ιόν φθορίου, μετατρέπόμενα ούτως άμφότερα εις τετραδεσμικά.

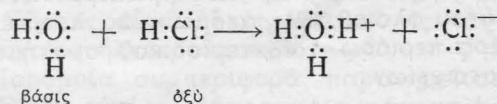
Υπό τό πρίσμα της γενικωτάτης αυτού ήλεκτρονιακής θεωρίας του χημικού δεσμού, έρμηνεύων ό Lewis την φύσιν των όξέων και των βάσεων, έδέχθη ως βάσεις τας ένώσεις εκείνας, αίτινες διαθέτουν μεμονωμένον ζεύγος ήλεκτρονίων δυνάμενον να χρησιμεύση προς συμπλήρωσιν του έξωτάτου ήλεκτρονιακού φλοιού έτέρας τινος ένώσεως, δρώσης ως όξέος, και, αντίστοιχως, ως όξέα τας ένώσεις εκείνας, αίτινες δύνανται να προσεταιρισθούν μεμονωμένον ζεύγος ήλεκτρονίων έξ έτέρας ένώσεως, δρώσης ως βάσεως, προς συμπλήρωσιν του έξωτάτου ήλεκτρονιακού φλοιού ένός των ίδιων αυτής ατόμων. "Άλλαις λέξεσιν, ή βάση προσφέρει μεμονωμένον ζεύγος ήλεκτρονίων προς έν όξύ δια την άποτελεσιν χημικού δεσμού συναρμογής, ενώ τό όξύ δέχεται έν τοιούτον ζεύγος ήλεκτρονίων δια τον αυτόν σκοπόν. Κατά ταυτα, ό σχηματισμός του δεσμού συναρμογής μεταξύ των μορίων των όξέων και των βάσεων άποτελεί την πρώτην βαθμίδα των αντιδράσεων έξουδετερώσεως :



Τό προϊόν της έξουδετερώσεως δύναται να είναι είτε όμοιοπολική ένωσις ( $H_2O$ ) είτε άλλας ( $H_2SO_4$ ), έφ' όσον ό σχηματισμός του δεσμού συναρμογής συνοδεύεται υπό Ιονισμού. Πολλάκις ό σχηματισμός του δεσμού συναρμογής και ό Ιονισμός του παραγομένου μορίου δύνανται να θεωρηθούν ταυτόχρονοι. Ούτω κατά την αντίδρασιν μεταξύ ύδροχλωρίου και ύδατος δύναται να θεωρηθί ή είτε ότι παράγεται ένδιαμέσως ένωσις μετά γεφύρας ύδρογόνου, ήτοι ένωσης περιέχουσα διδεσμικόν άτομον ύδρογόνου, ήτις άκολουθως δίσταται :

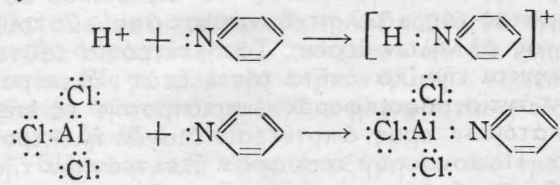


είτε, λόγω της θεωρητικώς άπιθάνου γεφύρας ύδρογόνου, ότι ή παραγωγή της ένώσεως και ό Ιονισμός διεξάγονται ταυτοχρόνως :



Η τελευταία αυτή έξίσωσις άπεικονίζει την αντίδρασιν μεταξύ ύδροχλωρίου και ύδατος άκριβώς ως δέχεται ταυτην ή θεωρία της μεταθέσεως του πρωτονίου. Πράγματι, τό φαινόμενον της συναρμογής των όξέων-βάσεων και του ταυτοχρόνου Ιονισμού της ένδιαμέσως παραγομένης ένώσεως κατά την ήλεκτρονικήν θεωρίαν των όξέων και των βάσεων και τό φαινόμενον της μεταθέσεως του πρωτονίου έκ του όξέος προς την βάση κατά την θεωρίαν του Brönsted, είναι ταυτόσημα.

Άλλά και προκειμένου περι των βάσεων, ό όρισμός αυτών κατά Brönsted ως ένώσεων, αίτινες προσκτώνται πρωτόνιον εις τό μόριον αυτών, έρμηνεύεται υπό του Lewis ως προσφορά μεμονωμένου ζεύγους ήλεκτρονίων προς σχηματισμόν δεσμού συναρμογής μετά των όξέων :



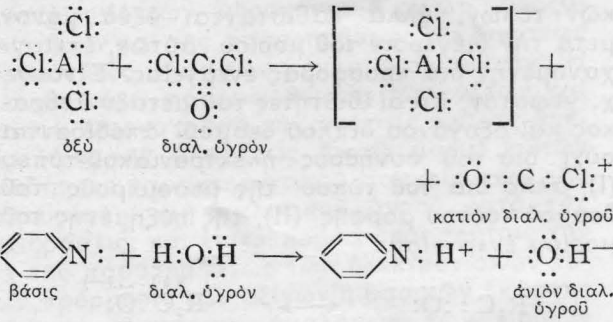
Εφ' όσον όμως εις τας άνωτέρω αντιδράσεις έξουδετερώσεως τό πρωτόνιον και τό χλωριούχον άργίλλιον συμπεριφέρονται κατά τον αυτόν άκριβώς τρόπον, πιστοποιούμενον πειραματικώς δι' όγκομετρήσεων (έντός άδρανούς διαλυτικού ύγρου), αντιδράσεων αντικαταστάσεως και καταλύσεως, δέν είναι έπιτρεπτόν ό όρος «όξύ» να περιορίζεται μόνον εις τους δύο τας πρωτονίων, του όρισμού τούτου κατά



Brönsted χημικού έπεκτάσεως. Προς διαστολήν ειδικώς τών όξέων έκεινων, τά όποια όφείλουν τās όξίνους αútων ιδιότητας εις τó πρωτόνιον, έπροτάθη υπό τοú Lewis ó όρος «ύδρογονοξέα» ή, συντετημένως, «Η-όξέα».

Η ήλεκτρονιακή θεωρία, περαιτέρω, έρμηνεύει κατά σαφή τρόπον τās έννοιας τών όξέων και τών βάσεων κατά τήν θεωρίαν τοú διαλυτικού ύγρου, ώς τών ένώσεων έκεινων, αίτινες, άντιδρῶσαι μετά τών μορίων τοú διαλυτικού ύγρου, αύξάνουν τήν συγκέντρωσιν τών κατιόντων ή τών ανιόντων αúτου.

Εις τās έπομένας άντιδράσεις μεταξύ χλωριούχου άργιλλίου και φωσγενίου, μεταξύ πυριδίνης και ύδατος:



παρίσταται έμφανώς ή προκαλουμένη υπό μέν τοú χλωριούχου άργιλλίου αύξησης τής συγκεντρώσεως τών κατιόντων τοú διαλυτικού ύγρου, υπό δέ τής πυριδίνης αύξησης τής συγκεντρώσεως τών ανιόντων τοú διαλυτικού ύγρου. Αί αύξήσεις αúται τών συγκεντρώσεων όφείλονται, κατά τήν θεωρίαν ταύτην, εις τήν συνένωσιν τοú μορίου τών όξέων μέν μετά τοú όρνητικού ίόντος τοú διαλυτικού ύγρου, διότι τοúτο περιέχει μεμονωμένον ζεύγος ήλεκτρονίων δια νά προσφέρη προς τó όξύ, τών βάσεων δέ μετά τοú θετικού ίόντος τοú διαλυτικού ύγρου, διότι τοúτο δύναται νά δεχθή τó προσφερόμενον ζεύγος ήλεκτρονίων. Εις άμφοτέρας τās περιπτώσεις, δεσμευομένου τοú ένός τών έκ τής διαστάσεως τών μορίων τοú διαλυτικού ύγρου παραγομένων ίόντων, παραμένει τó έτερον έλεύθερον έντός τοú διαλύματος, αύξανομένης οúτω τής συγκεντρώσεως αúτου.

