

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή : Κ. Γ. Μακρῆς, Π. Δ. Μόσχος, Μ. Δ. Γεωργαλάκης, Γ. Σ. Σταθουλόπουλος  
 Ο. Ι. Στεφανόπουλος, Δ. Α. Καραθανάσης, Θ. Α. Μαυριδόπουλος

## ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΡΙΖΩΝ ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΑΡΑΪΔΡΟΓΟΝΟΥ

\*Υπό G.-M. SCHWAB και ΕΛΛΗΣ ΑΓΑΛΛΙΔΟΥ

Ειδήχθη τῇ 20ῇ Ἰουνίου 1939.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

#### I. Ὅρισμός τῶν δύο μορφῶν τοῦ ὑδρογόνου.

Τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓν πρωτόνιον, ὡς πυρῆνα, περὶ τὸ ὁποῖον περιστρέφεται ἓν ἠλεκτρόνιον, καὶ δύο τοιαῦτα ἄτομα συνέρχονται πρὸς σχηματισμὸν τοῦ μορίου τοῦ ὑδρογόνου. Ἡ κυματομηχανικὴ καὶ ἡ ἀρχὴ τοῦ Pauli καθορίζουν τελειῶς τὴν κατάστασιν τῶν δύο ἠλεκτρονίων τοῦ μορίου, ἐνῶ ἀντιθέτως ὑπάρχουν δύο δυνατοὶ τρόποι συνδυασμοῦ τῶν πρωτονίων, τῶν ἀποτελούντων τὸν πυρῆνα τοῦ μορίου, οὕτως ὥστε νὰ ἐμφανίζονται εἰς τὴν φύσιν τὰ μόρια τοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ δύο διαφόρους μορφάς.

Διὰ τὰ πρωτόνια, ἀκριβῶς ὅπως καὶ διὰ τὰ ἠλεκτρόνια, παραδεχόμεθα, ὅτι ἐκτελοῦν περιστροφικὴν κίνησιν περὶ ἄξονα διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου βάρους των. Ἡ κινητικὴ ροπὴ κάθε περιστροφικῆς κινήσεως εἶναι, ὡς γνωστόν, κβαντοποιημένη, εἶναι δηλαδή πολλαπλάσιον μιᾶς τιμῆς  $\frac{h}{2\pi}$  καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς

ἰδίας αὐτῆς περιστροφικῆς κινήσεως τῶν ἠλεκτρονίων καὶ τῶν πρωτονίων λαμβάνει τὴν τιμὴν  $p_s = s \frac{h}{2\pi}$ , ὅπου  $s$  ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς περιστροφῆς παρίσταται δι' ἀνύσματος, τοῦ ὁποίου ἡ διεύθυνσις δίδει τὴν φοράν τῆς περιστροφῆς μετὰ ἀπόλυτον τιμὴν  $1/2$  καὶ καλεῖται spin.

Ἐκ τούτου προκύπτει, ὅτι δύο εἶναι οἱ δυνατοὶ συνδυασμοὶ τῶν πρωτονίων εἰς τὸ μόριον τοῦ ὑδρογόνου. Ἡ ἰδία περιστροφή των ἢ ἔχει καὶ εἰς τὰ δύο τὴν αὐτὴν φοράν, ὁπότε τὰ spin εἶναι παράλληλα καὶ αἱ τιμαὶ των ἀθροίζονται, ἢ ἔχει ἀντίθετον φοράν, ὁπότε τὰ spin εἶναι ἀντιπαράλληλα καὶ ἀλληλωναιροῦνται. Οὕτω τὸ μόριον ἔχει κινητικὴν ροπήν τοῦ πυρῆνος ἢ ἴσην πρὸς μηδέν καὶ καλεῖται παραὑδρογόνον, ἢ διπλάσιον τῆς ροπῆς ἑνὸς πρωτονίου καὶ καλεῖται ὀρθοὑδρογόνον. Αἱ ὀνομασίαι αὗται τῶν δύο μορφῶν προήλθον ἐξ ἀντιστοιχίας πρὸς τὸ ὀρθο- καὶ παρα-ἥλιον, ἂν καὶ πρέπει ἰδιαίτερώς νὰ τονισθῇ, ὅτι εἰς τὸ ἥλιον ἡ διαφορὰ ἔγκειται

εἰς τὰς ἰδίας περιστροφὰς τῶν ἠλεκτρονίων καὶ οὐχὶ τοῦ πυρῆνος.

Ἡ διαφορὰ αὕτη τῶν δύο μορφῶν τοῦ ὑδρογόνου φαίνεται ἐκ πρώτης ὄψεως μηδαμινὴ καὶ ἄνευ σημασίας, μίαν ὁμῶς ἐκ τῆς κβαντομηχανικῆς προκύπτουσα ἐπέκτασις τῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli τὴν καθιστᾷ λίαν αἰσθητήν. Ὡς γνωστόν, τὸ μόριον ὡς ὅλον ἐκτελεῖ περιστροφικὰς κινήσεις μετὰ κβαντοποιημένην κινητικὴν ροπήν  $p_s = n \frac{h}{2\pi}$ , εἰς τὴν ὁποῖαν ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς

περιστροφῆς  $n$  λαμβάνει ἀκεραίας τιμάς. Ἀποδεικνύεται λοιπὸν, ὅτι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν διὰ τὸ ὀρθο-υδρογόνον, δηλαδή διὰ τὴν παράλληλον κατάστασιν τῶν spin εἶναι δυνατοὶ μόνον οἱ περιττοὶ κβαντικοὶ ἀριθμοὶ περιστροφῆς, ἐνῶ ἀντιθέτως διὰ τὸ παρα-υδρογόνον, δηλαδή διὰ τὴν ἀντιπαράλληλον κατάστασιν τῶν spin, μόνον οἱ ἄρτιοι. Ἡ διαφορὰ αὕτη ἔχει μεγίστην σημασίαν διὰ τὰς φυσικὰς ιδιότητες τῶν δύο μορφῶν, καθὼς θὰ δεῖξωμεν περαιτέρω.

Εἰς τὴν φύσιν ἐμφανίζονται καὶ αἱ δύο μορφαὶ τοῦ ὑδρογόνου καὶ δὴ εἰς μίαν ἀναλογίαν καθοριζομένην τελειῶς ἀπὸ τὴν κβαντομηχανικὴν καὶ τὴν στατιστικὴν καὶ ἐξαρτωμένην ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Διὰ κάθε θερμοκρασίαν δηλαδή ὑφίσταται μίαν ὀρισμένην ἰσορροπία μεταξύ τοῦ παρα- καὶ τοῦ ὀρθο-υδρογόνου, ἀποκαθισταμένη ταχέως ἢ βραδέως, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν.

Τὰ μόρια  $N$  ἑνὸς οἰοῦδήποτε ἀερίου ἐκτελοῦν περιστροφικὰς κινήσεις μετὰ διαφόρους κινητικὰς ροπὰς ἀντιστοιχοῦσας εἰς τοὺς διαφόρους δυνατοὺς κβαντικοὺς ἀριθμοὺς  $n=1,2,3,4$  κ.λ. Ἡ πιθανότης ὁμῶς κατανομῆς τῶν μορίων εἰς τὰς κινητικὰς ταύτας καταστάσεις διαφόρων ροπῶν, τὰς καλουμένας στάθμας περιστροφῆς, εἶναι τελειῶς καθωρισμένη καὶ δίδεται διὰ τῆς ἐξῆς ἐξισώσεως (ἀρχὴ τοῦ Boltzmann):

$$N = A + Ae^{-\epsilon_1/kT} + Ae^{-\epsilon_2/kT} + \dots + Ae^{-\epsilon_j/kT}$$

$$(1) \quad N = A \sum_0^j e^{-\epsilon_j/kT}$$

όπου Ν ο συνολικός αριθμός των μορίων, Α ο αριθμός των μορίων εις την βασικήν στάθμην, ήτοι εις την στάθμην τήν αντίστοιχούσαν εις κβαντικόν αριθμόν περιστροφής  $n=0$  και  $E_j$  τὸ πλεόνασμα τῆς κινητικῆς ἐνεργείας περιστροφῆς τῆς στάθμης με κβαντικόν αριθμόν  $n=j$  ἐν σχέσει πρὸς τὴν βασικὴν στάθμην. Ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις ἰσχύει μόνον ὅταν ὅλαι αἱ στάθμαι περιστροφῆς εἶναι ἐξ ἴσου α priori πιθαναί. Τὸ  $E_j$  ἀντιστοιχεῖ εἰς μὲν τὸ παρα-υδρογόνον, ὅπου μόνον οἱ ἄρτιοι κβαντικοὶ ἀριθμοὶ  $n$  εἶναι δυνατοί, εἰς στάθμας περιστροφῆς με ἄρτίας τιμὰς τοῦ  $n$ , ἐνῶ ἀντιθέτως εἰς τὸ ὀρθο-υδρογόνον εἰς στάθμας με περιττὰς τιμὰς τοῦ  $n$ .

Πρὸς τούτοις προκύπτει εὐκόλως, ὅτι ἡ πιθανότης τῆς παραλλήλου κατατάξεως τοῦ spin εἶναι τρεῖς φορές μεγαλύτερα ἀπὸ τὴν ἀντιπαράλληλον. Αὐτὸ συμβαίνει διὰ κάθε στάθμην περιστροφῆς τῶν δύο μορφῶν. Οὕτως ἡ σχέση τῆς συγκεντρώσεως τοῦ παρα- πρὸς τὸ ὀρθο-υδρογόνον ἐν ἰσορροπία δίδεται διὰ τῆς ἐξῆς ἐξισώσεως :

$$(2) \frac{\pi-H_2}{\sigma-H_2} = \frac{1+5e^{-\epsilon_2/kT} + 9e^{-\epsilon_4/kT} + 13e^{-\epsilon_6/kT} + \dots}{3(3e^{-\epsilon_1/kT} + 7e^{-\epsilon_3/kT} + 11e^{-\epsilon_5/kT} + \dots)}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως ταύτης ἐμφαίνεται ἁμέσως ὅτι διὰ τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας εἰς μὲν τὰς πολὺ χαμηλὰς θερμοκρασίας πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς ἀντιστοιχεῖ καθαρὸν παρα-υδρογόνον, ἐνῶ δι' ὑψηλὰς θερμοκρασίας ὁ λόγος  $\frac{\sigma-H_2}{\pi-H_2}$  τείνει πρὸς τὸ 3.

Ὁ Γιάουκε (1) ὑπελόγησε τὸν λόγον  $\frac{\sigma-H_2}{\pi-H_2}$  διὰ διαφόρους θερμοκρασίας. Αἱ ὑπολογισθεῖσαι τιμαὶ ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα 1. Ἐκ τοῦ

ΠΙΝΑΞ I

Θερμοκρασία εἰς ἀπολύ- τους βαθμοὺς	$\frac{\sigma-H_2}{\pi-H_2}$	$\pi-H_2$ %	$\sigma-H_2$ %
20°	1,835.10 <sup>-4</sup>	99,82	0,18
20°	1,285.10 <sup>-1</sup>	88,61	10,30
50°	3,006.10 <sup>-1</sup>	76,89	23,11
60°	5,291.10 <sup>-1</sup>	65,39	34,61
70°	7,911.10 <sup>-1</sup>	55,83	44,17
80°	1,066	48,39	51,61
90°	1,338	42,75	57,25
100°	1,595	38,51	61,49
120°	2,042	32,87	67,13
170°	2,691	27,99	72,01
230°	2,933	25,42	74,58
273°	2,979	25,13	74,85
∞	3	25,00	75,00

πίνακος τούτου βλέπομεν, ὅτι διὰ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ὑγροῦ ὀξυγόνου (90° C περίπου), καθ' ἣν ἐπέρχεται ἡ ἰσορροπία εἰς τὰ πειράματά μας, ἀντιστοιχεῖ 43% παρα-υδρογόνον. Παρατηροῦμεν ἀκόμη, ὅτι ὁ θερμοκὸς συντελεστὴς τοῦ λό-

γου  $\frac{\sigma-H_2}{\pi-H_2}$  ἐλαττοῦται ὑψουμένης τῆς θερμοκρασίας καὶ ὅτι εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 0° C ὁ λόγος αὐτὸς ἔχει σχεδὸν φθάσει τὴν ὀρικὴν τιμὴν 3. Δυνάμεθα λοιπὸν νὰ θεωρήσωμεν ὅτι εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν εὐρίσκονται 25%  $\pi-H_2$  καὶ 75%  $\sigma-H_2$  ἐν ἰσορροπία.

## II. Φυσικαὶ ιδιότητες.

Τὰ  $\sigma-H_2$  καὶ  $\pi-H_2$  διαφέρουν ὡς πρὸς πλείστας φυσικὰς ιδιότητες. Π.χ. εἰς τὴν τάσιν ἀ-τμῶν, εἰς τὸ σημεῖον ζέσεως, εἰς τὸ τριπλοῦν σημεῖον, τὴν μαγνητικὴν ροπήν, μοριακὰ φάσματα κ.λ. Προέχουσαν θέσιν ὅμως μεταξὺ τῶν φυσικῶν ιδιοτήτων, ὡς πρὸς τὰς ὁποίας διαφέρουν αἱ δύο μορφαί, ἔχει ἡ θερμότης περιστροφῆς, διότι αὕτη μᾶς παρέχει εὐκόλον ποσοτικὴν μέτρησιν τῶν συγκεντρώσεων τοῦ  $\pi-H_2$ . Θὰ τὴν ἐξετάσωμεν, ὡς ἐκ τούτου, λεπτομερέστερον, καθ' ὅσον ἀφορᾷ τὰς ἐργασίας μας.

Ὁνομάζομεν θερμότητα περιστροφῆς τὸ μέρος τῆς μοριακῆς θερμότητος ἑνὸς ἀερίου, τὸ ὁποῖον ὀφείλεται εἰς τὴν περιστροφικὴν κίνησιν τῶν μορίων. Αὕτη, καθὼς προκύπτει ἐκ κβαντομηχανικῶν σκέψεων, εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ δίδεται διὰ τῆς ἐξῆς ἐξισώσεως :

$$(3) c_r = R \sigma^2 \frac{d^2 \ln \sum_0^{\infty} (2n+1)e^{-(n+\frac{1}{2})^2 \frac{h^2}{8\pi^2 JKT}}}{d\sigma^2}$$

ὅπου  $n$  ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς περιστροφῆς καὶ  $\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 JKT}$ , ὅπου  $J$  ροπή ἀδρανείας.

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἰσχύει διὰ κάθε μορφήν τοῦ ὑδρογόνου, λαμβάνει ὅμως διὰ τὸ  $\pi-H_2$  μόνον ἄρτίους καὶ διὰ τὸ  $\sigma-H_2$  μόνον περιττοὺς κβαντικούς ἀριθμούς. Ὡς ἐκ τούτου ἔχομεν διὰ μὲν τὸ  $\pi-H_2$

$$(3a) c_r(\pi-H_2) = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \ln \left( e^{-\frac{\sigma^2}{4}} + 5e^{-\left(\frac{5}{2}\right)^2 \sigma^2} + 9e^{-\left(\frac{9}{2}\right)^2 \sigma^2} + \dots \right)$$

διὰ δὲ τὸ  $\sigma-H_2$

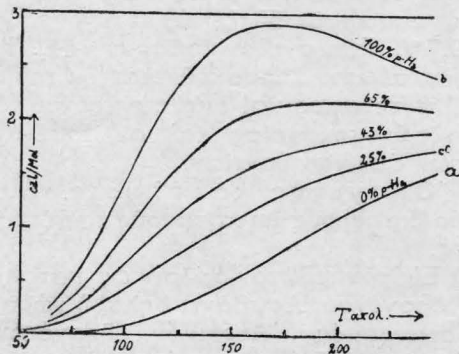
$$c_r(\sigma-H_2) = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \ln \left( 3e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 \sigma^2} + 7e^{-\left(\frac{7}{2}\right)^2 \sigma^2} + 11e^{-\left(\frac{11}{2}\right)^2 \sigma^2} + \dots \right)$$

Αἱ καμπύλαι  $\alpha$  καὶ  $\beta$  τῆς εἰκόνας 1 μᾶς δίδουν τὴν συνάρτησιν ταύτην τῆς θερμότητος περιστροφῆς τῶν δύο μορφῶν με τὴν θερμοκρασίαν. Περιέργως πῶς διαφέρουν αὗται πολὺ μεταξὺ τῶν. Ἐχομεν λοιπὸν εἰς τὰς θερμότητας περιστροφῆς μίαν λίαν αἰσθητὴν διαφορὰν μεταξὺ τῶν δύο μορφῶν ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς περισσοτέρας ἄλλας φυσικὰς ιδιότητες. Ἡ θερμότης περιστροφῆς τοῦ συνήθους ὑδρογόνου ὑπολογίζεται εὐκόλως διὰ τῆς μεθόδου τῶν μι-



γμάτων (4)  $C_r = \frac{C_r(\pi-H_2) + 3 C_r(\sigma-H_2)}{4}$  και η εξάρτη-

σίς της εκ της θερμοκρασίας δίδεται διά της καμπύλης της εικόνας 1, η οποία συμπίπτει τελείως με την πειραματικώς μετρηθείσαν. Η σχέση αυτή της θερμότητας περιστροφής εκ της θερμοκρασίας ήτο αδύνατον να διευκρινισθῆ ἄνευ της έκδοχης τῶν δύο μορφῶν τοῦ  $H_2$ . Η ἀνωμαλία αὕτη της συμπεριφορᾶς τοῦ ὑδρογόνου ἐν συνδυασμῶ με ἄλλην λίαν αἰσθητῆν



Εἰκ. 1

ἀνωμαλίαν της ἐναλλαγῆς της ἐντάσεως τῶν γραμμῶν τοῦ μοριακοῦ φάσματος ὠδήγησαν ὅθεν εἰς τὴν ἀνακάλυψιν τοῦ  $\pi-H_2$  (2, 3). Ἐπειδὴ ἡ συνολικὴ μοριακὴ θερμότης  $c_v$  ἐνός ἀερίου διαφέρει ἀπὸ τὴν θερμότητα περιστροφῆς  $c_r$  μόνον κατὰ ἓνα σταθερὸν ὄρον  $c_k$ , τὸν αὐτὸν δι' ὅλα τὰ ἀέρια, ἴσον πρὸς 3 θερμίδας περίπου καὶ ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὴν θερμικὴν κίνησιν τῶν μορίων κατὰ τὰς τρεῖς διαστάσεις τοῦ χώρου, ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν μοριακῶν θερμοτήτων τοῦ  $\sigma-H_2$  καὶ  $\pi-H_2$  θὰ εἶναι ἡ αὕτη με τὴν διαφορὰν τῶν θερμοτήτων περιστροφῆς τῶν δύο μορφῶν

$$C_v(\pi-H_2) - C_v(\sigma-H_2) = C_r(\pi-H_2) - C_r(\sigma-H_2)$$

### III. Μέτρησις συγκεντρώσεως τοῦ $\pi-H_2$ .

Ἡ μέτρησις λοιπὸν τῶν μοριακῶν θερμοτήτων μᾶς ἐξυπηρετεῖ εἰς τὸν προσδιορισμὸν της συγκεντρώσεως τοῦ  $\pi-H_2$  εἰς ἓν μίγμα. Ἄς ἀποκαλέσωμεν  $Q_\sigma$  καὶ  $Q_\pi$  τὴν μοριακὴν θερμότητα τῶν  $\sigma-H_2$  καὶ  $\pi-H_2$  καὶ  $Q_m$  τὴν μοριακὴν θερμότητα μίγματος τῶν δύο. Ἐπειδὴ δύναται νὰ θεωρηθῆ ὅτι τὰ  $\sigma-H_2$  καὶ  $\pi-H_2$  ἐμφανίζονται εἰς τὰς προσιμίξεις τῶν ὡς δύο μὴ ἀλληλεπηρεαζόμενα ἀνεξάρτητα μόρια, ἡ περιεκτικότης τοῦ  $\pi-H_2$  εἰς μίγμα τι δίδεται διὰ της ἐξῆς ἐξίσω-σεως :

$$(5) \quad [\pi-H_2] = \frac{Q_\sigma - Q_m}{Q_\sigma - Q_\pi}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἐπηληθεύθη καὶ πειραματικῶς. Δύναται δὲ εὐκόλως δι' ἀπλῶν ἀναλογιῶν νὰ ὑπολογισθῆ ἡ περιεκτικότης τοῦ  $\pi-H_2$  εἰς μίγμα, ἀρκεῖ νὰ προσδιορισθῆ ἡ μοριακὴ θερμό-

της τοῦ μίγματος αὐτοῦ εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν καὶ συγχρόνως ἡ μοριακὴ θερμότης εἰς τὴν αὕτην θερμοκρασίαν δύο ἄλλων μιγμάτων γνωστῆς περιεκτικότητος. Ὡς τοιαῦτα μίγματα λαμβάνονται π.χ. ὑδρογόνον ἐν ἰσορροπία, δύο διαφόρων θερμοτήτων, τῶν ὁποίων ἡ περιεκτικότης εἰς  $\pi-H_2$  εἶναι θεωρητικῶς ὑπολογισμένη (πίναξ I). Ἐπειδὴ δὲ πρὸς ὑπολογισμὸν της περιεκτικότητος τοῦ  $\pi-H_2$  χρειάζεται μόνον ὁ λόγος τῶν μοριακῶν θερμοτήτων καὶ ὄχι ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τῶν, δυνάμεθα νὰ μετρήσωμεν ἀντὶ της μοριακῆς θερμότητος τὴν ὡς γνωστὸν πρὸς αὕτην ἀνάλογον θερμικὴν ἀγωγιμότητα τῶν μιγμάτων. Ἡ μέτρησις της θερμικῆς ἀγωγιμότητος ἔναντι της μοριακῆς θερμότητος, ἢ, ὅπερ τὸ αὐτό, της εἰδικῆς θερμότητος, εἶναι διὰ μικρὰ ποσὰ ἀερίου πολὺ ἀπλουστερά καὶ, ὅταν πρόκειται μάλιστα περὶ σχετικῶν τιμῶν, καὶ πολὺ ἀκριβεστερά. Ἡ ἀρχὴ της μετρήσεως ταύτης εἶναι ἡ ἐξῆς :

Ὄταν διέρχεται ὠρισμένον ἠλεκτρικὸν ρεῦμα διὰ σύρματος εὐρισκομένου ἐντὸς κλειστοῦ δοχείου περιέχοντος  $H_2$  σταθερᾶς καὶ ὠρισμένης πίεσεως ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, τότε θὰ ὑψωθῆ ἡ θερμοκρασία τοῦ σύρματος τόσον περισσότερο, ὅσον μικροτέρα εἶναι ἡ θερμικὴ ἀγωγιμότης τοῦ ἐντὸς τοῦ δοχείου ἐγκεκλεισμένου ἀερίου. Πειραματικῶς μετρεῖται ἡ θερμικὴ ἀγωγιμότης ὡς ἐξῆς :

Τὸ δοχεῖον μετρήσεως ἀποτελεῖ ὑάλινον σωλῆνα ὅσον τὸ δυνατόν στενωτέρου σχήματος (πρὸς ἀποφυγὴν ρευμάτων στροβιλισμοῦ), ἐντὸς τοῦ ὁποίου διέρχεται λεπτὸν σύρμα ἐκ πλατίνης (εἰς τὴν ἰδικὴν μας περίπτωσιν σύρμα Wollaston), τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται ἐν συνδέσει μετὰ συσσωρευτῶν, οὕτως ὥστε νὰ διαρρέηται συνεχῶς ὑπὸ ρεύματος ὠρισμένης ἐντάσεως. Ἐπειδὴ, ὡς γνωστὸν, ἡ ἀγωγιμότης τοῦ ἀερίου εἶναι πολὺ εὐαίσθητος ὡς πρὸς ξένας προσμίξεις, τὸ δοχεῖον μετρήσεως ψύχεται ἐντὸς λουτροῦ ὑγροῦ ἀέρος οὕτως, ὥστε οἱ ἀτμοὶ πασῶν τῶν δυνατῶν ξένων προσμίξεων νὰ μηδενίζονται καὶ νὰ παραμῆνῃ μόνον τὸ καθαρὸν ὑδρογόνον. Διὰ νὰ γίνῃ ὁμοῦ ἡ μέτρησις εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 160° C περίπου, ὅπου ἡ διαφορὰ τῶν ἀγωγιμοτήτων εἶναι κατὰ τὸ πλεῖστον αἰσθητὴ (ἴδε πίνακα I), πρέπει νὰ θερμανθῆ τὸ σύρμα ἰσχυρῶς. Πρὸς ἀποφυγὴν ρευμάτων στροβιλισμοῦ λόγῳ της μεγάλης διαφορᾶς της θερμοκρασίας μεταξὺ σύρματος καὶ τοιχωμάτων τοῦ δοχείου, ἐργαζόμεθα εἰς χαμηλὰς πιέσεις, 40mm Hg, εἰς τὰς ὁποίας τὸ ἀέριον παρουσιάζει ἀρκετὴν ἐσωτερικὴν τριβὴν. (Εἰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας ἡ μέτρησις δὲν ἐνδείκνυται, καθ' ὅτι ἡ ἀγωγιμότης μεταβάλλεται ἰσχυρῶς με τὰς διακυμάνσεις της πίεσεως).

Ἡ θερμότης τοῦ σύρματος ἀμέσως μετὰ τὴν διάβασιν τοῦ ρεύματος προσδιορίζεται διὰ μετρήσεως της ἀντιστάσεως τοῦ σύρματος εἰς μίαν γέφυραν Wheatstone, καθ' ὅσον, ὡς γνω-

στόν, ή αντίστασις σύρματος διαρρομένου υπό σταθερού ρεύματος είναι ανάλογος τής αγωγιμότητος. Περιληπτικώς έμφαίνεται έκ τών άνωτέρω, ότι ή μέτρησις τής περιεκτικότητος του π-H<sub>2</sub> εις έν μίγμα τών δύο μορφών άνάγεται εις άπλην μέτρησιν άντιστάσεων.