Άλλά και από εύρυτέρας έπόψεως έρμηνεύει ή ήλεκτρονιακή θεωρία τήν άλληλεπίδρασιν μεταξύ τοú διαλυτικού ύγρου και τών όξέων και βάσεων, θεωρούσα ότι ή αντίδρασις μεταξύ τοú όξέος και τοú διαλυτικού ύγρου έξαρτάται έκ δύο συντελεστών: α) τής ίσχύος τοú όξέος, ήτοι τής τάσεως τοú μορίου αúτου όπως δεχθή ήλεκτρονιακόν ζεύγος, και β) τής βασικής ίσχύος τοú διαλυτικού ύγρου, ήτοι τής τάσεως τοú μορίου αúτου όπως προσφέρη τó ήλεκτρονιακόν ζεύγος. Αί ίσχύες αúται τών όξέων, και άντιστοίχως τών βάσεων, προσδιορίζονται κατά τά γνωστά έκ τών σταθερών τής ήλεκτρολυτικής διαστάσεως τών μορίων αúτων.

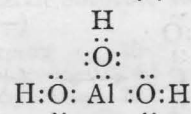
Οί συλλογισμοί οúτοι δύνανται νά έπεκταθύν και επί τών άπρωτονικών όξέων τοú τύπου  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ . Τά άτομα τοú βορίου και τοú άργιλλίου, περιέχοντα ήλεκτρονιακά κενά, τείνουν νά δεχθύν άνά έν ζεύγος ήλεκτρονίων, τó άτομον τοú κασσιτέρου δύο τοιαύτα ζεύγη, μετατρέπομενα εις τά ίόντα  $[\text{BCl}_2\text{OH}]^{-}$ ,  $[\text{AlCl}_2\text{OH}]^{-}$ ,  $[\text{SnCl}_2(\text{OH})_2]^{-2}$  έν ύδατι ή  $[\text{BCl}_4]^{-}$ ,  $[\text{AlCl}_4]^{-}$ ,  $[\text{SnCl}_6]^{-2}$  έν διαλύματι ύδροχλωρικού όξέος. Δέν ειναί έπομένως παραδεκτόν, όπως ό αúτός τύπος άντιδράσεων μετά τοú ύδατος ή γενικώτερον μετά τοú διαλυτικού ύγρου καλήται δια δύο διαφόρων όρων, συγκεκριμένως δέ δια τοú όρου «ίονισμός» προκειμένου περί τών άντιδράσεων τοú ύδροχλωρίου, τοú όξικού όξέος κτλ., και δια τοú όρου «ύδρόλυσις» προκειμένου περί τών άντιδράσεων τοú τριοξειδίου τοú θείου, τοú διοξειδίου τοú άνθρακος ή τών άνωτέρω χλωριδίων. Εις πάσας τās περιπτώσεις ταύτας προκύπτει ώς τελικόν άποτέλεσμα ή αύξησης τής συγκεντρώσεως τοú κατιόντος τοú διαλυτικού ύγρου και αúτη ώς εκδήλωσις τής τάσεως τοú όξέος όπως δέχεται μεμονωμένον ζεύγος ήλεκτρονίων έκ τών μορίων τοú διαλυτικού ύγρου, άποτελούντος κατά τās άντιδράσεις ταύτας τυπικήν βάσιν. Οί άνάλογοι συλλογισμοί εύκόλως έπεκτείνονται και εις τās βάσεις.

Έκ τών άνωτέρω καταφαίνεται ότι ή θεωρία τοú διαλυτικού ύγρου περιέχεται έντός τής γενικώτερας ήλεκτρονιακής θεωρίας τών όξέων και τών βάσεων, τής όποιας άποτελεί ειδικήν μόνον περίπτωσιν.

Η άνεπάρκεια τής θεωρίας τών Germann-Cady-Elsey όπως ύπεισέλθη εις τά φαινόμενα τών όξέων και τών βάσεων έντός τών άδρανών διαλυτικών ύγρών όφείλεται εις τήν ύπ' αúτης έξαρσιν τοú παρατηρουμένου ίονισμού τών μορίων ώρισμένου τύπου διαλυτικών ύγρών και εις τήν άπόδοσιν τών άντιδράσεων υπό τήν μορφήν ίόντων.

Διά τών ήλεκτρονιακών τύπων έξηγείται εύκόλως ή έπαμφοτερίζουσα συμπεριφορά πολλών ένώσεων, αίτινες δεικνύουν τήν ίκανότητα τής δράσεως αúτων αναλόγως τών συνθηκών τοú πειράματος ότε μέν ώς όξέων, ότε δέ ώς βάσεων.

Τό ύδροξείδιον τοú άργιλλίου λ.χ.



είναι προδήλως έπαμφοτερίζον, καθ' όσον τó άτομον τοú άργιλλίου, περιβαλλόμενον υπό έξάδος μόνον ήλεκτρονίων, δύναται νά δεχθή ζεύγος ήλεκτρονίων έκ τινος βάσεως, ένφ' ταυτοχρόνως τά άτομα τοú όξυγόνου τών ύδροξυλίων, διαθέτοντα μεμονωμένα ζεύγη ήλεκτρονίων, δύνανται νά προσφέρουν ταύτα προς μόρια όξέων δια τόν σχηματισμόν δεσμού συν-

αρμογής. Άλλα και αυτά ακόμη τὰ μόρια τῶν ἰσχυρῶν ὀξεῶν, ὡς λ. χ. τοῦ ὑδροχλωρίου, δύνανται ὑπὸ τὴν ἔποψιν ταύτην τῆς ἠλεκτρονιακῆς θεωρίας νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἐπαμφοτερίζοντα, ἐφ' ὅσον ὁ ἠλεκτρονριακὸς τύπος αὐτῶν :



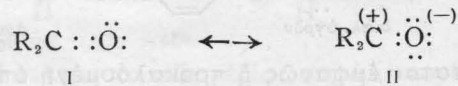
προδίδει τὴν δυνατότητα τῆς βασικῆς συμπεριφορᾶς, λόγω τῆς ὑπάρξεως πέριξ τοῦ ἀτόμου τοῦ χλωρίου τριῶν μεμονωμένων ζευγῶν ἠλεκτρονίων. Τοῦτο ἀποδεικνύεται καὶ πειραματικῶς διὰ τοῦ σχηματισμοῦ ἐνώσεων διὰ προσθήκης τοῦ ὑδροχλωρίου μετὰ τῶν μορίων τῶν ἰσχυρῶν ὀξεῶν τριοξειδίου τοῦ θείου καὶ τετραχλωρίουχου κασσιτέρου.

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἡ μελέτη τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς τῶν ἐνώσεων προδίδει κατ' ἀρχὴν, ἓν μόριόν τι εἶναι ὄξινον ἢ βασικὸν καὶ ἐπιτρέπει πολλάκις τὴν ἐκτίμησιν τῆς ἰσχύος αὐτοῦ ὡς ὀξεὸς ἢ βάσεως. Τὸ γεγονός τοῦτο, συνεπικουρούμενον καὶ ὑπὸ τῆς κατὰ Brønsted παραδοχῆς μεγάλου πλήθους ἐνώσεων ὡς βάσεων, ἐδημιούργησε τὴν ἐντύπωσιν, ἣτις ὅμως πειραματικῶς δὲν ἐπληθεύθη, ὅτι οἷονδήποτε ἄτομον στοιχείου ἢ ὁμάς ἀτόμων θὰ ἠδύνατο νὰ δράσῃ ὡς βάση, ἐφ' ὅσον εἰς τὴν ἀντίδρασιν θὰ ἐχρησιμοποιεῖτο μεγάλης ἰσχύος ὀξύ, δεδομένου ὅτι τὰ πλεῖστα τῶν στοιχείων περιέχουν μεμονωμένα ζεύγη ἠλεκτρονίων. Συναφῶς ἀναφέρεται, ὅτι οἱ Booth καὶ Wilson ἐπέτυχον τὴν ἀπόδειξιν ἐνώσεως τοῦ εὐγενοῦς ἀερίου ἀργοῦ μετὰ τριφθοριούχου βορίου, προλέγουν δὲ ὅτι μᾶλλον ταύτης σταθεραὶ ἐνώσεις τοῦ αὐτοῦ ὀξεὸς δέον νὰ ἀναμένονται μετὰ τῶν εὐγενῶν ἀερίων κρυπτοῦ καὶ ξένου.