#### IV. Παρα - ορθο - αναστροφή.

1) Γενικά περί τής άποκαταστάσεως τής Ισορροπίας. Καθώς έδειχθη προηγουμένως, εις κάθε θερμοκρασίαν άντιστοιχεί καθωρισμένη Ισορροπία μεταξύ π-H<sub>2</sub> και ο-H<sub>2</sub>. Θα έξετάσωμεν τώρα την ταχύτητα, μεθ' ής έπέρχεται ή Ισορροπία αύτη.

Κατά την κβαντικήν θεωρίαν του Heisenberg άποδεικνύεται, ότι μεταξύ ένός συμμετρικού και ένός άντισυμμετρικού συστήματος, άνευ έξωτερικής διαταραχής, είναι αδύνατος πάσα μεταπήδησις. Κάθε σύστημα όθεν παραμένει μεμονωμένον. Ούτος είναι ό αύστηρότερος άπαγορευτικός νόμος τής παλαιάς κβαντικής θεωρίας. Τά π-H<sub>2</sub> και ο-H<sub>2</sub> έχουν ως πρός τας συντεταγμένας του κέντρου βάρους του πυρήνος συμμετρικά και άντισυμμετρικά ίδιας συναρτήσεως. Λόγω όμως μικρών άλληλεπιδράσεων τών ροπών του πυρήνος, διαταράσσονται αί ίδιαι αύται συναρτήσεως ούτως, ώστε ή συμμετρία και ή άντισυμμετρία να μη Ισχύουν πλέον αύστηρώς και να καθίστανται δυνατά μεταπηδήσεις από τής μιās μορφής εις την άλλην. Ο Wigner (4) υπελόγισε διά τής κβαντομηχανικής την πιθανότητα μεταπηδήσεως διά τó υδρογόνο. Η τάξις μεγέθους του χρόνου υποδιπλασιασμού κατά την άποκατάστασιν τής Ισορροπίας υπελογίσθη εις 10<sup>10</sup> δευτερόλεπτα, όταν δέ ληφθῆ υπ' όψιν και ή πιθανότης μεταπηδήσεως διά κρούσεως τών μορίων μεταξύ των, ό χρόνος άναδιπλασιασμού λαμβάνει την τιμήν 10<sup>8</sup> δευτερόλεπτα, ήτοι περίπου τρία έτη.

Πράγματι έξηκριβώθη και πειραματικώς, ότι εις την συνήθη θερμοκρασίαν ή σύνθεσις οίων-δήποτε μιγμάτων τών δύο μορφών παραμένει σταθερά (2). Υπάρχουν όμως πολλοί τρόποι έτερογενούς καθώς και όμογενούς καταλύσεως τής άναστροφής ταύτης.

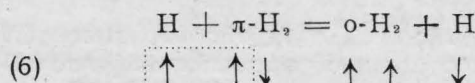
2) Έτερογενής κατάλυσις. Αύτη λαμβάνει χώραν επί τής έπιφανείας του καταλύτου, ως τοιούτους δέ αναφέρομεν διάφορα μέταλλα ως Pt, Ni, Cu (υπό μορφήν σύρματος ή κόνεως), τόν χαλαζιαν, διάφορα άλατα, κυρίως όμως άνθρακα διαφόρων προελεύσεων. Η κατάλυσις είναι δυνατή εις άλλα μεν σώματα μόνον εις πολύ ύψηλάς, εις άλλα δέ μόνον εις πολύ χαμηλάς θερμοκρασίας έννοείται υπό διάφορον εκάστοτε μηχανισμόν. Η έτερογενής κατάλυσις δι' άνθρακος έχει μεγάλην σπουδαιότητα, διότι δι' αύτης κατορθώνομεν μετ' εύκολίας να παρασκευάσωμεν μίγμα π-H<sub>2</sub> και ο-H<sub>2</sub> εις άναλογίας τελείως διαφόρους τής συ-

νήθους 1:3. Άκόμη και καθαρόν π-H<sub>2</sub> δύναται να παρασκευασθῆ (2).

Η μέθοδος παρασκευής είναι ή ακόλουθος: Δοχείον έξ ύάλου πληροῦται δι' άπορροφητικού άνθρακος, ακολουθώς θερμαίνεται ό άνθραξ έν κενῶ μέχρις ότου παύση να άποδίδη άέρια και τέλος πληροῦται τó δοχείον δι' υδρογόνου και τίθεται εις τó ψυχρόλουτρον. Έντός όλίγων λεπτών έπέρχεται ή Ισορροπία, ή όποία άναλόγως τής θερμοκρασίας του λουτροῦ έχει διάφορον περιεκτικότητα εις π-H<sub>2</sub>. Εις τόν ύγρόν άέρα άντιστοιχοῦν 50%, εις τó ύγρόν υδρογόνον 99,7%, ήτοι σχεδόν καθαρόν π-H<sub>2</sub>. Τó άναστραφέν άέριον άπομακρύνεται έκ του άνθρακος δι' άντλήσεως και διά συγχρόνου άνυψώσεως τής θερμοκρασίας και φυλάσσεται έντός καθαρών υάλινων δοχείων.

3) Όμογενής κατάλυσις. Διακρίνομεν δύο διαφόρους μηχανισμούς τοιαύτης καταλύσεως.

α') Εις τόν πρώτον δρώσιν ως καταλύται άτομα υδρογόνου. Λαμβάνει δηλαδή χώραν ό έξης μηχανισμός: Άτομικόν υδρογόνον συγκρούμενον με έν μόριον έναλλάσσεται με έν άτομον του μορίου συμφώνως πρός τó σχήμα:

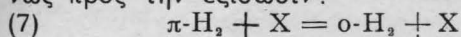


Μία τοιαύτη έναλλαγή είναι και θεωρητικώς λίαν εύλογοφανής. Έννοείται ότι δέν είναι έπιτυχείς όλαι αί κρούσεις. Ο αριθμός έπιτυχών συγκρούσεων υπολογίζεται εύκόλως έκ τής θερμοτότητος ένεργοποιήσεως τής άναστροφής ταύτης και προκύπτει, ότι περίπου κάθε 2.10<sup>8</sup> κρούσεις είναι έπιτυχής. Η προέλευσις τών άτόμων υδρογόνου είναι άδιάφορος. Αύτά δύναται π.χ. να όφείλονται εις τήν θερμοκρασίαν. Ως γνωστόν, εις ύψηλάς θερμοκρασίας υπάρχουν πολλά άτομα έν Ισορροπία πρός τά μόρια, ως έκ τούτου δέ έπέρχεται άμέσως Ισορροπία μεταξύ τών δύο μορφών. Ούτω π.χ. εις 1000° καθαρόν π-H<sub>2</sub> μετατρέπεται έντός ένός δευτερολέπτου εις υδρογόνον έν Ισορροπία 1:3 (5). Τά άτομα δύναται να όφείλονται και εις έξωτερικάς έπιδράσεις π.χ. εις ήλεκτρικήν έκκένωσιν, φωτοχημικήν διάσπασιν του H<sub>2</sub> κ. λ., ως και εις χημικάς άντιδράσεις. Η άναστροφή του π-H<sub>2</sub> δύναται μάλιστα να χρησιμοποιηθῆ πρός έλεγχον ύπάρξεως άτόμων υδρογόνου τόσον ποιοτικώς όσον και ποσοτικώς, καθ' όσον ή ταχύτης τής άναστροφής, ως άμέσως έμφαίνεται έκ τής εξισώσεως 3, είναι ανάλογος τής συγκεντρώσεως του υδρογόνου.

Η μέθοδος αύτη έχει πλείστας έφαρμογάς εις τήν χημείαν, εις τήν κινητικήν τών άντιδράσεων. Ούτω π.χ. έπιστοποιήθη ή ύπαρξις άτόμων υδρογόνου εις τήν φωτοχημικήν σύνθεσιν του HCl (6), καθώς και εις τήν φωτοχημικήν άποσύνθεσιν του HBr και NH<sub>3</sub>.



β') 'Ο δεύτερος τρόπος καταλύσεως λαμβάνει χώραν όταν τὰ μόρια του υδρογόνου συγκρουσθούν με παραμαγνητικά σωματίδια συμφώνως προς την εξίσωσιν:



όπου X τὸ παραμαγνητικὸν σωματίον. Ἡ ἀναστροφή ὀφείλεται εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀνομοιογενοῦς μαγνητικοῦ πεδίου τῶν παραμαγνητικῶν σωματίων, ὁπότε καθίσταται δυνατὴ ἡ ἀπ' εὐθείας μεταπήδησις ἀπὸ τῆς μιᾶς μορφῆς εἰς τὴν ἄλλην (4). Ὡς τοιαῦτα παραμαγνητικὰ σωματίδια δύνανται νὰ ληφθοῦν π.χ. ἄτομα ἢ ἰόντα. Πράγματι ὑπάρχουν πλεῖστα ἄτομα καὶ ἰόντα φέροντα μόνιμον μαγνητικὴν ροπὴν. Ἡ ροπὴ αὕτη ὀφείλεται εἰς τὴν περιστροφικὴν κίνησιν τῶν ἠλεκτρονίων εἴτε περὶ τὸν πυρῆνα εἴτε περὶ τὸν ἴδιον αὐτῶν ἄξονα, καὶ σωματίον τι εἶναι τότε μόνον παραμαγνητικόν, ὅταν τὸ ἄθροισμα τῶν κινητικῶν ροπῶν τῶν ἠλεκτρονίων του εἶναι διάφορον τοῦ μηδενός. Ἡ ὑπαρξις δὲ καὶ ἡ τιμὴ τῆς κινητικῆς ροπῆς δύνανται νὰ υπολογισθῇ θεωρητικῶς ἀπὸ τὸ περιοδικὸν σύστημα.

Ἀλλὰ καὶ μόρια παραμαγνητικὰ ὑπάρχουν, ἀρκεῖ καὶ πάλιν τὸ σύνολον τῶν κινητικῶν ροπῶν ὄλων τῶν ἠλεκτρονίων των νὰ εἶναι διάφορον τοῦ μηδενός. Ἐχει ἀποδειχθῇ, ὅτι διὰ τὰς ὁμοιοπολικὰς χημικὰς ἐνώσεις (ἐκτὸς ἐλαχίστων ἐξαιρέσεων, ὅπως π.χ. τὸ NO), ἡ συνολικὴ ροπὴ, ἢ προκύπτουσα ἀπὸ τὴν περιστροφικὴν κίνησιν τῶν ἠλεκτρονίων περὶ τὸν ἄξονα, ἰσοῦται πρὸς μηδέν, οὕτως ὥστε ἡ τυχόν ὑπάρχουσα κινητικὴ ροπὴ μιᾶς ἐνώσεως νὰ ὀφείλεται μόνον εἰς τὴν ἴδιαν περιστροφὴν τῶν ἠλεκτρονίων, ἢ ὁποῖα, καθὼς ἐλέχθη καὶ προηγουμένως, λαμβάνει τιμὰς  $s_p = s \frac{h}{2\pi}$ , ὅπου s ὁ κβαντικὸς ἀ-

ριθμὸς  $s_{spin} = 1/2$ . Τὰ ἠλεκτρόνια μιᾶς ἐνώσεως τίθενται συνήθως ἀνὰ ζεύγη με ἀντιπαράλληλα καὶ ἀλληλαναιρούμενα  $s_{spin}$  οὕτως, ὥστε τότε μόνον νὰ ἔχη ἓν σῶμα συνολικὴν ροπὴν διάφορον τοῦ μηδενός, ὅταν ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι περιττός, ὅταν παραμένῃ δηλαδὴ ἓν μόνον ἠλεκτρόνιον, μὴ ἀποτελοῦν ζευγὸς καὶ ὡς ἐκ τούτου μὴ ἀντισταθμιζόμενον ὑπὸ ἄλλου ἀντιθέτου. Ἐξαίρεσιν ἀποτελεῖ τὸ μόριον τοῦ  $O_2$ , εἰς τὸ ὁποῖον ὑπάρχουν δύο ἠλεκτρόνια μὴ ἀντισταθμιζόμενα μεταξύ των, ἤτοι με παράλληλα πρὸς ἄλληλα  $s_{spin}$ . Ὡστε τότε μόνον ἓν μόριον εἶναι παραμαγνητικόν, ὅταν ἔχη ἠλεκτρόνια μὴ ἀποτελοῦντα ζευγὸς. Τοιαῦτα μόρια ἀποτελοῦν τὰς καλουμένας ἐλευθέρως ρίζας, καθ' ὅσον ὡς ἐλεύθεραι ρίζαι ὀρίζονται μοριακὰ συμπλέγματα μὴ κεκορεσμένα, τὰ ὁποῖα φέρουσιν, ὡς ἐκ τούτου, ἓν σθένος ἐλεύθερον, καὶ κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ London (7) ἓν ἄτομον ἢ σύμπλεγμα ἀτόμων ἔχει τόσα ἐλεύθερα σθένη, ὅσα καὶ ἠλεκτρόνια μὴ ἀποτελοῦντα ζευγὸς. Ὡς τοιαύτας ἐλευθέρως ρίζας ἀναφέρομεν τὸ  $NO$ ,  $ClO$ ,  $C(C_6H_5)_3$  ἐπ'

αὐτῶν δὲ ἐγένοντο μετρήσεις ὅσον ἀφορᾷ τὴν ὑπαρξιν ἢ μὴ τοῦ μαγνητισμοῦ των καὶ ἀπεδείχθη ὅτι πράγματι φέρουν παραμαγνητισμὸν ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὴν ἴδιαν περιστροφὴν ἑνὸς (ἐνίοτε καὶ δύο) ἠλεκτρονίων. Ὁ Müller (8) καὶ οἱ συνεργάται του διὰ προσεκτικῆς ἐξετάσεως τοῦ μαγνητισμοῦ τῶν ριζῶν εἰς διαφόρους θερμοκρασίας ἀπέδειξαν, ὅτι πράγματι αὐτὸς ὀφείλεται εἰς τὴν ἴδιαν περιστροφὴν τοῦ ἐλευθέρου ἠλεκτρονίου. Οὕτως ἐδόθησαν αἱ σταθεραὶ βᾶσεις διὰ τὰς περαιτέρω ἐρεῦνας τῶν ριζῶν, καθ' ὅσον ὁ παραμαγνητικὸς χαρακτήρ εἶναι ἤδη τὸ ἀσφαλέστερον μέσον πρὸς ἀπόδειξιν τόσον ποιοτικῶς ὅσον καὶ ποσοτικῶς τῆς ἐμφανίσεως μιᾶς ρίζης.

Οἱ Farkas καὶ Sachse ἐμέτρησαν τὸ πρῶτον τὴν ὁμογενῆ κατάλυσιν τῆς ἀναστροφῆς τῆ ἐπιδράσει ἀερίων ριζῶν ( $O_2$ , NO,  $NO_2$ ) (9), καθὼς καὶ ἰόντων ἐν διαλύσει (10). Ἐδειξαν δὲ οὕτως, ὅτι πρόκειται πρᾶγματι περὶ μιᾶς διμοριακῆς ἀντιδράσεως πρώτου βαθμοῦ ἐν σχέσει πρὸς τὸ υδρογόνον, ὅπως ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν εξίσωσιν 8. Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως τῆ ἐπιδράσει τῶν ἀνωτέρω καταλυτῶν προσδιωρίσθη διὰ μίαν μεγάλην περιοχὴν τῆς θερμοκρασίας καὶ ἐξ αὐτῆς ὑπελογίσθη τὸ ποσοστὸν τῶν ἀποτελεσματικῶν κρούσεων, τὸ ὁποῖον συμπίπτει μετὸ θεωρητικῶς ὑπολογισθὲν ὑπὸ τοῦ Wigner (4).

Οἱ Farkas καὶ Sachsse (9) ἀπέδειξαν πρὸς τούτοις, ὅτι καὶ διαλυτικὰ μέσα, ὅπως τὸ ὕδωρ, ἢ ἀνιλίνη, τὸ βενζόλιον, αἱ ἀλκοόλαι ἀναστρέφουν ἐπίσης τὸ  $\pi\text{-H}_2$  με μίαν μικρὰν ταχύτητα, προσδιορισθεῖσαν καὶ ποσοτικῶς. Ἡ ἀναστροφή ὀφείλεται εἰς αὐτὴν τὴν περίπτωσιν εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν πυρηνικῶν μαγνητῶν τῶν ἀτόμων υδρογόνου, τῶν ὑπαρχόντων εἰς τὰ μόρια τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

Δὲν ἔχει μετρηθῇ ἀκόμη ἡ παρα-ορθο-αναστροφή διὰ παραμαγνητικὰ ἄτομα καὶ ρίζας ἐν διαλύσει. Σκοπὸς λοιπὸν τῆς ἐργασίας μας εἶναι ἡ πειραματικὴ ἔρευνα τῆς ἀναστροφῆς ταύτης.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

### 1. Γενικὰ περὶ παρασκευῆς τοῦ $\pi\text{-H}_2$ καὶ προσδιορισμοῦ τῆς συγκεντρώσεώς του.

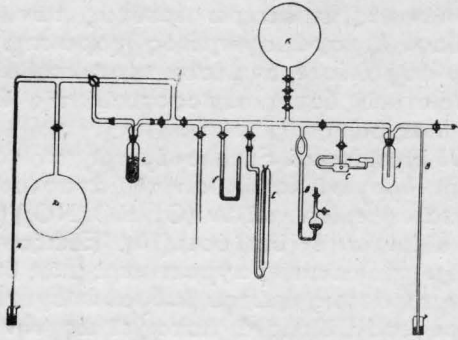
#### 1) Πειραματικὴ διάταξις.

Ἡ κυρίως συσκευή, ἐντὸς τῆς ὁποίας παρασκευάζεται τὸ  $\pi\text{-H}_2$  καὶ μετρεῖται ἢ συγκέντρωσις του, τὴν ὁποίαν ἐχρησιμοποίησαμεν κατὰ τὰ πειράματά μας, παρίσταται ὑπὸ τῆς εἰκόνης 2.

Εἰς τὴν συσκευὴν ταύτην εἰς ἀγωγὸς φέρει ἀφ' ἑνὸς μὲν πρὸς μίαν παγίδα καὶ πρὸς ἀσφαιστικὸν σωλῆνα ὑδραργύρου, ἐκεῖθεν δὲ πρὸς τὰς ἀντλίας ὑψηλοῦ κενοῦ (ἀντλία διαχύσεως ἐν συνδυασμῶ με ἀντλίαν κενοῦ), ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐκάστοτε μέσῳ στρόφιγγος πρὸς τὰς κατωτέρω διακλαδώσεις.

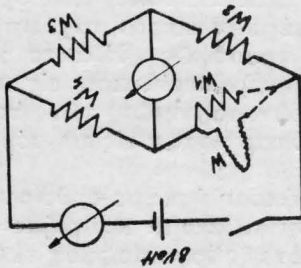
Οὕτω διέρχεται α) δι' ἑνὸς μανομέτρου C,

β) διά τοῦ δοχείου μετρήσεως τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότης Ε, γ) διά δοχείου D φέροντος βαλβίδα καὶ μεταβλητὴν ὑδραργυρικὴν στάθμην, πρὸς ἀκρίβη ρύθμισιν τῆς πίεσεως τοῦ μετρηθησομένου ἀερίου, δ) διά μανομέτρου F, ε) διά δοχείου β ἐξ ὑάλου Jena, συνδεομένου καὶ δι' ἑνὸς παραλλήλου ἀγωγοῦ μὲ τὸν κυρίως ἀγωγὸν καὶ πεπληρωμένου δι' ἀπορροφητικοῦ ἀνθρακος, στ) διά δύο σφαιρικῶν φιαλῶν K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>



Εἰκ. 2

πρὸς φυλαξιν τῶν ἀερίων καὶ ζ) δι' ἑνὸς ἀνοικτοῦ ὑδραργυρικοῦ μανομέτρου H. Τέλος ὁδηγεῖ εἰς κατὰ τὸ δυνατόν στενὸς ἀγωγὸς πρὸς μίαν δευτερεύουσαν συσκευὴν, ἐντὸς τῆς ὁποίας λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ καταλύτου.



Εἰκ. 3

Ἡ δευτερεύουσα αὐτὴ συσκευὴ ποικίλλει ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν τῶν διαφόρων πειραμάτων. Ἡ μέτρησις τῆς μεταβολῆς τῆς ἀντιστάσεως τοῦ σύρματος εἰς τὸ δοχεῖον μετρήσεως Ε συναρτήσῃ τῆς μεταβολῆς τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος ἐκτελεῖται ἐπὶ μίᾳ γεφύρας Wheatstone (εἰκὼν 3), εἰς τὴν ὁποίαν τὸ ρεῦμα μετρήσεως ἀποτελεῖ συγχρόνως καὶ τὸ ρεῦμα θερμάνσεως τοῦ σύρματος. Ἡ γέφυρα αὕτη περιλαμβάνει τὰς ἑξῆς ἀντιστάσεις:  $\omega$ —σύρμα Wheatstone.  $\omega'$ —μία ἀντίστασις 8 βόλτ ἀντικαθιστῶσα τὸ σύρμα, ὅταν αὐτὸ πρέπει νὰ ἀφαιρεθῇ ἀπὸ τὸ κύκλωμα οὕτως, ὥστε τὸ ρεῦμα τοῦ κυκλώματος καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ τάσις τῶν συσσωρευτῶν νὰ μὴ ἀλλοιοῦνται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς μετρήσεως.  $\omega_2$ —μία σταθερὰ ἀντίστασις ἐκ 0,6 ohm.  $\omega_4$ —μία δευτέρα τοιαύτη ἐκ 45 ohm καὶ  $\omega_3$ —εἷς ρεοστάτης ἀπὸ 0,1 μέχρι 1000 ohm, ἐπὶ τοῦ ὁποίου μετρεῖται ἡ μεταβολὴ τῆς ἀντιστάσεως τοῦ σύρματος

$$\omega = \omega_2 \frac{\omega_4}{\omega_3} \text{ καὶ ἐπειδὴ } \frac{\omega_4}{\omega_3} = 0,01345, \text{ ἦτοι μία}$$

σταθερὰ, θεωροῦμεν ἀπλῶς εἰς τὰ πειράματά μας ὡς μέτρον τῆς ἀντιστάσεως τοῦ σύρματος τὴν τιμὴν τῆς ἀντιστάσεως  $\omega_2$ , ἡ ὁποία μετρεῖται μὲ ἀκρίβειαν μέχρι 0,1 ohm, ἀλλ' εἶναι μόνον μέχρι ἑνὸς ohm ἀναπαραγωγῆσιμος.

## 2) Τρόπος ἐργασίας.

α') Σχηματισμὸς τοῦ π-H<sub>2</sub>. Τὸ δοχεῖον K<sub>1</sub> πληροῦται δι' ἠλεκτρολυτικοῦ ὑδρογόνου, τὸ ὁποῖον προηγουμένως πρὸς τέλειον καθαρισμὸν ἔχει διαβιβασθῆ ἀφ' ἑνὸς μὲν διὰ καταλύτου ἐκ θερμοῦ παλλαδίου, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν τυχόν ἰχνῶν ὀξυγόνου, ἀφ' ἑτέρου δὲ δι' ὑγροῦ ἀέρος, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ὑδρατμῶν. Τὸ δοχεῖον αὐτὸ τίθεται εἰς ἐπικοινωνίαν μὲ τὸν ἀνθρακα τοῦ δοχείου β, ὁ ὁποῖος ἔχει ὑποστῆ προηγουμένως τὴν ἀπαιτουμένην προεργασίαν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ἀερίων καὶ ὁ ὁποῖος ψύχεται ἐντὸς λουτροῦ ὑγροῦ ὀξυγόνου. Ὁ ἀνθραξ εἰς τὴν θερμοκρασίαν ταύτην ἀπορροφεῖ μέγα μέρος τοῦ ὑδρογόνου, τὸ ὁποῖον παραμένει παρὰ τὸν καταλύτην ἐπὶ 2 - 3 ὥρας πρὸς ἀναστροφήν. Τὸ εἰς 45% π-H<sub>2</sub> περίπου ἀναστραφέν ἀέριον ἀπομακρύνεται τοῦ δοχείου C διὰ βαθμιαίας ἀπομακρύνσεως τοῦ ὑγροῦ ἀέρος καὶ φέρεται εἰς τὸ δοχεῖον K<sub>2</sub> ὅπου καὶ ἀποθηκεύεται.

β') Μέτρησις τοῦ π-H<sub>2</sub>. Ἐντὸς τοῦ δοχείου μετρήσεως Ε, τὸ ὁποῖον ψύχεται ἐντὸς λουτροῦ ὑγροῦ ὀξυγόνου, φέρονται ἐναλλάξ ἐκ τῶν δοχείων K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, καθὼς καὶ ἐκ τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως U, ὅπου λαμβάνει χώραν ἡ μετρηθησομένη ἀναστροφή, δείγματα ὑπὸ καθωρισμένην πίεσιν (συνήθως 50 - 60 mm), ἡ ὁποία ρυθμίζεται μετ' ἀκρίβειας διὰ μετακινήσεως τῆς στάθμης τοῦ ὑδραργύρου εἰς τὸν σωλῆνα D καὶ μετρεῖται ἐπὶ τοῦ μανομέτρου F. Ἡ ἀντίστασις τοῦ ἐντὸς τοῦ Ε εὐρισκομένου σύρματος προσδιορίζεται ἐπὶ τῆς γεφύρας τοῦ Wheatstone. Ἡ μετρομένη διαφορά τῆς ἀντιστάσεως ἐπὶ τοῦ ρεοστάτου διὰ τὴν διάταξίν μας (ἴδε ἀνωτέρω) μεταξύ κοινοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦ παρασκευασθέντος π-H<sub>2</sub> 45%, εἶναι 40 - 60 ohm καὶ παραμένει ἐπὶ ἡμέρας σταθερὰ μέχρι 0,6 ohm, τὰ ὁποῖα ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὴν ἀκρίβειαν τῆς μετρήσεώς μας. Πρέπει ἰδιαιτέρως νὰ τονισθῇ, ὅτι ἐλάχισται ξέναι προσμίξεις τοῦ π-H<sub>2</sub> (ἀήρ) ἢ κυρίως ἀτμοὶ τοῦ εἰς μερικὰ πειράματα χρησιμοποιουμένου βενζολίου προσροφοῦνται ἐπὶ τοῦ σύρματος καὶ μεταβάλλουν τὸν συντελεστὴν προσαρμογῆς καὶ ὡς ἐκ τούτου καὶ τὴν ἀντίστασιν αὐτοῦ ἐνίοτε κατὰ πολλὰ ohm.

Ἡ διαφορά ὅμως τῶν ἀντιστάσεων τοῦ κοινοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦ παρασκευασθέντος π-H<sub>2</sub> μένει σταθερὰ, ὥστε ἀρκεῖ ἄμεσος ἀλληλοδιαδοχὴ μετρήσεων διὰ νὰ προσδιορισθῇ αὕτη μετ' ἀσφαλείας. Ἡ ἀντίστασις δὲ τῶν δειγμάτων ἐκ



του δοχείου αντιδράσεως πρέπει να συγκρίνεται συνεχώς, τόσο με το κοινό όσον και με το π-H<sub>2</sub>. Διά κάθε δείγμα εκ του δοχείου αντιδράσεως υπολογίζεται ούτως ή σχέςις :

$$\frac{\Delta\omega}{\Delta\omega_0} = \frac{\text{Αντίστασις κοινού υδρογόνου} - \text{αντίστασις π-H}_2}{\text{Αντίστασις κοινού υδρογόνου} - \text{αντίστασις H}_2} \quad \text{[εκ του δοχείου]}$$

Π α ρ ά δ ε ι γ μ α

Αντίστασις κοινού υδρογόνου	=5764
» π-H <sub>2</sub>	=5707
» υδρογόνου εκ του U	=5723,4
» π-H <sub>2</sub>	=5707,4
» κοινού υδρογόνου	=5764,4

γ) Έκτίμησις των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Η τα πειράματά μας άφορῶσα άναστροφή βαινει, καθως ήδη εδειχθη, κατά το σχ. 8. Αν καλέσωμεν a<sub>1</sub> την σταθεράν της ταχύτητος της άναστροφής π-H, ο-H<sub>2</sub>, δια την μονάδα της συγκεντρώσεως του καταλύτου, a<sub>2</sub> την σταθεράν της αντίθετου άναστροφής, p και αντίστοιχως (1-p) την συγκέντρωσιν των π-H<sub>2</sub> και ο-H<sub>2</sub> κατά τον χρόνον t, τότε ισχύει η εξίσωσις (8) :

$$(8) \quad \frac{dp}{dt} = a_1 p H_2 [X] - a_2 (1-p) [H_2] [X] \\ = (a_1 + a_2) [H] [X] \left( p - \frac{a_2}{a_1 - a_2} \right)$$

όπου  $\frac{a_2}{a_1 + a_2} = p_\infty$  παριστά την περιεκτικότητα εις π-H<sub>2</sub> ενός μίγματος εν ίσορροπία, ήτοι εις άπειρον χρόνον (δια την συνήθη θερμοκρασίαν ειναί  $\frac{a_2}{a_1 + a_2} = \frac{1}{4}$ , επειδι  $\frac{a_1}{a_2} = 3$ ).

Ολοκληρουντες την άνωτέρω εξίσωσιν λαμβάνομεν :

$$p_t - p_\infty = (p_0 - p_\infty) \cdot e^{-(a_1 + a_2) [X] t}$$

$$\text{Αν δε θέσωμεν } a_1 + a_2 = a'$$

και u<sub>t</sub> = p<sub>t</sub> - p<sub>∞</sub>, u<sub>0</sub> = p<sub>0</sub> - p<sub>∞</sub>, προκύπτει η εξίσωσις :

$$(9) \quad u_t = u_0 e^{-a' [X] t} \quad \eta$$

$$(9\alpha) \quad \lg \frac{u_0}{u_t} = 0,434 a' [X] t = a [X] t$$

Επειδή, καθως ήδη εδειχθη, u = Δω, η εξίσωσις (9)

$$\text{γράφεται ούτω : } (10) \lg \frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega} = Kt, \text{ όπου } K = a [X].$$

Εξ αυτού υπολογίζεται δια γνωστήν μεν συγκέντρωσιν του καταλύτου ή σταθερά a, δηλαδή η διμοριακή σταθερά της αντιδράσεως της άναστροφής, ή όποια δίδει την εις την μερίδα του χρόνου ελάττωσιν της συγκεντρώσεως του π-H<sub>2</sub>, την αντιστοιχοῦσαν εις την μονάδα της συγκεντρώσεως του παραμαγνητικού καταλύτου, δια γνωστήν δε σταθεράν a υπολογίζομεν αντίθετως την συγκέντρωσιν του καταλύτου. Εκ της σταθεράς a υπολογίζεται εύκόλως το ποσοστόν επιτυχών κρούσεων κατά την άναστροφήν.

II. Ατομα ως καταλύτης.

1) Αλκάλια.

Εις την περίπτωσιν ατόμων ως καταλύτου εργαζόμεθα εις την άέριον φάσιν, καθ' όσον μόνον εις την φάσιν αυτήν είναι δυνατή ή ύπαρξις έλευθέρων ατόμων. Εις χαμηλάς όμως θερμοκρασίας ό αριθμός αέριων ατόμων είναι πολυ περιορισμένος. Ός τοιαῦτα αναφέρομεν τα εύγενή άέρια και τους άτμους διαφόρων μετάλλων. Τα εύγενή άέρια δέν μας ενδιαφέρουν, ως μη όντα παραμαγνητικά. Τα παραμαγνητικά μέταλλα δέν έχουν κατά το πλείστον εις χαμηλάς θερμοκρασίας, όπου και μόνον είναι δυνατή ή μέτρησις (μέχρι 200 βαθμών), την άπαιτουμένην τάσιν ατόμων δια να προκαλέσουν την άναστροφήν. Δια τα άλκάλια, ιδίως το κάλιον και το νάτριον, θα ήρκει ίσως ή τάσις των ατόμων των εις 200° C, δυστυχώς όμως αυτά αντιδρῶσιν εις την ύψηλήν ταύτην θερμοκρασίαν με το υδρογόνον υπό σχηματισμόν υδριτών.

Δια την περίπτωσιν του νατρίου ήρευνησαμεν και πειραματικώς την ταχύτητα, μεθ' ής λαμβάνει χώραν ή υδρογόνωσις αῦτη, με την έλπίδα ότι θα ήτο τόσο μικρά, ώστε να επιτρέπη την μέτρησιν της άναστροφής του υδρογόνου, ή ότι θα έσχηματιζετο εν στρώμα υδρίτου επί της επιφανείας του μετάλλου, παρεμποδίζον την περαιτέρω υδρογόνωσιν. Το πείραμά μας έγινε ως εξής :

Εις δοχείον γνωστού όγκου και συγκοινωνούν μετ' αερομέτρου άπεστάχθη εν κενῷ γνωστή ποσότης νατρίου υπό σχηματισμόν μεταλλικού κατόπτρου εις την επιφάνειαν του δοχείου. Κατόπιν το δοχείον έπληρώθη δι' υδρογόνου 40 mm πίεσεως, μετ' δύο δε ώρας, άφου άπεδείχθη ότι ή πίεσις του υδρογόνου παρέμεινε σταθερά, ήρχισεν ή θέρμανσις του δοχείου εντός καμίνου.

Ο κάτωθι πίναξ μας δίδει την τιμήν της πίεσεως δια τους διαφόρους χρόνους και θερμοκρασίας.

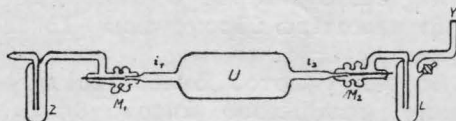
Χρόνος εις λεπτά	Πίεσις εις mm Hg	Θερμοκρασία εις C
0	40	20°
10'	56	200°
15'	59	235°
20'	58	220°
30'	58	220°
40'	60	261°
50'	59	253°
55'	58	267°
65'	56	283°
75'	55.5	284°
80'	56	294°
100'	56	301°
115'	56	300°

Λόγω της θερμικής διαστολής, ή πίεσις του  $H_2$  κατά την ανύψωσιν της θερμοκρασίας εις  $300^\circ C$  έπρεπε νά ανέλθῃ εις 78 cm, ἄρα τὸ ἀπορροφηθὲν ὑπὸ τοῦ νατρίου ὑδρογόνον εἶναι  $78 - 56 = 22$  cm, ὅσον ἀκριβῶς ἀντιστοιχεῖ εις τὴν ὑδρογόνωσιν ὀλοκλήρου τοῦ νατρίου. Ἄρα ἡ μέτρησις τῆς ἀναστροφῆς τοῦ  $\pi-H_2$  διὰ νατρίου εἶναι ἀδύνατος, ἀφοῦ ἐντὸς ὀλίγης ὥρας κατηναλώθη ὅλον τὸ νάτριον. Τὸ αὐτὸ θὰ ἀπεδεικνύετο καὶ διὰ τὸ κάλιον καὶ διὰ τὰ λοιπὰ ἀλκάλια.

## 2) Ἀλογόνα.

Δυνάμεθα ὅμως διὰ φυσικῶν καὶ χημικῶν μεθόδων νά διασπᾶσωμεν ἐκ μορίων ἀποτελούμενα ἀέρια εις ἄτομα. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσηιν ἐνδιαφερόμεθα μόνον διὰ μὴ παραμαγνητικὰ μόρια, ἀποτελούμενα ἐκ παραμαγνητικῶν ἀτόμων. Τοιαῦτα ἀέρια π.χ. ἀποτελοῦν τὰ ἀλογόνα, τὰ ὁποῖα εὐκόλως διασπῶνται φωτοχημικῶς. Ἐξελέξαμεν τὸ πρῶτον πρὸς ἐξέτασιν ἄτομα βρωμίου, διότι ταῦτα εις τὴν συνήθη θερμοκρασίαν δὲν ἀντιδροῦν μετὰ τὸ ὑδρογόνον.

α) Πειραματικὴ διάταξις. Ἡ πρὸς τοῦτο χρησιμοποιηθεῖσα δευτερεύουσα συσκευὴ δίδεται ὑπὸ τῆς εἰκόνας 4. Εἰς ὑάλινος κύ-



Εἰκ. 4

λινδρος U, περίπου 280 cm περιεκτικότητος, με δύο ἀπαγωγούς  $i_1, i_2$  χρησιμεύει ὡς δοχεῖον ἀντιδράσεως. Ὁ εἰς ἀπαγωγὸς συγκοινωνεῖ διὰ μιᾶς βαλβίδος  $M_1$  τύπου Bodenstein (ἐργαζομένης ἄνευ λιπάνσεως) με παγίδα Z, ἐντὸς τῆς ὁποίας ἔχει ἀποσταχθῆ τὸ βρώμιον. Ὁ ἕτερος ὀδηγεῖ μέσῳ ἑτέρας ὁμοίας βαλβίδος  $M_2$  καὶ μιᾶς παγίδος L, εις τὴν κυρίως συσκευήν. Τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως φωτίζεται δι' ὑδραργυρικῆς λυχνίας, πρὸ τῆς ὁποίας τίθεται διάλυμα  $Fe_4(NH_4)_2(SO_4)_2$ , πρὸς ἀπορρόφηση τῶν ὑπὸ τοῦ βρωμίου μὴ ἀπορροφουμένων ἐρυθρῶν ἀκτίνων.

β) Τρόπος ἐργασίας. Ἡ παγίς N πληροῦται διὰ βρωμίου δις ἀποσταχθέντος ὑπεράνω KBr, φέρεται δι' ὑδρολούτρου εις ὠρισμένην θερμοκρασίαν καὶ διὰ τῆς βαλβίδος  $M_2$  τίθεται εις ἐπικοινωνίαν μετὰ τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως 4, τὸ ὁποῖον ἔχει προηγουμένως τελείως ἐκκενωθῆ. Ἐντὸς ὀλίγων λεπτῶν δύναται τις νά θεωρήσῃ, ὅτι ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ βρωμίου ἐντὸς τοῦ δοχείου U ἀντιστοιχεῖ εις τὴν θερμοκρασίαν τοῦ λουτροῦ. Τότε κλείεται ἡ βαλβίς  $M_1$  καὶ ἀνοίγεται ἡ βαλβίς  $M_2$  διὰ μίαν στιγμὴν οὕτως, ὥστε νά ἔλθῃ τὸ U εις ἐπικοινωνίαν μετὰ τὸ δοχεῖον

$K_2$  καὶ νά πληρωθῇ διὰ  $\pi-H_2$  μέχρις ἐξισώσεως τῆς πιέσεως αὐτοῦ μετὰ τὸ  $K_2$ , ἥτοι μιᾶς ἀτμ. Τὸ μίγμα βρωμίου καὶ ὑδρογόνου φωτίζεται κατόπιν διὰ τῆς λυχνίας τοῦ ὑδραργύρου. Μετὰ ὠρισμένα χρονικὰ διαστήματα (ὥρας ἢ καὶ ἡμέρας) λαμβάνονται δείγματα ἀπὸ τὸ δοχεῖον τῆς ἀντιδράσεως πρὸς μέτρησιν τῆς περιεκτικότητός των εις  $\pi-H_2$ . Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν πειραμάτων ἡ παγίς L ψύχεται δι' ὑγροῦ ἀέρος πρὸς ἀποφυγὴν τῆς εἰσχωρήσεως ἰχνῶν ἀτμοῦ βρωμίου εις τὴν κυρίως συσκευήν. Κάθε μέτρησις μετὰ τὰς συγκριτικὰς τῆς μετρήσεως ἐπαναλαμβάνεται μέχρις ὅτου γίνῃ ἀναπαραγωγῆ-σιμος.

γ) Ἀποτελέσματα μετρήσεων. Ὁ J. A. Arnold εις τὸ ἐργαστήριον τοῦ G. M. Schwab ἐμέτρησε πρῶτος τὴν ἀναστροφήν τοῦ ὑδρογόνου διὰ φωτοχημικῶς διασπασθέντων ἀτόμων βρωμίου. Ὁ ἐπόμενος πίναξ μᾶς δίδει τὰ ἀποτελέσματά του.

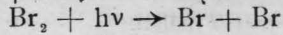
Χρόνος (εἰς ὥρας)	Μοριακὸν κλάσμα $\pi-H_2$	$\lg \frac{(U_0 - U_t)}{t} = K$
0	0,48	1,362
1	0,369	1,077
4	0,357	1,029
6,5	0,350	1,000

δηλαδὴ κατὰ τὰς πρώτας ὥρας ἀνεφάνη πολὺ ταχεῖα ἀναστροφή (πιθανὸν λόγῳ ἀλυσωτῶν ἀντιδράσεων, ὀφειλομένων εις τυχούσας ξένας προσμίξεις), κατόπιν ὅμως ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸ διάγραμμα K- χρόνος μεταπίπτει εις εὐθείαν, ἀκριβῶς ὅπως ἀνεμένετο ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν 7 διὰ σταθερὰν συγκέντρωσιν τοῦ βρωμίου (ἴδε σελίδα 377). Ἡ δὲ σταθερὰ  $K = \frac{1}{t} \lg \frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega}$  ἔχει τὴν τιμὴν  $K = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ .

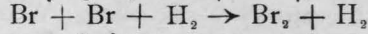
Ἐπειδὴ ὡς ἤδη ἐλέχθη  $K = \alpha(X)$ , διὰ νά ὑπολογισθῇ ἡ διμοριακὴ σταθερὰ τῆς ἀντιδράσεως χρειάζεται ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀτόμων βρωμίου. Ἐκ τῆς ὑπὸ τοῦ Mc Alister (11) προσδιορισθείσης κατανομῆς τῆς ἐντάσεως τῆς ὑδραργυρικῆς λυχνίας διὰ τὰ διάφορα μήκη κύματος καὶ ἐκ τοῦ γνωστοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως τοῦ βρωμίου (Landolt-Börnstein), υπολογίζεται ὅτι εἰς 6 mm Hg βρώμιον (ὅσα ἀκριβῶς ἐτέθησαν ἐντὸς τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως) ἀντιστοιχεῖ ἀπορροφητικὴ ἐνέργεια ἐξ  $156 \text{ erg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  ἢ διὰ τὸ δοχεῖον μᾶς  $J = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ Mol cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ , ὅπου J τὰ ὑπὸ ἐνός γραμμορίου ἐντὸς ἐνός δευτερολέπτου ἀπορροφηθέντα κβάντα. (Ἡ ὑπολογισθεῖσα ἐντάσις τῆς προσπιπτούσης ἀκτινοβολίας εὐρέθη ἐν συμφωνίᾳ μετὰ τὴν διὰ θερμοηλεκτρικῆς στήλης μετρηθεῖσαν). Ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ τῶν κατὰ τὴν ἀναστροφήν ἀπορροφηθέντων κβάντων J καὶ ἐκ τῆς γνωστῆς σταθερᾶς  $K_0$  τῶν ἀνασχηματισθέντων μορίων τοῦ βρωμίου διὰ κρούσεως ἐπὶ τοῦ ὑδρο-



γόνου (12) υπολογίζεται κατά το επόμενο σχήμα ή συγκέντρωσις των ατόμων του βρωμίου



Είναι ή εξίσωσις του σχηματισμού των ατόμων του βρωμίου με J ως σταθεράν της αντιδράσεως.



Η εξίσωσις του ανασχηματισμού μορίων βρωμίου με K<sub>6</sub> ως σταθεράν της αντιδράσεως.

Έκ των ανωτέρω προκύπτει ή εξίσωσις ανασχηματισμού των μορίων βρωμίου:

$$\begin{aligned} - \frac{d[\text{Br}]}{dt} &= 2 K_6 [\text{Br}] [\text{H}_2] \\ + \frac{d[\text{Br}]}{dt} &= 2 J \end{aligned} \quad [\text{Br}] = \sqrt{\frac{J}{K_6[\text{H}_2]}}$$

Διά τα πειράματα του Arnold υπελογίσθη ή έξις τιμή διά την συγκέντρωσις των ατόμων βρωμίου:  $[\text{Br}] = 10^{-11} \text{ Mol cm}^{-3}$  και έξ αυτής προκύπτει ή έξις τιμή διά την διμοριακήν σταθεράν της αναστροφής  $a = \frac{K}{[\text{Br}]} = 0,9 \cdot 10^6 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ .

Ο αριθμός κρούσεων μεταξύ των ατόμων βρωμίου και του ύδρογόνου είναι διά την συνήθη θερμοκρασίαν και διά την χρησιμοποιουμένην πίεσιν του ύδρογόνου συμφώνως προς την κινητικήν θεωρίαν  $Z = 1,8 \cdot 10^{+14} \text{ Mol cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ , και το ποσοστόν των αποτελεσματικών κρούσεων διά την αναστροφήν είναι ως έκ τούτου  $\epsilon = \frac{K}{2} = 5 \cdot 10^{-9}$ .

Ο αριθμός κρούσεων μεταξύ των ατόμων βρωμίου και του ύδρογόνου είναι διά την συνήθη θερμοκρασίαν και διά την χρησιμοποιουμένην πίεσιν του ύδρογόνου συμφώνως προς την κινητικήν θεωρίαν  $Z = 1,8 \cdot 10^{+14} \text{ Mol cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ , και το ποσοστόν των αποτελεσματικών κρούσεων διά την αναστροφήν είναι ως έκ τούτου  $\epsilon = \frac{K}{2} = 5 \cdot 10^{-9}$ .

δ) Συμπεράσματα. Αύτη ή τιμή είναι καταπληκτικώς μεγαλυτέρα της αναμενομένης, καθ' όσον κατά τας είς την σελ. 377 αναφερθείσας εργασίας διά την αναστροφήν του π-H<sub>2</sub> διά παραμαγνητικών ιόντων ή μορίων, ή τάξις μεγέθους του ποσοστού αποτελεσματικών κρούσεων ανέρχεται είς  $\epsilon = 10^{-13}$ .

Το παράδοξον τουτο αποτέλεσμα των μετρήσεων του Arnold ήτο αδύνατον να εξηγηθῆ θεωρητικώς, ως έκ τούτου επανελάβομεν το πείραμα υπό τας ίδιαις ακριβώς συνθήκας προς επαλήθευσιν των ανωτέρω αποτελεσμάτων.

Τά πειράματά μας έδειξαν, ότι είς διάστημα πολλών ώρων δέν ανεφάνη ούδὲ ή παραμικρά μετρητέα αναστροφή (έντός τριών ώρων ή περιεκτικότης του π-H<sub>2</sub> δέν μετεβλήθη περισσότερον από 0,5 ohm του ρεοστάτου, όπερ, ως έδείχθη προηγουμένως, αντιστοιχεί είς την ακρίβειαν της μετρήσεώς μας), πράγμα το όποιον συμφωνεί με την θεωρίαν, καθ' όσον ανεμένομεν το ποσοστόν των αποτελεσματικών κρούσεων να έχη την αύτην ακριβώς τιμήν διά τὰ άτομα όπως και διά τὰ παραμαγνητικά μόρια ή ίόντα, ήτοι 10 φορές μικροτέραν από την υπό του Arnold μετρηθεϊσαν.

Αρα διά να έμφανισθῆ ή υπό του Arnold μετρηθεϊσα μεταβολή, θα έπρεπε το πείραμα να διαρκέση 10 φορές περισσότερον.

Τά αποτελέσματα του Arnold έξηγούνται μόνον, αν υποτεθῆ ότι ξέναι τινές προσμίξεις προεκάλεσαν έντός του δοχείου αντιδράσεως τῆ επιδράσει του φωτισμού αλυσωτήν διακλαδιζο-

μένην αντίδρασιν σχηματισμού ατόμων βρωμίου. Πάσα προσπάθειά μας όμως προς ανακάλυψιν μιὰς τοιαύτης προσμίξεως και προς επανάληψιν του αποτελέσματος του Arnold απέβη ματαια.

Εστάθη προς τούτοις αδύνατον διά μετατροπής των πειραματικών συνθηκών (μεγαλυτέρα συγκέντρωσις του βρωμίου, ισχυρότερος φωτισμός κ.λ.) να αύξήσωμεν τόσο την ταχύτητα αντιδράσεως, ώστε ή αναστροφή να καταστή μετρητή. Ο χρόνος μετρητής αναστροφής υπερέβαινεν όπωςδήποτε τας 100 ήμέρας και είς το διάστημα αυτό το π-H<sub>2</sub> θα άνεστρέφετο και άνευ της επιδράσεως του παραμαγνητικού καταλύτου, είτε λόγω των ελαχίστων ανά πάσαν θερμοκρασίαν υπαρχόντων ατόμων ύδρογόνου, είτε λόγω έτερογενούς καταλύσεως τυχόν ξένων προσμίξεων.

Αί σκέψεις μας προς έκτέλεσιν του ίδιου πειράματος με ίώδιον ώδήγησαν είς παρόμοια αρνητικά αποτελέσματα.

Διά θερμικής ή χημικής διασπάσεως των μορίων δέν είναι δυνατόν να αποκτήση τις την απαιτουμένην διά την αναστροφήν συγκέντρωσιν ατόμων είς τας έπιτρεπομένας θερμοκρασίας.

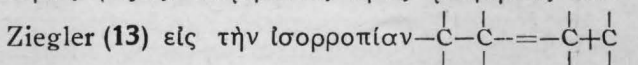
Η προσπάθειά μας όθεν, να έξετασθῆ ή αναστροφή του π-H<sub>2</sub> δι' έλευθέρων ατόμων απέβη τελείως αρνητική.

### III. Έλευθεραι ρίζαι ως καταλύτης.

1) Γενικά περί έλευθέρων ριζών. Όπως ανέφερομεν και προηγουμένως, όρίζομεν ως έλευθέρας ρίζας μοριακά συμπλέγματα μη κεκορεσμένα και φέροντα ως έκ τούτου έν σθένος έλευθερον. Τοιαύται ρίζαι παρουσιάζονται ένδιαμέσως κατά την διάρκειαν διασπάσεων, αναστροφών, μεταθέσεων κ.λ., όποτε όμως έχουν πολύ μικράν διάρκειαν ζωής, (όπως περίπου τὰ έλευθερα άτομα) και ως έκ τούτου δέν δύνανται να φθάσουν την απαιτουμένην συγκέντρωσιν διά το πείραμά μας.

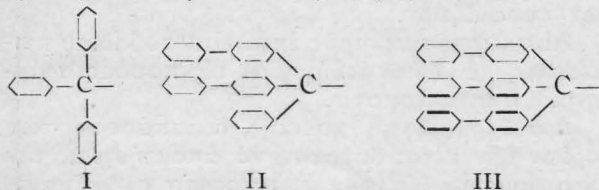
Έλευθεραι ρίζαι κατάλληλοι διά την επιδιωκομένην αναστροφήν παρουσιάζονται αντιθέτως έν διαλύματι είς μεγάλας συγκεντρώσεις εύρισκομένας έν Ισορροπία με την διμερη των μορφήν. Αί ρίζαι αύται φέρουν ώρισμένους υποκαταστάτας.

Οί υποκαταστάται μιὰς διμερούς τοιαύτης ένώσεως δύνανται να απαιτήσουν μέγα μέρος του σθένους του άνθρακος και ως έκ τούτου να έξασθενήσουν έξαιρετικά τον δεσμόν c-c, ώστε και είς τας συνήθεις θερμοκρασίας άκόμη έν μέγα ή μικρόν μέρος να διίσταται είς δύο έλευθέρας ρίζας. Συμφώνως προς μετρήσεις του



είς την περίπτωσιν του τριφαινυλομεθυλίου αντιστοιχοϋν 11 Kcal ως θερμοτής διαστάσεως, ένφ̄ διά την συνήθη ένωσιν περίπου 90 Kcal.