Ὅπωςδῆποτε ὅμως παρατηρεῖται σημαντικὴ διαφορά μετὰ τῶν διαφόρων ὀξεῶν καὶ βάσεων ὡς πρὸς τὴν ἱκανότητα αὐτῶν πρὸς ἀντιδράσεις, ἐπιτρέπουσα τὴν ἐν πολλοῖς διάκρισιν αὐτῶν, κατὰ Lewis, εἰς δύο κατηγορίας. Οὕτως ὀξέα ἢ βάσεις, τὰ μόρια τῶν ὁποίων ἐξουδετεροῦνται ἀμοιβαίως ἄνευ κωλύματος, ἄνευ τῆς ἀνάγκης δηλονότι παροχῆς ἐνεργείας ὑπὸ τὴν μορφήν θερμότητος ἐνεργοποιήσεως, ἐκλήθησαν «πρωτοταγῆ ὀξέα» καὶ, ἀντιστοίχως, «πρωτοταγεῖς βάσεις». Παρατηρήθη ὅμως ὅτι ὄρισμένοι ἐνώσεις, ὡς λ. χ. τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὰ ἀλογονίδια ὀργανικῶν ὀξεῶν

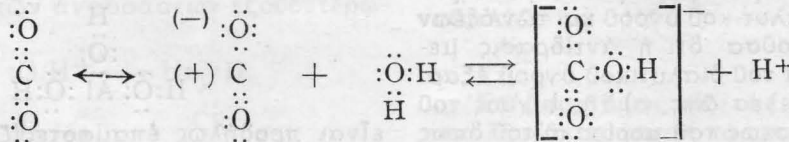
κατ., συμπεριφερόμενοι πειραματικῶς ὡς ὀξέα, ἀποδίδονται ὑπὸ ἠλεκτρονιακῶν τύπων, οἵτινες δὲν ἐμφανίζουν τὴν δυνατότητα τῆς δράσεως τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ὡς ληπτῶν ἠλεκτρονιακῶν ζευγῶν, ἢ δὲ ἐξουδετέρωσις αὐτῶν βᾶνει βραδέως, ἀπαιτοῦσα καταφανῶς προσφορὰν θερμότητος ἐνεργοποιήσεως. Τὰ ὀξέα ταῦτα ἐκλήθησαν «δευτεροταγῆ» καὶ, ἀντιστοίχως, αἱ βάσεις «δευτεροταγεῖς».

Πρὸς ἐπεξήγησιν τῶν εἰς τὰ δευτεροταγῆ ὀξέα παρατηρουμένων φαινομένων ὁ Lewis ἐδέχθη, ὅτι ταῦτα δὲν ἀποτελοῦν ὀξέα—ἢ ἀντιστοίχως βάσεις—εἰς τὴν κανονικὴν κατάστασιν τοῦ μορίου αὐτῶν τῆς ἐλάχιστης ἐνεργείας, ὡς αὕτη παρίσταται διὰ τῶν συνήθων ἠλεκτρονιακῶν τύπων, ἀλλὰ καθίστανται ὀξέα μόνον μετὰ τὴν διέγερσιν τοῦ μορίου αὐτῶν, ἐπιτυγχανομένην διὰ προσφορᾶς ἐνεργείας. Εἶναι λ. χ. γνωστόν, ὅτι αἱ ἰδιότητες τοῦ μεταξὺ ἀνθρακος καὶ ὀξυγόνου διπλοῦ δεσμοῦ ἀποδίδονται οὐχὶ διὰ τοῦ συνήθους ἠλεκτρονιακοῦ τύπου (I), ἀλλὰ διὰ τοῦ τύπου τῆς μεσομεροῦς τοῦ δεσμοῦ τούτου μορφῆς (II), τῆς ἠὺξημένης τοῦ μορίου ἐνεργείας :



Ἡ ὀξίνῃ συμπεριφορὰ τοῦ ὑπὸ τοῦ τύπου II ἀποδιδόμενου μορίου καθίσταται πρὸδηλος ἐκ τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ κενοῦ τοῦ ἀτόμου τοῦ ἀνθρακος, περιβαλλομένου ὑπὸ ἕξι μόνων ἠλεκτρονίων, ἢ δὲ ταυτόχρονος βασικῆς συμπεριφορᾶς τοῦ αὐτοῦ μορίου ἐκ τῶν διαθεσίμων μεμονωμένων ζευγῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου τοῦ ὀξυγόνου. Αἱ γνωσταὶ ἀντιδράσεις διὰ προσθήκης τῶν ἀλδεϋδῶν ἐπιβεβαιοῦν τὴν κατὰ τὰ ἀνωτέρω ἐπαμφοτερίζουσαν συμπεριφορὰν τοῦ μορίου αὐτῶν.

Κατὰ παρόμοιον τρόπον ἐρμηνεύεται καὶ ἡ συμπεριφορὰ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὡς δευτεροταγοῦς ὀξεὸς. Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ἐνεργοποιημένη μορφή τοῦ μορίου αὐτοῦ ἀποδίδεται ὑπὸ ἠλεκτρονιακοῦ τύπου παρομοίου πρὸς τὸν μεσομερῆ τῶν καρβονυλικῶν ἐνώσεων, ἢ ἀντίδρασις μετὰ τοῦ αὐτοῦ καὶ τοῦ ὕδατος παρίσταται ὡς ἑξῆς :



#### ΣΤ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αἱ ἐν γενικαῖς μόνον γραμμαῖς ἐκτεθεῖσαι θεωρίαι ἀποσκοποῦν κυρίως εἰς τὴν ἀναζήτησιν τῆς φύσεως τῶν ὀξεῶν καὶ τῶν βάσεων ἀφ' ἑνὸς καὶ εἰς τὴν ἐπέκτασιν καὶ τὸν συγχρο-

σμὸν τῶν ἀντιλήψεων ἡμῶν ἐπ' αὐτῶν ἀφ' ἑτέρου. Πράγματι οἱ ὄρισμοὶ τῶν ὀξεῶν κατὰ Arrhenius καὶ κατὰ Brønsted ἀποτελοῦν ἀπλήν ἐπέκτασιν τοῦ ὑπὸ τοῦ Liebig δοθέντος ὀρι-

σμ  
ρη  
μα  
σε  
Ἡ  
ἐλ  
ὀξ  
το  
τῶ  
ἀπ  
θε  
νο  
τι  
δια  
ἐν  
ὑπ  
λο  
αὐ  
ἡλ  
βά  
ξαρ  
οί  
πα  
ἀν  
δι  
πα  
ἐνά  
ἐκό  
κα  
θε  
εἰ  
Δια  
Ἔ  
το  
ξη  
σε  
κο  
νά  
πα  
μέ  
στο  
εἰ  
προ  
δύ  
βάμ  
δι  
ἀμ  
πο  
θη  
ἀπο  
τη  
νον



σμοῦ, ἡ δὲ θεωρία τοῦ Lewis δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ὁ συγχρονισμὸς τοῦ δυαδικοῦ συστήματος τοῦ Berzelius βάσει τῶν σημερινῶν γνώσεων ἡμῶν ἐπὶ τῆς δομῆς τοῦ χημικοῦ ἀτόμου. Ἡ θεωρία τοῦ Usanovich τέλος, ἐπιχειρεῖ τὴν ἔλλογον ἐνοποίησην ὄλων τῶν θεωριῶν ἐπὶ τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων, περιλαμβάνουσα πρὸς τούτοις ἐν τῷ πλαισίῳ αὐτῆς καὶ τὰ φαινόμενα τῶν ἀντιδράσεων ὀξειδοαναγωγῆς.

Ἀναμφισβήτητον ἐπιστημονικὴν πρόδοον ἀπετέλεσεν ἡ διατύπωσις τῆς θεωρίας τῆς μεταθέσεως τοῦ πρωτονίου, ἣτις κατέστησε τὰς ἐννοίας «ὀξὺ καὶ βάσις» ἀνεξαρτήτους τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, ὡς ἐπίσης καὶ τῆς θεωρίας τοῦ διαλυτικοῦ ὕγρου, ἣτις ἀπληυθέρωσε τὰς ἐννοίας ταύτας τῶν περιορισμῶν τόσον περὶ ὑπάρξεως ἰόντων ὑδρογόνου ἢ ριζῶν ὑδροξυλίου. ὅσον καὶ τῆς παρατηρήσεως τῆς δράσεως αὐτῶν ἐντὸς ὕδατικῶν μόνον διαλυμάτων. Ἡ ἠλεκτρονιακὴ πάντως θεωρία τῶν ὀξέων καὶ βάσεων ἐπισκοποῦσα τὰς ἐνώσεις ταύτας ἀνεξαρτήτως τῆς ὑπάρξεως ἐν τῷ μορίῳ αὐτῶν οἰοῦδήποτε χαρακτηριστικοῦ στοιχείου καὶ τῆς παρουσίας ἢ μὴ διαλυτικοῦ ὕγρου κατὰ τὰς ἀντιδράσεις, καὶ ἐπιτρέπουσα πρὸς τούτοις τὴν διὰ τῆς παρατηρήσεως τῶν ἠλεκτρονιακῶν τύπων πρόρρησιν τῶν ὀξίνων ἢ βασικῶν ἐκάστης ἐνώσεως ἰδιοτήτων, ἀναλόγως τῶν εἰδικῶν ἐκάστης ἀντιδράσεως συνθηκῶν, ἀπέκτησε κατὰ πολὺ γενικωτέραν σημασίαν τῶν λοιπῶν θεωριῶν, αἵτινες δύναται νὰ θεωρηθοῦν ὡς εἰδικαὶ ταύτης περιπτώσεις.