Ο E. Hückel (14) έμελέτησε θεωρητικώς την αίτιαν αὐτῆς τῆς εξασθενήσεως τοῦ συνδέσμου C-C καὶ συνεπέρανε, ὅτι αἱ διὰ διασπάσεως τοῦ συνδέσμου C-C κατ' ἄρχας ὑποθετικῶς σχηματιζόμεναι ἐν διεγέρσει ρίζαι μεταπίπτουν κατόπιν εἰς μίαν ἐτέραν σταθερὰν μορφήν, εἰς τὴν ὁποίαν τὸ ἠλεκτρόνιον σθένους κατανέμεται ἐπὶ ὀλοκλήρου τῆς ἐπιφανείας τῆς ρίζης ὑπὸ ἔκκλισιν ἐνεργείας. Ἡ οὕτως ἐλευθεροποιουμένη ἐνέργεια ὀλίγον διαφέρει τῆς κατὰ τὴν διάσπασιν καταναλισκομένης. Ἐξητάσαμεν κατὰ πρῶτον τὸν τυπικὸν ἀντιπρόσωπον τοιούτων ἐνώσεων, τὸ τριφαινυλομεθύλιον (I) καὶ κατόπιν τὸ περισσότερον ἐν διαστάσει φαινυλοδι-διφαινυλομεθύλιον (II) καὶ τέλος τὸ τελείως ἐν διαστάσει τρι-διφαινυλο μεθύλιον (III) (24).



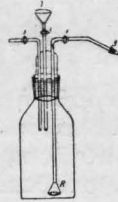
Διὰ τῆς μετρήσεώς μας προσδιορίζεται ἡ σταθερὰ  $K = \frac{1}{t} \lg \frac{d\omega}{d\omega_0}$ .

Ἐξ αὐτῆς διὰ γνωστὴν συγκέντρωσιν τῆς ρίζης ὑπολογίζεται ἡ διμοριακὴ σταθερὰ  $a$ . Αὕτη εἶναι συνάρτησις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν κρούσεων, τοῦ ποσοστοῦ τῶν ἀποτελεσματικῶν κρούσεων καὶ τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τοῦ σωματιδίου. Ἡ μαγνητικὴ αὐτὴ ροπή ἔχει γνωστὴν καθωρισμένην τιμὴν, τὴν αὐτὴν μὲ τὴν ροπὴν ἰόντων ἐχόντων ἐν μὴ ἀντισταθμισμένον ἠλεκτρόνιον. Ὁ ἀριθμὸς τῶν κρούσεων ὅμως καὶ τὸ ποσοστὸν τῶν ἀποτελεσματικῶν κρούσεων διαφέρουν πολὺ ἀπὸ σωματιδίου εἰς σωματιδίον, καθ' ὅσον ἐξαρτῶνται ἀπὸ διαφόρους παράγοντας, ὅπως τὸ μέγεθος τῶν σωματιδίων, τὴν κατανομὴν τοῦ παραμαγνητισμοῦ ἐπὶ τοῦ σωματιδίου κ.λ., οἱ ὁποῖοι εἶναι πολὺ διάφοροι μεταξὺ τῶν ἄφυδατωμένων ἢ μὴ ἰόντων καὶ τῶν ἐκ μεγάλου ἢ μικροῦ ἀριθμοῦ ἀτόμων ἀποτελουμένων ριζῶν. Ὡς ἐκ τούτου εἶναι ἐνδιαφέρον νὰ μετρηθῇ, ἂν καὶ κατὰ πόσον τὸ  $a$  αὐτὸ ἔχη τὴν αὐτὴν ἢ διάφορον τιμὴν εἰς τὰς διαφόρους ρίζας καὶ εἰς τὰ παραμαγνητικὰ ἰόντα.

Ὅταν δὲ καθορισθῇ τὸ μέγεθος τοῦ  $a$ , ὑπολογίζεται ἀμέσως διὰ κάθε μετρούμενον  $K$  ἡ συγκέντρωσις τῆς ρίζης. Ἡ ἐπεξεργασία ὅθεν τῆς ἀνωτέρω μεθόδου εἶναι πολὺ χρήσιμος διὰ τὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν ἔρευναν τῶν ριζῶν, καθ' ὅσον αὕτη, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν μέχρι τοῦδε χρησιμοποιουμένην μαγνητικὴν μέθοδον τοῦ Müller (8), ἀρκεῖται εἰς μέσα προσιτὰ εἰς κάθε ἐργαστήριον καὶ κυρίως εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ διαμαγνητισμοῦ. (Κατὰ τὰς μαγνητικὰς μετρήσεις ἡ μετρηθεῖσα μοριακὴ διαπερατότης μιᾶς ἐνώσεως ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ ἄθροισμα δύο μεγεθῶν: τοῦ παραμαγνητισμοῦ καὶ τοῦ δια-

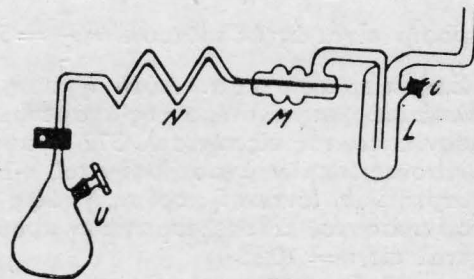
μαγνητισμοῦ. Εἶναι ἀναγκαῖον ὅθεν διὰ τὴν ἐκτίμησιν τοῦ παραμαγνητισμοῦ νὰ εἶναι γνωστὴ ἡ τιμὴ τοῦ διαμαγνητισμοῦ, τὸσον τῆς ἐξεταζομένης οὐσίας, ὅσον καὶ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Αἱ μετρήσεις ὡς ἐκ τούτου εἶναι πολὺπλοκοὶ καὶ δι' ἰσχυρὰς διαμαγνητικὰς οὐσίας ἢ ἀκριβῆς ἐκτίμησις τοῦ παραμαγνητισμοῦ καθίσταται σχεδὸν ἀδύνατος).

2) Πειραματικὴ διάταξις. Ἡ συσκευή ἐντὸς τῆς ὁποίας σχηματίζονται ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα χλωρομεθάνια ἀπουσία ἀέρος καὶ διηθοῦνται τὰ διαλύματα τῶν ἐλευθέρων ριζῶν, δίδεται ὑπὸ τῆς εἰκόνης 5. Μία φιάλη 500 ccm φέρει ἐσμυρισμένον ὑάλινον πῶμα διαπερῶμενον ὑπὸ τριῶν σωλῆνων μετὰ στρόφιγγος, ἐκ τῶν ὁποίων ὁ εἰς φέρει ὑάλινον ἠθμόν R (Jena C 4), εἰδικὸν δι' ἀνάστροφον διήθησιν, ὁ δὲ ἕτερος μικρὸν χωνίον T. Τόσον διὰ τὸ ἐσμυρισμένον πῶμα ὅσον καὶ διὰ τὰς στρόφιγγας με-



Εἰκ. 5

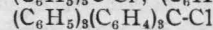
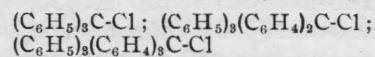
τεχειρίσθημεν εἰδικὸν λιπαντικὸν ἐκ γλυκερίνης καὶ καραμέλλας (15). Ἡ εἰκὼν 6 δίδει τὴν δευτερεύουσαν συσκευὴν, ἐντὸς τῆς ὁποίας ἔρχεται τὸ π-H<sub>2</sub> εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ διάλυμα τῶν ἐλευ-



Εἰκ. 6

θέρων ριζῶν καὶ ἀναστρέφεται. Ὁ ἐκ τῆς κυρίως συσκευῆς διακλαδιζόμενος ἀγωγὸς ὁδηγεῖ διὰ μιᾶς παγίδος ψύξεως L καὶ διὰ μιᾶς βαλβίδος M τύπου Bodenstein καὶ ἐνὸς ὑάλινου ἐλατηρίου N εἰς ἐν δοχεῖον ἀναταράξεως 180 ccm περίπου, τὸ καλούμενον δοχεῖον ἀντιδράσεως U, φέρον ἕνα πλευρικὸν σωλῆνα. Χάρις εἰς τὸ ὑάλινον ἐλατήριον δύναται τὸ δοχεῖον U νὰ ἀναταράσσεται. Πρὸς παρεμπόδισιν δὲ τῆς κατὰ τὴν ἀνατάραξιν ἀνατινάξεως σταγονιδίων διαλύματος ἔξω τοῦ δοχείου ὑπάρχει εἰς τὸν λαίμον αὐτοῦ εἰς σταγονοσυλλέκτης.

3) Παρασκευὴ τῶν διαλυμάτων τῶν ἐλευθέρων ριζῶν. Οἱ Hesse, Reicheneder, Klages εἶχον τὴν εὐγενῆ καλωσύνην νὰ μᾶς παρασκευάσουν τὰ ἐξῆς χλωρομεθάνια:



ὑπὸ τελείως καθαρὰν μορφήν. Τὸ τελευταῖον



μάλιστα παρεσκευάσθη διά μεθόδου έπεξεργασθείσης υπό τών Wieland και Τσατσά (16) διά χρησιμοποίησεως τής μεθόδου Friedel-Craftt. Τά χλωρίδια διασπώνται κατόπιν διά «μοριακού άργύρου» (17) (τό τριφαινυλομεθυλο-χλωρίδιον δι' ύδραργύρου) κατά τήν έξίσωσιν:



Πρός τοῦτο τίθενται 1-2 gr έκ τών άνωτέρω χλωριδίων (έκ τοῦ τρι-φαινυλο-μεθυλίου περίπου 10 gr) εἰς τήν φιάλην, καθώς και «μοριακός άργυρος». Ἀφοῦ έκκενωθῆ τελείως ἡ φιάλη, προστίθενται διά τοῦ χωνίου T μετὰ προσοχῆς, οὔτως ὥστε νά μή εἰσχωρήσῃ εἰς τήν φιάλην άήρ, 100 cm<sup>3</sup> βενζολίου άφυδατωθέντος ύπεράνω νατρίου, άπό τό ὁποῖον άφηρήθῃ ὁ διαλελυμένος άήρ διά διοχετεύσεως καθαροῦ ύδρογόνου. Τέλος πληροῦται ἡ φιάλη αὕτη μέ ύδρογόνον υπό άτμοσφαιρικῆν πίεσιν και άναταράσσεται επί 12 ὥρας, ὁπότε σχηματίζονται αἱ έλεύθεραι ρίζαι. Ἡ φιάλη συνδέεται μέ τήν συσκευήν διά συγκολλησεως τοῦ σωλήνος S πρὸς τόν πλευρικόν σωλήνα τοῦ δοχείου άναταράξεως U. Ὄταν έκκενωθῆ τό δοχεῖον U, τό ύγρὸν υπό τήν πίεσιν τοῦ ύδρογόνου έντός τῆς φιάλης διέρχεται διά τοῦ ύαλίνου ἡθμοῦ R, διηθεῖται δέ οὔτως άπό τοῦ ύπολειπομένου μετάλλου και τών χλωριδίων τοῦ μετάλλου και ρέει εἰς τό δοχεῖον U, τοῦ ὁποῖου κατόπιν συντήκεται ὁ πλευρικὸς σωλήν. Διά τὰ άνωτέρω πειράματα μετεχειρίσθημεν ύδρογόνον έξ ὀβίδος, τό ὁποῖον διήρχετο προηγουμένως διά ύποθειώδους νατρίου,θεικοῦ ὀξέος και ύγρου άέρος. Ἐπειδῆ αἱ ρίζαι προσβάλλονται υπό τοῦ φωτός (18), περιβάλλονται τόσον ἡ φιάλη ὅσον και τό δοχεῖον U, διά μέλανος ύφάσματος, έκτελεῖται δέ τό πείραμα, εἰ δυνατόν, έντός σκοτεινοῦ δωματίου.

4) Μέτρησις τῆς συγκεντρώσεως τῆς ρίζης. Ἀφοῦ έκτελεσθῆ εἰς έν διάλυμα ὁ άπαιτούμενος άριθμὸς μετρήσεων προσδιορίζεται ἡ συγκέντρωσις τοῦ έν διαστάσει και μή ύδρογονάνθρακος. Αἱ ρίζαι, ὡς γνωστόν, αντιδρῶσι μέ τό ὀξυγόνον άμέσως κατά τήν έξίσωσιν:  $2R + O_2 = ROOR$  υπό σχηματισμὸν σταθερῶν άδιαλύτων εἰς τό βενζόλιον ύπεροξειδίων. Εἰς τήν περίπτωσην τοῦ τρι-φαινυλο-μεθυλίου ἡ μέθοδος αὕτη δίδει 95 % τῆς κατά τήν άνωτέρω έξίσωσιν θεωρητικῆς τιμῆς προσλήψεως ὀξυγόνου (19). Διά τὰς άλλας ρίζας δέν ἔχει ποσοτικῶς έξετασθῆ ἡ μέθοδος, δυνάμεθα ὅμως νά ύποθέσωμεν, ὅτι ἔχομεν και εἰς αὐτάς τήν ἴδιαν περίπου άκριβειαν. Διά τοῦ σωλήνος O συνδέομεν τό δοχεῖον U μέ μίαν άεριο-προχοῖδα, ἡ ὁποία πληροῦται μέ ὀξυγόνον έξ ὀβίδος ύπεράνω ύδατος έλευθέρου άέρος. Ὄλος ὁ ένδιάμεσος χῶρος μέχρι τῆς βαλβίδος πληροῦται κατόπιν δι' ὀξυγόνου υπό άτμοσφαιρικῆν πίεσιν. Ὄταν άνοιξῶμεν τήν βαλβίδα M, εἰσέρχεται τό ὀξυγόνον εἰς τό προηγουμένως έκκενωθὲν δοχεῖον

αντιδράσεως U και μετρεῖται υπό τῆς προχοῖδος ὁ καταναλωθείς ὄγκος πρὸς πλήρωσιν αὐτοῦ μέχρις άτμοσφαιρικῆς πίεσεως. Ἀπό τὸν ὄγκον τοῦ καταναλωθέντος ὀξυγόνου έν μέρος μέν χρησιμοποιεῖται διά τήν πλήρωσιν τοῦ κενοῦ χῶρου τοῦ δοχείου U, ὁ ὁποῖος αντίστοιχεί εἰς τήν διαφορὰν τοῦ ὄγκου τοῦ δοχείου V<sub>2</sub> και τοῦ ὄγκου τοῦ έντός αὐτοῦ βενζολίου v<sub>2</sub>. (Πρέπει νά ληφθῆ ὑπ' ὄψιν και ἡ διά τήν θερμοκρασίαν τῆς μετρήσεως τάσις άτμῶν τοῦ βενζολίου). Ἄλλο μέρος διαλύεται εἰς τό βενζόλιον, και τέλος τό υπόλοιπον άπορροφηθὲν ὀξυγόνον καταναλίσκεται διά τήν ὀξειδωσιν τοῦ αἰθανίου και αντίστοιχεί εἰς τήν συνολικῆν έν διαλύσει ποσότητα τοῦ αἰθανίου. (Ἡ έλαχίστη άπορροφησις άερίου εἰς τήν περίπτωσην τοῦ τρι-φαινυλομεθυλίου έμετρήθῃ έκ τῆς διαφορᾶς τῆς μεταβολῆς τῆς πίεσεως έντός ένός βοηθητικοῦ χῶρου κατά τήν σύνδεσιν αὐτοῦ μέ τό δοχεῖον U περιέχον ἡ μή ρίζας έν διαλύσει. Ὄ ὄγκος τοῦ βοηθητικοῦ χῶρου μετρεῖται κατόπιν μέ τήν άεριοπροχοῖδα).

5) Πειραματικά άποτελέσματα. Τά άποτελέσματα τῶν μετρήσεων διά τό τρι-φαινυλο-μεθύλιον (τό φαινυλο-διφαινυλο-μεθύλιον, τό τρι-διφαινυλο-μεθύλιον), καθώς και διά τό πρὸς σύγκρισιν καθαρόν βενζόλιον άναγράφονται εἰς τὸν πίνακα 2. Ἡ πρώτη στήλη δίδει τὸν χρόνον εἰς ὥρας, ἡ δευτέρα τήν διαφορὰν τῆς αντίστασεως Δω μεταξὺ τοῦ κοινοῦ ύδρογόνου και τοῦ έκάστοτε δείγματος και ἡ τρίτη τήν διαφορὰν τῆς αντίστασεως Δω<sub>0</sub>, μεταξὺ τοῦ κοινοῦ π-H<sub>2</sub> και τοῦ άρχικοῦ π-H<sub>2</sub>. Ἡ άναστροφή βαίνει κατά τήν έξίσωσιν  $lg \frac{\Delta\omega}{\Delta\omega_0} = K_1 t$ .

Ἡ οὔτως ύπολογιζομένη τιμῆ τοῦ K<sub>1</sub> δίδεται εἰς τήν στήλην 4 μέ ὄρια λάθους περίπου 15 %, αντίστοιχοῦντα εἰς τὰ ὄρια τῆς άκριβείας τῆς μετρήσεως τῶν αντίστασεων. Καθὼς άμέσως εμφαίνεται έκ τοῦ πίνακος 2, ἡ τιμῆ τοῦ K<sub>1</sub> έντός τῶν ὀρίων λάθους, δι' έν και τό αὐτό διάλυμα, εἶναι δι' ὄλους τοὺς χρόνους σταθερά. Ἄρα ἡ αντίδρασις τῆς άναστροφῆς εἶναι πράγματι πρώτου βαθμοῦ. Εἰς τὸν πίνακα 2 δίδονται άκόμη αἱ μετρηθεῖσαι τιμαὶ διά τό υπό τοῦ διαλύματος άπορροφηθὲν ὀξυγόνον (στήλη 5), καθώς και οἱ διά τὸν ύπολογισμὸν άπαραίτητοι ὄγκοι τοῦ δοχείου v<sub>2</sub> (στήλη 7) και τοῦ έντός αὐτοῦ ύγροῦ v<sub>2</sub> (στήλη 6).

Ἡ πρώτη στήλη τοῦ πίνακος 3 δίδει τὸν μέσον ὄρον τῶν τιμῶν τοῦ K<sub>1</sub> διά κάθε διάλυμα τοῦ τρι-φαινυλο-μεθυλίου και τῶν ὁμολόγων του. Ἡ σταθερὰ K<sub>1</sub> διαφέρει τῆς εἰς τήν σελίδα 379 άναφερομένης εἰς άναστροφήν εἰς τήν άερίον φάσιν K=a [X], καθόσον εἰς τήν περίπτωσην τῶν διαλυμάτων άναστρέφεται μόνον τό έν διάλυσει ύδρογόνον, ένῶ τὰ μετρούμενα δείγματα λαμβάνονται έκ τοῦ ύπεράνω τοῦ διαλύματος εύρισκομένου άερίου. Ἡ άναστροφή τοῦ έν διαλύσει ύδρογόνου ὀφείλεται άφ' ένός μέν εἰς τὰς

ΠΙΝΑΞ II

Ρίζαι	Αριθμός πειράματος	Χρόνος εις ώρας	$\Delta\omega$	$\Delta\omega_0$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega} \text{ Stdn.}^{-1} \cdot 10^2$	$O_2$ απορροφ. $cm^3$ 22°, 715 mm	$v$ ύγρου	$v$ δοχείου
$C_6H_5 \backslash$ $C_6H_5-C$ $C_6H_5 /$	1	20	28	48	1,17	215.5	67	176
		14	35	48	0,98			
	2	24,75	23,3	43,3	1,09			
		41	14	43,3	1,20			
		23	23	43,3	1,19			
		42	12	51	1,50			
3	25	21	51	1,54				
	16	32	51	1,26				
	12	28	45,4	1,67				
	8	35,6	45,4	1,31				
$C_6H_5C_6H_4 \backslash$ $C_6H_5C_6H_4-C$ $C_6H_5 /$	4	18	21,1	44,4	1,79	17,7	64,5	179
		6,25	41	56	2,16			
		22	19	55,5	2,11			
		38	11	54,2	1,82			
$C_6H_5-C_6H_4 \backslash$ $C_6H_5-C_6H_4-C$ $C_6H_5-C_6H_4 /$	5	20,75	19,5	43	1,65	13,5	73,5	190,4
		24	18,5	43	1,53			
		17,5	22	43	1,66			
Καθαρόν βενζόλιον	6	122	21	39	0,22	—	82,5	186

διαλελυμένας ρίζας, αφ' ετέρου όμως και εις τὰς ροπάς τῶν πυρήνων τοῦ βενζολίου οὕτως, ὥστε ἡ σταθερά τῆς ἀναστροφῆς τοῦ ἐν διαλύσει ὑδρογόνου νὰ λαμβάνῃ τὴν μορφήν  $K_2 = K + b = a[X] + b$ .

Τὸ ποσοστὸν τοῦ ἐν διαλύσει ὑδρογόνου δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσως :

$$(H_2) \text{ διαλ.} = (H_2)_0 \frac{\beta v_u}{v_s - (1-\beta)v_u}, \text{ ἔνθα}$$

$(H_2)_0$  τὸ συνολικόν ὑδρογόνον

$v_u$  ὁ ὄγκος τοῦ ὑγροῦ

$v_s$  ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου

$\beta$  ὁ συντελεστὴς κατανομῆς τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὸν ἀέριον χῶρον καὶ εἰς τὸ διάλυμα.

\*Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει

$$(11) \quad \lg \frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega} = K_1 = (a c_R + b) \frac{\beta v_u}{v_s - (1-\beta)v_u},$$

ὅπου  $c_R = [X]$  ἡ συγκέντρωσις τῆς ρίζης.

(Ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις ἰσχύει μόνον ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν, ὅτι ἡ ἀνατάραξις ἀρκεῖ διὰ τὴν ἰσορροπίαν τῆς κατανομῆς τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὰς δύο φάσεις). Ἡ τιμὴ τοῦ  $\beta$  εἶναι κατὰ τὸν Gmelin (21) 0,07. Διὰ τὸ  $b$  προκύπτει ἐκ τῶν μετρή-

ΠΙΝΑΞ III

Ρίζαι	Αριθμός πειράματος	$K \cdot 10^2$ Stdn. <sup>-1</sup>	$C$ αιθάνιον mMol/Ltr	$\alpha$ Ziegler	$C_{Rad}$ mMol/Ltr	$a \cdot 10^2$ (mMol/Ltr.) <sup>-1</sup> Stdn. <sup>-1</sup>
$C_6H_5 \backslash$ $C_6H_5-C$ $C_6H_5 /$	1	1,07	125	0,0286	7,15	2,99 } 2,6
	2	1,16	54	0,0435	4,7	
	3	1,46	105	0,0313	6,57	
$C_6H_5-C_6H_4 \backslash$ $C_6H_5-C_6H_4-C$ $C_6H_5 /$	4	1,97	10,7	0,85	18,3	(2,6)
	5	1,61	7,14	0,90	12,8	(2,6)
6	0,22	—	—	—	—	—



σεων των Farkas και Sachsse (9) ή τιμή  $b=5,16 \cdot 10^{-2} \text{ std}^{-1}$ . Έκ των ίδιων μας πειραμάτων (ιδε πίνακα III)  $b=4,16 \cdot 10^{-2} \text{ std}^{-1}$ , την οποίαν και μεταχειριζόμεθα διά τους υπολογισμούς μας. Αύτη αποτελεί ως θά ἴδωμεν κατώτερω διά τὸ  $K_1$  μόνον μίαν μικράν διόρθωσιν, καθ' ὅσον ἀντιστοιχεί εἰς ἀναστροφὴν τοῦ  $\pi\text{-H}_2$  προερχομένην ἀπὸ  $0,002 \text{ Mol/l}$  ρίζαν. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (12) δυνάμεθα ὅθεν νὰ υπολογίσωμεν τὸ  $a$  διὰ γνωστὴν συγκέντρωσιν τῆς ρίζης  $c_R$  καὶ ἀντιθέτως.

α) Τριφαινυλομεθύλιον. Ὅσον ἀφορᾷ τὸ τριφαινυλομεθύλιον, δυνάμεθα ἐκ τῆς ἀναλυτικῆς μετρήσεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀντιστοίχου αἰθανίου ἐν διασπάσει καὶ μὴ καὶ ἐκ τῆς ὑπὸ τοῦ Ziegler (13) ὀπτικῶς ληφθείσης σταθερᾶς τῆς διαστάσεως νὰ υπολογίσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῆς ρίζης Cr (στήλη 4). (Ἄν λάβωμεν ὡς σταθεράν διαστάσεως τὴν ὑπὸ τοῦ Müller (20) μαγνητικῶς μετρηθεῖσαν, θά ἔπρεπε νὰ ἐλαττωθοῦν τὰ ἀποτελέσματά μας κατὰ 25 %). Τῇ βοηθείᾳ δὲ τῆς οὕτω μετρηθείσης συγκεντρώσεως τῆς ρίζης υπολογίζομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (11) τὸ  $a$  (στήλη 3) διὰ τὸ ὅποιον προκύπτει σχεδὸν σταθερὰ τιμὴ  $10^3 a = 2,6 \pm 0,6 \text{ Std}^{-1} (\text{m Mol/l})^{-1}$  δι' ὅλας τὰς ληφθείσας συγκεντρώσεις.

Τὸ ἀποτέλεσμα αὐτὸ ἔχει μεγάλην σημασίαν, καθ' ὅσον ἡ τιμὴ αὕτη τοῦ  $a$  συμπίπτει τελείως μετὰ τὴν ὑπὸ τῶν Farkas καὶ Sachsse (10) μετρηθεῖσαν διὰ παραμαγνητικὰ Ἴοντα, φέροντα παραμαγνητισμὸν ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὴν ἰδίαν περιστροφὴν ἑνὸς ἠλεκτρονίου

$$\begin{aligned} \text{διὰ τὸ } \text{Cu} \cdot \alpha &= 2,54 \cdot 10^{-2} \\ \text{S}_{\text{m}} \cdot \alpha &= 1,7 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

β) Φαινυλοδι-διφαινυλο-μεθύλιον καὶ τρι-διφαινυλο-μεθύλιον. Δυνάμεθα ὅθεν ἐκ τῶν ἀνωτέρω νὰ θεωρήσωμεν, ὅτι ἡ σταθερὰ  $a$  ἰσχύει γενικῶς διὰ κάθε μονοσθενῆ ρίζαν καὶ ἀρκεῖ νὰ θέσωμεν αὐτὴν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (11) διὰ νὰ υπολογίσωμεν τὴν συγκέντρωσιν  $c_R$  καὶ τὸν βαθμὸν διαστάσεως καθε ρίζης, τῆς ὁποίας ἐμετρήθη τὸ  $K_1$ . Οὕτω διὰ τὸ  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}$  ἐκ τῆς μετρηθείσης συγκεντρώσεως τοῦ ἀντιστοίχου αἰθανίου ἐν διασπάσει ἢ μὴ (στήλη 2) καὶ ἐκ τοῦ μετρηθέντος  $K_1$  (στήλη 1) προκύπτει διάστασις 85 %. Οἱ Schlenk καὶ Herzenstein (22) εὔρον διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ταπεινώσεως τοῦ σημείου τήξεως ἐντὸς βενζολίου διάστασιν 80 %, αἱ δύο τιμαὶ ὅθεν συμπίπτουν μετὰ τῶν ἐντὸς τῶν ὀρίων ἀκρίβειας λίαν ἱκανοποιητικῶς. Ὁμοίως εὐρίσκομεν διὰ τὸ  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}$ —διάστασιν 90 %, ἐνῶ διὰ τῶν ὁσμωτικῶν μετρήσεων τοῦ Schlenk (22) ἐντὸς 40-80 mmol. διαλυμάτων, καθὼς καὶ διὰ μαγνητικῶν μετρήσεων τοῦ Müller (23) προέκυψε τελεία διάστασις. Ἄρα τὰ ἀποτελέσματα συμπίπτουν καὶ πάλιν ἐπαρκῶς (ἐντὸς τῶν ὀρίων ἀκρίβειας).

### Συμπεράσματα.

Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι αἱ ὀργανικαὶ ρίζαι μὲ τρισθενῆ ἄνθρακα ἀναστρέφουν τὸ  $\pi\text{-H}_2$  μετὰ τὴν ἰδίαν ταχύτητα ὅπως καὶ ἄλλα παραμαγνητικὰ σωματῖα ἰδίας ροπῆς, συμπεραίνομεν ὅτι πρόκειται ἐνταῦθα περὶ τοῦ ἰδίου μηχανισμοῦ ἀναστροφῆς. Ὅτι δηλαδὴ ἡ ἀναστροφή ὀφείλεται εἰς τὸ μαγνητικὸν πεδίου τῶν ριζῶν καὶ ὄχι εἰς χημικὴν ἀντίδρασιν, ἤτοι εἰς μηχανισμὸν ἀνάλογον πρὸς τὴν ἀναστροφὴν δι' ἐλευθέρων ἀτόμων H. Τὰ ἀποτελέσματα δεικνύουν ἀκόμη ὅτι τὸ ποσοστὸν ἀποτελεσματικῶν κρούσεων δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μέγεθος τοῦ μορίου οὔτε ἀπὸ τὸ διαλυτικὸν μέσον, διότι τότε θά ὑπῆρχε μία καταφανὴς διαφορὰ μετὰ τῶν ἀφυδατωμένων ἰόντων καὶ τῶν μεγάλων ὀργανικῶν ριζῶν, καθὼς καὶ μετὰ τῶν ριζῶν μετὰ τῶν.

Ὁ E. Hückel κατόπιν ἐρωτήσεώς μας ἔδωκε τὴν ἐξῆς ἐρμηνείαν διὰ τὰ ἀποτελέσματά μας: «Ἡ μαγνητικὴ ροπὴ τοῦ ἠλεκτρονίου ὀφείλει νὰ διαμοιράζεται στατιστικῶς εἰς μίαν μεγαλύτεραν ἐπιφάνειαν, λόγω τῆς—ἐν συγκρίσει πρὸς ἕν ἄτομον—εἰς μεγαλύτερον χωρὸν ἢ μᾶλλον (λόγω τῆς ἐπιπέδου κατατάξεως τῶν ἀτόμων) εἰς μεγαλύτεραν ἐπιφάνειαν διαμοιρασμένης πιθανότητος τῆς εὐρέσεως τοῦ ἀκορέστου ἠλεκτρονίου εἰς τὸ τρι-φαινυλο-μεθύλιον καὶ τὰς παρομοίας ρίζας. Τὸ γεγονὸς ὅθεν, ὅτι ἡ καταλυτικὴ δρασὶς τῆς ἀναστροφῆς τοῦ  $\pi\text{-H}_2$  εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ μεγέθους τῆς ρίζης, ἐξηγεῖται ἀμέσως, καθ' ὅσον ὁ ἀριθμὸς κρούσεων αὐξάνεται αὐξανομένης τῆς ἐπιφανείας τῆς ρίζης ἀκριβῶς μετὰ τὸ αὐτὸ μέτρον, ὅπως ἐλαττοῦται ἀντιθέτως ἡ πιθανότης ἐπιτυχίας κάθε κρούσεως, λόγω τῆς στατιστικῆς κατανομῆς τῆς μαγνητικῆς ροπῆς εἰς τὴν ἐπιφάνειαν. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀπόστασις ἀποτελεσματικῆς κρούσεως θά εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἐκτάσεως τῶν σχεδὸν ἐπιπέδων θεωρουμένων ριζῶν».

Δυνάμεθα ὅθεν νὰ θεωρήσωμεν, ὅτι τὰ ἀποτελέσματά μας δίδουν μίαν ἀπόδειξιν τῆς ἤδη ἀναφερθείσης θεωρίας τοῦ E. Hückel (14), κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ἠλεκτρόνιον σθένος κατανέμεται ἐφ' ὀλοκλήρου τῆς ἐπιφανείας τῆς ρίζης.

Ἄλλὰ καὶ διὰ τὴν ἔρευναν τῶν ριζῶν ἀπεδείχθη, ὅτι ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει τὰ προσδοκώμενα προσόντα (ἴδε σελ. 382) καὶ συγχρόνως τὴν αὐτὴν ἀκρίβειαν (ἀκρίβεια 1:6000), ὅσην ἀκριβῶς ἔχουν καὶ αἱ μαγνητικαὶ μετρήσεις τοῦ E. Müller. Διὰ περισσοτέρας ἐπεξεργασίας τῆς μεθόδου θά δυνηθῶμεν νὰ αὐξήσωμεν τὴν εὐπάθειαν αὐτῆς, ἀρκεῖ νὰ μεταχειρισθῶμεν σύρμα ἀντιστάσεως ἐγκεκλισμένον ἐντὸς ἐπιστρώματος ἐκ χαλαζίου, νὰ ἐκτελέσωμεν ἀκριβέστερον προσδιορισμὸν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ριζῶν καὶ νὰ μεταχειρισθῶμεν 99,2 %  $\pi\text{-H}_2$ . Τότε θά φθάσωμεν εἰς μίαν δεκάκις περίπου μεγαλύτεραν ἀκρίβειαν, θά γίνῃ δὲ οὕτως ἡ μέθοδος αὕτη πρὸς ἔρευναν τῶν ριζῶν εὐπαθεστέρα ὄλων τῶν μέχρι τοῦδε γνωστῶν.

## ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Είς την εισαγωγὴν περιγράφονται ἀρχικῶς τὰ γενικά γνωρίσματα τῶν π-H<sub>2</sub> καὶ ο-H<sub>2</sub>, ὁ λόγος τῆς ἐμφάνισεως τῶν δύο μορφῶν, αἱ ιδιότητές τῶν, ὁ τρόπος μετρήσεως, καθὼς καὶ ὁ τρόπος ἀναστροφῆς αὐτῶν ἀπὸ τὴν μίαν εἰς τὴν ἄλλην μορφήν.

Ἀκολουθῶς ἀναλύονται περιληπτικῶς αἱ προϋποθέσεις διὰ τὴν ἐμφάνισιν τοῦ παραμαγνητισμοῦ εἰς τὰ διάφορα σώματα (ἰόντα, ἄτομα, μόρια) καὶ τίθεται ὡς θέμα ἐρεύνης ἡ ἀναστροφή τῶν μορφῶν τοῦ ὑδρογόνου δι' ἐλευθέρων ἀτόμων ἢ ριζῶν. Πειράματα πρὸς μέτρησιν τῆς ἀναστροφῆς τοῦ ὑδρογόνου διὰ ἐλευθέρων ἀτόμων τῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν ἀλογόνων ἀπέτυχον, καθόσον δὲν κατωρθώθη νὰ ληφθῇ διὰ τὰ σώματα αὐτὰ ἡ ἀπαιτούμενη συγκέντρωσις.

Διὰ τῶν ἐλευθέρων ριζῶν τῶν τριαρυλομεθυλίων ἀπεναντίας ἐπιτυγχάνεται μετρητὴ ἀναστροφή, ἀποδεικνύεται δὲ οὕτως, ὅτι ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος ἀναστροφῆς ἔχει τὴν αὐτὴν ἀκριβῶς τιμὴν διὰ τὰ ἀνόργανα ἰόντα καὶ διὰ τὰς ρίζας, ὥστε νὰ ἐπαληθεύεται ἡ ὑπὸ τοῦ E. Hückel ἐκδοχὴ, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ἠλεκτρόνιον σθένους καὶ τὸ ἀντιστοίχως ἀνομοιογενὲς μαγνητικὸν πεδίου τοῦ διαμοιράζονται στατιστικῶς εἰς ὁλόκληρον τὴν ἐπιφάνειαν τῆς ρίζης.

Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω θεωρητικῶν συμπερασμάτων προκύπτει ἔτι καὶ ὡς πρακτικὸν ἀποτέλεσμα ἀκριβῆς καὶ ἀπλὴ μέθοδος διὰ τὴν ἔρευναν τῶν ριζῶν καὶ διὰ τὴν μέτρησιν τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν ἄνευ μετατοπίσεως τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας ἐν σχέσει πρὸς τὴν διμερῆ τῶν μορφῶν.

Μόναχον, Χημικὸν Ἐργαστήριον Πανεπιστημίου.  
Πειραιεύς, Ἐργαστήριον Φυσικοχημείας, Ἰνστι-  
τούτου «Νικόλαος Κανελλόπουλος».

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) *W. F. Giaque*. Jour. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 4816.
- (2) *K. F. Bonhoeffer u. P. Hardeck*. Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 113.
- (3) *A. Eucken u. K. Hiller*. Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 100.
- (4) *E. Wigner*. Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 28.
- (5) *A. Farkas*. Z. physik. Chem. (B) 10 (1930) 420.
- (6) *K. H. Geib u. P. Hardeck*. Z. physik. Chem. Boden-stein - Festband (1931) 166.
- (7) *F. London*. Phys. Z. 46 (1924) 455, 50 (1928) 24.
- (8) *E. Müller*. Liebigs Ann. Chem. 520 (1935) 235.
- (9) *A. Farkas u. G. Sachsse*. Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 1.
- (10) *A. Farkas u. G. Sachsse*. Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 19.
- (11) *E. D. Mc Alister*. Smithsonian Misc. Coll. 87 (1933) 17.
- (12) *K. Hilferding u. W. Steiner*. Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 399.
- (13) *K. Ziegler*. Liebigs Ann. Chem. 473 (1929) 163.
- (14) *E. Hückel*. Z. physik. Chem. B 34 (1936) 335.
- (15) *G.-M. Schwab und H. Martin*. Z. Elektrochem. 43 (1937) 617.
- (16) *Th. Tsatsas*. Diss. München 1930.
- (17) *M. Gomberg*. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 39 (1906) 3286.
- (18) *J. Schmidlin*. Das Triphenylmethyl. Stuttgart 1914, 83 ff.
- (19) *M. Gomberg u. C. S. Schaeffle*. J. Amer. Chem. Soc. 39 (1917) 1664.
- (20) *E. Müller u. J. Müller-Rudloff*. Liebigs Ann. Chem. 521 (1935) 89.
- (21) *Gmelin*. Handbuch der anorg. Chem. System Nr 2: Wasserstoff. 117.
- (22) *W. Schlenk u. A. Herzenstein*. Liebigs Ann. Chem. 372 (1910) 1.
- (23) *E. Müller, J. Müller-Rudloff*. Liebigs. Ann. Chem. 520 (1935) 235.
- (24) *G.-M. Schwab, E. Agallidis*. Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 59.

## ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗΣ ΣΧΕΣΕΩΣ ΜΕΤΑΞΥ ΥΓΡΟΣΚΟΠΙΚΟΥ ΥΔΑΤΟΣ, ΟΛΙΚΗΣ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ ΚΑΙ ΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙ- ΚΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΤΙΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ

ὑπὸ Δρος ΔΗΜ. Σ. ΚΑΤΑΚΟΥΖΗΝΟΥ  
Διευθυντοῦ Κεντρικοῦ Ἐδαφολογικοῦ Χημείου Ε.Τ.Υ.Ε.Μ.

Εισήχθη τῇ 15 Ἰουλίου 1939.

Πρῶτος ὁ Stefan Kühn (1) ἀνεκοίνωσεν, ὅτι παρετήρησε τὴν ὑπαρξιν σταθερᾶς σχέσεως μεταξὺ ὑγροσκοπικότητος καὶ ἀνταλλακτικῶν κατιόντων ἐπὶ τῶν ἐδαφῶν τῆς περιοχῆς Nagy-Kunsag τῆς μεγάλης οὐγγρικῆς πεδιάδος.

Οὗτος διεπίστωσε τὰς κάτωθι (2) σχέσεις.

Δι' ἐδάφη κεκορεσμένα διὰ Ca <sup>++</sup>	σχέσιν	$\frac{S}{Hg\%} = 11,1$
> > >	> Mg <sup>++</sup>	> > = 8,3
> > >	> K <sup>+</sup>	> > = 13,9
> > >	> Na <sup>+</sup>	> > = 6,7

Ἐνθα S ἡ ὀλικὴ χωρητικότης προσροφήσεως καὶ Hg ἡ ὑγροσκοπικότης.

Βραδύτερον οἱ P. Vageler καὶ F. Alten (2) ἐρευνῶντες τὰ ἐδάφη τοῦ Νείλου κατέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ὑφίσταται σταθερὰ σχέσις μεταξὺ ὑγροσκοπικότητος καὶ ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως, ἐφ' ὅσον ἐν τῷ ἐδάφει δὲν συνυπάρχουσι μεγάλα ποσὰ ὑδατοδιαλυτῶν ἀλάτων ἢ χουμάδος.

Οἱ ἀναφερόμενοι ἐρευνῆται παρέσχον ἰὸν



ακόλουθον τύπον διά τόν ύπολογισμόν τής ύγροσκοπικότητος έκ τής όλικης χωρητικότητος προσροφήσεως τών κατιόντων Ca<sup>..</sup> και Mg<sup>..</sup>

$$Hg = \frac{T - 0,5(Ca/2 + Mg/2)}{2,25} = 0,44T - 0,5(Ca/2 + Mg/2)$$

Τό αποτέλεσμα τοῦ ύπολογισμοῦ τής ύγροσκοπικότητος έκ τής όλικης χωρητικότητος προσροφήσεως ύπολογιζομένης κατά τήν μέθοδον Vageler-Alten διά N/5 NH<sub>4</sub>Cl δέν εἶναι ἀκριβές κατά τās περιπτώσεις καθ' ἃς τό ἔδαφος περιέχει μεγάλα ποσά MgCO<sub>3</sub> και τοῦτο διότι ὡς ἀπέδειξεν ὁ I. Κατράκης (3), τό ἄλας τοῦτο οὐσιωδῶς ἐπιδρᾷ ἐπί τής ἀκριβείας τοῦ λαμβανομένου ἀποτελέσματος δι' ὅ,τι ἀφορᾷ τό ἀνευρισκόμενον ποσόν ἀνταλλακτικοῦ Ca<sup>..</sup> και Mg<sup>..</sup>.

Ἐχοντες πρό ὀφθαλμῶν τὰ ἀνωτέρω λεχθέντα, ἐπιχειροῦμεν διά τής παρούσης μελέτης νά καθορίσωμεν τās σχέσεις, αἵτινες ὑφίστανται μεταξύ ὑγροσκοπικοῦ ὕδατος ἀφ' ἑνός, και τής όλικης χωρητικότητος προσροφήσεως και τῶν ἀνταλλακτικῶν κατιόντων ἀφ' ἑτέρου, δύο μεγάλων ὁμάδων ἑλληνικῶν ἔδαφῶν, αἵτινες ἀπαντῶσιν εἰς εὐρυτάτην ἔκτασιν εἰς τήν ταπεινήν μακεδονικήν χώραν.

Αἱ ὁμάδες αὗται ἔδαφῶν εἶναι :

1) Ἐδάφη κεκορεσμένα κατά 85% δι' ἀνταλλακτικοῦ ἀσβεστίου και μαγνησίου (κανονικά ἔδαφη).

2) Ἐδάφη κεκορεσμένα δι' ἀνταλλακτικῶν ἀλκαλιῶν εἰς ποσόν ἀνώτερον τοῦ 15% (ἀλκαλιωμένα ἔδαφη).

Κατεβλήθη προσπάθεια ἐπιλογῆς ἀφ' ἑνός μὲν δειγμάτων ἔδαφους, τὰ ὁποῖα νά περιέχωσι ὕδατοδιαλυτὰ ἄλατα εἰς ποσόν οὐχὶ ἀνώτερον τῶν 0,2%, κανονικόν δηλ. ποσόν, ἀφ' ἑτέρου δὲ τοιούτων μὲ περιεκτικότητα εἰς χουμάδα εἰς ποσόν κατώτερον τῶν 3%.

Διά τόν προσδιορισμόν τῶν ἀνταλλακτικῶν κατιόντων ἐχρησιμοποίησαμεν τήν μέθοδον K. Gedroiz (4), διά δὲ τόν προσδιορισμόν τής ὑγροσκοπικότητος ἠκολουθήσαμεν τήν μέθοδον A. E. Mitscherlich (5).

Δι' ὅ,τι ἀφορᾷ τήν όλικήν χωρητικότητα προσροφήσεως σημειοῦμεν ὅτι ὡς τοιαύτην ὑπονοοῦμεν τό ἄθροισμα τῶν καθ' ἕκαστα προσδιορισθέντων ἀνταλλακτικῶν κατιόντων Ca<sup>..</sup>, Mg<sup>..</sup>, K<sup>.</sup>, Na<sup>.</sup> ἐκπεφρασμένων εἰς χιλιοστοῖσοδύναμα, ὡς ἀκριβῶς ἔχει καθορίσει ὁ K. Gedroiz.

Ἴδωμεν ἤδη τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐνεργηθέντων προσδιορισμῶν, ἅτινα περιλαμβάνονται εἰς τόν ἔναντι ὑπ' ἀριθ. I πίνακα.

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν προσδιορισμῶν τοῦ ὑπ' ἀριθ. I πίνακος παρατηροῦμεν, ὅτι ἐμφανίζεται παράλληλος σχέσις μεταξύ όλικης χωρητικότητος προσροφήσεως και ὑγροσκοπικότητος και ὅτι εἰς τινὰς περιπτώσεις ἐμφανίζεται ἀνωμαλία, ἡ ὁποία δέον νά ἀποδοθῆ εἰς τόν διάφορον βαθμόν ἐνυδατώσεως τῶν ἀνταλλακτικῶν κατιόντων διά τῶν ὁποίων χαρακτη-

ΠΙΝΑΞ I

Αὐξὼν ἀριθμὸς	Ἀνταλλακτικά κατιόντα εἰς χιλιοστοῖσοδύναμα				Ἐπιχειρησὶς προσροφήσεως S	Ἐνυδατωμένης Hg %	S Hg %	Ἀλκαλιότητα %
	Ca <sup>..</sup>	Mg <sup>..</sup>	K <sup>.</sup>	Na <sup>.</sup>				
1	35,00	11,36	0,63	4,85	47,16	5,52	8,6	11
2	18,19	7,30	0,31	3,43	29,23	3,50	8,3	12
3	20,36	15,63	0,79	5,13	41,91	5,10	8,2	14
4	13,22	4,70	0,36	0,66	18,94	2,20	8,2	5
5	20,24	6,78	1,10	6,34	34,46	4,20	8,8	19
6	14,92	4,69	0,41	0,93	20,95	2,80	7,5	6
7	9,60	5,39	0,39	0,66	16,04	1,90	8,4	6
8	19,47	7,39	0,89	3,28	31,03	3,58	8,6	13
9	5,85	3,23	0,43	1,37	10,88	1,60	6,7	16
10	11,20	3,26	0,29	4,77	19,52	3,00	6,5	25
11	16,90	10,18	0,73	12,39	40,20	5,20	7,7	30
12	25,51	6,21	0,40	8,41	40,53	5,40	7,5	21
13	21,21	11,23	1,49	10,08	44,01	5,50	8,0	24
14	10,80	4,70	0,39	5,18	21,07	3,10	6,8	26
15	14,24	5,86	0,58	15,30	35,98	4,63	7,7	13
16	8,80	2,90	0,41	7,07	19,18	2,80	6,7	38
17	6,91	2,52	0,35	5,16	14,94	2,10	7,1	36
18	4,57	4,00	0,70	5,04	14,31	1,85	7,7	40

ρίζεται τό ἔδαφικόν σύμπλοκον τῶν περιπτώσεων τούτων.

Ἀκριβῶς δηλαδὴ συμβαίνει, ὅ,τι και ὁ H. Remy (6) παρατήρησεν, ἐρευνῶν τόν συντελεστήν ἐνυδατώσεως τῶν κατιόντων Ca<sup>..</sup>, Mg<sup>..</sup>, K<sup>.</sup>, Na<sup>.</sup>, τό μέγεθος τοῦ ὁποῖου εὐρέθη διάφορον δι' ἕκαστον τῶν κατιόντων τούτων και δὴ ὡς ἐξῆς :

1	χιλιοστοῖσοδύναμον Ca <sup>..</sup>	= 0,090	gr ὕδατος
1	" Mg <sup>..</sup>	= 0,119	" "
1	" K <sup>.</sup>	= 0,072	" "
1	" Na <sup>.</sup>	= 0,151	" "

Ἐάν ἤδη βάσει τῶν ἀνωτέρω ἀναφερομένων συντελεστῶν ἐνυδατώσεως τῶν κατιόντων τῶν παρασχεθέντων ὑπὸ τοῦ H. Remy ὑπολογίσωμεν τήν ὑγροσκοπικότητα διά τοῦ κατωτέρω παρτιθεμένου τύπου

$$Hg = \alpha\chi + \beta\psi + \gamma\nu + \delta z \quad (1)$$

ἐνθα χ, ψ, ν, και z τὰ εὐρεθέντα χιλιοστοῖσοδύναμα ἀνταλλακτικῶν κατιόντων και α, β, γ, δ συντελεστής ἐνυδατώσεως τῶν ἀνταλλακτικῶν κατιόντων κατά H. Remy, ὁ ὑπ' ἀριθ. I πίναξ λαμβάνει τήν μορφήν τοῦ ὑπ' ἀριθ. II πίνακος, ὁ ὁποῖος παρέχει συγκριτικά δεδομένα τής ὑπολογισθείσης και εὐρεθείσης πειραματικῶς ὑγροσκοπικότητος.

Ὡσαύτως ἐκ τοῦ ὑπ' ἀριθ. I πίνακος συλλογόμεν τās ἀκολουθοῦσας σχέσεις  $\frac{S}{Hg \%}$  δι' ὅ,τι ἀφορᾷ τὰ ἄνω και κάτω τῶν 15% ἀλκαλιωθέντα ἔδαφη (μέσος ὄρος).

1) Ἐδάφη κεκορεσμένα δι' ἀνταλλακτικῶν

άλκαλιών κάτω των 15 %  $\frac{S}{Hg \%} = 8,2$ .

2) Έδαφη κεκορεσμένα δι' ανταλλακτικών  
άλκαλιών άνω των 15 %  $\frac{S}{Hg \%} = 7,35$ .

ΠΙΝΑΞ ΙΙ

Αύξων άριθμός	Υγροσκοπικότης των καθ' έκαστα κατιόντων ύπολο- γισθείσα κατά τον τύπον Remy				Συνολική ύγρο- σκοπικότης		Διαφορά εύ- ρέθεις προς ύπολογισθεί- σαν
	Ca <sup>..</sup>	Mg <sup>..</sup>	K <sup>.</sup>	Na <sup>.</sup>	ύπολο- γισθεί- σα	Εύρεθ. πειρα- ματι- κώς	
1	3,15	1,35	0,045	0,732	5,24	5,52	+ 0,28
2	1,63	0,86	0,022	0,517	3,03	3,50	+ 0,47
3	1,83	1,85	0,057	0,774	4,51	5,01	+ 0,50
4	1,18	0,55	0,026	0,099	1,85	2,20	+ 0,35
5	1,82	0,75	0,097	0,957	3,62	4,20	+ 0,58
6	1,34	0,55	0,029	0,140	2,05	2,80	+ 0,75
7	0,86	0,64	0,028	0,099	1,62	1,90	+ 0,28
8	1,75	0,87	0,064	0,495	3,179	3,58	+ 0,401
9	0,52	0,38	0,031	0,207	1,14	1,60	+ 0,46
10	1,00	0,38	0,020	0,720	2,12	3,00	+ 0,88
11	1,52	1,21	0,052	1,870	4,63	5,20	+ 0,50
12	2,29	0,73	0,029	1,270	4,32	5,40	+ 0,08
13	2,00	1,33	0,107	1,522	5,00	5,50	+ 0,50
14	0,97	0,55	0,028	0,782	2,33	3,10	+ 0,77
15	1,28	0,69	0,041	2,310	4,32	4,63	+ 0,31
16	0,79	0,34	0,029	1,067	2,23	2,80	+ 0,57
17	0,62	0,30	0,025	0,779	1,73	2,10	+ 0,37
18	0,41	0,47	0,050	0,761	1,691	1,85	+ 0,159

Έκ των αποτελεσμάτων του ύπ' αριθ. ΙΙ πί-  
νακος κρίνομεν, ότι δέν παρατηρείται σημαν-  
τική διαφορά μεταξύ της ύπολογισθείσης ύγρο-  
σκοπικότητος βάσει του ύδατος ένυδατώσεως  
κατά Remy έκ των ανταλλακτικών κατιόντων  
καί της πειραματικώς καθοριζομένης τοιαύτης  
κατά την μέθοδον του Mitscherlich, γεγονός  
τό όποϊον μαρτυρεί ότι μεταξύ ύγροσκοπικώ-  
τητος καί ένυδατώσεως των κατιόντων ύφιστα-  
ται στενή σχέση.

Ό μέσος όρος της διαφοράς μεταξύ ύπολο-  
γισθείσης καί εύρεθείσης ύγροσκοπικότητος ά-  
νέρχεται εις + 0,45, γεγονός τό όποϊον άπο-  
δεικνύει, ότι με ίκανοποιητικώτάτην προσέγγισιν  
δυναμέθα να ύπολογίσωμεν την ύγροσκοπικώ-  
τητα του έδάφους έκ των ανταλλακτικών κατι-  
όντων προσδιορισθέντων κατά την μέθοδον K.  
Gedroiz.