Κυρίως εἰπεῖν, οἱ διδόμενοι σύγχρονοι ὁρισμοὶ τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων ἀποτελοῦν οὐχὶ νέας θεωρίας ὑπὸ τὴν στενὴν τοῦ ὄρου ἔννοιαν, ἀλλὰ μᾶλλον νέους τρόπους ἐκφράσεως καὶ διατυπώσεως τῆς φύσεως τῶν ἀντιδράσεων τῶν ἐνώσεων αὐτῶν. Ὅπως δὲ ποτε ὅμως ἐπιβάλλεται, ὅπως τὰ δεδομένα τῶν θεωριῶν αὐτῶν εἶναι γνωστὰ καὶ ἡ ἐφαρμογὴ αὐτῶν πρόχειρος εἰς τοὺς ἀσχολουμένους εἰς τὴν ἔρευναν ἐπιστήμονας, καθ' ὅσον βάσει αὐτῶν δύναται σαφῆ νὰ ἐξαχθοῦν θεωρητικὰ καὶ πρακτικὰ συμπεράσματα ἐπὶ τῶν ὑπὸ παρατήρησιν φαινομένων.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Brönsted, J. N.* : Zur Theorie der Säure-Basen-Funktion. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **61**, 2049 (1928).  
*Emeléus, H. J.* καὶ *J. S. Anderson* : Modern Aspects of Inorganic Chemistry.  
*Franklin, E. C.* : Systems of Acids, Bases and Salts. Journal of the American Chemical Society **46**, 2137 (1924).  
*Germann, A. F. O.* : A General Theory of Solvent Systems. Journal of the American Chemical Society **47**, 2461 (1925).  
*Hückel, W.* : Anorganische Strukturchemie, 1948.  
*Luder, W. F.* καὶ *S. Zuffanti* : The Electronic Theory of Acids and Bases, 1947.  
*Ἀσκητοπούλου Κ.* : Ἡ Σύνταξις τοῦ χημικοῦ Μορίου, 1946.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Διαχωρισμὸς Βάμβακος καὶ Rayon ἢ Βάμβακος καὶ ὀξικῆς μετάξης διὰ ἀναλυτικὸς σκοποῦς.**  
 Ὑπὸ *Oskar Heim Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 22 σ. 360 (1950).

Ἡ προτεινομένη μέθοδος ἐπιτελεῖ πλήρη διαχωρισμὸν τοῦ βάμβακος καὶ τοῦ rayon ἢ βάμβακος καὶ ὀξικῆς μετάξης εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου διὰ χρησιμοποίησιν διαλύματος ψευδαργυρικοῦ νατρίου καὶ θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου. Τὰ διαλύματα διηθοῦνται εὐκόλως χωρὶς νὰ ἀπαιτεῖται νὰ χωρισθῆ τὸ δείγμα. Ἡ μέθοδος αὕτη παρουσιάζει ἱκανοποιητικὰ πλεονεκτήματα ἔναντι τῆς μέχρι σήμερον—χρησιμοποιοῦσης θειοκυανικῶν ἀσβέστιον. Ἡ ζελατινώδης κατάστασις τῆς διαλύσεως rayon εἰς θειοκυανικὸν ἀσβέστιον (μὲ τὴν παλαιὰν μέθοδον) προκαλεῖ μεγάλαν δυσκολίαν εἰς τὸν διαχωρισμὸν τῶν δύο ἰνῶν καὶ δίδει ἀβέβαια ἀποτελέσματα. Καθαρὸς βάμβαξ δύναται νὰ παραμείνῃ ἐντελῶς ἀδιάλυτος εἰς τὸ διάλυμα τοῦ ψευδαργυρικοῦ νατρίου—θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου, ἀλλὰ ἐπειδὴ τὰ βαμβακερὰ ὑφάσματα ἔχουν ποικίλην προέλευσιν ὅσον ἀφορᾷ τὴν κατεργασίαν ποῦ ἔχουν ὑποστῆ, τὴν λεύκανσιν, τὸν χρόνον ἀποθηκεύσεως, τὴν ἀποσύνθεσιν εἰς τὸ φῶς, κ.λ.π. τὸ ποσὸν ἀποσυνθέσεως δύναται νὰ θεωρηθῆ ὅτι ὀφείλεται εἰς τὴν διαλυτότητα. Ἡ ἀποσύνθεσις ἐν τούτοις εἶναι συνήθως μικρὰ ἐπὶ παραδείγματι 0,5—1%, εἰς ὥρισμένον ἀριθμὸν δειγμάτων ποῦ ἐδοκιμάσθησαν.

Μία διόρθωσις 0,7% γίνεται ἢ ὁποῖα προστίθεται

ὅταν τὸ ἀποτέλεσμα ἐκφράζεται ἐπὶ τοῖς % βάμβακος καὶ ἀφαιρεῖται ὅταν ἐκφράζεται ἐπὶ τοῖς % rayon διὰ βαμβακερὰ ὑποστάνα εἰδικὴν κατεργασίαν καὶ μία διόρθωσις 0,5% γίνεται διὰ τὰ βαμβακερὰ ὅταν ἔχουν ὑποστῆ εἰδικὴν κατεργασίαν καὶ μερικῶς εἶναι μερσερισμένα. Αὐτὸ εἶναι τὸ ποσὸν τὸ ὁποῖον χάνεται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς κατεργασίας μὲ τὸ διαλυτικὸν μέσον.

#### Τρόπος ἐργασίας.

Τὸ διάλυμα παρασκευάζεται ἀπὸ 20 μέρη NaOH, 9 ZnO καὶ 51 μέρη H<sub>2</sub>O διὰ προσθήκης ὕδατος ἴσου πρὸς τὸ NaOH καὶ ἀναδεύσεως μέχρις ὅτου ὄλον τὸ ZnO διαλυθῆ. Τότε ψύχουμεν καὶ προσθέτομεν τὸ ὑπόλοιπον ὕδωρ. Αὐτὸ τὸ διάλυμα εἶναι σταθερὸν καὶ δὲν ἀποχωρίζονται ἀπὸ αὐτὸ κρυσταλλοὶ ψευδαργυρικοῦ νατρίου. Ἡ τελικὴ σύνθεσις τοῦ διαλυτικοῦ μέσου εἶναι:

Καυστικὸν νάτριον	10
Ὄξειδιον ψευδαργύρου	4,5
Θειοκυανικὸν ἀμμώνιον	10

Διὰ δειγμάτων 4 γρ. περίπου χρησιμοποιούμεν 100 γρ. διαλυτικοῦ μέσου γενομένου δι' ἀναμίξεως 40 γρ. ἐκ τοῦ διαλύματος ψευδαργυρικοῦ νατρίου μὲ 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O καὶ φέρομεν τὸ δείγμα εἰς τὸ διάλυμα ἐπὶ ὀλίγα λεπτά ὅτε τοῦτο διαστέλλεται καὶ διασκορπίζεται τὸ πλεῖστον τοῦ rayon. Προσθέτομεν 10 γρ. θειοκυανικοῦ

άμμωνίου και εξακολουθούμεν την κατεργασίαν τοῦ δείγματος ἐπὶ ἕνα περίπου λεπτόν. Χύνουμεν τὸ ὑγρὸν διὰ μέσου ἐνὸς Gooch χρησιμοποιούντες μικρὰν ἐκμύζην. Διὰ τῆς πιέσεως με ἐλαστικὸν πῶμα ἀπομακρύνουμεν κατὰ τὸ δυνατόν περισσότερο ὑγρὸν. Ἐνας σάκκος ἀπὸ δικτυωτῶν nylon δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἀντὶ Gooch.

Προσθέτομεν πάλιν 40 γρ. ἐκ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ 50 cm<sup>3</sup> ψυχροῦ ὕδατος κατεργαζόμενοι τὸ δείγμα, προσθέτομεν 10 γρ. θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου καὶ πιέζομεν ἀρκετὰ ἐπὶ ὀλίγα λεπτά. Ἀπομακρύνουμεν τὸ ὑγρὸν διὰ μέσου τοῦ Gooch ὅπως ἔγινε προηγουμένως.

Προσθέτομεν 40 cm<sup>3</sup> ὕδατος καὶ 10 cm<sup>3</sup> πυκνῆς ἀμμωνίας καὶ κατεργαζόμεθα τὸ δείγμα μετὰ τὸ ἐλαστικὸν πῶμα. Ἀπομακρύνουμεν τὸ ὑγρὸν διὰ τοῦ Gooch. Ἐπαναλαμβάνομεν τὴν κατεργασίαν με θερμὸν ὕδωρ, εἴτα με θερμὸν 5% ὀξικὸν ὄξύ καὶ τελικῶς με θερμὸν ὕδωρ. Αὕτῃ ἡ κατεργασία γίνεται διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ Zn. Ἐν τούτοις σημαντικὰ ποσὰ ἐξ αὐτοῦ μένουσιν.

Μία τελικὴ κατεργασία με ἀλκοόλην δύναται νὰ ἐλαττώσῃ τὸν χρόνον τῆς ζηράσεως. Ὁ περιεχόμενος Zn ἐντὸς τοῦ ἀδιαλύτου ὑλικοῦ εἶναι ἀμελητέος—0,1% συνολικὴ τέφρα.

M. N. BARNABAS

**Μέθοδος ποιοτικῆς ἀνίχνευσεως σακχαρόζης, γλυκόζης, φρουκτόζης, μαλτόζης καὶ λακτόζης ἐν μίγματι, παρουσίᾳ ἀμύλου καὶ δεξτρινῶν.** Ὑπὸ T. W. Whitehead καὶ W. C. Bradbury, (University of Georgia, Athens, Ga.) ἐκ τοῦ Analytical Chemistry τομ. 22 σελ. 651—3 (1950).

Ἡ πορεία τῆς ἀναλύσεως ἔχει ἐν συντομίᾳ οὕτω: Κατεργαζόμεθα τὸ δείγμα με αἰθυλικὴν ἀλκοόλην 90%, ὅποτε ἀποχωρίζομεν τὴν φρουκτόζην, ὡς εὐδιάλυτον, τῶν ἄλλων συστατικῶν.

Κατεργαζόμεθα τὰ ἀδιάλυτα συστατικὰ με ἀλκοόλην 50%, ὅποτε ἀποχωρίζομεν τὴν λακτόζην, ὡς ἀδιάλυτον, τῶν ἄλλων σακχάρων.

Εἰς μέρος τοῦ διηθήματος ἀνίχνευομεν τὴν σακχαρόζην, εἰς δὲ τὸ ὑπόλοιπον διαχωρίζομεν τὰ δύο ἐναπομείναντα σάκχαρα γλυκόζην καὶ μαλτόζην, ἐκ τῆς διαφόρου διαλυτότητος τῶν ὀξαζονῶν τῶν εἰς τοὺς 87°C.

#### Προδοκιμασία.

Ἐάν τὸ πρὸς ἐξέτασιν δείγμα εἶναι ὑγρὸν λαμβάνομεν 3ml. Ἐάν εἶναι στερεὸν λαμβάνομεν 50mg τὰ ὅποια διαλύομεν εἰς 3ml ὕδατος καὶ διηθοῦμεν ἐάν ἡ διαλυτοποίησις δὲν εἶναι τελεία. Ἐκπλύνομεν ἐκάστοτε με 0,5ml ὕδατος μέχρις ὅτου λάβομεν διηθήμα 3ml καὶ ἐκτελοῦμεν τὴν ἀντίδρασιν Molisch.

Ἐάν ἡ ἀντίδρασις εἶναι θετικὴ διαλύομεν 0,5g ἐκ τοῦ στερεοῦ δείγματος ἐντὸς 50ml ὕδατος, διηθοῦμεν ἐάν εἶναι ἀνάγκη, καὶ ἐκπλύνομεν ἐκάστοτε με μικρὰ ποσὰ ὕδατος, μέχρις ὅτου λάβομεν 50ml διηθήματος.

Ἐάν τὸ πρὸς ἐξέτασιν δείγμα εἶναι ὑγρὸν, διαλύομεν 10ml αὐτοῦ δι' ὕδατος εἰς τὰ 50ml.

Ρίπτομεν τὰ 50ml ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως, περιέχοντος 50ml ἀντιδραστηρίου Fehling, καὶ τοποθετοῦμεν αὐτὸ ἐντὸς ζέοντος ὕδατος ἐπὶ 5'.

Χρησιμοποιούμεν διὰ τὴν κυρίως ἀνάλυσιν 4g δείγματος ἐάν δὲν σχηματισθῆ ἴζημα, 2g ἐάν τὸ σχηματισθῆ ἴζημα εἶναι περίπου 150mg καὶ 1g ἐάν εἶναι περισσότερο.

Προτοῦ προβοῦμεν εἰς τὴν κυρίως ἀνάλυσιν ἀποχρωματίζομεν τὸ δείγμα ἐάν εἶναι ἰσχυρῶς χρωματισμένον, καὶ προανίχνευομεν τὴν φρουκτόζην.

#### Κυρίως ἀνάλυσιν.

1.—Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις τῆς φρουκτόζης. Ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως, 150ml. θέτομεν 1g, 2g ἢ 4g δείγματος ἀναλόγως, ὡς ἀνωτέρω ἀναφέρεται.

Προσθέτομεν 50ml αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 90%, ἀναμιγνύομεν καλῶς δι' ὑαλίνου ράβδου, καλύπτομεν δι' ὑάλου καὶ ἀφίνομεν ἐπὶ 45', ἀνιμνύοντες ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν.

Διηθοῦμεν τὸ μίγμα δι' ἠθμοῦ (Whatman No 40) καὶ συλλέγομεν τὸ διηθήμα ἐντὸς φιάλης Erlenmeyer τῶν 125ml. Μεταφέρομεν τρεῖς τὸ διηθήμα ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ καὶ τέλος συμπυκνοῦμεν μέχρι ὄγκου 10ml.

Λαμβάνομεν 2ml, προσθέτομεν 1ml διαλύματος NaOH 1,5% καὶ 1ml ἀντιδραστηρίου δινιτρο-σαλικυλικοῦ ὀξέως, (διαλύομεν 2g 3,5—δινιτρο-σαλικυλικοῦ ὀξέος ἐντὸς θερμοῦ ὕδατος 80°—90° C καὶ προσθέτομεν 10ml διαλύματος Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 20%.) Μετὰ τὴν ψύξιν ἀραιοῦμεν εἰς τὰ 100ml δι' ὕδατος, καὶ ἀφίνομεν ἐπὶ 2 ὥρας εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου.

Ἐρυθροπορτοκαλλιοχρους χροιά μαρτυρεῖ τὴν ὑπαρξιν φρουκτόζης εἰς ποσὰ ἄνω τῶν 5mg.

2.—Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις τῆς λακτόζης.

Ἐκπλύνομεν τὰ ἀδιάλυτα με 10ml αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 90%, πρὸς τελείαν ἐκδίωξιν τῆς φρουκτόζης, καὶ τοποθετοῦμεν τὸν ἠθμόν μετὰ τῶν ἀδιαλύτων ἐντὸς χοάνης Büchner πρὸς τελείαν ἀπομύζην τοῦ ὑγροῦ.

Μεταφέρομεν εἴτα ἐντὸς ποτηρίου τῶν 150ml, κατεργαζόμεθα καλῶς με 20ml αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 50% καὶ διηθοῦμεν τὸ μίγμα δι' ἠθμοῦ.

Ἐκπλύνομεν πεντάκις με 10ml αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 50% ἐκάστοτε. Ἀπορρίπτομεν τὰ ὑγρά ἐκπλύσεως.