Η σημαντική αύτη προσέγγισις θα ήδύνατο  
να άποδοθη καί εις τό γεγονός, ότι ό προσδιο-  
ρισμός των ανταλλακτικών κατιόντων κατά την  
μέθοδον Gedroiz είναι άρκούντως άκριβής καί  
κατά την περίπτωσιν καθ' ήν τό έδαφος περιέ-  
χει σημαντικά ποσά ύδατοδιαλυτών άλάτων,  
τά όποια, ως γνωστόν, ούσιωδώς έπιδρύνει  
έπί της όρθότητος του άποτελέσματος του  
προσδιορισμού. Έάν άντί της μεθόδου του Ge-  
droiz, χρησιμοποιηθή ή μέθοδος Vageler - Alten

ή ή μέθοδος Hissink, ή χρησιμοποιηθείσα ύπό  
του Kühn, τό άποτέλεσμα των προσδιορισμών  
δέν θα είναι άρκούντως άκριβές κατά τας πε-  
ριπτώσεις, καθ' ός τό έδαφος περιέχει σημαντι-  
κά ποσά ύδατοδιαλυτών άλάτων.

Ός γνωστόν, ή μέθοδος Gedroiz προσδιορι-  
σμού των ανταλλακτικών κατιόντων προνοεί  
καί άντιμετωπίζει τελεσφόρως την περίπτωσιν  
παρουσίας ύδατοδιαλυτών άλάτων, τά όποια  
παραβλάπτουσι την όρθότητα του άποτελέσμα-  
τος των προσδιορισμών δια της άπομακρύνσεως  
τούτων δι' έκπλύσεως του έδάφους δι' οίνοπνευ-  
ματικού διαλύματος 80 %.

Η έκπλυσις του έδάφους δια του άνωτέρω  
άναφερομένου οίνοπνευματικού διαλύματος έχει  
ως άποτέλεσμα την άπομάκρυνσιν όλων των ύ-  
δατοδιαλυτών άλάτων, πλην της γύψου, την ό-  
ποϊαν καί πάλιν δυναμέθα να άντιμετωπίσωμεν  
δια του προσδιορισμού των θεικών καί αφαιρέ-  
σεως έκ του όλικου άσβεστίου του άντιστοι-  
χούντος προς τό θεικόν τοιούτον, εις τό διάλυ-  
μα τό περιέχον τά ανταλλακτικά κατιόντα,  
όπερ είναι άπηλλαγμένον των λοιπών ύδατοδια-  
λυτών άλάτων.

Εις τά άνωτέρω άναφερόμενα δέον να άπο-  
δοθη ή ίκανοποιητικώτερα προσέγγισις προς  
την εύρεθείσαν της ύπολογισθείσης ύγροσκοπι-  
κότητος έκ των ανταλλακτικών κατιόντων προσ-  
διορισθέντων κατά Gedroiz, έν αντιπαραβολή  
προς εκείνην ήτις έλήθη ύπό του Kühn δι' ύπο-  
λογισμού έκ των ανταλλακτικών κατιόντων  
προσδιορισθέντων κατά την μέθοδον Hissink,  
καθ' ήν δέν άντιμετωπίζονται τά ύδατοδιαλυτά  
άλατα τά έν τώ έδάφει ένεχόμενα.

Άς ίδωμεν ήδη κατά πόσον δυναμέθα έκ  
της ύγροσκοπικότητος να ύπολογίσωμεν μεθ'  
ϊκανοποιητικής άκριβείας την όλικήν χωρητικό-  
τητα προσροφήσεως των έδαφών καί άντι-  
στρόφως.

Προς τοϋτο θα παραθέσωμεν κατωτέρω τον  
ύπ' αριθ. ΙΙΙ πίνακα, εις τον όποϊον άναγράφον-  
ται τά άποτελέσματα έκ της όλικής χωρητικό-  
τητος προσροφήσεως προσδιορισθείσης κατά  
Gedroiz καί της ύπολογισθείσης έκ της ύγροσκο-  
πικότητος δια προσδιορισμού.

Ό προσδιορισμός της όλικής χωρητικότητος  
προσροφήσεως S έκ της ύγροσκοπικότητος έλα-  
βε χώραν δια πολλαπλασιασμού της τιμής του  
ύγροσκοπικού ύδατος επί τον συντελεστήν 8,2  
δια τά κάτω των 15 % άλκαλιωμένα έδαφη, καί  
επί 7,35 δια τά χαρακτηριζόμενα με άνωτέρων  
των 15 % άλκαλίωσιν.

Ό ύπ' αριθ. ΙΙΙ πίναξ άποδεικνύει σαφώς, ότι  
έκ της ύγροσκοπικότητος δυναμέθα μετ' άκρι-  
βείας σημαντικώς να ύπολογίσωμεν την όλικήν  
χωρητικότητα προσροφήσεως του έδάφους, εάν  
προς τοϋτο γίνη χρήσις του συντελεστού 8,2 δια  
τά κάτω των 15 % άλκαλιωμένα έδαφη, του  
συντελεστού δε 7,35 δια τά άλκαλιωμένα άνω  
των 15 %.



ΠΙΝΑΞ III

Αύξων αριθμός	S προσδιορισθέν εκ των ανταλλακτικών κατιόντων κατά K. Gedroiz	S υπολογισθέν εκ της προσδιορισθείσης υγροσκοπικότητας
1	47,16	45,26
2	29,23	28,70
3	41,91	41,82
4	19,94	18,04
5	34,46	30,87
6	20,95	22,96
7	16,04	15,58
8	31,03	29,35
9	10,88	11,76
10	19,52	22,05
11	40,20	38,22
12	40,53	39,69
13	44,01	40,42
14	21,07	22,78
15	35,98	37,96
16	19,18	20,58
17	14,94	15,43
18	14,31	13,59

Ἐξ ὄλων τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθέντων καταφαίνεται ὅθεν, ὅτι ὑπάρχει σταθερὰ σχέσηις συνδέουσα τὴν ὀλικὴν χωρητικότητα προσροφήσεως, τὴν υγροσκοπικότητα καὶ τὸ εἶδος τῶν ἀνταλλακτικῶν κατιόντων τῶν ἐδαφῶν, ὡς ἀκριβῶς παρετήρησαν οἱ Kühn, Vageler-Alten, Remy καὶ ἄλλοι, ὀφείλομεν ὁμῶς νὰ σημειώσωμεν, ὅτι αἱ παρατηρηθεῖσαι σχέσεις ὑπὸ τῶν ἀναφερομένων ἐρευνητῶν δὲν εἶναι αἱ ἴδιαι μὲ τὰς ὑφ' ἡμῶν ἐρευνηθείσας εἰς τὰ μακεδονικὰ ἐδάφη.

Ἐποθέτομεν, ὅτι εἰς τοῦτο οὐσιωδῶς θὰ συντελεῖ καὶ ὁ γενετικὸς τύπος τοῦ ἐδάφους, ἐὰν δηλονότι εἶναι οὗτος ὀρφνῆ γῆ ἐρυθρογῆ, ποτζολικὸν ἔδαφος κ.λ., καθ' ὅσον τῶν κλιματικῶν τούτων τύπων ἡ ὀλικὴ χωρητικότης προσροφήσεως δὲν εἶναι μόνον συνάρτησις τῶν ἀνταλλακτικῶν κατιόντων Ca, Mg, K, Na, ἀλλὰ καὶ τοῦ H, Al καὶ Fe, συνεπῶς εἶναι φυσικὸν νὰ παρατηρεῖται σημαντικὴ διαφορὰ εἰς τὴν ἐνυδάτωσιν τῶν κατιόντων τούτων καὶ κατὰ συνέπειαν καὶ εἰς τὴν υγροσκοπικότητα αὐτῶν.

Φέροντες εἰς τὴν κρίσιν τῶν περὶ τὴν ἐδαφολογίαν ἀσχολουμένων τὰ ἀνωτέρω, ἐπιφυλασσόμεθα ὅπως ἀνακοινώσωμεν προσεχῶς μελέτην ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἀντικειμένου, τὴν ὁποίαν θὰ ἐπεκτείνωμεν ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω ἀναφερομένων κατιόντων, λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν καὶ τὸν γενετικὸν τύπον τοῦ ἐδάφους εἰς τρόπον, ὥστε νὰ δυνηθῶμεν νὰ παράσχωμεν ἀκριβέστερα καὶ μᾶλλον λεπτομερῆ δεδομένα ἐπὶ τῆς σχέσεως, ἣτις συνδέει τὴν ὀλικὴν χωρητικότητα προσρο-

φήσεως, τὴν υγροσκοπικότητα καὶ τὰ ἀνταλλακτικὰ κατιόντα.

## SUMMARY

### REMARKS ON THE EXISTING RELATION BETWEEN HYGROSCOPIC WATER, TOTAL ADSORPTION CAPACITY AND EXCHANGEABLE CATIONS OF CERTAIN GREEK SOILS

By Dr. D. S. KATAKOUZINOS,  
Director of Central Soil Laboratory of the Special Fund of Hydraulic Works of Macedonia.

By this study we investigate the relation existing between the total adsorption capacity (S) of exchangeable cations and the hygroscopic water of greek soils.

Our investigation was extended to soils saturated by exchangeable Ca and Mg in a percentage higher than 85% and to soils saturated by exchangeable K and Na in a percentage higher than 15% (alkali soils).

The results of our investigation proved that, in fact, there is a very close relation between the total adsorption capacity of exchangeable cations and hygroscopic water, precisely as Stefan Kühn, Vageler-Alten and H. Remy have ascertained.

The investigation carried out proved that the greek soils that are saturated below 15% with exchangeable alkalies are associated by the relation of total adsorption capacity :

$$\text{hygroscopic water \%} = 8.2$$

The soils saturated with exchangeable alkalies over 15% are characterized by the relation of total adsorption capacity :

$$\text{hygroscopic water \%} = 7.35.$$

## BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

- 1) Stefan Kühn : Über die Beziehung zwischen Hygrokopizität, adsorbierten Basen und einigen physikalischen Eigenschaften bei Böden. Zeitschrift f. Pflanzenernähr. Düngung und Bodenkunde. A, 26, 516.
- 2) P. Vageler und F. Alten. Böden des Nil und Gash. Zeitschrift für Pflanzenernähr. Düngung und Bodenkunde. 1931.
- 3) I. Κατάκη. Περί τῆς ἐπιδράσεως τοῦ MgCO<sub>3</sub> κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀνταλλακτικῶν κατιόντων τοῦ ἐδάφους. Α' Πανελ. Χημικὸν Συνέδριον, 1938.
- 4) K. Gedroiz. Chemische Bodenanalyse, 1926.
- 5) E. Mitscherlich. Bodenkunde.
- 6) H. Remy. Die elektrolytische Wasserüberführung. Fortschr. der. Chem. 19,2, Serie A und B, 1927.

## ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΩΣ ΤΩΝ Κ. Κ. Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ ΚΑΙ Δ. ΣΟΛΩΜΟΥ ΕΠΙ ΔΙΑΚΡΙΤΙΚΗΣ ΤΙΝΟΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ ΚΑΙ ΣΠΟΡΕΛΑΙΩΝ\*

\*Υπό Δρος ΚΩΝΣΤ. Γ. ΜΑΚΡΗ, χημικού.

Εισήχθη τῆ 25ῃ Σεπτεμβρίου 1939.

Κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 11ης Ἀπριλίου 1938 τοῦ Ἐπιστημονικοῦ Τμήματος τοῦ Ἀ' Πανελληνίου Χημικοῦ Συνεδρίου ὁ κ. Γ. Καραγκούνης ἀνεκοίνωσεν ὑπὸ τὸν τίτλον «Ἐπὶ διακριτικῆς τινος συμπεριφορᾶς ἐλαιολάδων καὶ σπορελαίων» ἔργασίαν τοῦ ἐκτελεσθεῖσαν μετὰ τοῦ Ἐπιμελητοῦ τοῦ κ. Δ. Σολωμοῦ εἰς τὸ Φυσικοχημικὸν Ἔργαστήριον τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

Οἱ ἐρευνηταὶ ὡς ἀναφέρουν εἰς τὴν ἀνακοίνωσίν των ταύτην, ἣτις ἐδημοσιεύθη ἐν σελ. 218-223 τῶν τελευταίως κυκλοφορησάντων Πρακτικῶν τοῦ Συνεδρίου, ἀπεσκόπουσιν εἰς τὴν ἀνεύρεσιν φυσικῆς τινος ἰδιότητος μετὰξὺ ἐλαιολάδων καὶ σπορελαίων, ἣτις νὰ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν σπορελαίων ἐντὸς τῶν ἐλαιολάδων. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτόν, παρορμηθέντες, ὡς γράφουν, ἐκ δημοσιεύματος τοῦ Ὀλλανδοῦ Α. Boekenooogen, ἐσκέφθησαν νὰ χρησιμοποιήσουν τὴν χρωματογραφικὴν μέθοδον, φρονούντες ὅτι θὰ ἦτο δυνατὴ διὰ τῆς χρωματογραφικῆς στήλης τοῦ Tswett ἢ λήψις χρωματογραφημάτων ἐξαρτωμένων ἐκ τῶν χρωστικῶν τῶν ἐξεταζομένων ἐλαίων. Οἱ κ.κ. Καραγκούνης καὶ Σολωμὸς διαστέλλουν μάλιστα ἐν προκειμένῳ τὴν ἔργασίαν των ἀπὸ τὴν σημειωθείσαν τοῦ Boekenooogen, δηλοῦντες ὅτι τὸ πρόβλημα τὸ ὁποῖον τοὺς ἀπασχόλησεν εἶναι διάφορον ἐκείνου μὲ τὸ ὁποῖον ἠσχολήθη ὁ τελευταῖος οὗτος.

Προφανῶς ἡ ἔργασία τῶν κ.κ. Καραγκούνη καὶ Σολωμοῦ θὰ ἠδύνατο νὰ θεωρηθῆ ὡς νέα συμβολὴ εἰς τὸ τιθέμενον πρόβλημα τοῦ ἐλέγχου τῆς νοθείας τῶν ἐλαιολάδων, ἐὰν δὲν εἶχον προηγηθῆ ἀνάλογοι ἔργασια, σημειούμενα ὄχι μόνον εἰς τὰ περιοδικά, ἀλλὰ καὶ εἰς εἰδικὰ ἐγχειρίδια.

Ἐν ἔτος περίπου πρὸ τῆς ἀνακοινώσεως τῶν κ.κ. Καραγκούνη καὶ Σολωμοῦ ἐν τῷ μνημονευομένῳ ὑπὸ τῶν συγγραφέων δημοσιεύματι τοῦ Boekenooogen ἀναφέρεται, ὅτι ἐξετελέσθησαν ὑπ' αὐτοῦ ἔρευναι ἀναφερόμεναι εἰς τὴν ἐφαρμογὴν τῆς χρωματογραφίας εἰς τὴν χημείαν τῶν

\* Σημ. Δ. Ε. Ἡ ἀνωτέρω κριτικὴ μελέτη τοῦ κ. Κ. Μακρῆ κατὰ τὸ ἄρθρον 15 τοῦ Ὄργανισμοῦ τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» ἐτέθη ἐγκαίρως ὑπ' ὄψιν τῶν κ. κ. Γ. Καραγκούνη καὶ Δ. Σολωμοῦ. Ἡ ληφθεῖσα ἐκ μέρους των πρὸς δημοσίευσιν ἀπάντησις, ὡς ἀντικειμένη πρὸς τὴν § 2 τοῦ ἄρθρου 15 τοῦ Ὄργανισμοῦ, ἐπεστράφη μὲ τὴν παράκλησιν, ὅπως αὕτη ἐναρμονισθῆ πρὸς τὸ πνεῦμα τοῦ Ὄργανισμοῦ τοῦ περιοδικοῦ, δὲν ἐλήφθη ὁμως ἀπάντησις μέχρι τῆς ἐκτυπώσεως τοῦ παρόντος τεύχους.

λιπῶν (1). Εἰς ἕτερον δημοσίευσμά του, τὸ ὁποῖον δὲν μνημονεύεται ὑπὸ τῶν συγγραφέων, ὁ αὐτὸς ἐρευνητὴς κατὰ τὸ αὐτὸ ἔτος εἰργάσθη εἰς τὴν χρωματογραφικὴν ἔρευναν τοῦ λινελαίου (2). Τέλος τὸ αὐτὸ ἔτος ὁ Thaler, μὴ ἀναφερόμενος ὁμοίως ὑπὸ τῶν συγγραφέων, εἰργάσθη ἐπὶ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς χρωματογραφικῆς ἀναλύσεως πρὸς διαπίστωσιν τῆς τεχνητῆς χρώσεως τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων. Ἡ βιβλιογραφικὴ αὕτη συμπλήρωσις ἔχομεν τὴν γνώμην ὅτι εἶναι ἀπαραίτητος καὶ δι' ἄλλους ἐρευνητάς, οἱ ὁποῖοι θὰ προυτίθεντο νὰ ἀσχοληθοῦν ἐκτενέστερον ἐπὶ τοῦ τόσο ἐνδιαφέροντος θέματος τούτου, ἀλλὰ καὶ κυρίως διότι μαρτυρεῖ, ὅτι ἡ σκέψις τῆς ἐφαρμογῆς τῆς χρωματογραφικῆς ἀναλύσεως τῶν ἐλαίων πρὸς διαπίστωσιν νοθείας δὲν ἀνήκει εἰς τοὺς κ.κ. Καραγκούνη καὶ Σολωμόν. Εἰς τὸ εἰδικὸν ἔργον ἐπὶ τῆς χρωματογραφικῆς προσροφητικῆς μεθόδου τῶν L. Zechmeister καὶ L. v. Cholnoky, εἰς τὸ ὁποῖον ἀναγράφονται ὄλαι αἱ μέχρι τοῦ 1938 ἐφαρμογαὶ τῆς χρωματογραφίας, ἀναφέρεται (σελ. 266-271), ὅτι ἡ χρωματογραφικὴ ἀνάλυσις εἶναι μέθοδος κατ' ἐξοχὴν ἐνδεδειγμένη πρὸς χαρακτηρισμὸν τῶν ἐλαίων τοῦ ἐμπορίου καὶ πρὸς διαπίστωσιν τῆς τυχόν τεχνητῆς χρώσεως τούτων. Κατὰ τὸν Boekenooogen φυτικά τινα ἔλαια δύναται νὰ διέλθουν διὰ χρωματογραφικῆς στήλης ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου ἄνευ ἀραιώσεως καὶ νὰ ἐπακολουθήσῃ ἡ ἔκλουσις δι' ἐλαφρᾶς βενζίνης ἢ διθειάνθρακος. Εἰς περιπτώσεις τινάς, ὡς π.χ. ἐπὶ λινελαίου, τὸ ὁποῖον δίδει μᾶλλον περίπλοκον χρωματογράφημα, προστίθεται εἰς τὸ κάτω μέρος τῆς στήλης τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου φραγκονίτης Η (ἀποχρωστικὴ γῆ), διὰ τοῦ ὁποῖου δύναται νὰ κρατηθῶσιν ὄλαι αἱ χρωστικαὶ τοῦ ἐλαίου. Κατὰ κανόνα ὄλαι τὰ ἀκατέργαστα ἔλαια δίδουν περίπλοκα χρωματογραφήματα, ἐνῶ τὰ ἐξεργασθέντα δι' ἀποχρωστικῶν γαιῶν, συνεπῶς ἀπωλέσαντα τὸ μεγαλύτερον μέρος τῶν χρωστικῶν των, δεικνύουν ἀπλᾶ χρωματογραφήματα. Ἡ ὑπαρξίς χλωροφύλλης ἢ παραγῶγων αὐτῆς διεπιστώθη εἰς πλεῖστα ἔλαια τοῦ ἐμπορίου, ὡς εἰς τὸ βαμβακέλαιον, τὸ κοκοφοινικέλαιον, τὸ ἠλιέλαιον, τὸ ἔλαιον τῶν σπερμάτων τοῦ τεῖου κ. λ. Σχετικῶς μεγαλύτερα εἶναι ἡ περιεκτικότης εἰς πρασίνην χρωστικὴν εἰς τὸ λινέλαιον, τὸ ἐλαιόλαδον, τὸ γογγυλέλαιον, τὸ ἔλαιον τοῦ σινάπεως καὶ τὸ ἔλαιον τῆς σόγιας. Χρωματογραφικῶς διεπιστώθη ἐπίσης ἡ ὑπαρξίς χρωστικῶν μὴ διευκρινισθεισῶν



είσεται. Ο Boekenooogen εις την έργασίαν του παρθέτου σχετικῶς καὶ πίνακα περιέχοντα τὸ χρώμα τοῦ χρωματογραφήματος καὶ τοῦ διηθήματος τοῦ ἐξετασθέντος ἐλαίου, ἅτινα παρατήρησεν ἐκ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς προσροφητικῆς μεθόδου, χρησιμοποιοῦντας στήλην ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου καὶ ὑγρὸν ἐκλούσεως τὸν διθειάνθρακα ἢ τὴν βενζίνην.

Ὁ Thaler, ὅστις ἠσχολήθη ταυτοχρόνως μὲ τὸν Boekenooogen ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ θέματος, ἐχρησιμοποίησεν ὡς προσροφητικὸν μέσον ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου παρασκευασθὲν κατὰ Brockmann μετὰ κλαρίτου (λευκαντικὴ γῆ), ὡς μέσον δὲ διαλυτικὸν καὶ ὑγρὸν ἐκλούσεως προετίμησε τὸ βενζόλιον. Ἡ εὐαισθησία τῆς ὑπ' αὐτοῦ ἐξεργασθείσης μεθόδου ἀναφέρεται ὡς ἐξαιρετικῶς μεγάλη.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω γίνεται δῆλον, ὅτι οἱ σημειωθέντες ἐρευνηταὶ εἰργάσθησαν ἐπὶ τῷ σκοπῷ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν ὡς μέσου διακρίσεως τῶν ἐλαίων ἀφ' ἑνὸς καὶ ἐλέγχου τῆς τεχνητῆς χρώσεως ἀφ' ἑτέρου.

Οἱ κ. κ. Καραγκούνης καὶ Σολωμός ἐν τῇ ἀνακοινώσει των κάμνουν μνείαν, ὅτι ἐκ τῶν διαφορωτάτων προσροφητικῶν μέσων τὰ ὅποια ἐδοκίμασαν, κατέληξαν νὰ χρησιμοποιοῦσιν τὸ ὕδροξείδιον καὶ τὸ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου καὶ τὸν καολίνην, εἰργάσθησαν δὲ ἀναλόγως πρὸς τοὺς προηγηθέντας ἐρευνητάς, μὴ χρησιμοποιοῦσαντες ὁμοῦ διαλυτικὸν μέσον καὶ ὑγρὸν ἐκλούσεως, ἀλλὰ διηθήσαντες ἐν κενῷ διὰ τῆς στήλης τὰ δοκιμασθέντα ἔλαια. Πάντως ὁ ἀντικειμενικὸς σκοπὸς τῶν συγγραφέων ὑπῆρξεν οἷος καὶ ὁ τῶν προηγηθέντων ἐρευνητῶν, ἤτοι ἡ λήψις χαρακτηριστικῶν δι' ἕκαστον ἔλαιον χρωματογραφήματων. Εἶναι εὐνόητον, ὅτι διὰ τῆς παραλείψεως τῆς ἀραιώσεως, ἀλλὰ καὶ κυρίως τῆς ἐκλούσεως, τὰ λαμβανόμενα χρωματογραφήματα εἶναι μᾶλλον συγκεχυμένα, μὲ ζώνας μὴ ἀφοριζόμενας σαφῶς. Ἐνῶ δὲ ἔχει μελετηθῆ ἡ ἐπίδρασις διαφόρων μέσων ἐκλούσεως, οἱ συγγραφεῖς εἰς τὴν κατακλείδα τῆς ἀνακοινώσεώς των θέτουν ὡς θέμα πρὸς συμπλήρωσιν τῆς ἐργασίας των ταύτης καὶ τὴν ἐπίδρασιν τῶν διαφόρων μέσων ἐκλούσεως, ὡς καὶ τὴν μεταβολὴν τῆς προσροφητικῆς ἰκανότητος τοῦ χρησιμοποιουμένου ὑλικοῦ ἀπὸ τὴν παρασκευῆν αὐτοῦ, μολονότι καὶ τὸ τελευταῖον τοῦτο ζήτημα ἔχει διερευνηθῆ ἀρκετά, χρησιμοποιοθέντων προσροφητικῶν μέσων, ὡς τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀργιλίου, διαφόρου τρόπου παρασκευῆς. Ἀλλὰ ἐν τῇ ἀνακοινώσει των κ. κ. Καραγκούνη καὶ Σολωμοῦ, ἔχομεν τὴν γνώμην ὅτι οὐσιώδη παράλειψιν ἀποτελεῖ ἢ μὴ δημοσίευσιν χρωματογραφήματων ἐκ μιγμάτων τῶν τριῶν ἐξετασθέντων ἐλαίων. Διότι, νὰ μὲν ἀναφέρεται ὅτι ἡ πρακτικὴ σημασία τῶν διαπιστώσεων ἂς ἔσχον ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι ἡ διακριτικὴ συμπεριφορὰ τῶν χρωστικῶν τοῦ σησαμελαίου καὶ βαμβακελαίου παραμένει καὶ εἰς μίγματα

αὐτῶν μετ' ἐλαιολάδου καὶ ὅτι εἶναι δυνατὴ ἡ ἀναζήτησις τῆς παρουσίας τῶν σπορελαίων αὐτῶν καὶ μέχρι συγκεντρώσεως 10 %, πλὴν ὁμοῦ δὲν παρατίθεται πίναξ περιλαμβάνων τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα. Τὴν περίπτωσιν ταύτην τῆς ἐφαρμογῆς τῆς προσροφητικῆς ἀναλύσεως εἰς τὸν ἔλεγχον τῆς νοθείας, ἦν ἀναφέρουν οἱ κ. κ. Καραγκούνης καὶ Σολωμός, καθιστᾷ δυστυχῶς μὴ δυνατὴν ἐν τῇ ἐφαρμογῇ τῆς καὶ ὁ τρόπος τῆς ὄλης διατυπώσεως τῆς προκειμένης ἐργασίας, καθ' ὅσον δὲν εἶναι σαφῆς καὶ ἀπλοῦς, ὥστε νὰ δύναται νὰ γίνῃ ἀντιληπτὸν εὐκόλως τὸ πόρισμα τῆς ἐργασίας των. Ἰδιαιτέρως μάλιστα σύγχυσις δημιουργεῖται διὰ τῆς παραδοχῆς φανταστικῶν χρωστικῶν μὴ ἀνταποκρινόμενων πρὸς τὴν πραγματικότητα, ἀλλ' ἀποδιδόμενων συμβολικῶς διὰ τῆς παραστάσεως ὁμάδος ἰδιοτήτων ἀναφερομένων εἰς τὴν προσρόφησιν, τὸν φθορισμὸν καὶ τὴν ἀπορρόφησιν τοῦ φωτός.

Ἐτι δὲ μᾶλλον δεόν νὰ τονισθῇ τοῦτο ἐφ' ὅσον τὸ βαμβακέλαιον, ἐν σχέσει πρὸς τὸ σησαμέλαιον ἐμφανίζει ἰδιότητα, ἀναφορικῶς πρὸς τὰς μνησθείσας φανταστικὰς χρωστικὰς, λίαν προσομοιαζούσας πρὸς τὰς τοῦ σησαμελαίου, ἀπὸ τὸ ὅποιον δὲν δύναται νὰ διακριθῇ μετ' ἀσφαλείας, ὡς ὁμολογοῦν οἱ συγγραφεῖς.

Ὡς ἐπουσιώδεις παρατηρήσεις τῆς ἀνακοινώσεως τῶν κ. κ. Καραγκούνη καὶ Σολωμοῦ, αἵτινες δύνανται ὁμοῦ νὰ δημιουργήσουν πεπλανημένας ἀντιλήψεις ἐπὶ γνωστῶν πραγμάτων, θὰ πρέπη τις νὰ σημειώσῃ καὶ τὰς ἀκολουθούσας: Μολονότι τὸ σησαμέλαιον οὐδέποτε ἐχρησιμοποιοῦται, οὔτε δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ πρὸς νοθείαν τοῦ ἐλαιολάδου, λόγω τῆς ὑψηλῆς τιμῆς του, δεόν νὰ σημειωθῇ ὅτι εἶναι ἐκ τῶν ἐλαίων τῶν εὐκολώτερον χαρακτηριζόμενων διὰ τῆς ἀναφερομένης ὑπὸ τῶν συγγραφέων ἀντιδράσεως Baudouin, ἥτις εἶναι εἰδικῆ ἀντίδρασις διὰ τὸ ἔλαιον τοῦτο, σπανιώτατα παρεχομένη καὶ ὑπὸ ἐλαιολάδων τινῶν. Ἀναλόγως χαρακτηριστικὴ εἶναι καὶ ἡ ἀντίδρασις Halphen διὰ τὸ βαμβακέλαιον, τὴν ὁποίαν δὲν ἀναφέρουν οἱ συγγραφεῖς, ὡς ἐπίσης δὲν ἀναφέρουν καὶ τὴν γενικὴν σχεδὸν ἀντίδρασιν σπορελαίων, τὴν ἀντίδρασιν Bellier, ἥτις κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον παρέχει ἀσφαλῆ ἀποτελέσματα εἰς τὸν ἔλεγχον τῆς νοθείας διὰ σπορελαίων. Δοθέντος δὲ ὅτι ὁ ἔλεγχος τῆς νοθείας δεόν νὰ εἶναι εὐχερῆς, ταχύς καὶ εὐκόλως ἐφαρμόσιμος, δὲν δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς συμβολὴ εἰς τὸν ἔλεγχον τῆς διὰ σπορελαίων νοθείας ἢ προτεινομένη μέθοδος, ἐφ' ὅσον μάλιστα εἶναι καὶ ὅλως περιωρισμένη ἐπὶ δύο μόνον σπορελαίων.

Παρ' ὅλον ὅτι εἰς προηγηθείσας ἐργασίας, ὡς ἐλέχθη, ἐδοκιμάσθησαν ἀποχρωστικαὶ γαῖαι (κλαρίτης, φραγκονίτης), ὁ κ. Καραγκούνης, ἀπαντῶν εἰς ἐρώτημα τοῦ κ. Κώνστα, εἶπεν, ὅτι ἡ χρησιμοποίησις τῶν λίαν ἐνεργῶν ἀποχρωστι-

κών γαιών δέν ένδεικνυται, διότι απαιτείται μέση τις προσροφητική Ικανότης, διά τής όποιας έκδηλούνται αί λεπταί άτομικά διαφοραί προσροφήσεως τών διαφόρων έλαίων. Άλλά και επί του έρωτήματος του κ. Ν. Καρνή, έξ ού διαφαίνεται ότι ή διάταξις και ή καθόλου διατύπωσις τής έργασιας τών κ. κ. Καραγκούνη και Σολωμού καταλείπει πολλάς άπορίας, δέν δίδεται υπό του κ. Καραγκούνη Ικανοποιητική άπάντησις. Διότι, ένω είς τήν άνακοίνωσιν τών συγγραφέων άναφέρεται, ότι και τό τελείως άποχρωματισθέν σπορέλαιον, τό όποιον θα ήδύνατο νά χρησιμοποιηθί ώς μέσον νοθείας, είναι άνιχνεύσιμον, λόγω του κυανού φθορισμού του τελείως άχρούου διηθήματος είς τό υπεριώδες φώς, έν τή άπαντήσει του ό κ. Καραγκούνης άναφέρει, ότι διά του έξευγενισμού ούδέποτε άπομακρύνονται ποσοτικώς αί χρωστικά αὐτῶν. Είναι γνωστόν όμως, ότι πλείστα έξευγενισθέντα έλαια έμφανίζονται όλως άχροα, ή δέ έξέτασις τούτων, άνεξαρτήτως τής φύσεως του έλαίου, είς τό υπεριώδες φώς έμφανίζει τόν κυανούν φθορισμόν, όστις άλλωστε χρησιμοποιείται και ώς ένδεικτικόν μέσον τής άναζητήσεως έξευγενισθέντων έλαίων είς μίγματα μετά άκατεργάστων έλαίων.

Άναλόγως δέν δύναται νά κριθί ώς ένισχυ-

τική τής άνακοίνωσεως τών κ. Καραγκούνη και Σολωμού ή δοθείσα είς τόν κ. Καρνήν υπό του πρώτου άπάντησις, ότι ή έρευνα αὐτῶν περιωρίσθη είς τό σησαμέλαιον και τό βαμβακέλαιον, διότι ταύτα κυρίως χρησιμοποιούνται ώς μέσα νοθείας του έλαιολάδου.

Διά τών άνωτέρω παρατηρήσεών μας έχομεν τήν αντίληψιν, ότι παρέχομεν συμβολήν τινά είς τούς έπιθυμούντας νά ολοκληρώσωσι τήν προσπάθειαν τών κ.κ. Καραγκούνη και Σολωμού διά συστηματικώτερας, πληρεστέρας και μάλλον άποδοτικής έρεύνης.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

(1) *H. A. Boekenooen*. Zur Kenntnis der Ölfarbstoffe. Die Anwendung der Chromatographie in der Fettchemie. Rec. Trav. Chim. Pays Bas **56**, 351 (1937).

(2) *H. A. Boekenooen*. Die Chromatographie und ihre Anwendung auf die Untersuchung von Leinöl. Verfkroniek **10**, 143 (1937).

(3) *H. Thaler*. Über Verwendbarkeit der chromatographischen Analyse zum Nachweis der künstlichen Färbung von Fetten und Ölen. Fette u. Seifen **44**, 38 (1937).

(4) *H. Thaler*. Über den Nachweis der künstlichen Färbung der Butter mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse. Ztsch. Unters. Lebensmittel **75**, 130 (1938).

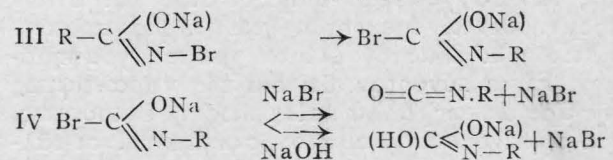
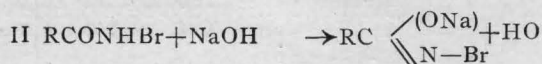
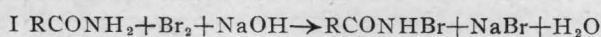
## ΕΠΙ ΤΗΣ ΚΑΤΑ ΗΟFMANN ΑΠΟΔΟΜΗΣΕΩΣ ΤΩΝ ΑΜΙΔΩΝ

Άπάντησις είς τόν κ. Ί. Μηλιώτην

Ύπό Κ. ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΟΥ, χημικού.

Εισήχθη τή 12η Οκτωβρίου 1939.

Είς τά Χημικά Χρονικά μηνός Αυγούστου έ. ξ. άριθ. 8 έδημοσιεύθη άνακοίνωσις του κ. Ι. Μηλιώτη υπό τόν τίτλον «Η κατά Hofmann άποδόμησις τών άμιδών», σκοπός τής όποιας ήτο κατά τόν συγγραφέα ή άποκατάστασις τής άληθείας είς τήν έρμηνείαν του μηχανισμού τής αντιδράσεως, τήν όποιαν ήμείς έδώσαμεν έν τή διδακτορική μας έργασία δημοσιευθείσης κατά τό 1935 υπό τόν τίτλον «Επί τών άμινοαλογονοπαραγώγων και τής επιδράσεως αὐτῶν επί τών δευτεροταγών άμινών» δημοσιευθείσης έν περιλήψει και είς τό Bulletin de la Société Chimique de France (t. 3, No 2, σ. 160). Ήδη μετά τετραετίαν, ό κ. Μηλιώτης θεωρήσας τό ζήτημα επίκαιρον, επανέρχεται, αλλά λησμονεί ότι σκοπός τής έργασίας ήμῶν δέν είναι ή λεπτομερής εξήγησις του μηχανισμού τής αντιδράσεως του Hofmann άλλ' άπλῶς ή είσαγωγή του άναγνώστου είς τό κύριον ήμῶν θέμα, έφ' όσον μάλιστα ή αντίδρασις αὐτή άναγράφεται και είς τά στοιχειώδη συγγράμματα τής Χημείας. Τούτου ένεκεν άνεγράψαμεν έν τή έργασία ήμῶν, ό,τι άναγράφεται είς όλα τά βιβλία τής Χημείας, δηλαδή ότι ό μηχανισμός τής τιοαύτης αντιδράσεως είναι ό εξής:



Και ότι τέλος τόσον είς τήν πρώτην περίπτωσιν όσον και είς τήν δευτέραν, ώς τελικόν προϊόν τής αντιδράσεως λαμβάνομεν άμίνην, διοξειδίου του άνθρακος ή  $\text{NaHCO}_3$  τή προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}$ .

Άπλή αντιπαραβολή τών εξισώσεων τών ύφ' ήμῶν γραφομένων και εκείνων του κ. Μηλιώτη δύναται νά άποδείξη άμέσως είς τί συνίσταται ή άποκατάστασις τής άληθείας. Περαιτέρω άναφέρεται ή άναλογία μεταξύ τής προκειμένης αντιδράσεως και τής γνωστής κατά Beckmann μετατοπίσεως τών άκετοξιμῶν. Δέν βλέπομεν κατά τί διαφέρει ό ύφ' ήμῶν άναγραφόμενος μηχανισμός από τόν του κ. Μηλιώτη. Διαφωνία άλλως τε επί του προκειμένου είναι άδύνατος, καθ' όσον, ώς ήδη έλέχθη, πρόκειται περι γνωστοτάτων πραγμάτων.

Άπομένει έπομένως τό έρώτημα, προς τίνα άραγε σκοπόν νά δημοσιευθούν και μάλιστα είς περιφανή θέσιν του περιοδικού πράγματα παγκοίνως γνωστά και ούδόλως έξυπηρετούντα τήν έπιστημονικήν άλήθειαν.



Δυστυχώς παρά τὰ ἐν ὑποσημειώσει γραφόμενα εἶναι πρόδηλος ἡ τάσις πρὸς ἄδικον ἐπίκρισιν τῆς ἐργασίας ἡμῶν, πρᾶγμα ὅπερ ἐμφαίνεται καὶ ἐκ τοῦ ὕφους τῆς ἀνακοινώσεως, ἀλλὰ καὶ ἐκ τῆς ἀναμίξεως τοῦ ὀνόματος τοῦ καθηγητοῦ κ. Τ. Καραντάση, ἥτις ἀνάμειξις νομίζομεν ὅτι δὲν ἦτο ἐμπρέπουσα προκειμένου περὶ δημοσιεύματος καθαρῶς προσωπικοῦ μου. Πάντως δὲν θίγεται ὁ κ. Καραντάσης, ἐφ' ὅσον τὰ

ὑφ' ἡμῶν ἀναγραφόμενα εἶναι καὶ ἐπιστημονικῶς ὀρθά. Ἡ ὅλη ἱστορία θὰ ἐπερίττευε καὶ ὁ Henri Poincaré θὰ ἀφίνετο ἡσυχος, ἐάν, ὅπως συμβαίνει εἰς ὅλα τὰ ἐπιστημονικὰ περιοδικὰ τοῦ κόσμου, ἡ ὑπεύθυνος σύνταξις τῶν Χημικῶν Χρονικῶν ἀνεκοίνου ἡμῖν τὸ ἄρθρον τοῦ κ. Μηλιώτη, πρὸ τῆς δημοσιεύσεώς του ἵνα ἀπαντήσωμεν συγχρόνως, ὅποτε οὗτος δὲν θὰ ἐπέμενεν εἰς τὴν δημοσίευσιν τοῦ ἀσκόπου ἄρθρου του.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

### ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Νέα ἀποκλειστικὴ ἀντίδρασις τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος.** Ὑπὸ *M. Pesez*. Journ. de Pharm. et de Chimie Μάϊος 1939, σελὶς 460.

Ἄπασαι αἱ μέχρι τοῦδε γνωσταὶ ἀντιδράσεις τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, μολονότι παρουσιάζουν μεγάλην εὐαισθησίαν, δὲν εἶναι ἀποκλειστικαὶ τοῦ νιτρικοῦ ἰόντος. Ἔτερα ὀξειδωτικά, ὡς τὰ νιτρώδη, χλωρικά, ὑποχλωριώδη καὶ αὐτὰ ἀκόμη τὰ σιδηρι-άλατα καὶ τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου προκαλοῦν ἀναλόγους ἀντιδράσεις. Ὁ συγγραφεὺς ἐμελέτησε δύο κατευθύνσεις χρησιμοποίησεως τῆς ἀντιδράσεως *Janowski* (σχηματισμὸς ἐντόνου ἰώδους χροιαῖς διὰ συμπυκνώσεως τοῦ μ-νιτροβενζολίου μετὰ ἀκετόνης, εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον). Ἡ ἀντίδρασις αὕτη βασιζομένη εἰς τὸν σχηματισμὸν νιτροπαραγώγου καὶ οὐχὶ εἰς ὀξειδωτικὴν ἐνέργειαν εἶναι ἰδιάζουσα τοῦ νιτρικοῦ ἰόντος. Ἐφηρμόσθη ἐπιτυχῶς εἰς τὴν ἀνίχνευσιν νιτρικοῦ ὀξέος καὶ τῶν ἀλάτων του εἰς τὰ λιπάσματα, τὸ ὕδωρ, τὸ διατηρημένον κρέας κ.λ.

Θ. Λ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Προσδιορισμὸς μικρῶν ποσοτήτων βρωμιούχων καὶ ἰωδιούχων παρουσίας χλωριούχων ἀλάτων.** Ὑπὸ *S. Sacconi*. Ann. Chim. Applicata 28, 5, 223-227 (1938).

Τίθεται τὸ διάλυμα τῶν τριῶν ἀλογονούχων ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης καὶ προστίθενται 2 ccml κανονικοῦ διαλύματος θειικοῦ ὀξέος, 5 ccml χλωροφορμίου καὶ 1 ccml προσφάτως παρασκευασθέντος διαλύματος 5% νιτρώδους καλίου. Τὸ ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ νιτρώδους ὀξέος ἐλευθερούμενον ἰώδιον παραλαμβάνεται ὑπὸ τοῦ χλωροφορμίου. Ἡ ὕδατικὴ στιβάς ἐκπλύνεται εἰσέτι δι' ὀλίγου χλωροφορμίου, μέχρις ὅτου τοῦτο μένη ἄχρουν, πρὸς παραλαβὴν ὄλου τοῦ ἐλευθερωθέντος ἰωδίου. Τὸ οὕτω συγκεντρωθὲν ἐν χλωροφορμικῷ διαλύματι ἰώδιον προσδιορίζεται διὰ διαλύματος  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Ἡ ὡς ἄνω ἀπαλλαγείσα τοῦ ἰωδίου ὕδατικὴ στιβάς τίθεται ἐντὸς κάψης, προστίθεται οὐρία πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ νιτρώδους ὀξέος καὶ θερμαίνεται μέχρι μετρίου βρασμοῦ. Μετὰ τὴν ψύξιν, φέρεται τὸ διάλυμα ἐντὸς φιαλιδίου ἀποστακτικῆς συσκευῆς, προστίθενται 3 ccml  $\text{N}/1 \text{ H}_2\text{SO}_4$  καὶ 5 ccml  $\text{N}/20 \text{ KMnO}_4$  καὶ ἀραιοῦται εἰς 130 ccml. Ἀποστάζεται, τὸ δὲ ἀπόσταγμα συλλέγεται ἐντὸς φιάλης περιεχοῦσης 1 ccml νιτρικοῦ διαλύματος 10%  $\text{KJ}$ .

Τὸ ἐλευθερωθὲν οὕτως ὑπὸ τοῦ βρωμίου ἰωδίου προσδιορίζεται διὰ διαλύματος  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Νέα μέθοδος ὄγκομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀμύλου δι' ἰωδίου.** Ὑπὸ *W. Whale*. The Analyst 63, 746, 328-331 (1938).

Εἰς 0,5 gr τὸ πολὺ ἀμύλου προστίθενται 40 ccml ὕδατικοῦ διαλύματος 0,7%  $\text{KOH}$  καὶ ἀναδεύονται. Θερμαίνεται τὸ μίγμα ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ 10' εἰς 90° C, καὶ εἶτα ἀφίεται ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου ἐπὶ 20' ἀκόμη. Μετὰ ταῦτα ἀραιοῦται εἰς 100 ccml, ἐξ ὧν λαμβάνονται 40 ccml, ὀξινίζονται ἐλαφρῶς δι' ὀξικοῦ ὀξέος παρουσίᾳ φαινολοφθαλεΐνης καὶ προστίθενται 4,5 ccml διαλύματος  $\text{N}/10 \text{ J}$ , εἶτα δὲ 5 ccml διαλύματος 2 N ὀξικοῦ καλίου. Ἄφου ἀραιωθῆ εἰς 50 ccml, φυγοκεντρεῖται ἐπὶ 10'. Λαμβάνονται μετὰ ταῦτα 25 ccml διαυγοῦς διαλύματος καὶ ὄγκομετροῦνται διὰ διαλύματος  $\text{N}/100 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  με δεικτικὴν διάλυμα ἀμύλου.

Κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον ὄγκομετρεῖται τὸ ἀπομένον διάλυμα μετὰ τοῦ ὑποστήματος. Ἡ διαφορὰ τῶν καταναλωθέντων ccml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ἐδεσμεύθη ὑπὸ τοῦ ὑποστήματος. Διὰ πολλαπλασιασμοῦ τῆς διαφορᾶς αὐτῆς ἐπὶ 0,00576 εὐρίσκεται τὸ βάρος τοῦ ἀμύλου εἰς gr.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Χρωματομετρικὴ μέθοδος ἀνιχνεύσεως μικρῶν ποσοτήτων νιτρικοῦ ὀξέος.** Ὑπὸ *R. Lantz*. Bl. Soc. Chim. Φεβρουάριος 1939, σελὶς 279.

Ὁ συγγραφεὺς χρησιμοποιεῖ ἀσυμμέτρους ἀρυλαμινο-8 διναφθοναζίνης, τῶν ὁποίων ἡ διάλυσις εἰς πυκνὸν  $\text{H}_2\text{SO}_4$  χρώννεται πράγματι παρουσίᾳ  $\text{HNO}_3$  ἐκ τοῦ ἰώδους εἰς τὸ πράσινον. Παρασκευάζει διάλυσιν 0,2 gr ὀξαζίνης εἰς 1000 gr  $\text{H}_2\text{SO}_4$  καθαρότητος 93% καὶ τοποθετεῖ σταγόνα αὐτῆς ἐπὶ πλακὸς πορσελάνης παραπλευρῶς ἐτέρας θειικοῦ ὀξέος, τοῦ ὁποίου τὴν καθαρότητα πρόκειται νὰ ἐλέγξη, ἂν περιέχη ἴχνη  $\text{HNO}_3$ . Οἰανδήποτε ἄλλην διάλυσιν ἐλέγχει ἀφου προηγουμένως ἀναμίξη με ἀρκετὴν ποσότητα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ἢ ἀφου εἰσαγάγη περίσσειαν τοῦ ἀντιδραστηρίου βαθμιαίως.

Ἀντιδραστήριον δεκαπλασίως ἠραιωμένον (0,02 gr ὀξαζίνης εἰς 1000 gr  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) δύναται νὰ φανερώσῃ 5 ἑκατομμυριοστὰ τοῦ gr  $\text{HNO}_3$ .

Θ. Λ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

## ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ - ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Προσδιορισμός κινναμωμικής και βενζοϊκής αλδεΐδης.** Υπό *M. Mouton*. Bl. Sc. Pharmacol. Απρίλιος 1939, έκ του Ann. d. Falsif. 32, 364-5, σελίς 187.

Η 2-4 δινιτρο-φαινυλδραζίνη δίδει μετά τών αλδεΐδων βενζοϊκής και κινναμωμικής ύδραξόνας, τών οποίων ο ποσοτικός σχηματισμός δύναται να χρησιμοποιηθῆ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τών αλδεΐδων τούτων, ἀντὶ τῆς μεθόδου τῆς φαινυλδραζίνης διὰ τὴν βενζαλδεΐδην καὶ τοῦ ὑποθειώδους νατρίου διὰ τὴν κινναμωμικὴν αλδεΐδην. Κατὰ τὸν συγγραφέα, ἡ 2-4 δινιτροφαινυλδραζίνη δὲν ἀποδεικνύεται ἀνωτέρα τῆς φαινυλδραζίνης εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς βενζαλδεΐδης ἐν γένει. Εἰς τὸ ὕδωρ δαφνοκεράσου, ὁ προσδιορισμὸς εἶναι ἀδύνατος, πιθανῶς ἕνεκα τῆς μεγαλύτερας σταθερότητος τοῦ φαινυλογλυκολικοῦ νιτριλίου, παρουσίᾳ ἀρκούσης ποσότητος ὀξέος διὰ τὴν διαλυτοποίησιν τοῦ ἀντιδραστηρίου.

Ἡ κινναμωμικὴ αλδεΐδη ἀφ' ἑτέρου προσδιορίζεται διὰ τῆς 2-4 φαινυλδραζίνης εἰς διάφορα γαληνικὰ παρασκευάσματα καὶ εἰς διαλύσεις αὐτῆς διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς καθαρότητος. Οὕτως εἶναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθοῦν ποσὰ 0,10 gr αλδεΐδης, ἐνῶ κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Codex ἀπαιτοῦνται 10 ccm.

Θ. Λ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Νέα μέθοδος χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς βιταμίνης C.** Υπό *E. Schulek* καὶ *J. Floderer*. Angewandte Chemie 52, 40, 615-616 (1939).

Οἱ συγγραφεῖς προτείνουν μέθοδον προσδιορισμοῦ τῆς βιταμίνης C βασιζομένην ἐπὶ τῆς ἰκανότητος νὰ ἀνάγη αὕτη εἰς ἀκριβῆ στοιχειομετρικὴν ἀναλογίαν τὸ σιδηριδὸν πρὸς σιδηροῖδον, ὅπερ μετὰ τοῦ α,α' διπυριδυλίου σχηματίζει νέαν σταθεράν, σύμπλοκον ἔνωσιν, ἣτις δύναται νὰ προσδιορισθῆ ἐπακριβῶς διὰ χρωματομετρικῆς μεθόδου. Διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς μεθόδου ταύτης ἀπαιτοῦνται τὰ ἀκόλουθα ἀντιδραστήρια: 0,10 gr κρυσταλλ. στυπτηρίας τρισθενοῦς σιδήρου διαλελυμένα εἰς 100 ccm φωσφορικοῦ ὀξέος 20%, 1% διάλυμα κιτρικοῦ ὀξέος, διάλυμα 20% ὀξικοῦ ἀμμωνίου, ἀλκοολικὸν διάλυμα 1% α, α' διπυριδυλίου. (Ἡ διὰ τὸ διάλυμα τοῦτο χρησιμοποιηθησομένη ἀλκοόλη δέον νὰ εἶναι 96% καὶ ἀπεσταγμένη μετὰ KOH). Εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην 100 ccm φέρονται 2 ccm τοῦ διαλύματος τῆς στυπτηρίας σιδήρου, 10 ccm διαλύματος κιτρικοῦ ὀξέος, 0,4 ccm διαλύματος διπυριδυλίου καὶ 10 ccm διαλύματος ὀξικοῦ ἀμμωνίου καὶ ἀκολούθως προστίθεται γνωστὸς ὄγκος τοῦ διαλύματος τοῦ περιέχοντος τὴν προσδιορισθησομένην βιταμίνην ἢ φιάλη ἀναταράσσεται πρὸς ἀνάμειξιν καὶ ἀφίνεται εἰς σκοτεινὸν μέρος. Μετὰ 2ωρον πληροῦται μέχρι τῆς γραμμῆς δι' ὕδατος, φέρεται μέρος τοῦ διαλύματος εἰς δοχεῖον 30 ccm τοῦ φωτομέτρου τοῦ Pulfrich καὶ προσδιορίζεται ἡ ἀπόσβεσις χρησιμοποιουμένου χρωστικοῦ ἠθμοῦ 5.50. Ἀπόσβεσις E=0,436 ἰσοδυναμεῖ πρὸς 100 γ σιδήρου εἰς 100 ccm διαλύματος καὶ 100 Fe ἰσοδυναμοῦν πρὸς 157,7 γ ἄσκορβινικοῦ ὀξέος. Ἀπόσβεσις

E=0,2765 ἰσοδυναμεῖ ὅθεν μετὰ 100 γ ἄσκορβινικοῦ ὀξέος εἰς 100 ccm διαλύματος καὶ ἀπόσβεσις E=0,1 πρὸς 36,17 γ ἄσκορβινικοῦ ὀξέος εἰς 100 ccm διαλύματος. Ὡς ὑγρὸν ἀντισταθμίσεως χρησιμοποιεῖται ἡ αὐτὴ ἀκριβῶς ποσότης διαλύματος παρασκευασθέντος ἀκριβῶς ὡς ἀνωτέρω μετὰ τὴν διαφορὰν ὅτι ἀντὶ διαλύματος διπυριδυλίου προστίθεται τὸ αὐτὸ ποσὸν πυκνῆς ἀλκοόλης. Οἱ συγγραφεῖς συνιστοῦν ὅπως ἐλέγχεται ἡ διδομένη τιμὴ διὰ 100 γ σιδήρου (E=0,436), καθ' ὅσον αὕτη ἐξαρτᾶται καὶ ἐκ τοῦ χρησιμοποιουμένου ὄργανου καὶ ἐκ τοῦ παρατηρητοῦ. Τὴν προτεινομένην μέθοδον ἐδοκίμασαν οἱ συγγραφεῖς διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς βιταμίνης C ἐπὶ πορτοκαλίων καὶ λεμονίων. Εἰς 3 ccm τοῦ φυγοκεντρηθέντος πρὸς διαύγασιν χυμοῦ προστίθενται 30 ccm ὕδατος καὶ προσδιορίζεται ἡ ἀναγωγικὴ ἰκανότης τοῦ χυμοῦ ἐπὶ 2 καὶ 3 ccm τῶν ἀραιώσεων αὐτῶν. Ἡ εὕρισκομένη τιμὴ ἐκφράζεται ὡς ἄσκορβινικὸν ὀξύ. Ὁ χυμὸς λεμονίου εὐρέθη ὑπὸ τῶν συγγραφέων περιέχων κατὰ μέσον ὄρον 63,6 mg, τοῦ δὲ πορτοκαλίου 66,5 ἄσκορβινικοῦ ὀξέος. Διὰ τῆς μεθόδου τῆς διχλωροφαινολινοδοφαινόλης ἢ εἰς ἄσκορβινικὸν ὀξύ περιεκτικότης τοῦ χυμοῦ λεμονίων καὶ πορτοκαλίων κυμαίνεται μεταξὺ 59,1 - 61,6 mg/100 ccm.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Βιολογικὴ μελέτη ζύμης προκαλούσης ζύμωσιν οἴνοπνευματικὴν εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν.** Υπό *B. Porchet* Ann. d. Fals. et d. Fraudes 32, 362-3, σελίς 106, κατὰ τὰ Ann. d. Fermentations, Δεκέμβριος 1938, σελίς 578.

Ὁ συγγραφεὺς, ἐν συνεχείᾳ προγενεστέρων ἐργασιῶν του, ἀποδεικνύει τὴν ὑπαρξιν μυκῆτων ἰκανῶν νὰ προκαλέσουν οἴνοπνευματικὴν ζύμωσιν εἰς θερμοκρασίαν κατωτέραν τοῦ 0°. Αἱ δύο φυλαὶ μυκῆτων αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι εἰς τὴν μελέτην ταύτην ἀπεμώθησαν ἐκ γλεῦκος ἐν ἀποθηκέσει εἰς ψυγεῖα θερμοκρασίας -3° καὶ ἐζυμώθησαν ἀμέσως. Ὁ ἔλλειψοειδὴς σακχαρομύκης ἀνήκει εἰς τὴν ὁμάδα τῶν μυκῆτων τῆς χαμηλῆς θερμοκρασίας ἐκ τοῦ τρόπου τῆς ζυμώσεως καὶ τῆς εὐκόλλας μεθ' ἧς διασποῦν τὴν ραφινόζην εἰς ἐξόζας.

Διὰ παρατεταμένης καλλιέργειας τῶν μυκῆτων εἰς +20° καὶ ἀπομονώσεως τούτων καὶ καλλιέργειας τῶν σπόρων των, ὁ συγγραφεὺς ἀπέδειξεν, ὅτι ἡ ἀντοχὴ των εἰς τὸ ψῦχος εἶναι ἰδιότης χαρακτηριστικὴ τῶν φυλῶν τούτων καὶ οὐχὶ προσωρινὴ διαβίωσις εἰς τὴν χαμηλὴν θερμοκρασίαν.

Ἡ ἀλκοολογόνος ἰκανότης των διεπιστώθη εἰς φυσικὸν γλεῦκος περιέχον 175 gr σακχάρου καὶ ἔτερον εἰς δ προσετέθη γλυκόζη. Ὁ ἀριθμὸς τῶν μυκῆτων κατὰ ccm εἶναι σημαντικὸς εἰς -2°, ἐνῶ εἰς +20° ἀσήμαντος.

Ὁ συγγραφεὺς ὑποστηρίζει, ὅτι ἡ θερμοκρασία -2° εἶναι τὸ ὄριον ἀναπαραγωγῆς ἐν τῇ πράξει καὶ ὅτι δὲν εἶναι βέβαιον πάντοτε ὅτι διατηρεῖται τὸ γλεῦκος ἀζύμωτον εἰς τὴν ἐν ψυχρῶ ἀποθήκευσιν αὐτοῦ μεταξὺ 0 μέχρι +3°, διότι ὠρισμένα φυλαὶ μυκῆτων παράγουν μέχρις 8% οἴνοπνεύματος ἐντός μηνῶν τινων. Ἴνα ἐξασφαλισθῆ ἡ διατήρησις του, πρέπει νὰ



διατηρηθῆ εἰς τὴν θερμοκρασίαν περίπου τῆς πήξεως καὶ μετὰ προηγουμένην βακτηριολογικὴν διήθησιν ἀπομακρύνουσιν τοὺς ζῶντας μύκητας. Εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐπωφελῶς ζῦμαι ὡς αἱ ἀντιέρω εἰς ἐμβολιασμὸν κοινῶν τοιούτων καὶ ἐν περιπτώσει καθ' ἣν ἔχομεν γλευκὸς εἰς ψυχράς ἀποθήκας καὶ μὴ δυναμένης νὰ θερμανθοῦν.

Θ. Λ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Αἱ φυτοορμόνοι καὶ ἡ ἀναδόσῳσις.** *Chimie et Industrie* Ἀπρίλιος 1939.

Ὁ D. G. Griffiths, εἰς τὸ Δασολογικὸν Ἐργαστήριον τοῦ Πανεπιστημίου τῆς Βρετανικῆς Κολομβίας εὑρε τὴν σύνθεσιν τῶν καταλλήλων ὁρμονῶν διὰ τὴν ρίζωσιν καὶ ἀνάπτυξιν τῶν φυτευομένων κλάδων πεύκης.

Αἱ ὁρμόνοι αὗται εἶναι μίγμα ἰνδολ-οξικικοῦ καὶ ἰνδολ-βουτυρικοῦ ὀξέος διαλελυμένον ἐντὸς ἀλκοόλης, καὶ ἡραιωμένον εἰς πολὺ μεγάλην ἀναλογίαν ὕδατος.

Χάρις εἰς αὐτάς, φυτευόμενοι κλάδοι πεύκης ἀναπτύσσονται ἐντὸς 3 μηνῶν παρέχοντες τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα ὡς οἱ σπόροι ἐντὸς 3 ἐτῶν.

Δεδομένου, ὅτι οἱ κλάδοι δύνανται νὰ κοποῦν εἰς οἰανδήποτε ἐποχὴν, ἡ δὲ ζωογόνησις αὐτῶν διὰ τῶν ὁρμονῶν στοιχίζει ἐλάχιστα, μελετᾶται ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ συστήματος τούτου διὰ τὰς ἀναδοσῳσεις.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

#### ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**Προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου τῆ βηθεΐα τῆς μεθόδου Wijs. Σχέδιον τροποποιήσεως.** Ὑπὸ A. Vossgard καὶ E. Björsvik. *Z. Analyt. Chemie*, **115**, 5-6, 195-204 (1939).—*Chimie et Industrie* Ἰούλιος 1939.

Ζυγίζομεν μίαν ποσότητα ἐλαίου ἐπιτρέπουσαν νὰ πραγματοποιηθῆ μία περίσσεια ἀλογόνου εἰς τὸ ἀντιδραστικὸν μίγμα. Προσθέτομεν 25 ccml διαλύσεως μονοχλωριούχου ἰωδίου 0,2 N ἐν μίγματι κρυσταλλικοῦ ὀξικικοῦ ὀξέος 45 % καὶ 55 % τετραχλωριούχου ἄνθρακος. Ἀφίνομεν ν' ἀντιδράσῃ ἐπὶ 30' εἰς 20° C, ἔπειτα προσθέτομεν 10 ccml διαλύματος 10 % KJ καὶ ὀγκομετροῦμεν δι' ὑποθειώδους N<sub>10</sub>.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

**Τὰ φυράματα τοῦ καπνοῦ.** Ὑπὸ I. Mihailovici καὶ I. Trajinc. *Bul. Cultiv. Ferment-Tutunului* **27**, 356-58 (1938) Bukarest-Bunecasa.—*Chem. Zentralbl.* **13**, 2795 (1939).

Μεταξὺ τῶν παραγόντων οἵτινες ἐπηρεάζουν τὴν ζύμωσιν τοῦ καπνοῦ, τὰ φυράματα παίζουσι σοβαρῶτατον ρόλον. Ἐκ τῆς ὁμάδος τῶν φυραμάτων τοῦ καπνοῦ ἐξετάζεται λεπτομερῶς ἡ καταλάση. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ φυράματος τούτου γίνεται διὰ μετρήσεως τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἐκλυομένου δι' ἐπιδράσεως φύλλων καπνοῦ ἐπὶ διαλύματος H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 12 %.

Ω

**Χρωματομετρικὸς προσδιορισμὸς νιτρικῶν εἰς τὸ ὕδωρ.** Ὑπὸ H. Caron καὶ D. Raquet. *Bul. Soc. Chim.* Μάρτιος 1939, σελίς 518.

Εἰς ἀντικατάστασιν τοῦ ἀντιδραστηρίου Grandval-Laloux οἱ συγγραφεῖς προτείνουν ἕτερον θειο-ἰτε-υλικόν, τὸ ὁποῖον, ὡς παρετήρησαν, δὲν ἐπηρεάζεται ἐκ τῶν οὐσιῶν τῶν ἐνεχομένων εἰς τὸ ὕδωρ. Ἐξα-τιμίζουσι εἰς ἀτμόλουτρον 10 ccml ὕδατος, εἰς ὃ προσε-τέθη 1 ccml διαλύσεως 1 % σαλικυλικοῦ νατρίου καὶ 0,1 % σαλικυλικοῦ ὀξέος.

Τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα ψύχουν εἰς ξηραντήρα καὶ προσθέτουσι 1 ccml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> πυκνοῦ καθαροῦ. Μετὰ τε-λείαν ἀνάμειξιν προσθέτουσι 10 ccml ὕδατος ἀπεστα-γμένου καὶ 10 ccml πυκνῆς διαλύσεως NaOH 40 gr εἰς 250 ccml. Μετὰ τὴν ψύξιν παραβάλλουσι τὴν λη-φθεῖσαν χρῶσιν με' ἑτέρας ληφθεῖσας ὑπὸ τὰς αὐτάς συνθήκας χρησιμοποιοῦντες ὀγκομετρημένα διαλύ-ματα KNO<sub>3</sub>.

Θ. Λ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Προσδιορισμὸς λιπαρῶν οὐσιῶν εἰς παγωτόν.** Ὑπὸ W. F. Epplle καὶ B. E. Horrall. *Ann. des Fals. et des Fraudes* **32**, 362-3, σελίς 104, ἐκ τοῦ *Le Lait* Μάρτιος 1939, σελίς 297.

Εἰς φιάλην 500 ccml τίθενται 200 ccml τετηγμένου παγωτοῦ, 50 ccml θερμοῦ ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ εἶτα 30 ccml πυκνοῦ ὀξικικοῦ ὀξέος. Τὸ μίγμα ἀνατα-ράσσεται ἐπὶ 15-20 λεπτά καὶ ἀφοῦ προστεθοῦν 100 ccml ἀλκοόλης ἀναταράσσεται ἀκόμη μέχρις ὅτου γίνῃ ὁμοιογενές. Συχνὰ ἀφαιρεῖται τὸ πῶμα τῆς φιάλης λόγῳ τῆς δημιουργουμένης πιέσεως. Προστί-θενται εἰς δόσεις καὶ ὑπὸ ἀνατάραξιν συνεχῆ 75 ccml μίγματος αἰθέρος καὶ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Ἀφίνο-μεν εἰς ἡρεμίαν καὶ μέχρι τελείου ἀποχωρισμοῦ τῆς αἰθερικῆς στιβάδος τῆς περιεχομένης τὸ λίπος, τὴν ὁποῖαν μεταφέρομεν εἰς ἑτέραν φιάλην καὶ κατεργα-ζόμεθα τὴν κατωτέραν στιβάδα διὰ 50 ccml μίγμα-τος τῶν δύο αἰθέρων. Τὰ δύο μίγματα αἰθέρων - λί-πους ἐνοῦνται καὶ πλύνονται τρίς δι' 150 ccml ἀπε-σταγμένου ὕδατος. Ἀποστάζονται οἱ δύο αἰθέρες ἐντὸς κωνικῆς φιάλης ζέσεως 500 ccml καὶ τὸ λίπος διηθεῖται εἰς φιαλίδιον ἐντὸς κλιβάνου διατηροῦντος θερμοκρασίαν 65°-70°. Τὸ φιαλίδιον μετὰ τοῦ λίπους θερμαίνεται ἐπὶ 1 ὥραν εἰς 95°-98° καὶ ζυγίζεται. Οἱ συγγραφεῖς ὑποστηρίζουσι, ὅτι ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι περισσότερο οἰκονομικὴ καὶ ταχεῖα, ἐνῶ τὸ λίπος εἶναι πάντοτε περισσότερο ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς ἄλλας μεθόδους διὰ θεικοῦ ἢ νιτρικοῦ ὀξέος.

Θ. Λ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Ἡ χημικὴ σύστασις τῆς γλουτίνης τοῦ σίτου.** Ὑπὸ V. Smirnov. *Μουκομολιέ*, **13**, 6, 34-35 (1938).

Ἡ περιεκτικότης τῆς γλουτίνης, ἡ ὁποία λαμβά-νεται κανονικῶς, εἰς σύνολον οὐσιῶν κυμαίνεται με-ταξὺ 84,0-88,4 % διὰ περαιτέρω ἔτι δι' ὕδατος ἐκ-πλύσεως τῆς γλουτίνης, ἀνέρχεται εἰς 92 %.

Ἡ περιεκτικότης εἰς γλοιοαδινὴν κυμαίνεται με-

ταξύ 41,1 και 50,2 %, εις δὲ γλουτινίνην μεταξύ 33,6 και 39,1 %. Ἡ μέση ἀναλογία τῶν ἄλλων ἀζωτούχων οὐσιῶν εἶναι 4,26 %.

Ἡ περιεκτικότης εις τέφραν τῆς γλουτίνης ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ποιότητα τοῦ ἀλεύρου· μεγαλύτερα περιεκτικότης εις τέφραν δηλοῖ κατωτέρα ποιότητα ἀλεύρου. Ὁμοίως ἡ περιεκτικότης εις λίπος ἀκολουθεῖ σχεδὸν τοὺς αὐτοὺς ὅρους.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

## ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

### ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Βουτανόλη ἀπὸ γεώμηλα.** *Chimie et Industrie*, Μάρτιος 1939.

Ὁ Διευθυντὴς τῆς Βιομηχανίας M. Nakazawa εις Formosa τῆς Ἰαπωνίας ἐφευρε μέθοδον παραγωγῆς βουτανόλης ἀπὸ γεώμηλα. Λέγεται, ὅτι σπουδαῖον ρόλον εις τὴν παραγωγὴν αὐτὴν παίζουν μερικοὶ μικροργανισμοὶ εὐρισκόμενοι ἐντὸς τοῦ ἐδάφους τῆς νήσου Formosa.

Διὰ νὰ μελετηθῇ ἡ δυνατότης βιομηχανικῆς ἐκμεταλλεύσεως τῆς ὡς ἄνω μεθόδου, ἀπεφασίσθη ἡ ἴδρυσις πειραματικοῦ σταθμοῦ εις Kagi, ὁ ὁποῖος θὰ στοιχίσῃ 520.000 γιέν.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Ἡ ἀποστεατίνωσις τοῦ βαμβακελαίου.** Ὑπὸ N. J. Kozine καὶ B. J. Azarkh. *Voprossy Pitania* 7, 2, 23-26 (1938).— *Chimie et Industrie* Ἰούλιος 1939.

Διὰ ν' ἀπαλλάξωμεν τὸ βαμβακέλαιον ἀπὸ τὰ στερεὰ τριγλυκερίδια διὰ κρυσταλλώσεως, συμφέρει νὰ τὸ ψύξωμεν εις 2,5-5° C καὶ νὰ διατηρήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν ταύτην ἐπὶ ὠρισμένον χρόνον. Ἡ κρυστάλλωσις ἐκτελεῖται ταχύτερον ἐὰν ψύξωμεν τὸ ἔλαιον εις ὑγρὸν μέρος παρὰ εις τὸν ἀέρα. Τὸ βαμβακέλαιον οὕτως ἀποστεατινωμένον διατηρεῖ τὴν διαύγειάν του εις 0° (καὶ συνήθως κάτω τῆς θερμοκρασίας ταύτης) ἐπὶ 44 ὥρας.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

**Ἐπὶ τῆς σκληρύνσεως τῶν ἐλαίων διὰ τῆς μεθόδου τῶν καταλυτῶν.** Ὑπὸ S. Ueno καὶ Kubo. *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 41, 10, 324b-325b (1938).— *Chimie et Industrie* Ἰούλιος 1939.

Οἱ καταλύται οἱ περιλαμβάνοντες τέσσαρα ἐκ τῶν στοιχείων Ni, Cu, Mn, Co, Zn, Pb, Va, Mg, Ca εἶναι πολὺ δραστικοί. Ἡ δραστικότης αὐτῶν αὐξάνεται μετὰ τὴν χρησιμοποιομένην ποσότητα. Οἱ καταλύται Cu (50 %) - Co (15 %) εἶναι δραστικώτεροι παρὰ οἱ καταλύται Cu (50 %) - Mn (15 %), ἐξ ἄλλου οἱ καταλύται Ni (50 %) - Mn (15 %) εἶναι δραστικώτεροι παρὰ οἱ καταλύται Ni (50 %) - Co (15 %). Ὁ χαλκὸς παρουσιάζει γενικῶς καταλυτικὴν δραστικότητα μεγαλύτεραν ἀπὸ τὸ νικέλιον.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

**Λεύκανσις τοῦ ἑλληνικοῦ κηροῦ τῶν μελισσῶν δι' ἀποχρωστικῶν γαιῶν.** Ὑπὸ Ἀντ. Ν. Νικολάου. *Fette und Seifen* 46, 450 (1939).

Ὁ συγγραφεὺς ἀσχοληθεὶς εις τὴν δι' ἀποχρωστικῶν γαιῶν λεύκανσιν τοῦ ἑλληνικοῦ κηροῦ τῶν μελισσῶν ἐχρησιμοποίησε τὴν ἀποχρωστικὴν γῆν Extra G τῶν ἐργοστασίων Bleichton - Gesellschaft München), ἐπὶ δέκα δειγμάτων ἑλληνικοῦ κηροῦ ἐκ

τῶν πλέον κηροπαραγωγῶν μερῶν τῆς Ἑλλάδος.

Εἰς γενομένης ὑπ' αὐτοῦ ἀναλύσεις ἐπὶ τῶν ὡς εἶχον κιτρίνων κηρῶν, καθὼς καὶ ἐπὶ τῶν λευκανθέντων τοιοῦτων, διεπιστώθησαν αἱ ἐξῆς μεταβολαὶ τῶν σταθερῶν.

α) Ἐλάττωσις εἰδ. βάρους. β) Αὐξήσις σημείου τήξεως. γ) Αὐξήσις ἀριθμοῦ ὀξέων. δ) Αὐξήσις ἀριθμοῦ ἐστέρων. ε) Αὐξήσις ἀριθμοῦ σαπωνοποιήσεως. ζ) Ἐλάττωσις ἀριθμοῦ σχέσεως. η) Ἐλάττωσις ἀριθμοῦ ἰωδίου. θ) Ἐλάττωσις δείκτου διαθλάσεως (μετρηθέντος εις θερμοκρασίας κατὰ 5° C ἀνωτέρας τῶν τῶν σημείων τήξεως.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῆς περιεκτικότητος εις ἴνας καζεΐνης εις μίγματα ὑφανσίμων ἰνῶν.** Ὑπὸ K. Hartung. *Melliand Textilber.* XX Bd. Ὀκτώβριος 1939.

Ἀντιδράσεις διακρίσεως τῶν ἐκ καζεΐνης ὑφανσίμων ἰνῶν ἐγένοντο γνωσταὶ ἤδη ἀπὸ τῆς ἐμφανίσεως τοῦ λανιτάλ. Ἡ διάκρισις ἄλλωστε τούτων εἶναι λίαν εὐχερὴς καὶ ἐπιτυγχάνεται δι' ἀπλουσιῶν μέσων. Οὕτω διὰ κατεργασίας μετὰ χλιαροῦ σαπωνοδιαλύματος ἀκόμη καὶ ὅταν αἱ ἴνες αὐταὶ περιέχωνται εις σχετικῶς μικρὰν πρόσμιξιν, γίνονται ἀντιληπτὰ διὰ τῆς ἀφῆς, ὡς ἐκ τῆς ἰσχυρᾶς προσβολῆς τὴν ὅποیان ὑφίστανται αἱ τεχνητὰ λευκωματοῦχοι ἴνες. Αἱ μέθοδοι ποιοτικῆς καὶ ποσοτικῆς ἀναζητήσεως τῶν ἐκ καζεΐνης ἰνῶν εἶναι αἱ ἀκόλουθοι: Ποιοτικαὶ Α. Χρωστικοὶ μέθοδοι. 1) Νεοκαρμίνη (λανιτάλ κίτρινοκασιανόν, ἔριον κίτρινον). 2) Νιτροπρωσσικόν νάτριον (λανιτάλ ἄχρουν, ἔριον κυανοῦν). 3) Ἀμμωνιακὸν ὀξειδίου χαλκοῦ (λανιτάλ καθίσταται κυανοῦν διογκούμενον, ἔριον ἀμετάβλητον). 4) Φλωρογλυκίνη-ὑδροχλωρικὸν ὀξύ (λανιτάλ ἐρυθροπόν, ἔριον ἀμετάβλητον). 5) Ὁρισμέναι ὀξινοὶ χρωστικοὶ (λανιτάλ χρώνυται ταχέως καὶ ἐντόνως, ἔριον δὲν χρώνυται ἢ βραδέως μόνον). Β. Ἐλευθέρωσις φορμαλδεϋδης. Γ. Μικροσκόπησις. Ποσοτικαὶ μέθοδοι. Α. Ζέσις μετὰ νατρορρύματος 3% παρουσίᾳ φορμαλδεϋδης. Β. Κατεργασία μετὰ νατρορρύματος 23 Βέ εις 30° καὶ Γ. Μικροσκοπικὴ μέτρησις τῶν ἰνῶν. Ἐπὶ πλέον τῶν ὡς ἄνω μεθόδων ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ ὁ συγγραφεὺς προτείνει τὴν ἀκόλουθον μέθοδον, ἥτις βασίζεται εις τὴν κατεργασίαν τῶν ἰνῶν ἀρχικῶς μετὰ ἀραιὸν H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> καὶ εἶτα εις ὑδροχλωρικὸν διάλυμα πεψίνης. 5 gr τοῦ μίγματος τῶν ἰνῶν ἐκχυλίζονται ἀρχικῶς μετ' αἰθέρος εις Soxhlet, εἶτα ξηραίνονται εις 105° καὶ μετὰ τὴν ψύξιν ζυγίζονται ταχέως.

Αἱ ζυγισθεῖσαι ἴνες βράζονται ἐπὶ 1/2 ὥραν μετὰ 200 ccμ διαλ. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1-0,2% (ὕπολογίζεται 5-10% πυκνὸν H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ἐπὶ τοῦ βάρους τῶν ἰνῶν καὶ ἡ σχέσις τοῦ ὑγροῦ τῆς κατεργασίας 1:40). Τὸ κατὰ τὸν βρασμὸν ἐξατμιζόμενον ὕδωρ συμπληροῦται διὰ προσθήκης θερμοῦ ὕδατος. Ἀκολούθως ἐξάγονται αἱ ἴνες, πλύνονται καλῶς δι' ὕδατος καὶ κατεργάζονται ἄπαξ ἢ δις ἐπὶ 10' μετὰ ζέοντος ὕδατος. Μετὰ τὸν βρασμὸν πλύνονται ἀφοῦ ψυχθοῦν καὶ τέλος φέρονται εις τὸ ἀκόλουθον διάλυμα: ὕδατος 100 ccμ, πεψίνης 2 gr, πυκνοῦ HCl 0,5 ccμ, τὸ ὅποιον διατηρεῖται εις θερμοκρασίαν 60°. Μετὰ τρίαρον κατεργασίαν εις τὸ διάλυμα αὐτὸ ἐξάγεται τὸ μίγμα τῶν ἰνῶν, πλύνεται δι' ὕδατος, ξηραίνεται καὶ ζυγίζεται.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