Μεταφέρομεν τὸ ἴζημα ἐντὸς μικροῦ ποτηρίου, διαλύομεν εἴτα εἰς 5ml ὕδατος, διηθοῦμεν ἐάν εἶναι ἀνάγκη, καὶ προσθέτομεν 0,5ml διαλύματος ὀξικοῦ ὀξέος 50% καὶ 0,5ml φαινυλδραζίνης.

Ἀνακινούμεν καλῶς τὸ μίγμα, μεταφέρομεν εἰς δοκιμαστικὸν σωλῆνα ἐμβαπτισμένον ἐντὸς ὑδρολούτρου θερμοκρασίας 87°C.

Μετὰ πάροδον 45' χύνομεν ταχέως τὸ μίγμα ἐντὸς χοάνης Büchner. Προσθέτομεν 59ml ὕδατος εἰς τὸ διηθήμα καὶ ἀφίνομεν νὰ ψυχθῆ εἰς τοὺς 20°C.

Ὁ σχηματισμὸς κιτρίνου ἴζηματος μαρτυρεῖ τὴν ὑπαρξιν λακτόζης.

3.—Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις τῆς σακχαρόζης. Τὸ ἀνωτέρω διηθήμα ὀξικοῦ ὄγκου 20ml, συμπυκνοῦμεν εἰς τὸ ἡμισ, προσθέτομεν 10ml ὕδατος καὶ χωρίζομεν εἰς δύο μέρη τῶν 5ml καὶ 15ml.

Εἰς τὸ πρῶτον προσθέτομεν 4 σταγόνας διαλύματος νιτρικοῦ κοβαλτίου (διαλύομεν 5g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O εἰς 50ml ὕδατος, προσθέτομεν 1 σταγόνα 15N νιτρικοῦ ὀξέος καὶ συμπληροῦμεν με ὕδωρ εἰς τὰ 100ml) καὶ 2 σταγόνας διαλύματος KOH 50%. Ἀνακινούμεν τὸ μίγμα καὶ τὸ ἀφίνομεν νὰ ἡρεμήσῃ 1'.

Ἡ ἐμφάνισις κυανῆς, χρώματος ἀμεθύστου, χροιάς μαρτυρεῖ τὴν παρουσίαν σακχαρόζης.

Ἡ ἀνίχνευσις δύναται ἐπίσης νὰ ἐπιτευχθῆ διὰ τῆς ἀντιδράσεως Raybin με διαζω ουρακίλην.

4.—Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις μαλτόζης καὶ γλυκόζης.

Εἰς τὸ δεύτερον μέρος, ὄγκου 15ml προσθέτομεν 1,5ml ὀξικοῦ ὀξέος 50%, καὶ 1,5ml φαινυλδραζίνης.

Ἀνακινούμεν καλῶς, μεταφέρομεν εἰς δοκιμαστικὸν σωλῆνα ἐμβαπτισμένον ἐντὸς ὑδρολούτρου θερμ. 87°C, καὶ ἐπιταχύνομεν τὴν κρυστάλλωσιν διὰ προστριβῆς τῶν τοιχωμάτων τοῦ σωλῆνος δι' ὑαλίνης ράβδου.

Μετὰ πάροδον 45' διηθοῦμεν διὰ χοάνης Büchner. Ἡ παρουσία κιτρίνων κρυστάλλων ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ μαρτυρεῖ τὴν ὑπαρξιν γλυκόζης.

Προσθέτομεν 50ml ὕδατος εἰς τὸ διηθήμα καὶ ψύχομεν εἰς τοὺς 20°C. Ὁ σχηματισμὸς κιτρίνου κρυστάλλικοῦ ἴζηματος μαρτυρεῖ τὴν ὑπαρξιν μαλτόζης.

Ἡ ἐπαλήθευσις τῶν ὀξαζονῶν γίνεται μικροσκοπικῶς

Ὁ ἀναφερόμενος τρόπος ἐργασίας, εἶναι ταχύς, ἀπλοῦς καὶ εὐρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς ἀναλύσεις τροφίμων, ὅπου ἡ παρουσία ἄλλων σακχάρων ἀποκλείεται, ἀφ' ἐνὸς λόγῳ τῆς ὑψηλῆς τιμῆς καὶ ἀφ' ἑτέρου λόγῳ τοῦ χαμηλοῦ βαθμοῦ γλυκύτητος αὐτῶν, ἐκτὸς βεβαίως ὄρισμένων πεντοζῶν, καθὼς ἐπίσης τῆς μαννόζης καὶ τῆς ραφινόζης. Τὰ σάκχαρα ὅμως αὐτὰ συνήθως δὲν ἀπαντῶνται.

A. ΣΤ. ΑΝΔΡΕΟΥ



**Προσδιορισμός βορίου εις μαγνησίτην ( $MgCO_3$ ) και κεκαυμένην μαγνησίαν ( $MgO$ )** υπό W. M. Hazel και G. H. Ogilvie (Norton Co. Research Lab., Chippawa, Canada.) Έκ του Analytical Chemistry τομ. 22, σελ. 697—9 (1950).

Έντός σφαιρικής φιάλης με έσφυρισμένον στόμιον, χωρητικότητας 250—300 ml, προσθέτομεν 5g δείγματος και 35 ml 6 N HCl. Συνδέομεν με κάθετον ψυκτήρα και θερμαινομεν ελαφρώς μέχρι διαλύσεως του δείγματος. Διακόπτομεν την θέρμανσιν, ψύχομεν το διάλυμα, και εκπλύνομεν τον ψυκτήρα. Λύομεν την συσκευήν και προσθέτομεν στάγδην διάλυμα NaOH 10%, μέχρι έξουδετερώσεως. Χύνομεν το διάλυμα βραδέως και υπό συνεχή ανακίνησιν έντός όγκομετρικής φιάλης, χωρητικότητας 500ml, περιεχούσης 15g NaOH και 2g  $Na_2CO_3$  έντός 50ml ύδατος. Ψύχομεν, συμπληρούμεν και αναμειγνύομεν καλώς. Διηθοϋμεν διά ξηρού ήθμου και μεταφέρομεν διά σιφωνίου 100ml έκ του διηθήματος έντός ποτηρίου ζέσεως, έκ βοριοπυριτιούχου ύαλου, χωρητικότητας 250 ml. Προσθέτομεν 4 σταγόνας δείκτου π-νιτροφαινόλης και ρυθμίζομεν το διάλυμα εις  $PH=7$ . Θερμαινομεν επί 1 ώραν εις τους 65°C και διηθοϋμεν έντός φιάλης κενού, χωρητικότητας 1l, δι' ήθμου διαμέτρου 9 cm. Όξινίζομεν το διήθημα με HCl 1:1 χρησιμοποιούντες τον αυτόν δείκτην και προσθέτομεν επί πλέον περί τας 3 σταγόνας όξέος. Θερμαινομεν προσεκτικώς την φιάλην κενού, μέχρις ότου ή θερμοκρασία του διαλύματος ανέλθη εις τους 70°C και κατόπιν συνδέομεν αυτήν με συσκευήν κενού. Ζέομεν υπό ήλαττωμένην πίεσιν, λαμβάνοντες τας καταλλήλους προφυλάξεις, μέχρι τελείας εκδιώξεως του διοξειδίου του άνθρακος. Ψύχομεν, εκπλύνομεν το πώμα και το έσωτερικόν της φιάλης διά βρασθέντος και ψυχθέντος ύδατος και ρυθμίζομεν έκ νέου το διάλυμα εις  $PH=7$ . Όγκομετροϋμεν με διάλυμα 0.1 N NaOH τη προσθήκη 1ml δείκτου φαινολοφθαλεΐνης και 1g μαννιτόλης (μαννίτου). Έκτελοϋμεν πλήρη λευκόν προσδιορισμόν. Η διαφορά των ml 0.1 N NaOH πολλαπλασιαζομένη επί 0,001082 και επί εκατόν, παρέχει την επί τοις εκατόν περιεκτικότητα του δείγματος εις βόριον. Η μέθοδος είναι ακριβής, απαιτεί όλιγον χρόνον, δέν επηρεάζεται από τας συνηθείς ξένας προσμίξεις, και παρυσιάζει ιδιαίτερον πρακτικόν ένδιαφέρον.

A. ΣΤ. ΑΝΔΡΕΟΥ

BIBΛΙΟΚΡΙΣΙΑ—BIBLIA

**Η Έλληνική Ανόργανος χημική όνοματολογία.** Έπό του καθηγητού κ. Κωνστ. Ασκητοπούλου Σχήμα 8ον σελ. 24 Αθήναι 1950.

Εις το έξ 24 σελίδων επί άριστου χάρτου έκτυπωμένον φυλλάδιον, ό συγγραφεύς επιχειρεί την διάδοσιν της διεθνώς πλέον παραδεδεγμένης χημικής όνοματολογίας της άνοργάνου χημείας. Εις τας 18 κεφάλαια του φυλλάδιου τούτου προτείνονται συγκεκριμένοι κανόνες προσαρμογής της ελληνικής προς την διεθνή όνοματολογίαν των άνοργάνων ένώσεων. Ό Συγγραφεύς ασχολείται διεξοδικώτερον με το κεφάλαιον των όξυγονούχων όξέων όπου ούτος μάς παρέχει διά μεγάλο αριθμού παραδειγμάτων την όνοματολογίαν των όξέων του θείου, φωσφόρου, άζώτου και βορίου όπως επίσης και με το κεφάλαιον των ίσοπολυοξέων και των άλάτων αυτών το όποιον πλουτίζει με παραδείγματα επί των βορικών, πυριτικών, μολυβδαινικών, βολφραμικών και βαναδικών άλάτων.

Τα κεφάλαια ταυτα είναι: Όνομασία και χημικοί τύποι—στοιχεία—διεύρυνσις του συμβολισμού των

στοιχείων—ένώσεις του δευτέρου—όνομασία ομάδων ένώσεων—όνομασία δυαδικών ένώσεων—άπόδοσις της ποσοτικής σχέσεως των στοιχείων—μεταλλικαί ένώσεις—όξειδια—ύπεροξειδια—τριαδικαί, τετραδικαί κλπ. ένώσεις—όξυγονούχα όξέα—άλατα—ένώσεις άνωτέρας τάξεως—ίσοπολυοξέα και άλατα αυτών—έτεροπολυοξέα και άλατα αυτών—διπλα άλατα—ένώσεις διά προσθήκης και τέλος όργανοπυριτικά ένώσεις.

Μέχρι τουδε ύπήρχε μόνον μία μελέτη του καθηγητού κ. Γ. Ματθαιοπούλου όσον άφορā την ελληνικήν χημικήν όνοματολογίαν των όργανικών ένώσεων. Το έργον του καθηγητού κ. Κ. Ασκητοπούλου έρχεται να συμπληρώση το κενόν όσον άφορā την άνοργάνον χημικήν όνοματολογίαν και είθε οι άσχολούμενοι με την εκπαίδευσιν διδάσκαλοι της χημείας, υιοθετούντες τουτο να παράσχουν την δυνατότητα εις τους μέλλοντας έπιστήμονας και έρευνητάς, της εύχεροϋς και άπροσκόπτου χρησιμοποίησεως ξενογλώσσων περιόδικων και συγγραμμάτων.

Γ. Μ. ΔΡΙΚΟΣ

**Έμπορευματολογία.** Έπό Νικολ. Γ. Μάνθου, έμπορευματολόγου χημικού, καθηγ. έμπορευματολογίας κ.τ.λ. Αθήναι. Σχήμα 8ον, σελ. 128.

Εις το μικρόν και εύχρηστον αυτό βιβλίον του κ. Ν. Γ. Μάνθου ύπάρχουν πλείοσι όσαι πληροφορία διά τα ελληνικά έθνικά προϊόντα και τα κυριώτερα έμπορεύματα που ένδιαφέρουν γενικώς τους άσχολούμενους με την παραγωγήν και το έμπόριον. Σύντομον, εύληπτον και με καλήν διάταξιν της ύλης έπιτρέπει εις τον άναγνώστην να άποκτήση εύκόλως μίαν γενικήν ιδέαν διά τα περισσότερα έμπορεύματα που ένδιαφέρεται, χωρίς να άπαιτείται προς τουτο ή άνάγνωσις πολλών και διαφόρων βιβλίων τα όποια δυσκόλως είναι προσιτά εις τους μη ειδικούς. Δέν είναι βιβλίον δι' ειδικούς αλλά προορίζεται διά το κοινόν που ασχολείται με το έμπόριον.

Το βιβλίον τουτο διαίρεΐται εις τρία μέρη. Το πρώτον μέρος (πρώτον βιβλίον) ασχολείται με τα όργανικά έμπορεύματα (άμυλώδη, σακχαρώδη, οίνοπνευματώδη, έλαιώδη, λευκαματώδη, εύφραντικά, ύφαντικās ύλας, κυτταρινώδη, πλαστικά, δέρματα, καύσιμα). Εις το δεύτερον μέρος (πρώτον βιβλίον) άναφέρονται τα άνοργανα έμπορεύματα όπως τα μέταλλα και κράματα, διάφορα χημικά προϊόντα, τα ύαλικά, τα φυσικά και χημικά λιπάσματα, διάφορα προϊόντα άργίλλου, αι κυριώτεροι οικοδομικαί ύλοι κ.τ.λ. Εις το τρίτον μέρος (δευτερον βιβλίον) περιέχονται στοιχεία χημείας που άπαιτούνται διά την μελέτην της συντόμου αυτής έμπορευματολογίας.

Το βιβλίον αυτό δέν έχει τας άπαιτήσεις μιδς πλήρους συστηματικής έμπορευματολογίας. Είναι ένα μικρόν έγχειρίδιον έμπορευματολογίας, που θα έξυπηρετήση και θα βοηθήση εις πολλās περιπτώσεις τον κόσμον ό όποιος ασχολείται με το έμπόριον των ειδών που περιγράφονται. Αν ύπήρχε δε και εις αλφabetικός πίναξ των περιεχομένων εις το τέλος του βιβλίου, ή έξυπνέτησις αυτής θα ήτο εύκολώτερα.

MIX. ©. ΔΕΦΝΕΡ

**Πολυεδικόν πρόγραμμα Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.** Έπό του καθηγητού κ. Βασιλείου Κυριαζοπούλου, Σχ. 8ον σελ. 34 μετά πινάκων και ένός σχεδιαγράμματος. Θεσσαλονίκη 1950.

**Συμβολή στη λύση του προβλήματος για τη φύση της άκτινοβόλου ένέργειας** Έπό του χημικού κ. Εύαγγελου Σκυλακάκη, Σχ. 8ον σελ. 16 Αθήναι 1950.

## ΙΟΥΛΙΟΣ ΔΑΛΙΕΤΟΣ

Θύμα τραγικού δυστυχήματος απέβιωσε εν τῇ ἀκμῇ εἰσέτι τῆς πνευματικῆς καὶ ἐπιστημονικῆς του δράσεως διακεκριμένος ἐπιστήμων, ἐπαγωγὸς ἀκαδημαϊκὸς διδάσκαλος, ἐνάρετος ἄνθρωπος καὶ ἐξαιρετος Ἕλλην, ὁ Ἰούλιος Δαλιέτος.

Ὁ Ἰούλιος Δαλιέτος, γόνος πατριαρχικῆς οἰκογενείας, ἐγεννήθη ἐν Κερκύρα τῷ 1896. Μετὰ τὰς ἐγκυκλίους του σπουδὰς, ὅτε τὸ πρῶτον ἐγένοντο ἀντιληπτὰ τὰ ἐξαιρετικὰ πνευματικά του προσόντα, τὸ ἦθος καὶ ἡ φιλομάθειά του, μετέβη εἰς Μόναχον τῆς Γερμανίας, ἐνθα μετὰ τετραετὴ φοίτησιν εἰς τὸ ἐκεῖ Πολυτεχνεῖον ἔλαβε τὸ θέρους τοῦ 1918 τὸ πτυχίον τοῦ χημικοῦ - μηχανικοῦ. Ἐργασθεὶς ἐν συνεχείᾳ ἐπὶ διετίαν παρά τῷ διασημῷ καθηγητῇ Lintner, ἀνηγορεύθη τῷ 1920 διδάκτωρ τῆς Χημείας τοῦ Πολυτεχνείου τοῦ Μονάχου, ἐκπονήσας διατριβὴν μὲ θέμα «Zur Kenntnis des Klopfer'schen Vollkornroggenmehls», πλήρη ἀξιολόγων ἰδίων παρατηρήσεων καὶ συμπερασμάτων, δημοσιευθεῖσαν ὡς ἐκ τούτου ὀλοκληρον εἰς τὸ περιοδικὸν Zeitschrift für das gesamte Brauwesen, τόμος 22, σελ. 1368 κ. ἑ.

Ἐξεπόνησε καὶ ἐδημοσίευσε περαιτέρω 24 ἐν ὄλῳ πειραματικὰς ἐργασίας καὶ μονογραφίας ἐπὶ εἰδικῶν θεμάτων, καταστήσας διὰ τῶν τελευταίων εὐρύτερον ἐν Ἑλλάδι γνωστὰς τὰς συγχρόνους τῆς διεθνοῦς ἐπιστήμης πρόδους.

Αἱ σπουδαιότεραι πρωτότυποι αὐτοῦ ἐρευνητικαὶ ἐργασίαι, ἐκτὸς τῆς διατριβῆς του, εἶναι αἱ ἑξῆς:

Συμβολὴ εἰς τὴν φυσικοχημικὴν σπουδὴν τῶν πηγαίων, ἀρτεσιανῶν καὶ μεταλλικῶν ὑδάτων τῆς Μακεδονίας. Γεωφυσικαὶ Ἐρευναι, τόμος 1, Θεσσαλονίκη 1926.

Παρατηρήσεις περὶ τῆς καταλυτικῆς δράσεως τοῦ λευκοχρύσου, ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ Κ. Μακρή. Ἀκαδημία Ἀθηνῶν, ἀνακοίνωσις 14ης Ἰουνίου 1928.

Συμβολὴ εἰς τὴν μελέτην τῶν συμπλόκων ἀλάτων τοῦ νικελίου. Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 3, σελ. 754 (1928).

Ἐπίδρασις τοῦ κυανικοῦ καλίου ἐπὶ ἀρσενικοῦ, ἀντιμονίου καὶ κασιτέρου. Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 3, σελ. 560 (1931) καὶ Ztschr. f. anorg. Chemie, 217, σελ. 381 (1934).

Ἐπίδρασις ἰόντων ὀξεικοῦ ὀξέος ἐπὶ ἀλάτων τρισθενοῦς χρωμίου. Ztschr. f. anorg. Chemie, 217, σελ. 189 (1934).

Ἀνίχνευσις φωσφορικοῦ ὀξέος ἢ ἄλατος αὐτοῦ ἐν ὑπεροξειδίῳ τοῦ ὑδρογόνου. Ztschr. f. anorg. Chemie, 217, σελ. 350 (1934) καὶ Chimie et Industrie, σελ. 1302 (1934).

Κυανικὸν κάλιον καὶ ἄλατα τρισθενοῦς μολύβδου. Ἀθῆναι 1935.

Ἐξέδωκεν ἐπίσης τὰ ἑξῆς διδακτικὰ συγγράμματα, διὰ τῶν ὁποίων παρεσχέθη εἰς τοὺς σπουδαστὰς καὶ τοὺς νέους ἐπιστήμονας ἡ δυνατότης συγχρονισμένης μορφώσεως εἰς τοὺς κλάδους τῆς Χημείας καὶ τῆς Ἐμπορευματολογίας:

Στοιχεῖα Γενικῆς Χημείας, Ἀθῆναι 1929.

Στοιχεῖα Φυσιογνωσίας, Ἀθῆναι 1929.

Ἐμπορευματολογία, μετὰ τοῦ καθηγ. Σ. Ἐμμανουήλ, Ἀθῆναι 1932.

Στοιχειομετρία, μετὰ τοῦ Γ. Τσατσῶ, Ἀθῆναι 1936. Χημεία Ἀνόργανος καὶ Ὄργανικῆ, μετὰ τοῦ καθηγ. Σ. Ἐμμανουήλ, Ἀθῆναι 1938.

Ἐμπορευματολογία, Ἀθῆναι 1944.

Ἡ ἀγάπη καὶ ἔφεσις τοῦ Ἰουλίου Δαλιέτου πρὸς τὴν καθαρὰν ἐπιστήμην, ἀλλὰ καὶ τὰς πολυσχιδεῖς αὐτῆς πρακτικὰς ἐφαρμογὰς, συνδυαζομένη πρὸς εὐρυμάθειαν, φωτεινὸν νοῦν, ἀκαταπόνητον ἐργατικότητα καὶ ἀδαμάντινον χαρακτήρα, ταχέως ἀνύψωσαν αὐτὸν εἰς τὴν ἀκαδημαϊκὴν ἱεραρχίαν καὶ ἀνέδειξαν αὐτὸν μεταξὺ τῶν πνευματικῶν τῆς Χώρας ἡγητόρων.

Διετέλεσεν ἐπὶ μακρὰ ἔτη ἐπιμελητὴς τοῦ Φαρμακευτικοῦ Χημείου, ὑφηγητὴς τῆς Ἀνοργάνου Χημείας ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ Ἀθηνῶν, καθηγητὴς τῆς Οἰνολογίας καὶ Ζυμοτεχνίας παρά τῇ Ἀνωτάτῃ Γεωπονικῇ Σχολῇ Ἀθηνῶν, Καθηγητὴς τῆς Χημείας κατ' ἀρχάς, τῆς Ἐμπορευματολογίας βραδύτερον παρά τῇ Ἀνωτάτῃ Σχολῇ Οἰκονομικῶν καὶ Ἐμπορικῶν Ἐπιστημῶν, ἀφωσιωθεὶς ἐξ ὀλοκληροῦ εἰς τὸ ὑψηλὸν τοῦ καθηγητοῦ λειτουργήμα. Συνδυάζων ἀρμονικῶς τὸ βάθος τῆς σκέψεως μὲ τὴν καλλιέπειαν τῆς ἐκφράσεως, ἐπετύγχανε μὲ τὴν χαρακτηρίζουσαν αὐτὸν ἀπλότητα νὰ μεταδίδῃ σαφῶς καὶ καταληπτῶς τὰς πολυσυνθετωτέρας τῶν ἐννοιῶν, ἐπιβαλλόμενος ὡς ἀκαδημαϊκὸς διδάσκαλος. Ἐτίμησε τὴν Ἀνωτάτην Ἐμπορικὴν Σχολὴν διὰ τῆς ἐπὶ 22 συνεχῆ ἔτη καρποφόρου διδασκαλίας του καὶ ἐτιμήθη παρ' αὐτῆς ἐκλεγείν κατ' ἐπανάληψιν συγκλητικὸς καὶ Πρύτανις αὐτῆς. Καὶ ὡς Καθηγητὴς καὶ ὡς Πρύτανις καὶ ὡς Πρόεδρος τῆς Ἐφορείας τῆς Λέσχης Σπουδαστῶν, τὴν ὁποίαν αὐτὸς ἴδρυσεν καὶ ἀνέδειξεν, ἀφιέρωσεν ὅλας αὐτοῦ τὰς δυνάμεις διὰ τὴν μόρφωσιν καὶ τὴν πνευματικὴν ἐξύψωσιν τῆς σπουδαζούσης νεολαίας, ἥτις ἐν τῷ προσώπῳ αὐτοῦ εὕρισκε πάντοτε τὸν στοργικὸν προστάτην.

Ὁ Ἰούλιος Δαλιέτος ἐνεσάρκωνε τὸν ἐκπρόσωπον μιᾶς ἰδανικῆς ἑλληνικῆς κοινωνίας, τῆς ὁποίας τὰ ὀλίγα μέλη, ἀπερχόμενα, δὲν ἀνσπληροῦνται, ἀλλὰ καὶ δὲν λησμονοῦνται εὐκόλως. Εὐπατρίδης, εὐγενής, μειλίχιος, ἀνεξίκακος, ἔζησε μὲ ἀληθινὴν πίστιν πρὸς τὸν Θεόν, μὲ θερμὴν ἀγάπην πρὸς τὴν Πατρίδα, μὲ αὐστηρὰν προσήλωσιν πρὸς τὰ αἰώνια ἑλληνικὰ ἰδανικά καὶ μὲ σκοπὸν τοῦ βίου του τὴν εὐσυνειδητὸν ἐκπλήρωσιν τοῦ καθήκοντος. Ὁ Ἰούλιος Δαλιέτος, καίτοι θανὼν, θὰ εὕρισκεται διαρκῶς παρῶν ἐν τῷ πνευματικῷ καὶ κοινωνικῷ βίῳ τῆς Πατρίδος μας, φωτεινὸν παράδειγμα διὰ τὸς νεωτέρους ἐπιστήμονας.

Κ. Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΣ