

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή:

Ἀναστ. Σ. Κώνστας, Γ. Μ. Δρίκος, Ι. Α. Κατράκης, Θ. Γ. Κουγιουμτζέλης, Ε. Γ. Σκυλακάκης, Α. Γ. Δημητρίου, Θ. Α. Μαυριδέπουλος

ΣΥΜΒΟΛΗ ΕΙΣ ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΗΣ ΜΕΣΟΜΕΡΕΙΑΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΠΟΛΙΚΩΝ ΡΟΠΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ(*)

*Υπό Θ. Ν. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ, Χημικού.

*Εκ τοῦ ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν

Πρὸς τὸν σεβαστὸν διδάσκαλόν μου καθηγητὴν κ. Γ. Καραγκούνην ἐκφράζω τὰς θερμότερας μου εὐχαριστίας, τόσοσιν διὰ τὴν ὑπόδειξιν τοῦ θέματος τῆς ἀνά χειρας διατριβῆς, ὅσον καὶ διὰ τὰς γενομένας μοι πλείστας ὑποδείξεις καὶ βοήθειας κατὰ τὴν πειραματικὴν ἔρευναν καὶ τὴν συγγραφὴν ταύτης.

ΜΕΡΟΣ Α΄.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

α) Ἐξέλιξις τῶν περὶ χημικοῦ δεσμοῦ θεωριῶν.

Ι. Παλαιότεραι ἀντιλήψεις.

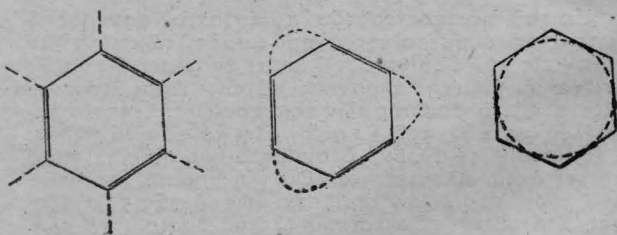
Ὡς ἀπαρχὴν τῆς θεωρίας τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ ἐν τῇ Ὄργανικῇ Χημείᾳ, δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὴν ὑπὸ τοῦ Kekulé (1865) προταθεῖσαν γνώμην περὶ τῆς ἀμοιβαίας ἐξαρτήσεως τῶν ἀτόμων. Κατὰ τὸν Kekulé ἡ αἰτία τῆς ἐξαρτήσεως ταύτης ὀφείλεται εἰς ἰδιαιτερον εἶδος ἔλξεως, κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε εἰς τινὰ τῶν ἀτόμων νὰ ὑπάρχη ἐν μόνον τοιοῦτον κέντρον ἔλξεως, εἰς ἕτερα ὅμως πλείονα. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου διέκρινε τὰ στοιχεῖα εἰς μονοσθενῆ καὶ πολυσθενῆ. Συμβολικῶς καθορίζεται ὁ ἀριθμὸς τῶν σθενῶν ἑνὸς ἀτόμου δι' ἰσαριθμῶν γραμμῶν παρὰ τὸ σύμβολον τοῦ στοιχείου (Erlenmeyer). Διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως τῶν ἀνωτέρω σκέψεων, καὶ ἰδιαιτέρως τῆς εἰσαγωγῆς ὑπὸ van't Hoff (1897) καὶ Le Bel ὡς στερεοχημικοῦ προτύπου τοῦ κανονικοῦ τετραέδρου, κατορθώθη, ἰδίᾳ ἐν τῇ Ὄργανικῇ Χημείᾳ, νὰ δοθῇ νέα ὥθησις εἰς τὴν σπουδὴν τῆς ὑφῆς καὶ τῆς στερεοχημικῆς κατασκευῆς τοῦ μορίου καὶ ἐδόθη ἀφορμὴ εἰς ἀναζήτησιν νέων ἰσομερειῶν.

Αἱ ἀντιλήψεις αὗται ἐπῆρκεσαν βεβαίως διὰ τὰς κεκορεσμένας ἐνώσεις, παρουσιάσθησαν ὅμως δυσσχέριαι ὡς πρὸς τὰς ἀκόρεστους. Πρὸς ἄρσιν καὶ τούτων, ἠναγκάσθη ὁ Kekulé κατ' ἀρχάς, νὰ παραδεχθῇ, ὅτι εἰς τὰς ἀκόρεστους ἐνώσεις δυνατόν νὰ παραμένουσι δύο μονάδες συγγενείας ἐλεύθεραι. Ἀργότερον ὅμως ὁ ἴδιος παρεδέχθη, ὅτι αἱ ἐλεύθεραι μονάδες κορέννυνται ἀμοιβαίως διὰ διπλοῦ καὶ τριπλοῦ δεσμοῦ. Δὲν κατέστη ὅμως δυνατόν νὰ κατανοηθῇ ὁ ἀκόρεστος χαρακτήρ δηλ. ἡ μεγάλη προθυμία πρὸς ἀντίδρασιν τῶν μετὰ πολλαπλοῦ δεσμοῦ ἐνώσεων.

Κατὰ τὸ ἔτος 1885 ὁ Baeyer διετύπωσε τὴν γνωστὴν θεωρίαν τῆς τάσεως τῶν μονάδων συγγενείας. Κατὰ ταύτην κάθε διπλὸς δεσμὸς εἶναι συνυφασμένος μετὰ μίαν κατάστασιν τάσεως, ἡ ὁποία οὕτω δικαιολογεῖ τὸ εὐκόλον ἀνοιγμὰ τοῦ διπλοῦ τοῦτου δακτυλίου. Ἡ θεωρία αὕτη ἐρμηνεύει μὲν τὴν συμπε-

ριφορὰν τῶν ἀλειφατικῶν ἐνώσεων, προσκρούει ὅμως κυρίως εἰς τὰς μετ' ἀρωματικοῦ χαρακτήρος λεγομένας ἐνώσεις, ἐχούσας ὡς πρότυπον τὸ βενζόλιον. Ἐνῶ τὰ συζυγιακὰ συστήματα, δηλ. τὰ ἔχοντα ἐναλλάξ διπλὸν καὶ ἀπλὸν δεσμόν, μετ' ἀνοικτῆς ἀλύσου ἐκδηλώνουν μίαν ἰδιαιτέραν τάσιν ἀντιδράσεως, δὲν συμβαίνει τὸ αὐτὸ καὶ μετὰ τὸ βενζόλιον τὸ ὁποῖον συμπεριφέρεται ὡς κεκορεσμένος καὶ σχετικῶς ἀδρανὴς ὑδρογονάνθραξ. Τὸ βενζόλιον δὲν ἀντιδρᾷ μετὰ βρώμιον ὡς τὸ ἀνοικτὸν ἐξατριένιον, ἐπίσης ἐναντι ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἐν ψυχρῷ εἶναι σταθερόν. Ἐν τούτοις ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας, δύναται νὰ καταδειχθοῦν οἱ τρεῖς διπλοὶ δεσμοὶ τοῦ βενζολικοῦ δακτυλίου π. χ. δι' ὄζοντος διάσπασις εἰς τρία μόρια γλυοξάλης, βαθμιαία ἄρσις τῶν διπλῶν δεσμῶν δι' ὑδρογονώσεως κλπ.

Ἄλλοι πάλιν ἠρμήνευσαν τὴν ἰκανότητα ταύτην ἀντιδράσεως τῶν ἀκόρεστων ἐνώσεων, παραδεχθέντες «ὑπόλοιπα» συγγενείας εἰς τὰς μετὰ πολλαπλοῦ δεσμοῦ ἐνώσεις (Thiele 1899). Κατὰ τὴν ὑπόθεσιν τοῦ Thiele κατὰ τὸν ἀμοιβαῖον κορεσμὸν τῶν μονάδων συγγενείας, παραμένουσι ὑπόλοιπα ἀκόρεστα κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον μεγάλα ἰδιαιτέρως δὲ μεγάλα εἰς πολλαπλοῦς δεσμοὺς καὶ πρὸ πάντων εἰς συζυ-



Σχ. 1

γιακὰ συστήματα, ὅπου κατὰ προτίμησιν τὰ μερικὰ σθένη συσσωρεύονται εἰς τὸ τέλος τῶν συζυγιῶν. Ἡ ὑπόθεσις τοῦ Thiele ἔσχεν ἰδιαιτέραν ἐπιτυχίαν εἰς τὴν ἐρμηνείαν τῆς ἀρωματικῆς καταστάσεως δεσμοῦ

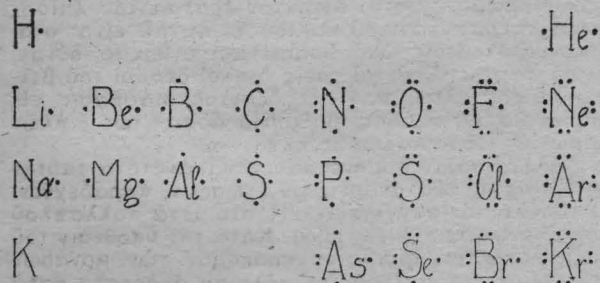
(*) Διατριβὴ ἐπὶ διδακτορία ἐγκριθείσα ὑπὸ τῆς Φυσικοχημικῆς Σχολῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

έν τῷ βενζολίῳ. Ἐνεκεν τοῦ ἀμοιβαίου κορεσμοῦ τῶν μερικῶν σθενῶν ἐν τῷ δακτυλίῳ, δημιουργεῖται ἐν αὐτῷ μία πλήρως ὁμοιόμορφος κατανομή τοῦ σθενούς, εἰς τρόπον ὥστε νὰ μὴ δύνανται νὰ ἀνευρεθῶν, πρὸς τὰ ἔξω, ὑπόλοιπα συγγενείας. Τοῦτο σχηματικῶς παρίσταται διὰ τοῦ σχ. 1.

Πάντως πᾶσαι αἱ ὡς ἄνω ἐκτεθεῖσαι ἀντιλήψεις καὶ θεωρίαι, ὡς καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ Kauffmann προταθεῖσα ἔννοια τῆς διασπορᾶς τοῦ σθενούς (Valenzersplitterung), ἐκτὸς τοῦ αὐθαιρέτου στοιχείου αὐτῶν στεροῦνται καὶ φυσικῆς τινος ἐρμηνείας.

II. Ἡλεκτρονιακὴ θεωρία τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ.

Κατὰ τὰ ἤδη ἐκτεθέντα ἐθεωρήθη ἀπαραίτητος ἡ διατύπωσις μιᾶς νέας θεωρίας δυνάμενης νὰ περιγράψῃ λεπτομερέστερον καὶ φυσικώτερον τὸν χημικὸν δεσμόν. Τοῦτο ἐπέτυχον οἱ Langmuir, Lewis κλπ. διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς ἠλεκτρονιακῆς θεωρίας τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ, ἥτις ἀνεπτύχθη κυρίως μετὰ τὴν γνῶσιν τῆς ἀτομικῆς ὕψης καὶ τῆς εἰσαγωγῆς τοῦ κατὰ Bohr, Rutherford, Sommerfeld ἀτομικοῦ προτύπου, προϋποθέτει δὲ μόνον τὴν γνῶσιν τῆς ἠλεκτρονιακῆς διατάξεως τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Ὁ αὐξων ἀριθμὸς τῶν καθέτων στηλῶν τούτου, μᾶς δίδει τὸν ἀριθμὸν τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἐξωτάτου ἠλεκτρονιακοῦ φλοιοῦ τῶν ἐν τῇ στήλῃ ταύτῃ εὐρισκομένων στοιχείων, εἰς οὐδετέραν ἀδέσμευτον κατάστασιν θεωρουμένων. Τὰ ἠλεκτρόνια αὐτὰ ἀκριβῶς εἶναι προσδιοριστικὰ τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς καὶ ἰδιαιτέρως τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ, ἐνῶ τὸ φορτίον τοῦ πυρήνος δίδει τὸ μέτρον διὰ τὴν σχετικὴν ἠλεκτρονιακὴν συγγένειαν τῶν στοιχείων· αὐξάνει δὲ ἀπὸ στοιχείου εἰς στοιχείον, ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ, εἰς κάθε ὀριζοντίαν σειρᾶν. Εἰς τὸν πίνακα I παρίστανται μερικὰ τῶν στοιχείων τοῦ περιοδικοῦ συστήματος· διὰ στιγμῶν περὶ τὸ σύμβολον δηλοῦται ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἐξωτάτου ἠλεκτρονιακοῦ φλοιοῦ.



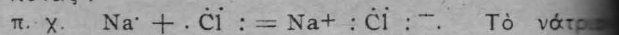
Πιν. I

Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου καθίσταται φανερόν ὅ ἑξωτερικὸς συμμετρικὸς σχηματισμὸς τῶν εὐγενῶν ἀερίων εἰς τὸν ὁποῖον ὀφείλονται ἐν μέρει ἡ εὐστάθεια καὶ ἡ χημικὴ ἀδράνεια αὐτῶν. Πρὸς τούτοις φαίνεται ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐξωτερικῶν ἠλεκτρονίων ποικίλει μεταξύ τοῦ 1 καὶ 8. Εἰς τὰ εὐγενῆ ἀέρια, μὲ ἐξαιρέσιν τὸ ἥλιον, ὁ συμμετρικὸς σχηματισμὸς ἀπαιτεῖ ὀκτῶ ἠλεκτρόνια. Ὄθεν ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τῶν στοιχείων ὀρίζεται ὡς ἡ τάσις αὐτῶν, πρὸς ἐπίτευξιν ἐξωτερικοῦ φλοιοῦ ὁμοίου τοῦ τῶν εὐγενῶν ἀερίων· μὲ ἐκπλήρωσιν, ὡς λέγομεν, τῆς ἀρχῆς τῶν ὀκτάδων. Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀρχῆς ταύτης διακρίνομεν δύο ἀκραῖα εἶδη χημικοῦ δεσμοῦ, τὸν ἰοντικὸν ἢ ἑτεροπολικὸν καὶ τὸν ἀτομικὸν ἢ ὁμοιοπολικὸν δεσμόν.

III. Ἴοντικὸς ἢ ἑτεροπολικὸς δεσμός.

Ὁ Kossel (1916) ἠρμήνευσε τὸ εἶδος τοῦτο τοῦ δεσμοῦ ὡς ὀφειλόμενον εἰς ἠλεκτροστατικὴν ἔλξιν

(δυνάμεις Coulomb) μεταξύ ἰόντων ἀντιθέτου φορτίου. Τοῦτο κυρίως καταφαίνεται εἰς τοὺς ἠλεκτρολύτας:



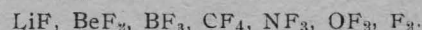
Τὸ νάτριο δὴλ. δύναται νὰ ἀποδώσῃ τὸ μοναδικόν του ἠλεκτρόνιον, μεταπίπτον οὕτω εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ ἀμέσως κατωτέρου εὐγενοῦς ἀερίου τοῦ νέου, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ φορτισθῇ θετικῶς. Ἀντιθέτως τὸ χλωρίον προσλαμβάνει τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦτο, μεταπίπτον εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ ἀμέσως ἀνωτέρου εὐγενοῦς ἀερίου τοῦ ἀργοῦ, φορτιζόμενον οὕτω ἀρνητικῶς. Τὰ οὕτω σχηματιζόμενα ἰόντα, ἐν διαλύσει ἢ εἰς τῆγμα, δύνανται νὰ κινούνται ἀνεξαρτήτως καὶ ἐλευθέρως ἀντισταθμιζόμενα ἠλεκτροστατικῶς. Εἰς κρυστάλλους καταλαμβάνει ἕκαστον ἐκ σημείου τοῦ πλέγματος συγκρατούμενον ἐπίσης ἠλεκτροστατικῶς. Πάντως οὐδὲν ἰὸν συνδέεται σταθερῶς μὲ ὀρισμένον ἰὸν ἀντιθέτου φορτίου.

IV. Ἀτομικὸς ἢ ὁμοιοπολικὸς δεσμός.

Ἡ ἐκπλήρωσις τῆς ἀρχῆς τῶν ὀκτάδων, δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ κατὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν τῶν ἀτόμων διὰ συχωνεύσεως τοῦ συνόλου τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἐξωτάτου ἠλεκτρονιακοῦ φλοιοῦ, χωρὶς οὐδὲν τούτων νὰ ἐγκαταλείψῃ τὸν ἀτομικὸν του σύνδεσμον.

Κατὰ τὴν ἐξίσωσιν $:\dot{\text{Cl}} : + \cdot\dot{\text{Cl}} : = :\dot{\text{Cl}} : \dot{\text{Cl}} :$ εἰς τὸ μόριον τοῦ χλωρίου ἡ ἐκπλήρωσις τῆς ἀρχῆς ταύτης, ἐπιτυγχάνεται εἰς τρόπον ὥστε δύο ἠλεκτρόνια, ἐν ἠλεκτρονιακῶν ζευγῶν, νὰ εἶναι μέτοχα ἀμφοτέρων τῶν ἀτόμων (Lewis, 1923). Τὸ κοινόν τοῦτο ἠλεκτρονιακὸν ζεῦγος εἶναι ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον συνδέει σταθερῶς τὰ δύο ἄτομα εἰς ὕγρην, ἐν διαλύσει καὶ ἀέριον κατάστασιν, ἐφόσον οὐδεμία ἐξωτερικὴ ἐπίδρασις τὰ χωρίζει· καὶ εἰς κρυστάλλους ἀκόμη συναντῶνται μεμονωμένα μόρια χλωρίου. Εἰς τὸν δεσμόν τούτον οὐδεμία ὑφίσταται ἐλευθερία κινήσεως.

Μεταξὺ τῶν δύο τούτων ἀκραίων περιπτώσεων δεσμοῦ, ὑπάρχουν καὶ ἐνδιάμεσοι βαθμίδες. Ἰδιαιτέρως καταφανὴς γίνεται ἡ μεταβολὴ τοῦ δεσμοῦ ἀπὸ ἑτεροπολικοῦ εἰς ὁμοιοπολικὸν εἰς τὴν κάτωθι σειρᾶν ἀερίων μορίων:



V. Ἔτερα εἶδη δεσμῶν.

Πλὴν τῶν ἤδη ἀναφερθέντων δεσμῶν, ἔχομεν καὶ τὰ ἐξῆς ἔτερα εἶδη: α) τὸν ἡμιπολικὸν δεσμόν, δυνάμενον νὰ θεωρηθῇ ὡς κρᾶμα ἰοντικοῦ καὶ ἀτομικοῦ, β) τὸν μεταλλικὸν δεσμόν καὶ γ) τὰς δυνάμεις Van der Waals. Ἐπὶ τῶν τελευταίων τούτων δεσμῶν δὲν πρόκειται νὰ ἀσχοληθῶμεν ἐνταῦθα.

VI. Κυματομηχανικὴ ἐρμηνεία τοῦ ἀτομικοῦ δεσμοῦ.

Ἡ τυπικὴ κατ'ἀρχὰς περιγραφή τοῦ ἀτομικοῦ δεσμοῦ κατὰ Lewis, εἶρε τὴν φυσικὴν τῆς ἐρμηνείαν εἰς τὴν νεωτέραν ἐξέλιξιν τῆς κυματομηχανικῆς. Ὡς γνωστόν, ἡ κυματομηχανικὴ (De Broglie, Schrödinger) ἀντεκατέστησε τὰς ἠλεκτρονιακὰς τροχιάς τοῦ Bohr διὰ τῶν ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων. Εἰς μίαν ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν ἠλεκτρονίου· εὐρισκομένου ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ θετικοῦ πυρήνος, ἀνήκει μίαν ὀρισμένη ἐνέργεια ἥτις περιγράφεται χαρακτηριστικῶς ὑπὸ τῆς ἰδιοσυναρτήσεως. Αὕτη ἀπεικονίζει τὴν εἰς τὸν χῶρον κατανομήν τοῦ εὗρους μιᾶς δονήσεως τῆς ὁποίας ἡ συχνότης δίδεται ὑπὸ τῆς ἀντιστοίχου ἐνεργείας κατὰ τὸν τύπον: $E = h\nu$. Ἡ ἰδιοσυναρτήσις εἶναι ἀπαραίτητος διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν μιᾶς καταστάσεως. Τὸ τετράγωνον ταύτης δηλοῖ, διὰ τὴν θεωρουμένην κατάστασιν, τὴν στατιστικὴν πυκνότητα τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου ἐν τῷ χῶρῳ. Μό-

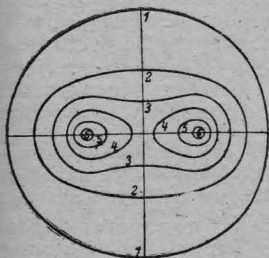
νον ή στατιστική αϋτη πυκνότης είναι παρατηρήσιμος (Heisenberg).

Οι London και Heitler¹⁾ δίδουν την ακόλουθον έρμηνείαν του άπλου δεσμού, έπεξεργασθέντες του τον δια την περίπτωσιν του μορίου του ύδρογόνου. Η ίδιουσυνάρτησις ενός συστήματος έκ δύο πρωτονίων και δύο ηλεκτρονίων, τούτέστιν ενός μορίου ύδρογόνου, παρίσταται υπό της διαφορικής εξισώσεως:

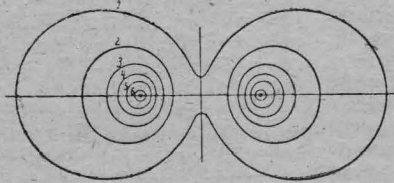
$$\frac{\hbar^2}{2M_0} (\Delta_1 \Psi + \Delta_2 \Psi) + \left(E - \frac{e^2_0}{R} - \frac{e^2_0}{r_{12}} + \frac{e^2_0}{ra_1} + \frac{e^2_0}{rb_2} + \frac{e^2_0}{ra_2} + \frac{e^2_0}{rb_1} \right) \Psi = 0$$

Τα σύμβολα a και b αναφέρονται εις τους δύο πυρήνας, οι δε αριθμοί 1 και 2 εις τα δύο ηλεκτρόνια. Το R είναι ή απόστασις μεταξύ των πυρήνων, r₁₂ ή απόστασις μεταξύ των ηλεκτρονίων, r_{a1} ή απόστασις του ηλεκτρονίου 1 από του πυρήνος r, κ.ο.κ. Αί τιμαί των ίδιουσυναρτήσεων αυτών εξαρτώνται από την θέσιν των ηλεκτρονίων ως προς τάς συντεταγμένας, έκ των κουαντικών αριθμών, και έκ των ίδιων περιστροφών των ηλεκτρονίων 1 και 2. Η ίδιουσυνάρτησις Ψ δύναται να παρασταθῆ ως εξάρτησις δύο συναρτήσεων της U και της Σ έκ των οποίων ή U αναφέρεται εις την θέσιν ως προς τάς συντεταγμένας, ή δε Σ παριστάνει την συνάρτησιν της ίδιας περιστροφής.

Οι Heitler και London έν τη πρώτη προσεγγίσει παραμελοῦν την συνάρτησιν της ίδιας περιστροφής και καταγράφουν την άλληλεπίδρασιν των δύο άλλων συναρτήσεων κατά την προσέγγισίν των από του άπειρου μέχρι μιᾶς ώρισμένης απόστάσεως r. Η έπεξεργασία αϋτη γίνεται δια της μεθόδου των διαταράξεων. Το αποτέλεσμα του υπολογισμού τούτου αποδεικνύει ότι δια κάθε ζεύγος τιμών υπάρχουν δύο τιμαί της συναρτήσεως. Το πρόβλημα είναι διπλώς έκφυλισμένον τούτέστιν άμφοτεροαί λύσεις καταλήγουν εις τό αυτό αποτέλεσμα. Έπειδή δε τα δύο ηλεκτρόνια είναι άμοιβαίως άνταλλάξιμα, ή μορφή του έκφυλισμού τούτου ονομάζεται έκφυλισμός έξ άνταλλαγής. Η έπεξεργασία της κυματομηχανικής αϋτης εξισώσεως, οδηγεί εις δύο λύσεις την συμμετρικήν και την άντισυμμετρικήν, ως άπεικονίζονται δια των σχημάτων 2 και 3.



Σχ. 2.



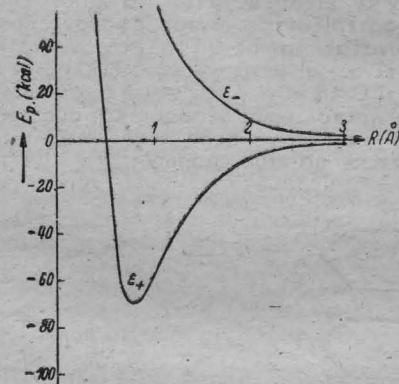
Σχ. 3.

Η συμμετρική λύσις παριστᾷ μίαν στενωτέραν διεύδουσιν των ηλεκτρικών νεφών των δύο ατόμων (Σχ. 2).

Εις την δευτέραν φάσιν της έπεξεργασίας του προβλήματος υπό των Heitler και London λαμβάνεται υπ' όψιν και ή ίδια περιστροφή των ηλεκτρονίων. Τότε αί εξισώσεις καταλήγουν εις την εξής μορφήν άφορώσαν την ενέργειαν της άμοιβαίας δράσεως των δύο ατόμων του ύδρογόνου: ΔE = C ± A, C παριστᾷ ενέργειαν των δυνάμεων Coulomb των δύο ηλεκτρονιακών νεφών και των πυρήνων, τό δε A παριστᾷ την κυματομηχανικήν ενέργειαν συντονισμού. Η ενέργεια A έμφανίζεται πάντοτε όταν άλληλεπίδρουν δύο ή περισσότερα ηλεκτρόνια μεταξύ

1) W. Heitler u. F. London, Z. f. Phys. 44, 455 (1927).

των οποίων δεν είναι δυνατόν να γίνη φυσική τις διάκρισις. Η φύσις όμως της ένεργείας άνταλλαγής είναι έν τέλει και αϋτη ηλεκτροστατική και έκδηλοῦται εις πολύ μικράς απόστάσεις, τάξεως μεγέθους των μοριακών. Πόσον δε μέρος του όλου αποτελεί ή ένεργεια αϋτη συντονισμού γίνεται καταφανές έκ του σχήματος 4. Η καμπύλη ε- άνταποκρίνεται εις παράλληλον ίδιαν περιστροφήν, ή δε ε+



Σχ. 4.

εις άντιπαράλληλον εις την καμπύλην ε+ υπάρχει έλάχιστον ένεργείας και κατά συνέπειαν παριστᾷ αϋτη έλιξιν μεταξύ των ατόμων έν άντιθέσει προς την καμπύλην ε- ήτις παριστᾷ άπωσιν καθόσον δεν παρατηρείται έλάχιστον.

VII. Ο διπλός δεσμός και ή έννοια της μεσομερείας.

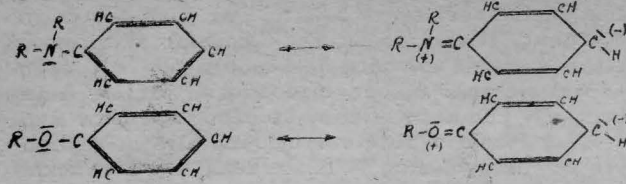
Κατά τάς παλαιότερας άντιλήψεις ό διπλός δεσμός προέρχεται έκ του άμοιβαίου κορεσμού δύο μονάδων συγγενείας, έξ έκάστου των εις τόν δεσμόν τούτον μετεχόντων ατόμων παρίσταται δε δια διπλής γραμμής μεταξύ των ατόμων



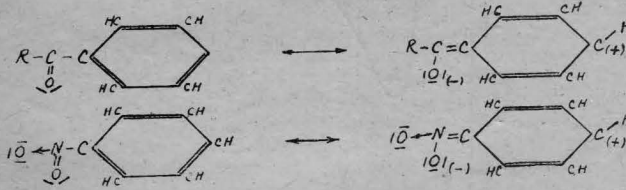
να φαντασθώμεν τόν διπλόν δεσμόν ως τόν μικρότερον δυνατόν δακτύλιον δια συνδυασμού δύο μόνων ατόμων. Ο δεσμός οϋτος παρουσιάζει πολλάς και ποικίλας ιδιορρυθμίας έναντι του άπλου, πάσαι όμως αί γενόμεναι υποθέσεις προς εξήγησιν τούτων δεν ήδυνήθησαν να έρμηνεύσουν την φύσιν του διπλού δεσμού.

Η ηλεκτρονιακή θεωρία παραδέχεται τέσσαρα κοινά ηλεκτρόνια, ήτοι δύο ηλεκτρονιακά ζεύγη, μεταξύ των μετασχόντων ατόμων. Έπομένως κατά ταύτην ό διπλός δεσμός δέον να συμβολισθῆ οϋτω C:C. Ως γνωστόν όμως έν ηλεκτρονιακόν ζεύγος είναι άρκετόν δια τόν ατομικόν σύνδεσμον. Έκ πολλών ιδιοτήτων εξάγεται ότι τό επί πλέον τούτο ζεύγος πρέπει να έχη διαφορετικές ιδιότητες του πρώτου.

Ο διπλός δεσμός είναι συνυφασμένος με ένα νέον είδος ηλεκτρονιακής ίσομερείας την μεσομερείαν. Βάσις της μεσομερείας είναι τό ονομαζόμενον ηλεκτρομερές ή E-φαινόμενον. Τούτο συνίσταται: α) από τό +E-φαινόμενον κατά τό οποίον εάν εις μόριόν τι υποκαταστάτης φέρη έλεύθερον ηλεκτρονιακόν ζεύγος τό οποίον δύναται να άποδώσῃ, τό όλον μόριον λαμβάνει την μορφήν ενός έπαμφοτερίζοντος ίόντος, π. χ.

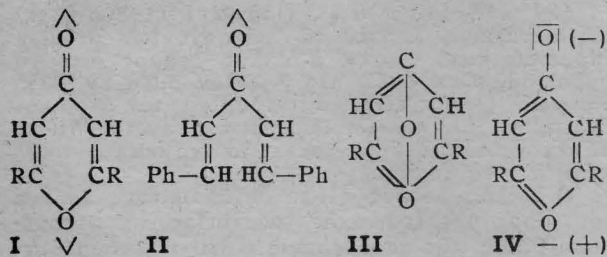


και β) από το -E-φαινόμενο κατά το όποιον επίσης μόριόν τι είναι δυνατόν να λάβη την μορφήν ενός έπαμφοτερίζοντος Ιόντος, έφόσον υποκαταστά της τις δύναται να δεχθῆ ηλεκτρονιακόν ζεύγος. Τοιοῦτοι είναι οί μετά γνήσιου διπλοῦ δεσμοῦ, ὡς οί C=O καί C=S οὐχί ὁμως καί ἡ ὁμάς SO₂ ἡ ὁποία ἐμπεριέχει ἡμιπολικούς δεσμούς καί οὐδένα γνήσιον διπλόν. Ἰὸ -E-φαινόμενον ἀποδίδεται καλλίτερον διὰ τὸν κάτωθι παραδειγμάτων :



Δέον ἰδιαίτερος νὰ τονισθῆ ὅτι μόνον εἰς ἐπίπεδα μόρια εἶναι δυνατόν νὰ ἐκδηλωθῆ τοιοῦτον E-φαινόμενον. Τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς κυματομηχανικῆς ἐξισώσεως ἣτις ἐν προκειμένῳ εἶναι συμμετρική, τοιαῦται δὲ συμμετρικαὶ ἐξισώσεις μόνον εἰς ἐπίπεδα μόρια ἐμφανίζονται. Τὸ ηλεκτρομερές φαινόμενον παίζει σημαντικώτατον ρόλον, ὡς κατέδειξε ὁ F. Arndt εἰς τὰς ἐργασίας του περὶ τῆς γ-πυρόνης, πρὸς περιγραφὴν τῶν ἐνώσεων. Θὰ ἀναφέρωμεν καί ἡμεῖς ἐνταῦθα τὰς κλασικὰς ἐρεῦνας τοῦ F. Arndt¹⁾.

Ἡ γ-πυρόνη, ἔφόσον ὁ τύπος της εἶναι ὁ διὰ τοῦ (II) ἀποδιδόμενος, πρέπει νὰ δεικνύη ὁμοιότητα χημικῆς συμπεριφορᾶς πρὸς τὰς ἀκορέστους κετόνας τῆς μορφῆς (III) π.χ. τὴν διβενζαλακετόνην. Ἐν τούτοις ἐνῶ αἱ διολεφινικαὶ κετόναι εὐκόλως καί ταχέως δεικνύουσιν ἀπάσας τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις τῶν κετονῶν καθὼς ἐπίσης καί τὰς τυπικὰς τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, αἱ πυρόναι ἀντιθέτως ὑπὸ συνήθεις ὄρους σχεδὸν οὐδέμιαν κετονικὴν ἀντίδρασιν παρέχουσιν, ἀλλογόνα δὲ προστίθενται, οὐχί ὁμως πρὸς ἄχρσα προϊόντα, ἀλλ' ὀδηγοῦντα εἰς πολυπλόκους ἀντικαταστάσεις. Ἐπίσης ἐνῶ ἡ διβενζαλακετόνη (II) μὲ πυκνὸν θεικόν ὀξύ διδει ἐντόνας κεχρωσμένον διάλυμα (ἀλλοχρωμία), αἱ πυρόναι διαλύονται ἀνευ ἐμφανίσεως χρώσεως τινός. Ἐπομένως ὁ συνήθης τύπος I τῆς πυρόνης δὲν ἀνταποκρίνεται πρὸς τὴν χημικὴν συμπεριφορὰν της.



Ἐπίσης ἐνῶ ἡ διβενζαλακετόνη (II) μὲ πυκνὸν θεικόν ὀξύ διδει ἐντόνας κεχρωσμένον διάλυμα (ἀλλοχρωμία), αἱ πυρόναι διαλύονται ἀνευ ἐμφανίσεως χρώσεως τινός. Ἐπομένως ὁ συνήθης τύπος I τῆς πυρόνης δὲν ἀνταποκρίνεται πρὸς τὴν χημικὴν συμπεριφορὰν της.

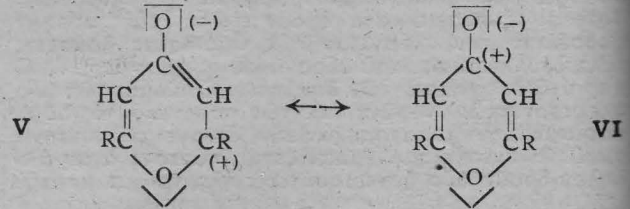
1) B. Eistert, Tautomerie u. Mesomerie s. 56.

(III) ἀποδίδεται ὑπὸ τῆς ηλεκτρονιακῆς θεωρίας τοῦ γημικοῦ δεσμοῦ διὰ τῆς μορφῆς (IV). Ὁ δεσμὸς τοῦ καρβονυλοῦ ὀξυγόνου μετὰ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ εὐκατυλοῦ δὲν εἶναι ἀτομικὸς, ὡς εἰς τὸν τύπον τοῦ Collie²⁾, ἀλλ' ἰοντικὸς. Ὁ τύπος (IV) δύναται εὐκόλως νὰ παραχθῆ ἐκ τοῦ (I) δι' ἐφαρμογῆς τοῦ E-φαινομένου, ὡς ἤδη τοῦτο ἐξετέθη. Ἐχομεν δηλ. εἰς τὸ μόριον ἕν θετικὸν καί ἕν ἀρνητικὸν φορτίον, ἐπομένως ἕν ἐπαμφοτερίζον ἰόν, ἕνα εἶδος βεταίνης. Εἰς τὸν τύπον (IV) οὐδεμίαν ὑπάρχει κετονικὴ ὁμάς καθὼς καί ὁ ὀλεφινικὸς διπλὸς δεσμὸς, ἐπομένως οὗτος ἐμνηνεύει τὴν μὴ ἐμφάνισιν τῶν χαρακτηριστικῶν ἀντιδράσεων εἰς τὴν γ-πυρόνην.

Ἐξαιρετικῶς ἐνδιαφέροντα εἶναι τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων διπολικῶν ροπῶν εἰς τὴν γ-πυρόνην. Λόγω τῆς ἐκπεφρασμένης ἀσυμμετρικῆς κατανομῆς φορτίων εἰς τὴν ἐπαμφοτερίζουσαν μορφήν ταύτης, ἔπρεπε νὰ ἀναμένωμεν, ὡς εἰς ἄλλας ἐπαμφοτερίζοντα ἰόντα, μίαν ὑψηλὴν διπολικὴν ροπήν. Τοῦτο ὁμως δὲν συμβαίνει εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν. Ἡ μετρηθεῖσα διπολικὴ ροπή εἶναι πράγματι μεγαλυτέρα τῆς ἀνταποκρινόμενης εἰς τὴν κετονικὴν μορφήν, κατὰ πολὺ ὁμως μικρότερα τῆς διὰ τὴν ἐπαμφοτερίζουσαν μορφήν ὑπολογιζόμενης. Ἐπίσης πλείσται ἄλλαι ἰδιότητες καί ἀντιδράσεις ἐρμηνεύονται ὅτε μὲν βάσει τῆς κετονικῆς μορφῆς ὁτὲ δὲ βάσει τῆς ἰοντικῆς. Συνεπῶς ἀμφότεροι οἱ συντακτικοὶ τύποι δὲν εἶναι ἀπολύτως σαφεῖς, ὡς πρὸς τὴν συμπεριφορὰν τῆς γ-πυρόνης, ἀλλ' ἄλλοι λοεπισκιάζοντα: Δὲν δυνάμεθα νὰ εἰπώμεν ὅτι μία ἢ ἡ ἄλλη μορφή ἀπεικονίζει τὴν πραγματικὴν κατάστασιν καί νὰ ἐρμηνεύσωμεν τὴν χημικὴν συμπεριφορὰν τῶν οὐσιῶν τῆς κατηγορίας ταύτης δι' ἑνὸς ἐνιαίου καί μοναδικοῦ τύπου.

Θὰ ἠδυνάμεθα νὰ σκεφθῶμεν ὅτι εἰς ἕν διάλυμα γ-πυρόνης ἔχομεν δύο εἶδη μορίων εὐρισκομένων ἐν ἰσορροπίᾳ ὅπως εἰς τὴν κετοενολικὴν μορφήν. Κατὰ τὸ εἶδος δὲ τοῦ παραγώγου τῆς γ-πυρόνης, ὡς καί τῶν ἐναλλασσομένων ἐξωτερικῶν ὄρων, θα ἀντεπροσπεύετο εἰς τὸ διάλυμα περισσότερον ἢ μία ἢ ἄλλη μορφή. Τοῦτο ὁμως εἶναι ἀδύνατον καθ' ὅσον οὐδέποτε, οὔτε εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς γ-πυρόνης, οὔτε εἰς ἄλλας ὁμοίας περιπτώσεις, καί ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν κετοενολικὴν ταυτομέρειαν, ὅπου πράγματι πρόκειται περὶ ἰσορροπίας δύο μορφῶν, κατωρθώθη νὰ ἀπομονωθῆ ἀποκλειστικῶς ἡ μία μορφή, δηλ. ἡ κετονικὴ ἢ ἡ ἰοντικὴ. Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ παρομοίων οὐσιῶν δὲν δεικνύει τὰς τυπικὰς ἀντιδράσεις τῶν εἰς τὰς δύο μορφὰς ἀνηκουσῶν δραστηρικῶν ὁμάδων.

Ἡ πραγματικὴ κατάστασις τῆς γ-πυρόνης καί παρομοίων οὐσιῶν εὐρίσκεται μεταξὺ τῶν δύο τούτων ἢ καί περισσοτέρων ὀριακῶν μορφῶν. Εἰς τὰς ὀριακὰς μορφὰς τῆς γ-πυρόνης παραμένει ἀμετάβλητος ἡ ἀμοιβαία θέσις τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν κετοενολικὴν ταυτομέρειαν. Αἱ μορφαὶ I καί IV διαφέρουν μόνον κατὰ τὴν ηλεκτρονιακὴν τῶν διάταξιν ἢ ἀμοιβαία θέσις τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ, κατ' ἀντιθέσιν πρὸς τὴν ταυτομέρειαν, εἶναι πάντοτε ἡ αὐτὴ πρόκειται δηλ. περὶ μιᾶς ηλεκτρονιακῆς ἰσομερείας. Πλὴν τῶν ἀναγραφεισῶν δύο ὀριακῶν μορφῶν τῆς γ-πυρόνης, ὑπὸ ὀρισμένας περιπτώσεις, εἶναι ἀξιοὶ λόγου καί αἱ ἐνδιάμεσοι V καί VI:

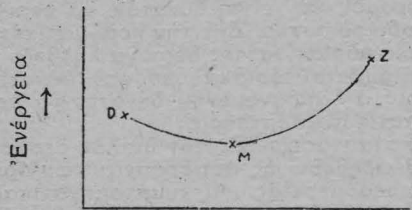


2) Collie Journ. Chem. Soc. London 85, 973 (1904).

Μεταξύ των όριακων μορφών αναγράφομεν τὸ διπλὸν βέλος τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι αἱ μορφαὶ αὗται ἀπεικονίζουσι ὀριακὰς διατάξεις μίας, μὴ δυναμένης νὰ συμβολισθῇ, ἐνδιαμέσου καταστάσεως. Ἐχομεν λοιπὸν εἰς τὸ μόριον τῆς γ- πυρόνης μίαν ἐνδιάμεσον κατάστασιν, λαμβανομένην δι' ὑπερθέσεως ὄλων τῶν δυνατῶν ὀριακῶν διατάξεων. Τὸ φαινόμενον τοῦτο δηλ. τῆς ἐμφανίσεως τῆς ἐνδιαμέσου ταύτης καταστάσεως χαρακτηρίζομεν κατὰ πρότασιν τοῦ Ingold¹⁾ ὡς *mesomerie*. Διὰ συγκρίσεως τῶν θερμότητων καύσεως γνωστῶν ἐνώσεων, ὁ F. Arndt²⁾ εἶρε ὅτι ἡ μεσομερὴς κατάστασις εἶναι ἐνεργητικῶς πτωχότερα τοῦ συνήθους πυρονικοῦ τύπου ὕπερθεσεως μάλιστα εἰς 33 θερμίδας τὴν ἐκλυομένην ἐνέργειαν κατὰ τὴν μετάβασιν ἀπὸ τὴν καθαρὰν κετονικήν μορφήν εἰς τὴν μεσομερῆ κατάστασιν. Τὴν ἐκλυομένην ταύτην ἐνέργειαν χαρακτηρίζομεν ὡς ἐνέργειαν ἠλεκτρομερισμοῦ, ἢ καλλιτέρον, ὡς προσεχῶς θὰ ἴδωμεν, ὡς ἰδιαιτέρον τμῆμα ἐνεργείας ἢ ἐνέργειαν συντονισμοῦ.

Ἐπειδὴ εἰς ἕνα διπλὸν δεσμόν, ἰδιαιτέρως μάλιστα ὅταν οἱ μετέχοντες ἀτομικοὶ πυρῆνες, ὡς εἰς τὴν ὁμάδα C=O, ἢ ὅταν τὰ ἀνθρακοάτομα τοῦ αἰθυλενικοῦ διπλοῦ δεσμοῦ εἶναι ὑποκαταστήματα διὰ διαφόρου ἠλεκτρονιακῆς συγγενείας ὑποκαταστάτων, λαμβάνει χώραν πάντοτε ἐν E- φαινόμενον, πρέπει εἰς ὅλα τὰ ἀκόρεστα καὶ ἀρωματικά συστήματα νὰ ὑπολογίζωμεν εἰς τὴν ἐμφάνισιν τοῦ φαινομένου τῆς μεσομερείας. Οὐδὲν μόριον μὲ διπλὸν δεσμόν μεταξὺ ἀνθρακοατόμων εἶναι δυνατόν νὰ περιγραφῇ μονοπλευρῶς δι' ἐνὸς τύπου. Μόνον ἢ ὑπερθέσει ὄλων τῶν δυνατῶν ὀριακῶν μορφῶν εἶναι δυνατόν νὰ χαρακτηρισθῇ τὴν πραγματικῶς ὑφισταμένην κατάστασιν.

Ὁ B. Eistert³⁾ ἀποδίδει σχηματικῶς τὴν κατάστασιν μεσομερείας διὰ τοῦ σχ. 5.



Σχ. 5.

Τὸ σύμβολον D παριστᾷ τὴν διολεφινικήν μορφήν, Z τὴν ἐπαμφοτερίζουσαν ἰοντικήν καὶ τὸ M τὴν ἐνδιάμεσον μεσομερῆ κατάστασιν. Ἐκ τοῦ παραστατικῆν ἀπλῶς σημασίαν ἔχοντος σχήματος τούτου εἶναι καταφανές, ὅτι μεταξὺ τῶν δύο ὀριακῶν μορφῶν δὲν ὑφίστανται ὄρη ἐνεργείας, ὅπως π. χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς κετονοενολικῆς ταυτομερείας ἢ δύο ὀπτικῶν ἀντιπόδων καὶ ὅτι διὰ προσφορᾶς ἐνεργείας δύναται τὸ μόριον νὰ μετατοπισθῇ ἐκ τῆς καταστάσεως M πρὸς τὴν κατεῦθυνσιν D ἢ Z, χωρὶς νὰ δύναται νὰ παραμείνῃ εἰς οὐδεμίαν τῶν μορφῶν τούτων. Τέλος ἀπὸ μετρήσεις διπολικῶν ροπῶν οἱ Birtles καὶ Hampson⁴⁾ κατέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ μεσομερεία εἶναι συυφασμένη μὲ μίαν τάσιν πρὸς ἐπίπεδωσιν τοῦ μορίου.

VIII. Κυματομηχανικὴ ἐρμηνεία τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ.

Αἱ ἀκόρεστοι καὶ ἀρωματικά ἐνώσεις δεικνύουσιν διαφοράς ὡς πρὸς τὰς κεκορεσμένας δι' ἰδιαζουσῶν

- 1) Ingold, Nature (London) 133,946 (1934).
- 2) F. Arndt, Soc. 604 (1935).
- 3) B. Eistert, Tautomerie u. Mesomerie s. 63.
- 4) Birtles a. Hampson Journ. Chem. Soc. London 10 (1937).

φυσικῶν καὶ χημικῶν ιδιοτήτων. Ὁ διπλὸς δεσμὸς διαφέρει ἀπὸ τὸν ἀπλὸν (ὀμιλοῦμεν πάντοτε διὰ δεσμοῦ μεταξὺ ἀνθρακοατόμων) εἰς τὰς ἀκολουθοῦσας χαρακτηριστικὰς ιδιότητας. 1) Τὸ ἔργον διαχωρισμοῦ ἐνὸς διπλοῦ δεσμοῦ εἶναι μεγαλύτερον τοῦ τοῦ ἀπλοῦ, μικρότερον ὅμως τοῦ ἀθροίσματος δύο ἀπλῶν. 2) Ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν ἀνθρακοατόμων εἰς ἕνα διπλὸν δεσμόν εἶναι μικροτέρα τῆς ἀντιστοίχου ἐνὸς ἀπλοῦ. 3) Ἡ ἀπορρόφησις τοῦ φωτὸς ἄρχεται εἰς μῆκη κύματος μεγαλύτερα προκειμένου διὰ τὸν διπλὸν δεσμόν: ἀναλόγως τὸ διαθλαστικὸν ἰσοδύναμον τοῦ διπλοῦ εἶναι μεγαλύτερον τοῦ τοῦ ἀπλοῦ. 4) Εἰς διπλὸς δεσμοὺς εἶναι σταθερὸς εἰς στρέψιν περὶ τὸν ἄξονα συνδέσεως, ὅπως ἄλλωστε ἀπαιτεῖ ἡ ὑπαρξὶς Cis-Trans ἰσομερείας. Μία τοιαύτη σταθερότης διὰ τὸν ἀπλὸν δὲν ὑφίσταται ἢ πάντως ἐν ἐλαχίστῳ μέτρῳ ἔχομεν δηλ. εἰς τὸν ἀπλὸν ἐλευθέραν περιστροφὴν.

Προσπάθεια καὶ θέμα τῆς θεωρίας ἦτο πάντοτε νὰ ἀναγάγῃ τὴν ἰδιορρυθμίαν τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, εἰς ἰδιορρυθμίαν κατασκευῆς τῶν μετὰ πολλαπλοῦ δεσμοῦ ἐνώσεων. Τὸ τετραεδρικὸν πρότυπον τοῦ Van't Hoff, ὅσον ἀφορᾷ τὸν διπλὸν δεσμόν, ἐρμηνεύει τὴν σταθερότητα τούτου ἔναντι στρόφης, δὲν ἐξήγει ὅμως τὰς ὑπολοίπους ἀνώτερω ἀναφερθεῖσας ιδιότητας.

Ἡ ἐρμηνεία τῆς φύσεως τοῦ δεσμοῦ τούτου ἐπετεύχθη μόνον δι' ἐφαρμογῆς κυματομηχανικῶν ἰδεῶν. Κατὰ τὴν κυματομηχανικὴν εἰς τὸν διπλὸν δεσμόν διακρίνομεν δύο εἴδη ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων ἢ συντομώτερον δύο εἴδη ἠλεκτρονίων. Εἰς μεμονωμένους διπλὸς δεσμοὺς περιέχει ἐν ζευγος ἠλεκτρονίων 1ου εἴδους καὶ ἐν ζευγος 2ου εἴδους, ἀμφοτέρα μὲ ἀντιπαράλληλον ἰδίαν περιστροφὴν. Τὰ δύο εἴδη ταῦτα διακρίνομεν ὡς ἀκολουθῶς: Τὰ ἠλεκτρόνια 1ου εἴδους ἔχουν ἰδιοσυναρτήσεις, καὶ ἐπομένως κατανομὴν φορτίου, συμμετρικὰς ἐκ περιστροφῆς περὶ τὴν κατεῦθυνσιν συνδέσεως. Εἰς ἕνα ἀπλὸν δεσμόν ὑπάρχουν μόνον τοιοῦτου εἴδους ἠλεκτρόνια ἕνεκα τῆς ἐκ περιστροφῆς συμμετρίας εἶναι ὁ ἀπλὸς δεσμὸς στρεπτός. Τὰ ἠλεκτρόνια 2ου εἴδους ἔχουν ἀντιστοίχως ἰδιοσυναρτήσεις μὴ συμμετρικὰς (ἀντισυμμετρικὰς). Ἐφόσον τὰ άτομα τὰ ἐνωμένα μὲ τὰ ἀνθρακοάτομα τὰ μετέχοντα τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ κείνται εἰς ἐν καὶ τὸ αὐτὸ ἐπίπεδον, τὸ ἐπίπεδον τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, ἔχουν τότε τὰ ἠλεκτρόνια τὴν ἐλαχίστην ἐνέργειαν, ἐπομένως εὐσταθεῖ ἢ ἐπίπεδος διάταξις. Τὰ ἠλεκτρόνια 2ου εἴδους εἶναι χαλαρότερον συνδεμένα ἀπὸ τὰ τοῦ 1ου, διότι εἰς ταῦτα τὸ ἔλκον πεδίου τοῦ θετικῶν πυρῆνος προστατεύεται ἰσχυρότερον ἢ εἰς τὰ τοῦ 1ου. Αὐτὸ ἀκριβῶς εἶναι ἡ αἰτία τῆς ἐμφανίσεως τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ φωτὸς εἰς τὰς ἀκόρεστους ἐνώσεις εἰς μῆκη κύματος μεγαλύτερα τῶν κεκορεσμένων. Διὰ τὴν αὐτὴν αἰτίαν τὸ ἔργον διαχωρισμοῦ τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ εἶναι μικρότερον τοῦ ἀθροίσματος δύο ἀπλῶν. Κατὰ τὰ ἀνωτέρω δυνάμεθα νὰ εἰπώμεν ὅτι τὰ χαλαρῶς συνδεδεμένα ἠλεκτρόνια 2ου εἴδους, ἀσθενέστερον συγκρατοῦν τὰ άτομα ἀμοιβαίως, ἀπὸ τὰ ἰσχυρότερον εἰς τὰ άτομα συνδεδεμένα ἠλεκτρόνια 1ου εἴδους.

Ὁ διπλὸς δεσμὸς συμβολίζεται οὕτω: $C \overset{\times}{\underset{\times}{\parallel}} C$ ἢ $C : C$ ἀντὶ τῶν παλαιότερων $C = C$ ἢ $C \vdash C$. Τοιοῦ-

τοτρόπως γίνεται διάκρισις μεταξὺ τῶν δύο εἰδῶν ἠλεκτρονίων.

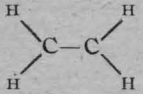
Ὁ F. Hund¹⁾ ὀνομάζει τὰ μὲν ἠλεκτρόνια 1ου εἴδους σ- ἠλεκτρόνια τὰ δὲ τοῦ 2ου π- ἠλεκτρόνια. Ἡ διάκρισις μεταξὺ τῶν σ καὶ π ἠλεκτρονίων δύναται νὰ γίνῃ ἐφόσον τὸ μόριον εἶναι ἐπίπεδον ὡς ἀπαιτοῦν αἱ κυματομηχανικαὶ ἐξισώσεις. Ὑπάρ-

1) F. Hund, Z. f. Physik 73.1 (1931).

VI
(1904).

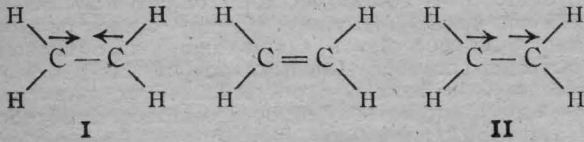
χουν δύο κατά προσέγγισιν μέθοδοι πρὸς περιγραφήν καὶ ὑπολογισμόν τῆς δράσεως ἐναλλαγῆς τῶν π—ηλεκτρονίων εἰς ἓνα διπλὸν δεσμόν, ἐν τῷ ἡλεκτρικῷ πεδίῳ τοῦ πυρήνος, τῶν ηλεκτρονίων τοῦ Κ—φλοιοῦ καὶ τῶν σ—ηλεκτρονίων.

Ἐφαρμογὴ τῆς α' μεθόδου ἐπὶ τοῦ αἰθυλενίου. Ἡ μέθοδος αὕτη χρησιμοποιουμένη κυρίως ὑπὸ τοῦ L. Pauling¹⁾ καὶ τῆς σχολῆς του, ἀποτελεῖ γενικεύσιν τῆς ἐπὶ τοῦ μορίου τοῦ ὑδρογόνου ἐκπονηθείσης μαθηματικῆς ἐπεξεργασίας ὑπὸ τῶν Heitler καὶ London.

Εἰς τὸν τύπον  εἰς τὸν ὁποῖον κατ' ἀρ-

χὰς συγκρατοῦνται τὰ ἀνθρακοάτομα δι' ἑνὸς ἀπλοῦ δεσμοῦ (σ—ηλεκτρονίων), κατανέμεται εἰς ἕκαστον ἀνθρακοάτομον ἀνά ἓν π—ηλεκτρόνιον. Ἡ συνολικὴ κατάσταση τοῦ μορίου δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς προερχομένη ἐξ ὑπερθέσεως τῶν ἐπὶ μέρους καταστάσεων τῶν ἀτόμων χωριστὰ λαμβανομένων.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὕτην, ἕνεκα τῆς δυνατότητος ἐναλλαγῆς τῶν ηλεκτρονίων, γεννῶνται δύο νέαι καταστάσεις διαφορετικῆς ἐνεργείας. Εἰς ἐπίπεδον διάταξιν τοῦ μορίου διακρίνομεν τὰς δύο καταστάσεις ὀρισμένης ἐνεργείας διὰ τῶν ἀκολουθῶν δύο μορφῶν (I) καὶ (II):



Ὁ τύπος (I) εἶναι ἡ κατάσταση δεσμοῦ καθ' ἣν τὸ π—ηλεκτρονιακὸν ζεῦγος ἔχει ἀντιπαράλληλον ἴδιαν περιστροφὴν. Ὁ τύπος (II) εἶναι κατάσταση χαλαρώσεως εἰς ἣν τὸ π—ηλεκτρονιακὸν ζεῦγος ἔχει παράλληλον ἴδιαν περιστροφὴν. Διὰ τὴν βασικὴν κατάσταση τοῦ μορίου (I), ἡ πυκνότης τοῦ φορτίου τῶν π—ηλεκτρονίων μεταξύ τῶν δύο ἀνθρακοατόμων εἶναι μεγαλύτερα παρὰ κατὰ τὴν ἀπλὴν ἐπίθεσιν τῆς πυκνότητος τοῦ φορτίου τῶν ἀτόμων, χωριστὰ λαμβανομένων. Εἰς τὴν ἐν διεγέρσει ἀντιθέτως κατάσταση (II) εἶναι μικρότερα. Ἡ διαφορὰ μεταξύ τῶν δύο τούτων μορφῶν ὀφείλεται εἰς τὸν διάφορον προσανατολισμὸν τῆς ἰδίας περιστροφῆς τῶν ηλεκτρονίων.

Δέον νὰ τονισθῆ ὅτι τόσον ἡ κατάσταση ἕλξεως (I) ὅσον καὶ ἡ κατάσταση ἀπόσεως (II), δὲν προέρχονται ἐκ τῆς διαφορῆς ηλεκτρομαγνητικῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν ἰδίων περιστροφῶν τῶν ηλεκτρονίων. Ἡ τελευταία αὕτη εἶναι οὐσιωδῶς μικρότερα ἀπὸ ἀπόσεως τάξεως μεγέθους τῆς ηλεκτροδυναμικῆς δράσεως ἐναλλαγῆς. Ἡ κατάσταση (I) λόγῳ ἀντισταθμίσεως τῶν ἰδίων περιστροφῶν εἶναι διαμαγνητικὴ, ἡ κατάσταση (II) λόγῳ μὴ ἀντισταθμίσεως παραμαγνητικὴ.

Ἐφαρμογὴ τῆς β' μεθόδου εἰς τὸ αἰθυλένιον. Ἡ δευτέρα αὕτη μέθοδος ἀποτελεῖ ἐπιτυχητὴ ἐφαρμογὴν τοῦ E. Hückel²⁾, ἐπὶ τῶν ἀκορέστων ἐνώσεων, ἰδεῶν ἀναπτυχθεισῶν ὑπὸ F. Bloch ἐπὶ τῶν ηλεκτρονίων ἀγωγιμότητος τῶν μετάλλων. Κατὰ ταύτην καὶ ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν α' μέθοδον, τὰ π—ηλεκτρόνια κατανέμονται οὐχὶ χωριστὰ ἐπὶ τῶν ἀτόμων, ἀλλὰ ἐφ' ὀλοκλήρου τοῦ συστήματος. Ἡ εἰς ἕκαστον π—ηλεκτρόνιον ἀνήκουσα ἰδιοσυνάρτησις καὶ ἐπομένως ἡ εἰς τὸν ἄνωρον πυκνότητος φορτίου, κατανέμεται ἐφ' ὀλοκλήρου τοῦ μορίου, ὑπὲρ πάντα τὰ

ἄτομα τὰ μετέχοντα τοῦ πολλαπλοῦ δεσμοῦ. Ὑπὸ τὴν ἔννοιαν τῆς ἀτομικῆς θεωρίας τοῦ Bohr, διαγράφουν τὰ π—ηλεκτρόνια τροχιάς περὶ τὸ σύνολον τῶν συζυγῶν ἀτόμων. Ὁμιλοῦμεν περὶ μοριακῶν τροχιῶν ἢ μοριακῶν ηλεκτρονιακῶν καταστάσεων ἢ ἰδιοσυναρτήσεων. Ὁ λογισμὸς δίδει, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ἐπιπέδου διατάξεως τοῦ μορίου τοῦ αἰθυλενίου, δύο ηλεκτρονιακὰς καταστάσεις (ἰδιοσυναρτήσεις) τῶν π—ηλεκτρονίων. Καὶ κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην προκύπτουν δύο μορφαὶ ἐκ τῶν ὁποίων εἰς τὴν μίαν ὀφίσταται συνδετικὴ κατάσταση εἰς δὲ τὴν ἄλλην ἀπωστικὴ. Εἰς τὴν κατάστασιν δεσμοῦ εἶναι ἡ ηλεκτρονιακὴ πυκνότης συμπιεσμένη μεταξὺ τῶν ἀνθρακοατόμων, ὥστε νὰ εἶναι μεγαλύτερα ἐκεῖνης ἣν θὰ ἐλαμβάνωμεν δι' ἀπλῆς προσθέσεως τῶν ηλεκτρονιακῶν πυκνοτήτων τῶν ἀτόμων κεχωρισμένων θεωρουμένων.

Ἡ ἐπὶ πλέον αὕτη ἐνέργεια χαρακτηρίζεται ὡς ἐνέργεια συζεύξεως. Εἰς τὴν χαλαρωμένην κατάσταση ἀντιθέτως ἡ ηλεκτρονιακὴ πυκνότης εἶναι μικρότερα τῆς ὑπολογιζομένης δι' ἀπλῆς ἀφαιρέσεως τῶν ηλεκτρονιακῶν πυκνοτήτων τῶν κεχωρισμένων ἀτόμων. Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἔχομεν πάλιν μίαν βασικὴν κατάσταση ἀλλὰ τρεῖς ἐν διεγέρσει καὶ δὴ ἡ πρώτη ὅταν τὸ ἓν ἄτομον εὐρίσκειται εἰς κατάστασιν δεσμοῦ καὶ τὸ ἕτερον εἰς κατάστασιν χαλαρώσεως καὶ ἀντιστρόφως, καὶ ἡ τρίτη κατάσταση ὅταν ἀμφότερα τὰ ἄτομα εὐρίσκονται ἐν χαλαρώσει. Τὸ π—ηλεκτρονιακὸν ζεῦγος δυνατόν νὰ μετατοπισθῆ περισσότερο πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τοῦ ἑνὸς τῶν μετεχόντων ἀτόμων, ἰδιαίτερος εἰς ἀσυμμετρικὴν ὑποκατάστασιν τοῦ αἰθυλενίου, ἢ εἰς ἀντικατάστασιν ἑνὸς ἀνθρακοατόμου ὑπὸ ὀξυγόνου, ὡς εἰς τὴν καρβονυλικὴν ὁμάδα.

Ὁ κυματομηχανικὸς ὑπολογισμὸς μᾶς δίδει διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ αἰθυλενίου τέσσαρες, ὡς εἶδομεν, λύσεις. Ὡς ἐκ τούτου προκύπτει ὅτι ἐν μόριον μὲ διπλὸν δεσμόν δὲν εἶναι δυνατόν νὰ περιγραφῆ δι' ἑνὸς μοναδικοῦ τύπου. Διὰ τὴν πραγματικὴν συμπεριφορὰν τῆς οὐσίας ταύτης δέον νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν ὅτι ἀδύναται ὀριακὰ μορφαὶ ἐκάστη τῶν ὁποίων χωριστὰ λαμβανομένη, δυνατόν νὰ ἔχη μόνον ἀπεικονιστικὸν χαρακτήρα.

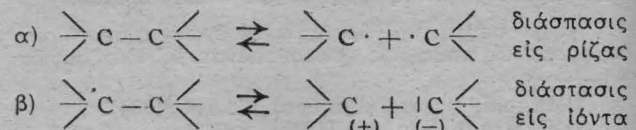
Αἱ ἀντικαταστάσεις εἰς τὸν διπλὸν δεσμόν δύναται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἀντιδράσεις τῶν ὀριακῶν μορφῶν τῆς μεσομερείας. Αἱ κυματομηχανικαὶ ἐξισώσεις ἀποδεικνύουν ὅτι μεσομέρεια μόνον εἰς ἐπίπεδα μόρια ἐμφανίζεται. Μόνον εἰς ἐπίπεδα μόρια δύναται νὰ γίνῃ διάκρισις μεταξύ σ— καὶ π—ηλεκτρονίων τὰ ὁποῖα, ὡς τοιαῦτα, δύναται νὰ ἀποκαταστήσων καὶ νὰ συμμετάσχουν τῆς μεσομερείας τοῦ ὄλου συγκροτήματος, κατανεμόμενα, ὑπὲρ τὸ μόριον κατὰ τρόπον στατιστικῶς ὁμοίομορφον.

β) Ἐλεύθεραι-ρίζαι.

I. Γενικά.

Ὁ ἀπλὸς δεσμὸς δύναται νὰ ἀρθῆ κατὰ δύο τρόπους· εἴτε τὸ μέχρι τοῦδε συνδετικὸν ηλεκτρονιακὸν ζεῦγος χωρίζεται εἰς δύο μεμονωμένα ηλεκτρόνια (διάσπασις εἰς ἐλευθέρας ρίζας) εἴτε ὀλοκλήρον τὸ ηλεκτρονιακὸν ζεῦγος μετέχει ἀποκλειστικῶς τοῦ ἑνὸς τμήματος διασπάσεως (διάσπασις εἰς ἰόντα).

Σχηματικῶς παριστάνομεν τὰ ἀνωτέρω ὡς ἑξῆς:



Εἰς τὴν πρώτην τῶν ὡς ἄνω περιπτώσεων τὰ προϊόντα τῆς διασπάσεως εἶναι ηλεκτρικῶς οὐδέ-

1) E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie s. 97.

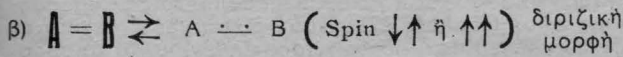
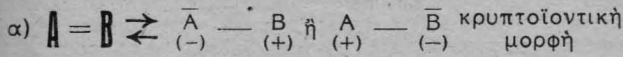
2) E. Hückel, Z. für Elektrochemie 43, 771 (1937).

τερα. Έκαστον άτομον άνθρακος φέρει ανά έν ηλεκτρόνιον μαγνητικώς μη άντισταθμισμένον, έμφανιζομένου ούτω παραμαγνητισμού.

Τοιαύτα ένώσεις με μαγνητικώς μη άντισταθμισμένον μεμονωμένον ηλεκτρόνιον, χαρακτηριζόμεναι έπομένως από παραμαγνητισμόν, είναι αι όνομαζόμεναι έν τή Όργανική Χημεία *έλεύθεραι ρίζαι* ¹⁾.

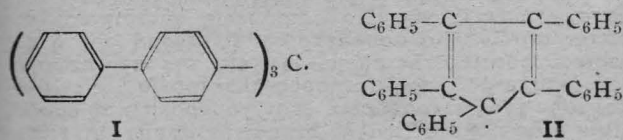
Κατ' αναλογίαν προς τόν άπλόν δεσμόν, δυνατόν να έπέλθη μερική διάσπασις και του διπλού τοιούτου. Έν τοιαύτῃ περιπτώσει θα έπηρεασθῆ τó εύκολώτερον διεγειρόμενον π- ηλεκτρονιακόν ζεύγος, ένω άπεναντίας τά σ- ηλεκτρόνια μένουν πρακτικώς άνεπηρέαστα.

Σχηματικώς ταύτα παρίστανται ώς άκολουθως :



Κατά τó σχ. α' έμφανίζονται έπαμφοτερίζοντα ίόντα. Είς τó σχ. β', τó όποιον ένδιαφέρει ένταύθα περισσότερο, παρατηρούμεν τά άκόλουθα: Έν άντιθέσει προς τήν άρισιν του άπλου δεσμού, είς τόν διπλόν τοιοϋτον έπέρχεται άποσύζευξις του π- ηλεκτρονιακού ζεύγους, πλην όμως τó μόριον έξακολουθεί να συγκρατήται διά πών σ- ηλεκτρονίων. Έπομένως τά π- ηλεκτρόνια και μετά τήν άποσύζευξίν των, έξακολουθούν να παραμένουν τόσον έγγύς άλλήλων, ώστε να μη είναι άδιάφορος ó άμοιβαίος προσανατολισμός τής ίδιαις των περιστροφής. Όθεν θα έχωμεν, ώς και έν τῷ σχήματι β', δύο μορφάς με μη έξευγμένον π- ηλεκτρονιακόν ζεύγος, μίαν με άντιπαράλληλον (\rightleftharpoons) και μίαν με παράλληλον (\rightleftharpoons) ίδιαν περιστροφήν. Έπειδή έν ηλεκτρονιακόν ζεύγος με άντιπαράλληλον ίδιαν περιστροφήν έξακολουθεί να έχη συνδετικόν χαρακτήρα, τήν μορφήν ταύτην όνομαζόμεν άπλως χαλαρώσεως, ένω τήν μορφήν με παράλληλον ίδιαν περιστροφήν όνομάζομεν γνησίαν διριζικήν.

Είς τόν M. Gomberg ²⁾ όφείλεται ή παρασκευή τής πρώτης έλευθέρας ρίζης του τριφαινυλομεθυλίου. Έν συνεχεία και ίδιαιτέρως διά τών έργασιών του W. Schlenk ³⁾ και τών συνεργατών του κατεδείχθη, ότι έλεύθεραι ρίζαι του τύπου του τριφαινυλομεθυλίου έμφανίζονται πάντοτε, όταν άνθρακοάτομον είναι φορτωμένον με άρωματικούς ή άκορέστους ύποκαταστάτας όσον τó δυνατόν περισσοτέρως. Ούτω ένω τó τριδифαινυλομεθύλιον (I) και τó πενταφαινυλοκυκλοπενταδιενύλιον (II) άπεικονίζουν πλή-



ρως ριζικήν μορφήν, τó στερεόν έξαφαινυλαιθάνιον ούδεμίαν παρουσιάζει ριζικήν διάσπασιν, ένω είς ένα π. χ. 7% βενζολικόν διάλυμα τούτου και είς τήν θερμοκρασίαν του δωματίου, ύφίσταται κατά τó μικρόν ποσοστόν τών 2% διάσπασιν είς ρίζας. Προσφορά ένεργείας υπό μορφήν θερμότητος π χ. αύξησις τής θερμοκρασίας είς 80°, αύξάνει τó ποσοστόν τής ρίζης είς 25% περίπου.

Μη άρωματικώς ύποκατεστημένον αιθάνιον δέν

παρασιάζει καν τάσιν προς διάσπασιν. Πρώτοι και υπό ίδιαιτέρους όρους οι Paneth και Hofeditz ¹⁾ έπέτυχε να άποδείξουν κατά τήν θερμοκήν διάσπασιν του $Pb(CH_3)_4$ έν κενῷ περίπου 2 χιλ. στήλης ύδραργύρου, τήν ύπαρξιν έλευθέρου μεθυλίου, τó όποιον έχει έξαιρετικώς μικράν διάρκειαν ζωής (χιλιοστά του δευτερολέπτου) διμεριούμενον πάραυτα προς αιθάνιον.

Έκ τών άνωτέρω παραδειγμάτων προκύπτει ότι διά καταλλήλου φορτίσεως τών άνθρακοατόμων του αιθανίου με μεγάλους άρωματικούς ύποκαταστάτας, μειούται ó δεσμός τούτων σημαντικά. Πλην του τετραφαινυλομεθανίου τó όποιον είναι λίαν εύσταθές, ó Schlenk ²⁾ έπέτυχε να παρασκευάση τó πενταφαινυλαιθύλιον, ούσιαν τής όποιαις ή ύπαρξις άντιτίθεται προς τά άνωτέρω δηλ. τής μειώσεως του δεσμού τών μεσαίων άνθρακοατόμων έκ τής φορτίσεως με τά άρωματικά φαινύλια.

II. Έρμηνεία εύσταθείας έλευθέρων ριζών.

Αί σήμεραν ισχύουσαι άντιλήψεις περί μεσομερείας έν συνδυασμῷ με τήν νέαν κβαντικήν θεωρίαν, δίδουν τήν άκόλουθον έρμηνείαν είς τήν προκαλούσαν τήν εύστάθειαν τών έλευθέρων ριζών αίτιαν.

Η ένεργεια συνδέσεως ενός καθαρώς άλειφατικού C-C δεσμού (με σ- ηλεκτρονιακόν ζεύγος) άνέρχεται είς 72,6 περίπου θερμίδας. Έπομένως είς τήν περίπτωσιν του κλασσικού άντιπροσώπου τών ριζών του τριφαινυλομεθυλίου, ίνα ούδόλως ή έλάχιστα σχηματίζεται ó αιθανικός δεσμός κατά τήν άλληλεπίδρασιν τών μεθυλικών ριζών, είναι άπαραίτητος ή ύπαρξις μιās λειτουργίας προσφερούσης ένεργειαν ώστε να δυνατόν να άντενεργήση είς τόν δεσμόν τών σ- ηλεκτρονίων.

Μετρήσεις γενόμεναι τῇ βοηθεία όπτικων και μαγνητικων μεθόδων επί του βαθμού διασπάσεως συναρτήσει τής θερμοκρασίας, προσδιώρισαν τήν θερμότητα διασπάσεως τῇ βοηθεία τών θερμοδυναμι-

κων σχέσεων $K = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)u}$ και $Q = -\frac{R \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$

όπου K σταθερά τής χημικής ίσορροπίαις u=συγκέντρωσις, α βαθμός διασπάσεως και T ή άπόλυτος θερμοκρασία. Η θερμότης Q εύρέθη και κατά τας δύο μεθόδους ίση προς II θερμ. κατά γραμμομόριον. Ίνα έκ ταύτης καταλήξωμεν είς τήν ένεργειαν διασπάσεως, δέον κατά τόν E. Hückel ³⁾ να αφαιρέσωμεν 2 θερμ. ήτοι προκύπτουν διά τήν ένεργειαν διασπάσεως 9 θερμ. περίπου καθόσον τας ύπολοίπους μέχρι τών 72,6 δηλ. τας 63 θερμίδας προσφέρει τó έμφανιζόμενον φαινόμενον μεσομερείας.

Τίθεται νυν τó έρώτημα πόθεν προέρχεται μία τόσον μεγάλη έκκλισις θερμότητος κατά τήν διάσπασιν του αιθανικού παραγώγου είς έλευθέρας ρίζας. Κατά τούς κυματομηχανικούς ύπολογισμούς τών L. Pauling και Hückel αύτη όφείλεται είς τήν συμμετοχήν του μονήρους ηλεκτρονίου τής ρίζης είς τó μέγα κοινόν π- ηλεκτρονιακόν νέφος του άρωματικού συστήματος. Τοϋτο σημαίνει ότι: ή προς διαχωρισμόν ενός κανονικού C-C δεσμού άναγκαία ένεργεια, προσφέρεται κατά μέγα μέρος έκ τής δυνατής μεσομερείας του συνολικού συστήματος τής ρίζης. Ούτω έπιτυγχάνεται ή διάσπασις ενός άπλου μεταξύ άνθρακοατόμων δεσμού και ή εύστάθεια τής έλευθέρας ρίζης ⁴⁾. Τήν έκλυομένην ένεργειαν όνομάζομεν ένεργειαν μεσομερείας (Ιδιαιτερον τμήμα ένεργείας Ws) ή ένεργειαν συντονισμού. Η συμμετρία

1) E. Müller, Neuere Anschauungen d. org. Chemie (1940) s. 258.

2) M. Gomberg, B. 34.2731 (1901) u. 37.2037 (1904).

3) W. Schlenk, A. 372.1 (1910) u. 391.180 (1912).

1) Paneth u. Hofeditz, B. 62, 1335 (1929) u. 64, 2702, 2708 (1931).

2) W. Schlenk, B. 55, 2285 (1922).

3) E. Hückel, Z. f. Elektrochemie 43, 827, (1937).

4) E. Müller, Ne. Ansch. d. org. Chem. (1940) s. 262.

των κυματομηχανικών εξισώσεων διά τας ἐλευθέρως ρίζας, ἀπαιτεῖ τὴν ἐπιπέδωσιν τοῦ μορίου τούτων. Κατὰ τὴν μετάβασιν τοῦ μορίου τῶν ριζῶν εἰς τὴν ἐπίπεδον διάταξιν, τὸ μονήρες ἠλεκτρόνιον τὸ ὁποῖον κατὰ τὴν συμμετοχὴν του εἰς τὸν C—C δεσμὸν ἦτο ἓνα σ—ἠλεκτρόνιον, μεταπίπτει εἰς π—ἠλεκτρόνιον καὶ ἀποκαθιστᾷ τὴν μεσομερείαν εἰς τοὺς φαινολικοὺς πυρήνας.

Ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ἀντιλήψεων τῆς μεσομερείας ἐπὶ τῆς σταθερότητος τῶν ἐλευθέρων ριζῶν ἀπέδειξε περαιτέρω ὅτι τὸ τετραφαινυλομεθάνιον εἶναι σταθερὰ ἔνωσης καθόσον ἂν θεωρήσωμεν ἀποσπῶμενον ἓν φαινύλιον, θέλει ἐμφανισθῆ ἑνέργεια μεσομερείας μόνον εἰς τὸ ἐναπομένον τμήμα, τὸ τριφαινυλομεθύλιον, οὐχὶ ὅμως καὶ εἰς τὸ ἀποσπῶμενον φαινύλιον. Ἡ ἐκλυομένη εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἑνέργεια μεσομερείας εἶναι τὸ ἥμισυ τῆς ἀνταποκρινομένης εἰς τὸ ἑξαφαινυλαιθάνιον δεδομένου ὅτι εἰς τοῦτο ἐκλύεται ἑνέργεια μεσομερείας εἰς ἀμφοτέρω τὰ προϊόντα διασπάσεως δηλ. τὰ δύο τριφαινυλομεθύλια. Ἐνεκεν τούτου τὸ $(C_6H_5)_4C$ εἶναι σταθερόν. Κατὰ παρόμοιον τρόπον ἡ ἔννοια τῆς μεσομερείας ἠρμήνευσε τὴν ὑπαρξίν πλήρως μονομεροῦς τριδιφαινυλομεθυλίου, λόγω τῆς ἀντικαταστάσεως εἰς τὸ ἑξαφαινυλαιθάνιον τῶν φαινολικῶν πυρήνων διὰ τοῦ ἰσχυροτέρου μεσομεροῦς συστήματος $\langle \rangle \langle \rangle$. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὸ ἰσχυρότερον μεσομερές σύστημα τοῦ διφαινυλοβουνιίου $(C_6H_5)_2 C=C-H$ ἔνεκεν τοῦ ὁποῖου τὸ πενταφαινυλοκυκλοπενταδιενύλιον εἶναι 100% ἐλευθέρως ρίζα.

Ἐν τέλει δυνάμεθα νὰ εἰπώμεν, ἂν καὶ ἓν λεπτομερείαις ὑφίστανται ἀκόμη ὄρισμένα ἀσάφεια, ὅτι ὁ σχηματισμὸς τῶν ριζῶν εἶναι συνυφασμένος με φαινόμενα μεσομερείας. Πλὴν τούτου ὅμως σημαντικὸν ρόλον παίζουν καὶ τὰ ὀνομαζόμενα ἐπαγωγικά Α καὶ F φαινόμενα¹⁾, ὧς καὶ ἡ διὰ τῶν ὑποκαταστάτων πλήρως τοῦ χώρου.

ΜΕΡΟΣ Β΄.

Μετρήσεις διπολικῶν ροπῶν ἐλευθέρων ριζῶν²⁾

Ι. Γενικά.

Ἐκ τῶν ἤδη ἐν τῇ εἰσαγωγῇ ἐκτεθέντων προκύπτει ὅτι συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τῶν Hückel³⁾ καὶ Pauling, στηριζομένην ἐπὶ κυματομηχανικῶν βάσεων, κατὰ τὴν διάσπασιν οὐσίας τινὸς εἰς ρίζας ἐπέρχεται ἐπιπέδωσις τοῦ ὅλου μοριακοῦ συγκροτήματος. Τοῦτο, ὡς εἶδομεν, εἶναι ἀπαραίτητον διὰ τὴν ὑπαρξίν τοῦ φαινομένου τῆς μεσομερείας καὶ τῆς ἐκ ταύτης προκυπτούσης ἐνεργείας μεσομερείας, μόνως ἰκανῆς νὰ αἰτιολογήσῃ τὴν προξενούσαν τὴν εὐστάθειαν τῶν ἐλευθέρων ριζῶν αἰτίαν. Ὡς συνέπεια τῆς θεωρίας τῶν Hückel καὶ Pauling πρέπει νὰ θεωρήσωμεν καὶ μίαν ὁμοιόμορφον κατανομήν τοῦ μονήρους ἠλεκτρονίου τῆς ρίζης ὑπὲρ τὸ ὅλον μοριακὸν συγκρότημα. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ἀποψίν ταύτην ἡ κλασικὴ ἀντίληψις τῆς θεωρίας τοῦ σθέιους ἀπαιτεῖ ὅπως, μετὰ τὴν ἀπόσπασιν τοῦ 4ου ὑποκαταστάτου, τὸ μονήρες ἠλεκτρόνιον τῆς ρίζης ἐντοπίζεται εἰς τὴν γωνίαν ἐνὸς τετραέδρου.

Πρὸ ἐτῶν οἱ Καραγκούνης Γ. καὶ Δρίκος Γ. 4) ἔδειξαν ὅτι κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀλογόνου ἐπὶ τῆς ἀσυμμε-

τρικῆς ἐλευθέρως ρίζης τοῦ φαινύλο—διφαινύλο—α—ναφθυλομεθυλίου ὑπὸ σύγχρονον ἀκτινοβολίαν με κυκλικῶς πεπολωμένον φῶς, τοιοῦτου μήκους ὥστε νὰ ἀπορροφᾷται ἀπὸ τὴν ρίζαν, ἐμφανίζεται ὀπτική ἐνέργεια. Τοῦτο ἠρμήνευσαν οἱ ὡς ἀνω ἐρευνηταὶ δεχθέντες ὅτι ἡ ἀσυμμετρικὴ αὕτη ρίζα ἔχει τὴν μορφήν μιᾶς κατὰ τὸ μάλλον ἢ ἥττον ἐπιπέδου πυραμίδος καὶ ἐπομένως δέον νὰ ἀποτελεῖται ἀπὸ μίαν δύο ἀντιπόδων οἱ ὁποῖαι ἀντιδρῶν ἀνισοταχῶς με ἀλογόνα ὑπὸ σύγχρονον ἐπίδρασιν κυκλικῶς πεπολωμένου φωτός. Κατὰ παρόμοιον τρόπον οἱ T. Davis καὶ R. Heggie¹⁾ κατέδειξαν, ἐργαζόμενοι ἐπὶ τοῦ τρινιτροστιλβενίου, τὴν ἐμφάνισιν ὀπτικῆς ἐνεργείας κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τούτου με ἀλογόνον ὑπὸ σύγχρονον ἐπίδρασιν κυκλικῶς πεπολωμένου φωτός. Ἄλλὰ καὶ ἡ τελευταία αὕτη ἀντίδρασις δύναται νὰ ἀναχθῆ εἰς τὴν δειχθεῖσαν ἀπὸ τοὺς Κ. Καραγκούνην καὶ Γ. Δρίκον ἀσυμμετρικὴν προσθήκην ἀλογόνου εἰς ἐλευθέρως ρίζαν, ἔαν δεχθῶμεν ὅτι ἡ διέγερσις τοῦ τρινιτροστιλβενίου δι' ἀπορροφῆσεως φωτός, συνίσταται πολὺ πιθανόν εἰς μίαν ἀποσύζευξιν τῶν π—ἠλεκτρονίων τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ. Τοιοῦτοτρόπως αἰρεται ὁ διπλὸς δεσμὸς τὸ δὲ οὕτω σχηματιζόμενον διριζικόν, ἐμφανίζεται εἰς δύο ἐναντιομόρφους μορφὰς αἱ ὁποῖαι ἀντιδρῶν ἀνισοταχῶς με ἀλογόνον ὑπὸ σύγχρονον ἐπίδρασιν κυκλικῶς πεπολωμένου φωτός.

Ἀφ' ἐτέρου ὅμως, ἡ ἄρσις τῆς ἐπιπέδου διάταξεως τοῦ μορίου δὲν εἶναι σύμφωνος με τὴν θεωρίαν τοῦ Hückel, ἥτις καταλήγει εἰς τὴν ἐπίπεδον διάταξιν τοῦ μορίου τῶν ἐλευθέρων ριζῶν. Ἡ ἐρμηνεία τῆς παρατηρηθείσης ὀπτικῆς ἐνεργείας εἰς τὰς ἀναφερθείσας ἀντιδράσεις δὲν ἀντιτίθεται εἰς τὴν θεωρίαν τοῦ Hückel. ἔαν δεχθῶμεν ὅτι τὸ ἀνθρακοάτομον, τὸ φέρον τὸ μονήρες ἠλεκτρόνιον, ταλαντεύεται περὶ τὸ ἐπίπεδον ὅπου ὀρίζεται ὑπὸ τῶν φαινολικῶν πυρήνων. Ἄλλὰ καὶ νέα δυνατότης ἐρμηνείας τῶν φαινομενικῶν ἀντιφάσεων παρουσιάζεται, ἂν δεχθῶμεν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἤδη ἐκτεθέντων, ὅτι ἡ πυραμικὴ μορφή ἀπεικονίζει ἓνα ὄριακον τύπον ἀντιδράσεως, ὁ ὁποῖος δημιουργεῖται ἄμα τῇ ἐπίδρασει τοῦ φωτός. Τὰ άτομα τῆς ρίζης εἰς τὴν βασικὴν αὐτῶν κατάστασιν ἔχουσι ἐπίπεδον διάταξιν ἢ ὁποῖα διὰ τῆς διεγέρσεως ὑπὸ τοῦ φωτός μετατρέπεται εἰς τὴν ὄριακὴν διάταξιν τῆς πυραμικῆς μορφῆς.

Παρομοίαν δρᾶσιν τοῦ φωτός ἔχομεν εἰς τὴν ὑπὸ τοῦ Borghijs²⁾ παρατηρηθεῖσαν, κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν τοῦ $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ὑπὸ ἀκτινοβολίαν με κυκλικῶς πεπολωμένον φῶς, διάσπασιν εἰς ὀπτικῶς ἐνεργῶς κρυστάλλους.

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω εἰς πειραματικὸς ἔλεγχος τῆς θεωρίας τοῦ Hückel³⁾ διὰ τὰς ἐλευθέρως ρίζας, δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ διὰ μετρήσεως τῆς διπολικῆς ροπῆς αὐτῶν. Μία ἀσυμμετρικὴ κατανομὴ τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου τῆς ρίζης, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἐντοπισμοῦ τοῦ μονήρους ἠλεκτρονίου εἰς τὴν κορυφὴν ἐνὸς τετραέδρου, δέον νὰ προκαλέσῃ ἐμφάνισιν μιᾶς ἀρκετῆς ὑψηλῆς διπολικῆς ροπῆς. Ἀντιθέτως ὅμως ἔαν ἡ διπολικὴ ροπή εἶναι μηδέν θὰ κατεδείκνυε τὴν ὁμοιόμορφον κατανομήν τοῦ μονήρους ἠλεκτρονιακοῦ νέφους καὶ θὰ ἀπετέλει πειραματικὸν ἔρεισμα τῶν ὑπολογισμῶν κατὰ Hückel.

Πρὸς διασάφισιν τοῦ τιθεμένου προβλήματος προέβημεν εἰς τὴν μέτρησιν διπολικῶν ροπῶν εἰς τὴν συμμετρικὴν ρίζαν ἑξαφαινυλαιθάνιον $\langle \rangle$ τριφαινυλομεθύλιον καθὼς καὶ εἰς τὸ τριδιφαινυλομεθύλιον.

1) B. Eistert, Z. phys. Chem. B, 177 (1938).

2) Π. βλ. G. Karagunis und Th. Jannakopoulos, Z. für physik. Chemie B, 47, 343 (1940).

3) E. Hückel, Z. für Physik 83, 632 (1933), Z. für Elektrochemie 43, 752 (1937).

4) G. Karagunis u. G. Drikos, Z. phys. Chemie (B) 26, 428 (1934).

1) T. Davis u. R. Heggie, J. Amer. Chem. Soc. 57, 377 (1935).

2) Borghijs, Natuurwetenschappelijk Tijdschrift 19, 115 (1937).

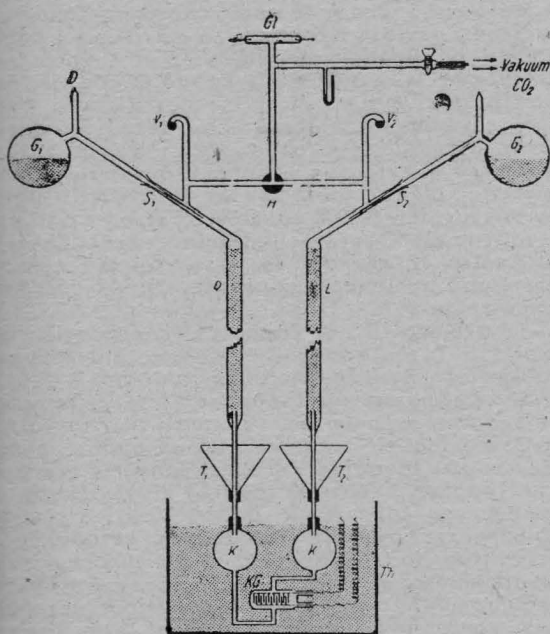
3) E. Hückel, Z. für Elektrochemie 43, 832 (1937).

Εκ τούτων τὸ πρῶτον δίσταται εἰς τὰς χρησιμοπονηθείσας θερμοκρασίας καὶ ἀραιώσεις μέχρι τοῦ ποσοστοῦ τῶν 10⁰/₀, ἐνῶ τὸ τριδιφαινυλομεθύλιον ἐμφανίζεται ἐντελῶς μονομερές.

II. Πειραματικαὶ διατάξεις 1).

1) Συσκευὴ μετρήσεως διηλεκτρικῶν σταθερῶν. Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς διπολικῆς ροπῆς ριζικοῦ τίνος διαλύματος ἀπαιτεῖται, πλὴν τῆς γνώσεως τῆς συγκεντρώσεως καὶ ἐπομένως τοῦ μοριακοῦ κλάσματος, ἡ μέτρησις τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν καὶ πυκνωτήτων εἰς διαφόρους ἀραιώσεις καὶ θερμοκρασίας.

Πρὸς μέτρησιν τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν ἐχρησιμοποιήθη ἡ μέθοδος διὰ προσδιορισμοῦ τῆς χωρητικότητος. Λόγω τῆς ἐξαιρετικῆς εὐαισθησίας τῶν ἐλευθέρων ριζῶν ἔναντι τοῦ ὀξυγόνου, ἡ πρὸς τοῦτο χρησιμοποιηθεῖσα συσκευή ἐπέτρεπε τὴν διεξαγωγὴν τῶν μετρήσεων ὑπὸ πλήρη ἀποκλεισμὸν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος δι' ἰδιαιτέρας δὲ φροντίδος καταρθώθη ὥστε νὰ μὴ ἔρχονται εἰς ἐπαφὴν τὰ διαλύματα τῆς ρίζης μετὰ τὰ λίπη τῶν εἰς τὴν συσκευὴν ὑπερχόντων ἐσμυρισμάτων. Ἡ πρὸς τοῦτο χρησιμοποιηθεῖσα συσκευή γίνεται καταφανῆς ἐκ τοῦ σχήμ. 6.



Σχ. 6

Τὸ δοχεῖον KG περιέχει τὸν πυκνωτὴν τῆς ὑπὸ μέτρησιν οὐσίας, ὃ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἐκ δύο σειρῶν χαλκῶν πλακιδίων ἀνά δύο εὐρισκομένων εἰς ἀπόστασιν οὐχὶ μεγαλύτεραν τῶν 0,5 χιλ. ἀπ' ἀλλήλων. Πρὸ τῆς συναρμολογήσεως καὶ τοποθετήσεως τοῦ πυκνωτοῦ ἐν τῷ οἰκείῳ δοχείῳ, τὰ ἐκ χαλκοῦ πλακίδια ἐπαργυρώθησαν καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐπεχρυσώθησαν. Δύο συμμάτινοι ἀγωγοὶ ὀδηγοῦν ἐκ τῶν δύο ὀπλισμῶν τοῦ πυκνωτοῦ, διερχόμενοι ἀεροστεγῶς τὸ δοχεῖον τούτου, πρὸς συσκευὴν μετρήσεως διηλεκτρικῶν σταθερῶν. Τὰ ἄκρα τῶν ἀγωγῶν τούτων ἀπὸ τῆς διόδου τῶν διὰ τοῦ δοχείου τοῦ πυκνωτοῦ καὶ μέχρι τῶν ὀπλισμῶν τούτου ἦσαν ἐκ λευκοχρύσου.

Ἡ μέτρησις τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν ἐπετεύ-

χθη διὰ προσδιορισμὸν τῆς χωρητικότητος κατὰ τὴν μέθοδον τῶν ταλαντώσεων συμφώνως πρὸς τὴν ὑπὸ τοῦ K. Wolf καὶ Gross 1) παρεχομένην συνδεσμολογίαν. Κατὰ ταύτην παρενεβάλλετο ὁ πυκνωτὴς μετὰ τὴν ὑπὸ ἔρευναν οὐσίαν εἰς τὸ κύκλωμα ταλαντώσεων τῆς κατὰ K. Wolf συσκευῆς, εἰς τὴν ὁποῖαν ὡς μόνην μεταβολὴν ἀναφέρομεν τὴν ἀντικατάστασιν τοῦ ρεύματος τῶν ἀνοδικῶν συσσωρευτῶν, λόγῳ τῆς ταχείας τῶν ἐξαντλήσεως, τὸσον εἰς τὸ κύκλωμα ταλαντώσεων ὅσον καὶ εἰς τὸ κύκλωμα ἐνισχύσεως, διὰ συνεχοῦς ρεύματος λαμβανομένου τῆς βοηθείᾳ ἀνορθωτοῦ ἐκ τοῦ δικτύου τῆς πόλεως, ἐπιτυχανομένης τῆς ἐπιθυμητῆς τάσεως καὶ ἀναγκαίας σταθερότητος μέσῳ ποτενσιομέτρου καὶ διατάξεως φίλτρων. Ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου τοῦ πυκνωτοῦ ἀνήρχετο εἰς 35 κυβ. ἐκ. ἡ δὲ ἠλεκτροχωρητικότης τοῦ πυκνωτοῦ ἐν κενῷ εἰς 177,2 ἐκ. Ἡ τελευταία αὕτη τιμὴ καθὼς καὶ ἡ μεταβολὴ τῆς συναρτήσεως τῆς θερμοκρασίας προσδιωρίσθη διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως καθαρῶταυ βενζολίου ὡς ρυθμιστικῆς οὐσίας ὑπὸ τὴν βασικὴν προϋπόθεσιν μιᾶς ἀνεξαρτήτου τῆς θερμοκρασίας πλώσεως τούτου, ἥτις ἀνέρχεται εἰς 26,58. Αἱ τιμαὶ διὰ τὰς ἀπαραιτήτους πυκνότητος τούτου ἐλήφθησαν παρὰ τοῦ Estermann 2).

Τὸ διάλυμα τῆς ρίζης εὐρίσκετο εἰς τὸ δοχεῖον G₁ τὸ ὁποῖον δύναται νὰ στρέφεται περὶ τὸ ἐσμύρισμα S₁. Τὸ κωνικὸν τοῦτο ἐσμύρισμα καταλήγει εἰς ἐπιμήκη τριχοειδῆ ἀκίδα ἡ ὁποία ἔχει ἀσθενῶς προχαραχθῆ οὕτως ὥστε νὰ δύναται εἰς κατάλληλον στιγμὴν νὰ θραυσθῆ διὰ τῆς πώσεως τοῦ σιδηροῦ σφαιριδίου V₁ τῆς βοηθείᾳ ἰσχυροῦ μαγνήτου. Κατὰ παρόμοιον τρόπον εἶναι κατασκευασμένον καὶ τοποθετημένον τὸ δοχεῖον G₂ τὸ ὁποῖον περιέχει τὴν ἀναγκαίαν ποσότητα βενζολίου, χρησιμοποιουμένου ὡς διαλυτικὸν μέσου διὰ τὰς μετέπειτα ἀραιώσεις τῆς ρίζης. Ἀμφότερα τὰ ἐσμύρια S₁ καὶ S₂ ἐν συνεχείᾳ εἶναι συντετηγμένα μετὰ τὰς προχοῖδας R καὶ L. Αἱ προχοῖδες εἰς τὸ κάτω ἄκρον φέρουν δύο λεπτὰ τριχοειδῆ, συγκεκολλημένα ἀεροστεγῶς μετὰ κόλλαν de Kotensky ὡς συγκολλητικόν. Τὰ τριχοειδῆ ταῦτα εἰσέρχονται κατὰ τι ἐντὸς τῶν προχοῖδων, ἐνῶ μετὰ τὸ ἕτερον ἄκρον συγκοινωνοῦν μετὰ τὰς ὑάλινους σφαιρας K. Περιβάλλοντα πρὸς τούτους ἐξωτερικῶς ἀπὸ δύο χωνία T₁ καὶ T₂, δυνάμενα νὰ πληρωθοῦν μετὰ ψυκτικὸν μίγμα Ἡ τρίδος στρόφιγξ H χρησιμεύει πρὸς ἐξισωσιν τῶν διαφορῶν πίεσεως μετὰ ἐκάστην ἀραίωσιν, εἰς τὰ δύο σκέλη τοῦ δοχείου τοῦ πυκνωτοῦ KG. Τὸ δοχεῖον τοῦτο καθὼς καὶ αἱ ὑάλιναι σφαῖραι K βυθίζονται ἐντὸς τοῦ θερμοστάτου Th, ἐν τῷ ὁποίῳ ἡ θερμοκρασία δύναται νὰ ποικίλῃ μεταξὺ 8⁰ καὶ 48⁰ K. Αἱ θερμοκρασίαι εἰς τὰς ὁποίας ἐμετρήθησαν αἱ διηλεκτρικαὶ σταθεραὶ ἦσαν αἱ ἑξῆς: 8⁰, 15⁰, 22⁰ καὶ 35⁰. Ἡ χρησιμοποιήσις χαμηλοτέρων θερμοκρασιῶν περιορίζεται ὑπὸ τοῦ σημείου πήξεως τοῦ βενζολίου, ὑψηλοτέρων δὲ ἀπὸ τὴν ἐξάτμισιν τούτου.

Λόγῳ τῆς στενῆς περιοχῆς τῆς θερμοκρασίας εἰς ἣν διεξήχθησαν αἱ μετρήσεις καὶ ἐπομένως τῶν ὡς ἐκ τούτου προερχομένων ἀναποφεύκτων λαθῶν εἰς τὴν ἐκτίμησιν τῆς διπολικῆς ροπῆς, ἐλήφθη ἰδιαιτέρα φροντίς, πρὸς ἀντιστάθμισιν τούτων, εἰς τὸν ὅσον τὸ δυνατὸν ἀκριβέστερον προσδιορισμὸν τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν καὶ πυκνωτήτων. Ἀπεδείχθη πρὸς τούτους πλεονεκτικωτέρα ἡ διεξαγωγὴ τῶν μετρήσεων εἰς κενὸν παρὰ εἰς οἰανδήποτε ἄλλην ἀτμόσφαιραν ἀδρανοῦς ἀερίου, διότι τοιοῦτοτρόπως διευκολύνεται ἀφ' ἑνὸς μὲν ἡ ἀπαλλαγὴ τῆς συσκευῆς ἀπὸ τὰ τελευταῖα ἴχνη ὀξυγόνου, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἀποφεύγονται αἱ ἐνοχλήσεις ἐκ τῆς παραμονῆς φυσαλίδων μεταξὺ τῶν ὀπλισμῶν τοῦ πυκνωτοῦ. Διὰ τὰ κωνικά

1) Περβλ. Γ. Καργαζούνη, Γ. Δρίκου, Θ. Γιαννακοπούλου, Πρακ. Ἀκαδ. 12, 328 (1937).

1) K. Wolf u. Gross, Z. phys. Chem. (B) 14, 305 (1931).

2) Estermann, Z. phys. Chem. (B) 1, 140 (1928).

έσφυρίσματα και τὰς στρόφιγγας τῆς συσκευῆς ἐχρησιμοποίηθη λίαν σκληρὸν λίπος Ramsay, τὸ ὁποῖον δὲν διαρρέει ἀπὸ τοὺς ἀτμοὺς τοῦ βενζολίου. Ὡς συγκριτικὸς πυκνωτὴς ἐχρησιμοποίηθη πρότυπος πυκνωτὴς τῶν Spindler καὶ Houer.

Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο ὡς ἀκολούθως: Ἐν πρώτοις ἐξεδιώχθη τῆς συσκευῆς ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀὴρ διὰ τῆς δημιουργίας κενοῦ καὶ ἐπανειλημένον πλύσεων διὰ CO_2 . Ἐν συνεχείᾳ καὶ μετὰ τὴν πλήρωσιν τοῦ χωνίου T_1 διὰ ψυκτικοῦ μίγματος, ἐθραύσθη ἡ τριχοειδὴς ἀκίς τοῦ δοχείου G_1 διὰ τῆς πώσεως τῆς σφαίρας V_1 τῆ βοηθεῖα μαγνήτου, καὶ οὕτω διὰ στροφῆς τοῦ G_1 περὶ τὸ ἐσφυρίσμα, ἀφέθη νὰ εισέλθῃ εἰς τὴν προχοῖδα τὸ διάλυμα τῆς ρίζης. Εὐθὺς ὡς τὸ διάλυμα ἤρχετο εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸν ψυχόμενον τριχοειδῆ σωλήνα ἐπήγνυτο καὶ οὕτω ἀπεφεύγετο ἡ εἰσροὴ τούτου εἰς τὸν πυκνωτὴν μετρήσεως. Μετὰ τὴν ἀνάγνωσιν τοῦ σημείου τῆς ἀνωτέρας στάθμης τοῦ διαλύματος ἐν τῇ προχοῖδι, ἀντεκαθίστατο τὸ ψυκτικὸν μίγμα διὰ θερμοῦ ὕδατος καὶ τοιουτοτρόπως τὸ ἐν τῇ προχοῖδι διάλυμα εἰσέρρεεν εἰς τὸν πυκνωτὴν. Ὡς σημεῖον μηδὲν τῆς προχοῖδος ἐλαμβάνετο τὸ ἀντιστοιχῶν εἰς τὴν ἀνωτέραν τομὴν τοῦ τριχοειδοῦς. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπετυγχάνετο ἡ εἰσροὴ εἰς τὸν πυκνωτὴν διαλύματος ρίζης περίπου 35 κυβ. ἐκ. μὲ ἀκριβείαν 0,03 κυβ. ἐκ., πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἦτο οὐσιῶδες διὰ τὰς ἐν συνεχείᾳ ἀκόλουθουσας ἀραιώσεις. Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος τῆς ρίζης προσδιορίζετο κατὰ τρόπον ἐκτιθέμενον περαιτέρω. Ἐν συνεχείᾳ ἐμετράτο ἡ χωρητικότης τοῦ πυκνωτοῦ εἰς τὰς ἀναφερθείσας θερμοκρασίας 8° , 15° , 22° καὶ 35° . Κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τῶν μετρήσεων ἀμφότερα τὰ τριχοειδῆ ἐκλείοντο, ἀποφευγόμενης οὕτω μιᾶς μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως εἰς τὸν χῶρον τοῦ πυκνωτοῦ διὰ τυχόν συμπυκνώσεως ἢ ἐξατμίσεως.

Μετὰ τὴν ἐξαγωγὴν μιᾶς σειρᾶς μετρήσεων εἰς τὰς ἀναφερθείσας θερμοκρασίας, τὴν ἀρχικὴν συγκέντρωσιν τῆς ρίζης, ἠκολούθουν παρόμοιοι μετρήσεις εἰς τὴν ἀμέσως μικροτέραν συγκέντρωσιν. Αὕτη ἐπετυγχάνετο δι' ἀραιώσεως τοῦ διαλύματος μὲ καθαρὸν διαλυτικὸν μέσον (βενζόλιον) εὐρισκόμενον ἐν τῷ δοχείῳ G_2 . Ἡ εἰσροὴ καὶ ἡ ἐξακρίβωσις τοῦ ὄγκου τοῦ βενζολίου μέσῳ τῆς προχοῖδος L , ἐγένετο ὡς ἦδη ἐξετέθη διὰ τὸ διάλυμα τῆς ρίζης. Ἡ ἀνάδουσις τοῦ διαλύματος εἰς τὸ δοχεῖον τοῦ πυκνωτοῦ ἐπετυγχάνετο διὰ ψύξεως καὶ θερμοσέως ἐναλλάξ τῶν ὑαλίνων σφαιρῶν K . Ἡ οὕτω δημιουργουμένη διαφορὰ τάσεως ἀτμῶν εἰς τὰ δύο σκέλη τοῦ πυκνωτοῦ μὲ συνέπειαν τὴν ἄνοδον καὶ κάθοδον τοῦ διαλύματος εἰς τὰς σφαίρας K , ἐπέφερε ἀνάμειξιν τούτου. Κατὰ παρόμοιον τρόπον διεξήγοντο αἱ μετρήσεις τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν καὶ εἰς τὰς ὑπολοίπους ἀραιώσεις, διὰ μίαν περιοχὴν μεταξύ τῶν μοριακῶν κλασμάτων 0,005 καὶ 0,020. Ἀπασαί αἱ μετρήσεις καὶ ἐργασίαι ἐγένοντο εἰς σκοτεινὸν δωμάτιον ἐπειδὴ εἰς τὸ φῶς ἡ ἐλευθέρωσις ἀλλοιοῦται φωτοχημικῶς.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἔδειξαν ὅτι ἡ ἐξάρτησις τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς τῶν ἐρευνηθεισῶν ἐλευθέρων ριζῶν, ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν καὶ μέχρι τοῦ μοριακοῦ κλάσματος 0,02 εἶναι εὐθύγραμμος.

2) Μετρήσεις πυκνότητων. Ὁ προσδιορισμὸς τῶν πυκνότητων τῶν διαλυμάτων παρουσίασε τὰς περισσότερας δυσκολίας. Κατ' αὐτὰς ἐχρησιμοποίηθη ἡ ἐξῆς μαγνητικὴ μέθοδος¹⁾. Ἐντὸς ὑαλίνου δοχείου ὑπάρχει κολυμβητὴς ὑαλίνος περιέχων σιδηροῦν πυρῆνα. Κάτωθεν τοῦ δοχείου τοποθετεῖται ἕξωθεν ἰσχυρὸς ἠλεκτρομαγνήτης, ὁ ὁποῖος ἔλκει τὸν κολυμβητὴν καὶ συγκρατεῖ αὐτὸν εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου. Διὰ βαθμιαίας μειώσεως τοῦ διαρρέοντος τὸν ἠλεκτρομαγνήτην ρεύματος, μέσῳ παρεμβάλλου

μένων ἀντιστάσεων, ἐπιτυγχάνεται νὰ προσδιορισθῇ ἀκριβῶς ἡ ἐλάχιστη ἔντασις κατὰ τὴν ὁποῖαν ὁ κολυμβητὴς παύει νὰ ἔλκεται ὑπὸ τοῦ ἠλεκτρομαγνήτου καὶ ἀρχίζει νὰ ὀδεύῃ πρὸς τὰ ἄνω. Ἡ ἐλάχιστη αὕτη ἔντασις εἶναι συνάρτησις τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος, μετράται δὲ ἀκριβῶς μέσῳ εὐαισθητοῦ καὶ ἀκριβοῦς γαλβανομέτρου. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν καὶ πρὸς κάλυψιν ὀλοκλήρου τῆς περιόχης μετρήσεων τῶν πυκνότητων τῶν διαλυμάτων ἐχρησιμοποίηθησαν δύο κολυμβηταί. Δι' ἕκαστον τούτων προσδιορίσθη ἡ καμπύλη ἐντάσεως ρεύματος—πυκνότητος, χρησιμοποιηθέντος ὡς ρυθμιστικοῦ διαλύματος μίγματος βενζολίου καὶ πετρελαίου αἰθέρος. Ἡ μέθοδος αὕτη ἔδωσε ἀρχικῶς λίαν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα. Σὺν τῷ χρόνῳ δὲμα ἔπαυσαν ταῦτα νὰ εἶναι ἀκριβῆ καταστραφείων τῶν μονώσεων τῶν συρμάτων, καθόσον ταῦτα διερρέοντο ὑπὸ ἀρκετὰ μεγάλης ἐντάσεως ρεύματος, κυρίως κατὰ τὴν ἔξω τῶν κολυμβητῶν ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας εἰς τὸν πυθμένα. Ἐνεκα τούτου καὶ διότι ἡ ἀντικατάστασις τῶν δὲν ἦτο εὐχερῆς ἐγκατελείφθη καὶ ἐχρησιμοποίηθη ἡ ἐν συνεχείᾳ περιγραφομένη μέθοδος μιᾶς ὀλοκλήρου σειρᾶς κολυμβητῶν, διὰ πρώτην φοράν ἐφαρμοζομένη, ἐξασφαλίζουσα ταχύτητα ἐργασίας καὶ δίδουσα λίαν ἀκριβῆ ἀποτελέσματα.

Κατεσκευάσθησαν μικροὶ ἀπιοειδεῖς ὑαλίνοι κολυμβηταί (μεγίστη διάμετρος 4—5 χιλ.) οἱ ὁποῖοι, ἀφοῦ ἐπληρώθησαν κατὰ τὸ ἥμισυ μὲ ἕγχροα ὑγρὰ συντετάκθησαν. Ὁ ὄγκος τῶν καὶ τὸ βάρος τῶν ἦσαν τοιαῦτα, ὥστε ἡ πυκνότης τῶν νὰ κατανέμεται ὁμοιόμορφως μεταξύ τῶν ἀραιωτέρων (ἐλάχιστη συγκέντρωσις, ὑψηλὴ θερμοκρασία) καὶ τῶν πυκνοτέρων (μεγίστη συγκέντρωσις χαμηλὴ θερμοκρασία) διαλυμάτων τῆς ρίζης, τοῦτέστιν νὰ κατανέμεται μεταξύ τῶν πυκνότητων 0,8500 καὶ 0,9200. Πρὸς τοῦτο κατεσκευάσθησαν 50 περίπου τοιοῦτοι κολυμβηταί ἐκ τῶν ὁποίων ἐξελεγθήσαν 13, τῶν ὁποίων ἡ πυκνότης κατενέμετο ὁμοιόμορφως μεταξύ τῶν ὡς ἄνω ἐπισημασθέντων ὀρίων.

Τὸ ἀκριβὲς εἰδικὸν βάρος τῶν κολυμβητῶν προσδιορίζετο ἐντὸς καθαροῦ βενζολίου διὰ βαθμιαίας ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας του ἀπὸ 8° εἰς 40° καὶ ἐξακρίβωσεως τῆς θερμοκρασίας εἰς ἡν αἰωρεῖται ἕκαστος κολυμβητὴς. Αἱ τιμαὶ τῶν πυκνότητων τοῦ βενζολίου εἰς διαφόρους θερμοκρασίας ἐλήφθησαν ἀπὸ τὰς ἐργασίας τοῦ Estermann. Μεταβολὴ τῆς θερμοκρασίας μικροτέρα τοῦ $0,1^\circ$ εἶναι ἀρκετὴ, ἵνα αἰωροῦμενος κολυμβητὴς βυθισθῇ εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου λόγω τῆς ἐπερχομένης μεταβολῆς τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος. Τοιουτοτρόπως κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς τιμῆς τῆς πυκνότητος τῶν κολυμβητῶν διὰ τοῦ μέσου ὄρου σειρᾶς μετρήσεων τόσον κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ ὑγροῦ ὅσον καὶ κατὰ τὴν ψύξιν τούτου, ἐπετεύχθη νὰ περιορισθῇ τὸ λάθος εἰς ὀλιγώτερον τῶν πέντε μονάδων εἰς τὸ 5ον δεκαδικὸν ψηφίον.

Εἰς τὸν πίνακα 2 ἀναγράφονται αἱ πυκνότητες τῶν χρησιμοποιηθέντων κολυμβητῶν.

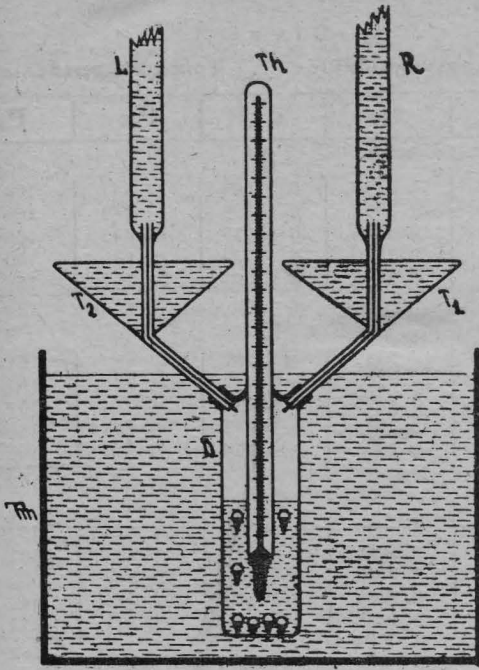
Πίναξ 2.

Αὐξ. ἀριθ. κολυμβητοῦ	Πυκνότης	Αὐξ. ἀριθ. κολυμβητοῦ	Πυκνότης
1	0.9175	7	0.88814
2	0.90233	8	0.88636
3	0.89873	9	0.88385
4	0.89361	10	0.88082
5	0.89125	11	0.87232
6	0.89088	12	0.86635
		13	0.85731

Εἰς τὸν πίνακα 2 ἡ τιμὴ τῆς πυκνότητος τοῦ ὑπ'

1) Ποβλ. Γ. Καραγκούνης, Γ. Δρίκος, Θ. Γιαννακόπουλος, Πρακτ. Ἀκαδ. 12, 832 (1937).

ἀριθ. 1 προσδιορίσθη χρησιμοποιηθέντος ὡς ρυθμιστικοῦ διαλύματος μίγματος ἀλκοόλης καὶ ὕδατος. Ὁ προσδιορισμὸς τῶν πυκνοτήτων τῶν διαλυμάτων τῆς ρίζης ἐγένετο μέσῳ τῆς ὑπὸ τοῦ σχήμ. 7



Σχ. 7.

ἀπεικονιζομένης συσκευῆς. (Τὸ ἀνώτερον τμήμα ταύτης δὲν σημειοῦται ὡς ἀκριβῶς ὅμοιον πρὸς τὸ τῆς συσκευῆς μετρήσεων διηλεκτρικῶν σταθερῶν σχ. 6).

Αὕτη ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο ὑάλινα δοχεῖα G_1 καὶ G_2 ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἐν G_1 περιέχει τὸ διάλυμα τῆς ρίζης τὸ δὲ ἕτερον τὸ καθαρὸν διαλυτικὸν μέσον (βενζόλιον). Τὰ δοχεῖα ταῦτα συνδέονται ἐν συνεχείᾳ μετὰ τὰς προχοῖδας L καὶ R, αἵτινες εἰς τὸ κάτω ἄκρον φέρουν ἀνά

ἐν τριχοειδῆς τοποθετημένον ὡς καὶ εἰς τὴν συσκευὴν τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν. Οἱ τριχοειδεῖς σωλῆνες καταλήγουν εἰς τὸ δοχεῖον D προοριζόμενον διὰ τὴν μέτρησιν τῶν πυκνοτήτων. Ἡ σύνδεσις τούτων μετὰ τὸ δοχεῖον γίνεται κατὰ τρόπον ἀεροστεγῆ διὰ συντήξεως. Ἐν τῷ δοχείῳ D, εἰς τὸ ὁποῖον βυθίζεται ἀεροστεγῶς θερμόμετρον μετὰ ὑποδιαίρεσις 0,1 τοῦ βαθμοῦ. ἔχουν τοποθετηθῆ πλὴν τῶν 13 κολυμβητῶν καὶ ἕτεροι δύο ἐπίσης ὑάλινοι, πληρωμένοι δὲ μετὰ ρινῆματα σιδήρου κατὰ τὸ ἥμισυ. Προορισμὸς τῶν δύο τούτων τελευταίων εἶναι ἡ ἀνάδευσις τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τῶν μετρήσεων τῆς πυκνότητος, τῆ

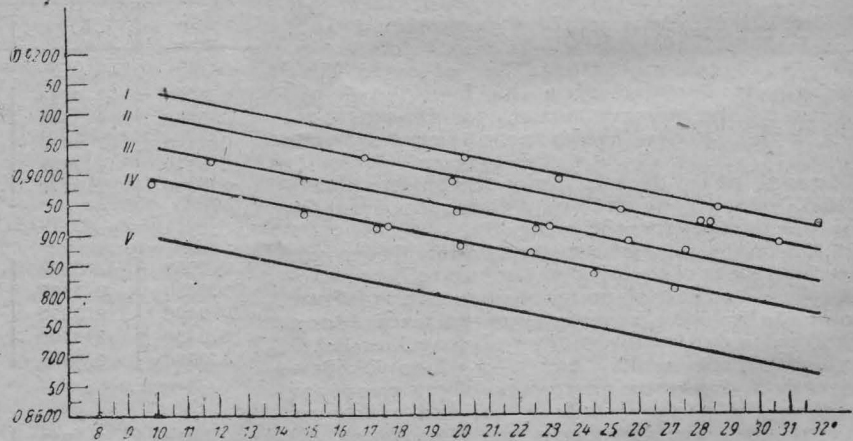
βοηθεῖα ἰσχυροῦ μαγνήτου, πρὸς ἀποφυγὴν τοπικῶν διαφορῶν θερμοκρασίας καὶ πυκνότητος. Ἡ πλήρωσις τοῦ δοχείου D μετὰ ἀκριβῆ ὕγκον τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος τῆς ρίζης, καθὼς καὶ ἐν συνεχείᾳ ἡ ἐπίτευξις τῶν ἐπιθυμητῶν ἀραιώσεων ἐγένετο κατὰ παρόμοιον ἀκριβῶς τρόπον ὡς καὶ ἡ πλήρωσις τοῦ δοχείου τοῦ πυκνωτοῦ κατὰ τὴν μέτρησιν τῶν διηλεκτρικῶν σταθερῶν.

Πρὸς διεξαγωγὴν τῶν μετρήσεων τῶν πυκνοτήτων ἐφέρετο κατ' ἀρχὰς ὁ θερμοστάτης εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 8° ὅπου καὶ παρέμενεν ἕως ὅτου τὸ ἐσωτερικὸν θερμόμετρον (τὸ βυθιζόμενον ἐντὸς τοῦ διαλύματος) λάβει ἐπίσης τὴν θερμοκρασίαν τῶν 8°, ὁπότε, τῆ προσθήκῃ ὕδατος θερμοῦ εἰς τὸν θερμοστάτην, ἀνυψοῦτο ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ.

ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν, τοῦ διαλύματος τῆς ρίζης, τῆ βοηθεῖα τοῦ μαγνήτου, παρατηρεῖτο ἡ ἀκριβῆς θερμοκρασία τοῦ ἐσωτερικοῦ θερμομέτρου εἰς τὴν ὁποίαν ὁ ἐκάστοτε κολυμβητῆς αἰωρεῖτο ἐν τῷ διαλύματι.

Κατὰ τὴν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας μέχρι τῶν 35° περίπου, ἐπετυγχάνετο ἡ αἰώρησις 4 ἕως 8 κολυμβητῶν, ἀναλόγως τοῦ ἐξεταζομένου διαλύματος ρίζης. Οὕτω ἐλαμβάνοντο ἀρκετὰ σημεῖα πρὸς κατασκευὴν τῆς καμπύλης πυκνότητος—θερμοκρασίας δι' ἕκαστον διάλυμα.

Μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς καμπύλης τῆς πυκνότητος συναρτήσῃ τῆς θερμοκρασίας διὰ τὸ ἀρχικὸν διάλυμα τῆς ρίζης, ἠκολούθη τὸ αὐτὸ διὰ τὰς ἐπομένους ἀραιώσεις, ἐπιτυγχανομένων τούτων κατὰ τὸν ἤδη περιγραφέντα τρόπον. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων δεικνύουν ὅτι ἡ καμπύλη πυκνότητος—θερμοκρασίας παρουσιάζει μέχρι τοῦ μοριακοῦ κλάσματος 0,02 εὐθύγραμμον πορείαν. Εὐθύγραμμος ἐπίσης εἶναι καὶ ἡ ἐξάρτησις τῶν πυκνοτήτων ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν. Αἱ παρατηρηθεῖσαι ἀποκλίσεις ἀπὸ τὴν μέσην παράλληλον ἀνέρχονται τὸ πολὺ εἰς 0,02.



ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Σχ. 8.

Εἰς τὸ σχ. 8 ἀναγράφεται ὡς παράδειγμα ἡ καμπύλη πυκνότητος—θερμοκρασίας βενζολικῶν διαλυμάτων ἐξαφαινουλαϊθανίου εἰς διάφορα μοριακὰ κλάσματα. Ἡ καμπύλη V ἀναφέρεται εἰς καθαρὸν βενζόλιον.

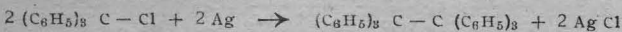
II. Παρασκευάσματα.

1) Παρασκευή του εξαφαινυλαιθανίου. Ἡ πρὸς μέτρησης τῆς διπολικῆς ροπῆς χρησιμοποιηθεῖσα ποσότης εξαφαινυλαιθανίου, τοῦ ὁποῦ το βενζολικὸν διάλυμα διίσταται πρὸς τριφαινυλομεθύλιον, παρεσκευάσθη κατὰ τὸν ἐπόμενον τρόπον. Πρῶτον παρεσκευάσαμεν τὸ τριφαινυλοχλωρομεθάνιον, ὅπερ εἶναι ἀπαραίτητον πρὸς παρασκευὴν τοῦ τριφαινυλομεθυλίου, κατὰ τὸν συνήθη τρόπον ἀπὸ τετραχλωράνθρακα μὲ βενζόλιον κατὰ Friedel—Crafts. Τοῦτο ἐν συνεχείᾳ ἀπεστάχθη εἰς ὑψηλὸν κενὸν καὶ τὸ ἀπὸ σταγμα ἑκαθαρίσθη δι' ἐπανειλημμένων διαλύσεων εἰς ὀλίγον βενζόλιον καὶ καταβυθίσσων μὲ ὀλίγον ξηρὸν αἰθέρα¹⁾ τὸ οὕτω ληφθὲν λευκὸν παρασκευάσμα ἐτήκετο εἰς 112°.

Πρὸς παρασκευὴν διαλύματος εξαφαινυλαιθανίου, ποσότης τριφαινυλοχλωρομεθανίου ἀκριβῶς ζυγισθεῖσα διελύθη εἰς ἀκριβῶς μετρηθέντα ὄγκον καθαρωτάτου βενζολίου, καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀνεταράχθη μὲ μοριακὸν ἄργυρον ἐπὶ εἰκοσιτετράρων ὑπὸ ἀποκλεισμὸν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος. Ἀκολουθῶς διηθήθη εἰς τὸ δοχεῖον G₁ (βλέπε συσκευὴν μετρήσεως διηλεκτρικῶν σταθερῶν), τὸ ὁποῖον ἀμέσως συνετήχθη εἰς θεοῖν D.

Τὸ οὕτω παρασκευασθὲν διάλυμα ρίζης δὲν ἐδεικνυε ἀντίδρασιν ἀλογόπου κατὰ Beilstein, τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι τὸ διάλυμα τῆς ρίζης, καθὼς καὶ ἰδιαιτέρα δοκιμὴ ἔδειξε, δὲν περιεῖχε περισσότερον τοῦ 0,1% μὴ ἀντιδράσαν τριφαινυλοχλωρομεθάνιον, πράγμα τὸ ὁποῖον οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἔχει ἐπὶ τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς.

Ἐπειδὴ, κατὰ τὰς ἀναφερθεῖσας ἀντιδράσεις καὶ ἐργασίας, δὲν ἐγένετο ἐξάτμισις διαλυτικοῦ ὑγροῦ, πρὸς τούτοις δὲ ἡ λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



εἶναι πρακτικῶς πλήρης, ἐθέσαμεν τὴν συγκέντρωσιν τοῦ παρασκευασθέντος διαλύματος εξαφαινυλαιθανίου ἴσην πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἀρχικῶς ληφθέντος διαλύματος τριφαινυλοχλωρομεθανίου.

Τοῦτο ἐπεβεβαιώθη δι' ἰδιαιτέρας δοκιμῆς κατὰ τὴν ὁποῖαν τὸ παρασκευασθὲν διάλυμα ἀφέθη νὰ ἀντιδράσῃ μὲ δξυγόνον, τὸ δὲ σχηματισθὲν ὑπεροξειδίου διηθήθη καὶ ἐξυγίσθη. Τὸ ποσὸν τοῦ ὑπεροξειδίου, λαμβάνομένου ὑπ' ὄψει ὅτι μόνον τὰ 95% τῆς ρίζης²⁾ ἀντιδρῶν μὲ δξυγόνον, δικαιολογεῖ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ εξαφαινυλαιθανίου ἐκ τοῦ ἀρχικῶς ληφθέντος τριφαινυλοχλωρομεθανίου.

Ἀπασαί αἰ ὡς ἄνω ἐργασίαι διεξήχθησαν εἰς σκοτεινὸν χῶρον πρὸς ἀποφυγὴν φωτοχημικῶν μεταβολῶν τοῦ διαλύματος τῆς ρίζης.

2) Παρασκευὴ τοῦ τριδιφαινυλομεθυλίου. Τοῦτο παρεσκευάσθη ἐκ βενζολικοῦ διαλύματος τριδιφαινυλομεθυλοχλωριδίου διὰ εἰκοσιτετράωρου ἀναταράξεως μὲ μοριακὸν ἄργυρον ἀπουσία ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος. Τὸ πρὸς τοῦτο ἀναγκαῖον ποσὸν τριδιφαινυλομεθυλοχλωριδίου παρεσκευάσθη ἀπὸ π—π'—διφαινυλοβενζοφαινόνην ἢ ὁποῖα μὲ πενταχλωριοῦχον φωσφόρον μετατρέπεται εἰς κετοχλωρίδιον καὶ ἀκολουθῶς συζεύγνυται κατὰ Friedel—Crafts μὲ διφαινύλιον. Ὁ καθαρισμὸς ἐγένετο δι' ἐπανειλημμένων διαλύσεων εἰς βενζόλιον καὶ καταβυθίσσεως δι' αἰθέρος. Τὸ παρασκευάσμα ἐτήκετο εἰς τοὺς 194°.

III. Ἀποτελέσματα μετρήσεων καὶ συμπεράσματα.

Εἰς τοὺς πίνακας 3 καὶ 4 ἀναγράφονται τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων τοῦ εξαφαινυλαιθανίου \leftrightarrow τριφαινυλομεθυλίου καὶ τοῦ τριδιφαινυλομεθυλίου.

1) Βλ. Gattermann—Wieland, Org. Präparate s. 334.

2) M. Gomberg a. Schöpfle, J. Amer. Chem. Soc.

λίου. C₁ δηλοῖ τὸ μοριακὸν κλάσμα τοῦ εξαφαινυλαιθανίου ἢ τοῦ τριδιφαινυλομεθυλίου, ε₁₂ τὴν διηλεκτρικὴν σταθεράν, d₁₂ τὴν πυκνότητα, P₁₂ τὴν μοριακὴν πόλωσιν τοῦ διαλύματος καὶ P₁ τὴν ὀλικὴν μοριακὴν πόλωσιν τῆς ἐν διαλύσει ρίζης.

Πίναξ 3.

Ἐξαφαινυλαιθάνιον \leftarrow		\rightarrow Τριφαινυλομεθύλιον		
C ₁	ε ₁₂	d ₁₂	P ₁₂	P ₁
8°				
0.0080	2.3308	0.90309	27.647	160.0
0.0100	2.3362	0.90593	27.919	160.5
0.0130	2.3445	0.91017	28.325	160.9
0.0180	2.3580	0.91724	28.995	160.7
0.0200	2.3635	0.92007	29.263	160.7
P ₁ = 160.7				
15°				
0.0080	2.3155	0.89559	27.660	161.7
0.0100	2.3212	0.89842	27.933	161.9
0.0130	2.3295	0.90266	28.340	162.0
0.0180	2.3435	0.90973	29.018	162.0
0.0200	2.3490	0.91256	29.290	162.0
P ₁ = 162.0				
22°				
0.0080	2.3000	0.88814	27.633	162.0
0.0100	2.3055	0.89097	27.933	161.9
0.0130	2.3140	0.89521	28.344	162.3
0.0180	2.3280	0.90228	29.024	162.3
0.0200	2.3335	0.90511	29.293	162.3
P ₁ = 162.1				
35°				
0.000	2.2498	0.8630		
0.0080	2.2710	0.87432	27.659	161.5
0.0100	2.2765	0.87715	27.932	161.8
0.0200	2.3045	0.89129	29.297	162.4
P ₁ = 162.0				

Πίναξ 4.
Τριδιφαινυλομεθύλιον

C ₁	ε ₁₂	d ₁₂	P ₁₂	P ₁
8°				
0.0050	2.3253	0.89795	27.287	167.9
0.0080	2.3348	0.90164	27.713	168.1
0.0100	2.3410	0.90411	27.993	167.9
0.0150	2.3565	0.91027	28.700	167.9
0.0200	2.3720	0.91644	29.400	167.6
oP ₁ = 167.9				
15°				
0.0050	2.3092	0.89043	27.283	167.3
0.0080	2.3187	0.89413	27.710	167.8
0.0100	2.3250	0.89660	27.995	168.1
0.0150	2.3408	0.90276	28.705	168.2
0.0200	2.3565	0.90893	29.413	168.2
oP ₁ = 167.9				
22°				
0.0050	2.2935	0.88298	27.284	167.3
0.0080	2.3024	0.88668	27.704	167.1
0.0100	2.3082	0.88915	27.980	166.5
0.0150	2.3234	0.89531	28.683	166.8
0.0200	2.3385	0.90148	29.384	166.8
oP ₁ = 166.8				
32°				
0.0050	2.2718	0.87236	27.290	168.7
0.0080	2.2805	0.87607	27.708	167.6
0.0100	2.2866	0.87853	27.992	167.7
0.0150	2.3018	0.88469	28.697	167.8
0.0200	2.3168	0.89086	29.399	167.5
oP ₁ = 167.7				

Τὰ δεδομένα τῶν πινάκων 3 καὶ 4 ἐφαρμοζόμενα ἐπὶ τοῦ τύπου Debye—Clausius—Mosotti

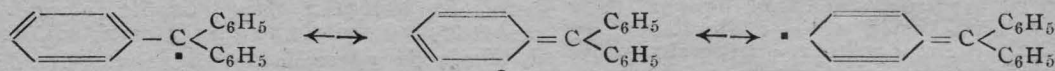
$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = 4 \pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 kT} \right)$$

ὅπου ϵ διηλεκτρικὴ σταθερὰ, K σταθερὰ Boltzmann N ἀριθ. Loschmidt, M μορ. βάρος, d πυκνότης, T ἀπόλυτος θερμοκρασία καὶ μ διπολικὴ ροπή, δεῖκνύουν ὅτι ἡ μοριακὴ πόλωσις τόσον τοῦ ἑξαφαινωλαιθανίου \rightleftharpoons τριφαινωλομεθυλίου ὅσον ἐπίσης καὶ τοῦ τριδιφαινωλομεθυλίου οὐδεμίαν παρουσιάζουν ἐξάρτησιν ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν καὶ τὴν θερμοκρασίαν τούτέστι $\frac{dP}{dT} = 0$. Ὡς ἐκ τούτου δεόν νὰ συμπερά

νωμεν ἔλλειψιν πολώσεως ἐκ προσανατολισμοῦ καὶ ἐπομένως ἔλλειψιν διπολικῆς ροπῆς. Λόγῳ τῆς χρησιμοποιοῦμενης στενῆς περιοχῆς θερμοκρασίας τῶν 30° περίπου, μίᾳ διπολικῇ ροπῇ μικροτέρα τῶν $0,7 \cdot 10^{-18}$ θὰ ἔπιπτε ἐντὸς τῶν ὁρίων τῶν σφαλμάτων μετρήσεως.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν γενομένων μετρήσεων δυνάμεθα κατ' ἀρχὴν νὰ εἴπωμεν, ὅτι αἱ ἐλεύθεραι ρίζαι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἔχουν διπολικὴν ροπὴν μεγαλύτεραν τῶν $0,7 \cdot 10^{-18}$.

Πρὸς τούτοις ἀναφέρομεν ὅτι ἐγένετο προσπάθεια πρὸς μέτρησιν τῆς μοριακῆς διαθλάσεως τῶν ριζῶν. Δυστυχῶς ὁμως λόγῳ τοῦ ἐγγύρου τῶν χρησιμοποιηθεισῶν ριζῶν δὲν κατέστη δυνατόν νὰ ληφθοῦν ἀκριβῆ ἀποτελέσματα καὶ διὰ τὰ τρία χρησι-



Ἐπίσης οἱ ὡς C_6H_5 ἀπεικονιζόμενοι φαινολικοί πυρήνες δύνανται κατὰ παρόμοιον τρόπον νὰ μετασχούν τῆς μεσομερείας. Ἡ πληθὺς αὕτη τῶν ὁριακῶν διατάξεων μαρτυρεῖ, ὅτι τὸ μονήρες ἠλεκτρόνιον δὲν κατέχει ὀρισμένην θέσιν ἐν τῷ μορίῳ, ὡς εἰς τὸ μεθύλιον (CH_3), ἀλλὰ συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ Hückel καὶ βάσει τοῦ ἠλεκτρομεροῦς φαινομένου κατανέμεται κατὰ τρόπον στατιστικῶς ὁμοιόμορφον ὑπὲρ τὸ ὅλον μόριον.

Ὁ Α. Lüttringhaus¹⁾ εἶρεν ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μεθυλενικῶν ὁμάδων, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ δακτυλίου ἐνὸς κυκλικοῦ αἰθέρος, ὅτι ἡ γωνία σθένους τοῦ ὀξυγόνου εἶναι μεγαλύτερα εἰς τὸν π—π'—διοξυδιφαινωλαιθέρα ἀπὸ τὴν τοῦ διαιθυλαιθέρος. Τοῦτο ἐρμηνεύει ὁ Eistert ὡς ἀποτέλεσμα τῆς τάσεως πρὸς ἐπιπέδωσιν τοῦ μορίου, προερχομένης ἐκ τῆς ἠλεκτρομεροῦς δράσεως τοῦ μεμονωμένου ἠλεκτρονιακοῦ ζεύγους τοῦ ὀξυγόνου.

Δυνάμεθα νὰ παρακολουθήσωμεν τὴν δρᾶσιν ἐναλλαγῆς τῶν μεμονωμένων ἠλεκτρονιακῶν ζευγῶν εἰς ἀρωματικῶς ὑποκαταστημένῃς ἀμίνῃς, με ἀποτέλεσμα τὴν τάσιν ἀνορθώσεως τῆς γωνίας σθένους, βάσει δεδομένων διπολικῶν ροπῶν. Ἐκ τοῦ πίνακος 5 καθίσταται φανερόν ὅτι ἡ διπολικὴ ροπή τῶν ἀμινῶν μειοῦται σταθερῶς διὰ τῆς ἐπὶ μᾶλλον καὶ μᾶλλον φαινωλιώσεως τῶν.

Πίναξ 5.

NH_3	1.46.10 ⁻¹⁸
$C_6H_5NH_2$	1.58.10 ⁻¹⁸
$(C_6H_5)_2NH$	1.30.10 ⁻¹⁸
$(C_6H_5)_3N$	0.0

Τῆς τριμεθυλαμίνης ἡ διπολικὴ ροπή ἀνέρχεται εἰς $0,7 \cdot 10^{-18}$ ἡ τριφαινωλαιμίνη στερεῖται πάσης πο-

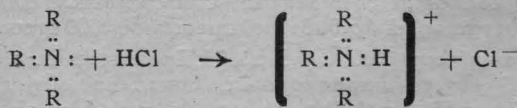
μοποιηθέντα μήκη κύματος, ἀπαραίτητα διὰ τὴν προεκβολὴν εἰς ἄπειρον μήκος κύματος

Ἡ ἠλεκτρονιακὴ πόλωσις τοῦ τριδιφαινωλομεθυλίου ὑπολογιζομένη προσθετικῶς ἀπὸ δεδομένα ἀτομικῆς διαθλάσεως δι' ἄπειρον μήκος κύματος¹⁾, δίδει τὴν τιμὴν τῶν 144,5 κ. ἐκ. Ἐὰν εἰς τὴν τιμὴν ταύτην προσθέσωμεν ἕνα 15%²⁾ διὰ τὴν ἀτομικὴν πόλωσιν, λαμβάνομεν διὰ τὸ σύνολον τῆς ἀτομικῆς ἠλεκτρονιακῆς πολώσεως τὴν τιμὴν τῶν 166,1 κ. ἐκ. ἡ ὁποία ὀλίγον μόνον εἶναι μικροτέρα τῆς πειραματικῶς εὑρεθείσης τιμῆς τῶν 168,7 κ. ἐκ. διὰ τὴν ὀλικὴν πόλωσιν. Κατὰ τὸν προσθετικὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἠλεκτρονιακῆς πολώσεως τοῦ τριδιφαινωλομεθυλίου, δὲν ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν ὅτι ἐν ἀνθρακοάτομον τούτου εὑρίσκεται εἰς ἰδιαιτέραν τρισθενῆ κατάστασιν καὶ εἶναι πιθανὸν νὰ ἀπαιτῆ διαφορετικόν, κατὰ τι μεγαλύτερον διαθλαστικὸν ἰσοδύναμον. Τοῦτο εἶναι πολὺ πιθανὸν καθόσον ἡδη ὁ Scheibler³⁾ προσδιώρισε τὴν μέχρι τοῦδε ἄγνωστον ἀτομικὴν διάθλασιν τοῦ δισθενοῦς ἀνθρακοατόμου, ἀπὸ πειραματικὰ δεδομένα καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς ἀκετάλης τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος $C(OC_2H_5)_2$, εἰς 3,5 κ. ἐκ. μεγαλύτερα τοῦ διαθλαστικοῦ ἰσοδυναμοῦ τῶν συνήθων τετρασθενῶν ἀνθρακοατόμων. Ἐκ τῶν ὑπολογισμῶν τούτων προκύπτει, ὅτι τὸ τριδιφαινωλομεθύλιον στερεῖται πολώσεως ἐκ προσανατολισμοῦ καὶ ἐπομένως διπολικῆς ροπῆς.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συμπεραίνομεν ὅτι αἱ ἐρευνηθεῖσαι ἐλεύθεραι ρίζαι στεροῦνται πολικότητος. Ἡ διὰ τοῦ ἐλευθέρου ἠλεκτρονίου προκαλουμένη μεσομερία καταφαίνεται εἰς τὰς ἐπομένῃς ὁριακὰς διατάξεις καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ τριφαινωλομεθυλίου.

ἰκότητος. Εἶναι πολὺ πιθανὸν καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην νὰ ἔχωμεν μίαν ὁμοιόμορφον κατανομὴν τοῦ μεμονωμένου ἠλεκτρονιακοῦ ζεύγους τοῦ ἀζώτου ὑπὲρ τὸ ὅλον μόριον τῆς τριφαινωλαιμίνης, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἐλεύθερων ριζῶν, με ἀποτέλεσμα τὴν ἐπιπέδωσιν διατάξιν τοῦ μορίου ταύτης.

Ἐκ τοῦ πίνακος 5 φαίνεται ἐπίσης ἀλματικὴ μείωσις τῆς διπολικῆς ροπῆς καὶ παραλλήλως με αὐτὴν ἡ ἀύξισις τοῦ ἠλεκτρομεροῦς φαινομένου, κατὰ τὴν μετάβασιν ἀπὸ τῆς διφαινωλαιμίνης εἰς τὴν τριφαινωλαιμίνην. Τοῦτο δύναται νὰ παραλληλισθῇ πρὸς τὴν ἀλματικὴν ἀύξισιν τῆς διαστάσεως τοῦ σταθεροῦ τετραφαινωλαιθανίου $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$ κατὰ τὴν φαινωλιώσιν του πρὸς ἑξαφαινωλαιθάνιον. Θὰ ἠδυνάμεθα ὡσαύτως νὰ δικαιολογήσωμεν τὴν ἔλλειψιν βασικῶν ἰδιοτήτων εἰς τὴν τριφαινωλαιμίνην ὁ σχηματισμὸς ἐνὸς ἀμμωνιακοῦ ἄλατος κατορθοῦται διὰ τῆς τοποθετήσεως ἐνὸς πρωτονίου εἰς τὸ μεμονωμένον ἠλεκτρονιακὸν ζεύγος τῆς ἀμίνης:



Τοῦτο βεβαίως εἶναι δυνατόν εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀλειφατικῶν ἀμινῶν, εἰς τὰς ὁποίας τὸ μονήρες ἠλεκτρονιακὸν ζεύγος τοῦ ἀζώτου εἶναι δεσμευμένον εἰς τὴν γωνίαν ἐνὸς τετραέδρου.

Εἶναι ὁμως τοῦτο ἀδύνατον εἰς τὴν περίπτωσιν ἀρωματικῶν ἀμινῶν, εἰς τὰς ὁποίας τὸ ἠλεκτρονιακὸν τοῦτο ζεύγος κατανέμεται ὑπὲρ τὸ ὅλον μόριον καὶ ἐπομένως δὲν ἐπιτυγχάνεται ὁ σύνδεσμος.

1) Fuchs u. Wolf, Dielektrische Polarisaton s. 258.

2) K. Wolf, Z. phys. Chem. (B) 2, 39 (1928).

3) Scheibler, B 59, 1026 (1926).

1) A. Lüttringhaus, A. 528, 230 (1937).

ZUSAMMENFASSUNG

Beitrag zum Problem der Mesomerie organ. Verbindungen

von Th. Yannakopoulos

In der Einleitung dieser Dissertation wird die Entwicklung der Theorien über die chemische Valenz, von den älteren Anfängen bis zu der neuesten wellenmechanischen Auffassung, dargelegt, worauf der Begriff der Mesomerie eingehend besprochen wird.

Im experimentellen Teil wird eine Anordnung beschrieben, welche gestattet die Dielektrizitätskonstanten und Dichten von Lösungen freier Radikale unter Ausschluss von Luftsauerstoff bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen zu ermitteln.

Im Falle der gemessenen Triphenylmethyl \rightarrow Hexaphenyläthan und Tribiphenylmethyl ergibt sich aus den erhaltenen Daten, dass diese freien Radikale ein Dipolmoment Null besitzen und dass sie somit nicht polar gebaut sein können. Dieser Befund muss

so gedeutet werden dass, das einsame Elektron des freien Radikals nicht an einer bestimmten Stelle des Moleküls lokalisiert ist, sondern über das ganze Molekül verteilt ist

Dieses Ergebniss steht in Einklang mit der Theorie von Hückel, nach welcher die Dissoziation der Hexaphenyläthane in die freien Triarylmethyle durch die Wechselwirkung dieses einsamen Elektrons mit den β -Elektronen der Arylreste unter gleichzeitiger Aufrichtung der Valenzen verursacht wird.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- G. Karagkouni, Φυσικοχημεία.
B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie 1938.
A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik 1938.
O. Fuchs und K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation.
E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie 1940.
Van Arkel und de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung 1931.
John Warren Williams, Molekulare Dipolmomente und ihre Bedeutung für die chemische Forschung 1930

ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

Υπό του Υφηγητού - Διδάκτορος ΑΝΑΣΤ. Α. ΧΡΗΣΤΟΜΑΝΟΥ, Χημικού

Τὰ κολλοειδή δὲν εἶναι ἰδιαίτερον εἶδος σωμάτων ἀλλ' ἅπασαι αἱ ὀργανικαὶ ἢ ἀνόργανοι ἐνώσεις δύνανται νὰ εὕρηται ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν. Ἐὰν ἀνευρίσκομεν τὰ κολλοειδῆ εἰδικῶς εἰς ἰδιαίτεραν χωρίαν ἐνώσεων, τοῦτο ὀφείλεται κυρίως εἰς τὸ ὅτι ἢ παραμονὴ τῆς κολλοειδοῦς καταστάσεως εἰς τὰ σώματα ταῦτα εἶναι μονιμότερα παρὰ εἰς ἄλλα.

Γενικῶς τὰ κολλοειδῆ ἀποτελοῦνται ἐκ δύο φάσεων, ἐκ τῶν ὁποίων ἢ μία εἶναι ὁ διαλύτης ἢ δὲ ἕτερα εὐρίσκεται ἐν διαλύσει ἢ ἐν αἰωρήσει ἐντὸς τῆς πρώτης. Τὸ μέγεθος τῶν σωματίων τῆς ἐν αἰωρήσει φάσεως κυμαίνεται μεταξὺ 0,1 μ. — 1,0 μ. ἢ καλύτερον μεταξὺ 1000—10 Å, τοῦτέστιν ἀποτελοῦνται ἐκ σωματίων διερχομένων διὰ τῶν ἠθμῶν καὶ μὴ δυναμένων νὰ παρατηρηθοῦν μικροσκοπικῶς οὐδὲ νὰ ὑποστοῦν διαπίδυσιν ἢ διάλυσιν. Σώματα μεγαλύτερα τοῦ 0,1 μ. εἶναι μικροσκοπικῶς ὀρατὰ καὶ δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ὀρατὰ ἐναιωρήματα. Ἀντιθέτως σωματῖα μικρότερα τοῦ 1,0 μ. μ. εὐναι νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἀποτελοῦντα τὴν ἀπαρτῆν πραγματικῶν διαλυμάτων. Ὡς ἐκ τούτου παλαιότερον ἐθεωροῦντο ὡς κολλοειδῆ ἐκεῖνα τὰ σώματα τῶν ὁποίων τὸ ἐν διαλύσει σωματίον ἐκυμαίνετο μεταξὺ 0,1 μ. — 1,0 μ. μ. Ἐπειδὴ ὁμοῦ ὀρισμένα σώματα π.χ. C₁₀₀ H₂₀₂ καίπερ ἔχοντα μήκος 130 Å οὐδόλως δεικνύουν κολλοειδεῖς ἰδιότητες, ἐνῶ ἀντιθέτως ἄλλα ὡς ἡ κυτταρίνη, με ἀριθμὸν πολυμερισμοῦ 3000 ἔχουσα νηματῖα μήκους 1500 Å (1,5 μ.) θὰ ἔπρεπε νὰ συγκαταλεχθῆ εἰς τὰ μικροσκοπικῶς ὀρατὰ καὶ οὐχὶ εἰς τὰ κολλοειδῆ, παρ' ὅλα ταῦτα ἂν καὶ δὲν εἶναι ὀρατῆ διότι ἢ διάμετρος τῶν νηματίων εἶναι μόλις 8 Å σχηματίζει τυπικὰ κολλοειδῆ διαλύματα. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον προετάθη ὑπὸ τοῦ Staudinger διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τῶν κολλοειδῶν οὐχὶ πλέον τὸ ἀπόλυτον αὐτὸ μέγεθος, ἀλλὰ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων ἅτινα ἀποτελοῦν τὸ μόριον τοῦ κολλοειδοῦς.

Οὕτω κατὰ τὸν Staudinger ὀνομάζομεν κολλοειδῆ ἐκεῖνα ὧν τὸ αὐτοτελὲς σωματίον ἢ μόριον ἀποτελεῖται ἐκ 10⁹—10¹⁰ ἀτόμων. Τούτου τεθέντος δυνάμεθα νὰ ὑποδιαίρῳμεν τὰ κολλοειδῆ εἰς δύο μεγάλας κατηγορίας.

1) Τὰ ὑγρόφοβα ἢ διασκεδασμένα κολλοειδῆ (Dispersoide) καὶ

2) Τὰ ὑγρόφιλα, ἅτινα ὑποδιαίρουνται εἰς μεγαλύτερομοριακὰ καὶ εἰς τὰ μικρομοριακὰ κολλοειδῆ.

I. Ὑγρόφοβα κολλοειδῆ.

Εἰς τὰ ὑγρόφοβα ἢ διασκεδασμένα κολλοειδῆ ἢ ἐν αἰωρήσει φάσει, εἴτε στερεὰ εἴτε ὑγρὰ εἶναι, εὐρηται συνήθως ἕνεκα τοῦ τρόπου τοῦ σχηματισμοῦ αὐτῆς, ὑπὸ διάφορα σχετικῶς μεγέθη, διὰ τὸν λόγον τοῦτον ὀνομάζονται τὰ ὡς ἄνω κολλοειδῆ καὶ πολυμορφα διασκεδασμένα κολλοειδῆ (Polydispers). Τὰ κολλοειδῆ ταῦτα π. χ. κολλοειδῆ μέταλλα, δύνανται νὰ ὑφίστανται ὡς τοιαῦτα μόνον ἐφ' ὅσον φέρουν ἠλεκτρικὸν φορτίον. Διὰ τῆς ἀπώσεως ἀντιτίθενται ἐπὶ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ὀρισμένον χρονικὸν διάστημα πρὸς τὴν συμπύκνωσιν αὐτῶν πρὸς μεγαλύτερα σωματῖδια, καὶ τὴν βαρύτητα, καὶ τὴν ἕνεκα τούτων διαχώρισιν τῶν δύο φάσεων.

Ἡ διαχώρισις αὕτη εὐρηται, ὡς εἶναι ἐνόητον, εἰς ἄμεσον σχέσιν πρὸς τὸ μέγεθος τοῦ σωματίου. Ὅσον μεγαλύτερα τὰ σωματῖα τῶν ὑγρόφοβῶν κολλοειδῶν, τόσο ἢ ταχύτες καθιζήσεως εἶναι μεγαλύτερα, ὡς γίνεται δῆλον ἐκ τοῦ τύπου:

$$v = \frac{r(s_1 - s_2)r^2g}{9\eta}$$

ὅπου $s_1 - s_2$ αἱ πυκνότητες τῶν δύο φάσεων, η ἢ ἰξότης¹⁾ τοῦ διαλύτου, r ἢ ἄκτις τῶν ἐν αἰωρήσει σωματίων καὶ g ἢ σταθερὰ τῆς βαρύτητος. Τὰ κολλοειδῆ ταῦτα δύνανται συνήθως νὰ σταθεροποιηθοῦν διὰ τῆς προσθήκης καὶ ἑτέρου κολλοειδοῦς, συνήθως ὑγροφίλου, καλουμένου κολλοειδοῦς σταθεροποιήσεως (Schutzkolloid) π. χ. ἀραβικὸν κόμι. Τὰ κολλοειδῆ σταθεροποιήσεως εἶναι συνήθως ἀντιθέτως ἠλεκτρικῶς φορτισμένα ἀπὸ τὴν ἐν ἐναιωρήσει φάσιν.

Τὰ ὑγρόφοβα κολλοειδῆ ἔχουσι τὰς ἐξῆς χαρακτηριστικὰς ἰδιότητες:

1) Εἶναι ὀρατὰ διὰ τοῦ ὑπερμικροσκοπίου καὶ δεικνύουν ἰσχυρὰς κινήσεις τοῦ Brown.

2) Ἐχουσιν ὀρισμένον ἠλεκτρικὸν φορτίον.

3) Κατακρημνίζονται διὰ μικροτάτων ποσοτήτων ἠλεκτρολυτῶν μὴ δυνάμενα νὰ ἀναδιαλυθῶσι.

1) Ὁ ὅρος «ἰξότης» τίθεται ἀντὶ τοῦ ἰξώδους.

- 4) Η ώσμοτική πίεσις είναι ελάχιστη.
5) Η ιξότης αυτών μόλις διαφέρει της υγρᾶς φάσεως.
Τὰ κολλοειδή ταῦτα δύνανται νὰ υποδιαιρεθοῦν εἰς πολλὰς κατηγορίας ὡς δεικνύει ὁ κατωτέρω πίναξ :

Φάσεις διαλύσεως	Αἰώρημα	Κατηγορία
ἀέριον	ὕγρον	ἀεριοσόλ, ἀτμός
ἀέριον	στερεόν	ἀεριοσόλ, καπνός
ὕγρον	ἀέριον	ἀφρός
ὕγρον	ὕγρον	γαλακτώματα
ὕγρον	στερεόν	διασκεδασμένα κολλοειδή
στερεόν	ἀέριον	στερεοὶ ἀφροί, λάβα
στερεόν	ὕγρον	στερεοὶ ἀφροί
στερεόν	στερεόν	στερεὰ κολλοειδή μίγματα

II. Ὑγρόφιλα κολλοειδή.

Τὰ ὑγρόφιλα κολλοειδή ἢ μοριακὰ κολλοειδή, εἶναι διαλυτὰ μεγαλομοριακὰ ἐνώσεις καὶ κέκτῃν τὰ ὡς καὶ τὰ ὑγρόφοβα πολυμορφία, ὡς ἐκ τούτου καλοῦνται καὶ πολύμορφα μεγαλομοριακὰ κολλοειδή. Γενικῶς καλοῦνται οὕτω τὰ σώματα τὰ ἔχοντα μοριακὸν βάρος ἄνω τῶν 10.000, ἀποτελουμένου τοῦ μορίου αὐτῶν ἐξ ἄνω 10^3 ἀτόμων. Ἡ σύνδεσις τῶν ἀτόμων μεταξύ των, πρὸς ἐπιτέλεσιν τοῦ μεγαλομοριακοῦ σώματιος, λαμβάνει χώραν διὰ πρωτευόντων δεσμῶν χημικῆς συγγενείας καὶ τὸ μεγαλομόριον ἔχει τὴν αὐτὴν κατ' ἀρχὴν δομὴν ὡς καὶ τὰ μόρια τῶν συνήθων χημικῶν ἐνώσεων.

Προλαμβάνοντες ἀναφέρομεν ὅτι τὸ μεγαλομόριον τοῦ ἰοῦ τῆς μωσαϊκῆς τοῦ καπνοῦ ἔχει βάρος $2,3 \cdot 10^7$ ἀποτελουμένου ἐκ $3 \cdot 10^6$ ἀτόμων, ἀπάντων συνδεδεμένων διὰ πρωτευόντων δεσμῶν χημικῆς συγγενείας. Τοῦτο εἶναι τὸ μεγαλύτερον μέχρι σήμερον γνωστὸν μεγαλομόριον, αἱ δὲ διὰ τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ μικροσκοπίου φωτογραφίαι τοῦ ἰοῦ πρέπει νὰ θεωρηθῶσιν ὡς ἀποτελοῦσαι αὐτὸ τοῦτο τὸ μεγαλομόριον αὐτοῦ. Ἐπίσης τὸ ὀξεικὸν γλυκογόνον με βάθμον πολυμερισμοῦ 5000 καὶ μορῶν βάρους 1.500.000 ἐνέχει εἰς τὸ μ. αὐτοῦ $1,8 \cdot 10^5$ ἄτομα συνδεδεμένα με πρωτεύοντας δεσμούς χημικῆς συγγενείας.

Ἡ χαρακτηριστικὴ καὶ εἰδικὴ διαφορὰ τῶν μεγαλομοριακῶν ἐνώσεων εἶναι ὅτι σχηματίζουν μὲ μίαν ὑγρὴν φάσιν κολλοειδῆ διαλύματα. Ἡ διαλυτότης αὐτοῦ τοῦ μεγαλομορίου δὲν ἔχει τόσον σχέσιν πρὸς τὸ μέγεθος τοῦ μορίου ὅσον πρὸς τὴν μορφήν καὶ τὴν χημικὴν σύστασιν αὐτοῦ. Οὕτω π. χ. ἡ διαλυτότης τῶν παραφινῶν μετὰ κανονικῆς ἀλύσου εἶναι διάφορος πρὸς τὴν τῶν ἔχουσῶν μὴ κανονικὴν ἄλυσον. Ἐνῶ αἱ πρῶται διαλύονται δυσκολώτερον σὺν τῇ αὐξήσει τοῦ μοριακοῦ αὐτῶν βάρους, αἱ δευτέραι δεικνύουν μεγάλην διαλυτότητα.

Ἐνεκα τούτου μεγαλομοριακὰ ὑψιπολυμερῆ σώματα (ὑψιπολυμερῆ καλοῦνται ἐκεῖνα τῶν μεγαλομοριακῶν σωμάτων ὧν τὸ μόριον ἀποτελεῖται ἐξ ἀλληλοδιαδόχου συνδέσεως ἐκ μίας καὶ τῆς αὐτῆς βασικῆς ἐνώσεως) ὡς τὸ καουτσούκ καὶ τὸ ὑδροκαουτσούκ καὶ αἱ ὑψιπολυμερεῖς πολυστυρόλαι με βάθμον πολυμερισμοῦ 5000 διαλύονται εὐκόλως μοριακῶς.

Αἱ χαρακτηριστικαὶ ιδιότητες τῶν ὑγροφίλων κολλοειδῶν εἶναι συνοπτικῶς αἱ ἑξῆς :

- 1) Ἐχουν μικρότατον ἠλεκτρικὸν φορῖον.
- 2) Εἶναι ἰσοσταθεραὶ, τούτεστιν κατακρημίζονται εἰς τὸ ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον.
- 3) Ἡ κατακρήμνισις διὰ ἠλεκτρολυτῶν ἀπαιτεῖ μεγάλην ποσότητα αὐτῶν. Χαρακτηριστικὴ εἶναι ἡ σειρά τῶν ἰόντων δι' ὧν ἐπέρχεται κατακρήμνισις αὐτῶν.
- 4) Ἡ ιξότης εἶναι μεγάλη παραλάσσει ὁμοῦς διὰ

τῆς παρόδου τοῦ χρόνου, διὰ προθερμάνσεως, πίεσεως, ἢ καὶ μηχανικῆς ἐπεξεργασίας.

- 5) Κατακρημνιζόμενα ἀναδιαλύονται.
- 6) Ἐχουσιν ὑψηλὴν ὡσμοτικὴν πίεσιν καὶ φέρουν τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα.

7) Χρησιμεύουν ὡς κολλοειδῆ σταθεροποιήσεως. Εἰς τὰ ὑγρόφιλα μεγαλομοριακὰ κολλοειδῆ ἀνήκουν τὰ λευκώματα, οἱ πολυσακχαρίται, τὸ καουτσούκ καὶ τὰ συνθετικά ὑψιπολυμερῆ. Παρ' ὅλα ταῦτα ὑπάρχουσιν ὠρισμένοι ἐξαιρέσεις. Οὕτω τὸ γλυκογόνον καὶ διάφοροι πρωτεῖναι δὲν ἔχουσιν μεγάλην ιξότητα ἐνῶ ἀναμφιβόλως ἀνήκουσιν εἰς τὰ ὑγρόφιλα κολλοειδή.

Ὡς καὶ ἐν ἀρχῇ ἀναφέραμεν τὰ μεγαλομοριακὰ κολλοειδῆ ἔχουσι κατ' ἀρχὴν τὴν αὐτὴν δομὴν τοῦ μορίου αὐτῶν ὡς καὶ τὰ χαμηλὸν μοριακὸν βάρος ἔχοντα σώματα, τῆς κυρίας διαφορᾶς ὑπαρχούσης εἰς τὸ ὅτι τὸ σχῆμα τοῦ μορίου αὐτῶν ἐπιδρᾷ τὰ μάλλα ἐπὶ τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν σχηματιζομένων ἕνεκα τούτου κολλοειδῶν διαλυμάτων.

Ὁ ἀριθμὸς τῶν μεγαλομοριακῶν ἐνώσεων εἶναι πρακτικῶς σχεδὸν ἀπείρου. Λαμβανομένου ὑπ' ὄψει ὅτι ὁ μὴ κολλοειδῆ διαλύματα σχηματίζων ὕδρογονάνθραξ $C_{1000}H_{2002}$ μοριακοῦ βάρους 14002 ἔχει 10^{20} ἰσομερῆ, εἶναι φανερόν ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰσομερῶν εἰς τὰς τυπικῶς κολλοειδῆ διαλύματα σχηματιζόμενα οὐσίας π.χ. καουτσούκ ἢ πρωτεΐνας με δεκάκις ἀνώτερον μοριακὸν βάρος, πρέπει νὰ εἶναι κολλοσιαῖος. Εἰς τοῦτο πρέπει νὰ προσθέσῃ τις, ὅτι τὰ μεγαλομοριακὰ κολλοειδῆ δύνανται νὰ ὑπάρχουσι ὑπὸ ὁμοιοπολικῆν ἢ ἑτεροπολικῆν μορφήν. Ἐπίσης ἐπέρχεται μεταβολὴ τοῦ ὁμοιοπολικοῦ χαρακτήρος ἐνίων ἐνώσεων διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς ὑδροξυλικῆς ὁμάδος.

Πλὴν τῶν τυπικῶς μεγαλομοριακῶν σωμάτων, οἷον αἱ πρωτεῖναι τῶν ὀστέων τὴν δομὴν εἶναι δύσκολον νὰ διερευνηθῶμεν, τὰ ὑψιπολυμερῆ σώματα, ἰδίως τὰ συνθετικά τοιαῦτα, παρέχουν προσφορώτερον ἔδαφος ἐρεύνης. Εἰς τὰ ὑψιπολυμερῆ ταῦτα, αὐτὰ σχηματίζονται διὰ συνδέσεως τῶν πρωτευόντων δεσμῶν χημικῆς συγγενείας, μεγάλου ἀριθμοῦ μέχρι πολλῶν χιλιάδων μορίων μίας καὶ τῆς αὐτῆς χαμηλὸν μοριακὸν βάρος ἐχούσης ὀργανικῆς ἐνώσεως, ἀνήκουν αἱ πολυστυρόλαι, αἱ πολυβουταδιέναι, αἱ πολυακρολεῖναι, τὰ πολυβινιλοχλωρίδια, τὰ πολυαιθυλενοξειδία κ.λ.π.

Τὰ ὑψιπολυμερῆ σώματα εἶναι δυνατόν ὁμοῦς νὰ μὴ ἀποτελοῦνται ἐκ μίας καὶ τῆς αὐτῆς βασικῆς ἐνώσεως, ἀλλὰ ἐκ δύο διαφορῶν ἐναλλάξ, ὅποτε καλοῦνται, κατὰ τὸν Staudinger, ἑτεροπολυμερῆ. Τέλος ὑπάρχει καὶ ἑτέρα ὁμάς ὑψιπολυμερῶν ἧτις ἀποτελεῖται ἐκ τῶν προϊόντων συμπικνώσεως πολυεστέρων πολυδυνάμων ἀλκοολῶν καὶ ὀξέων ὡς καὶ ἡ τῶν πολυαμιδῶν ἐκ διαμικῶν καὶ πολυδυνάμων ὀξέων.

Παράδειγμα ἐν τῇ φύσει τῶν ὑπαρχόντων ὑψιπολυμερῶν εἶναι ἡ κуттарίνη, τὸ ἄμυλον καὶ τὸ γλυκογόνον, αὐτὰ ἀποτελοῦνται ἐξ ὁμάδων γλυκόζης, ἐπίσης τὸ καουτσούκ καὶ ἡ γουταπέρκα, ἀποτελοῦμενα ἐκ μορίων ἰσοπρενίου.

Μέχρι πρό ὀλίγου ὁμιλοῦσαμεν περὶ τῆς κуттарίνης, μεταστυρόλης κ.λ.π. ὡς ἐνιαίων σωμάτων. Κατὰ τὸν Staudinger τοῦτο δὲν εἶναι ὀρθόν, τῶν σωμάτων τούτων ἀποτελουμένων ἐκ συμπλεγμάτων μεγαλομορίων διαφόρου μεγέθους πολυμερισμοῦ, οὕτως ὡστε πρέπει νὰ εἰσαχθῇ ὁ ὅρος ὁμόλογα ὑψιπολυμερῆ. Διὰ τοῦ ὅρου τούτου προσδιορίζομεν ἐνώσεις μεγαλομοριακᾶς τῆς αὐτῆς μὲν δομῆς καὶ χημικῆς συνθέσεως, ἀλλὰ διαφόρου μεγέθους μεγαλομορίου. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει οὐχὶ μόνον διὰ τὰ φυσικὰ ὑψιπολυμερῆ ἀλλὰ καὶ διὰ τὰ συνθετικά τοιαῦτα. Σχετικῶς

- 1) Ὁρισμένα εἶδη καουτσούκ ἀποτελοῦνται ἐκ νιτριλίου τοῦ ἀκρυλικοῦ ὀξέος καὶ βουταδιενίου.

είναι χαρακτηριστικά αι **καμπύλαι διανομής** της πολυμερούς καταστάσεως εν σχέσει προς το μοριακόν βάρος.

Τά υγρόφιλα μεγαλομοριακά κολλοειδή σχηματίζουν, εντός οργανικών διαλυτικών μέσων, οργανοσόλας, όταν δέ εις το υδωρ, υδροσόλας. Δυνάμεθα συναφώς να διακρίνωμεν τρείς συγκεκριμένας ομάδας.

1) **Τά όμοιοπολικά μεγαλομοριακά κολλοειδή.** Ταύτα σχηματίζουν οργανοσόλας. Εις την κλάσιν ταύτην ανήκουν τά ύψιπολυμερή κολλοειδή του πολυϊσοβουτυλενίου πολυστυρωλών, πολυμερείς αιθέρες και έστερες, πολυβινυλικοί αιθέρες και πολυβινυλοχλωρίδια και έκ των φυσικών ύψιπολυμερών τό καουτσούκ, οί έστερες και οί αιθέρες τής κυταρίνης.

2) **Έτεροπολικά μεγαλομοριακά κολλοειδή.** Ταύτα διαλύονται ένεκα του έτεροπολικού των χαρακτηριστος εις τό υδωρ, ούχι όμως και εις οργανικά διαλυτικά μέσα. Ός έκ τούτου τά σώματα ταύτα σχηματίζουν υδροσόλας. Ένταύθα ανήκουν αι πρωτεΐναι, άλατα μεγαλομοριακών οξέων ως τά πολυσακχαρικά οξέα, π.χ. αι πηκτίναι, και άλατα μεγαλομοριακών βάσεων σχηματίζουσάν πολυκατιόντα, π.χ. φωσφονικά άλατα του καουτσούκ, και τά συνθετικά πολυακρυλικά και πολυμετακρυλικά οξέα 1).

3) **Υδροξυλιούχα μεγαλομοριακά κολλοειδή.** Ταύτα είναι υδρόφιλα και αδιάλυτα εις οργανικά διαλυτικά μέσα σχηματίζοντα ως έκ τούτου υδροσόλας. Εις την ομάδα ταύτην ανήκουν τό γλυκογόνον, τό άμυλον και ή λιχηνίνη. Συνθετικά σώματα τής ομάδος ταύτης είναι αι πολυβινυλαλκοόλαι. Τό πολυακρυλικόν οξύ και τά πολυσακχαρικά οξέα, έφ' όσον δέν σχηματίζουν άλατα δέν έχουν τον έτεροπολικόν χαρακτήρα τής ομάδος 2, και διά τούτο κείνται μεταξύ τής ομάδος 2 και 3. Όφείλομεν να τογίσωμεν ότι υπάρχουναι και τινά έχοντα όμοιοπολικά και έτεροπολικά ιδιότητα π. χ. ώρισμένα πρωτεΐναι. Τούτο ίδίως συμβαίνει όταν ό αριθμός των σχηματίζουσάν ιόντα ομάδων είναι πολύ μικρός εν σχέσει προς τό όλον μόριον ούτως ώστε ή εμφάνισις των ιδιοτήτων αυτών δέν είναι καταφανής.

Υγρόφιλα κολλοειδή αποτελούμενα έκ μορίων μες και τής αύτης ένώσεως χαμηλού μοριακού βάρους συνδεδεμένα μεταξύ των διά δευτερευόντων δεσμών χημικής συγγενείας ή διά δυνάμεων **van der Waals** κατ' αντίθεσιν προς τά μοριακά κολλοειδή, άτινα είναι συνδεδεμένα διά πρωτευόντων δεσμών χημικής συγγενείας, **καλούνται μικελλιοειδή ή υπερμοριακά κολλοειδή.** Τά μικελλιοειδή κολλοειδή φέρουν συνήθως ηλεκτρικόν φορτίον όπερ είναι ίδιον αυτών τούτων των μορίων των σχηματίζουσάν τό κολλοειδές ένώσεως, και δέν είναι απότοκον, ως τό φορτίον των διασκεδασμένων κολλοειδών, τής αντίθετου ηλεκτρικής φορτίσεως τής υγρής φάσεως ή του κολλοειδοϋς σταθεροποιήσεως. Αί οργανικά ένώσεις αϊτινες δύνανται να σχηματίσουν μικελλιοειδή, αποτελούνται από έν κατά τό μάλλον ή ήτιον εύμέγεθες σύμπλεγμα οργανικόν, και μίαν μικράν ομάδα δυναμένην να σχηματίση ιόντα. Τοιαύτα σώματα είναι άλατα των άνωτέρων λιπαρών οξέων, ως και άλατα τεταρτογενών άμμωνιακών βάσεων μετ' άνωτέρων άλειφατικών υπολοίπων. Σάπωνες περιέχοντες 12 — 14 άτομα άνθρακος εις την άλειφατικήν άλυσον, και τό τετραμεθυλοχλωριούχον άμμόνιον, σχηματίζουν έτι πραγματικά διαλύματα. Από του αριθμού όμως τούτου των άτόμων άνθρακος και άνωτέρω, ή διάλυσις των μορίων εντός του ύδατος, λαμβάνει την μορφήν κολλοειδοϋς διαλύσεως.

Κατά την περίπτωσιν ταύτην τά μόρια του κολλοειδοϋς συνδεδεμένα μεταξύ των διά δυνάμεων **van der Waals** σχηματίζουν υπερμοριακά σωματίδια των όποιων τά υδρόφοβα μέλη, τουτέστιν ή άλειφα-

τική άλυσος, στρέφονται προς τά έξω, ένω προς τά έξω εύρηται αι ιοντογόνοι υδρόφιλοι ομάδες. Τά τοιαύτα σωματίδια καλούνται μικέλλια. Ός έκ τούτου ή υδρόφιλος επιφάνεια εύρίσκεται εν πραγματική διάλυσει ένω τό έσωτερικόν εύρίσκεται εν διαλύσει υπό κολλοειδή μορφήν. Τά μικελλιοειδή ταύτα καλούνται σαπωνοειδή μικελλιοειδή, ή και γενικότερον κολλοειδείς ηλεκτρολύται, ούχ ήτιον όμως ό όρισμός οϋτος όφείλει να δοθής μόνον εις τά έτεροπολικά μοριακά κολλοειδή.

Χαρακτηριστικά είναι αι διαφοραί μεταξύ των μικελλιοειδών κολλοειδών και των πρότερον αναφερθέντων μεγαλομοριακών κολλοειδών. Ούτω ένω τό μέγεθος του μορίου των πρώτων έπηρεάζεται διά τής άραιώσεως ή πυκνώσεως του διαλύματος και είναι εύπαθές εις την προσθήκην ηλεκτρολυτών, εις τά κολλοειδή διαλύματα των μεγαλομοριακών κολλοειδών, τό μέγεθος του μορίου αυτών παραμένει άμετάβλητον μη έπηρεαζόμενον έκ τής πυκνώσεως.

Διά τής άνωψώσεως τής θερμοκρασίας, τό μικέλιον διασπάται εις μικρότερα τεμαχίδια, ή τοιαύτη διάσπασις είναι όμως άμφίδρομος, άτε έλαττώμενης τής θερμοκρασίας, άνασχηματίζονται τά μικέλλια εις τό πρότερον αυτών μέγεθος. Τό τοιοϋτον δέν συμβαίνει εις τά μεγαλομοριακά κολλοειδή. Η μείωσις ή αύξησις του μεγέθους των μικελλίων γίνεται καταφανής έκ τής παραλλήλου αύξομείωσεως τής ιξότητος συμβαδίζουσης μετ' αύξήσεως ή έλάττώσεως τής θερμοκρασίας. Παρόμοια προς τούς σάπωνας μικέλλια, σχηματίζουν και χρωστικά τινες, αϊτινες έχουν μικρόν μόνον αριθμόν ιοντογόνων ομάδων, και είναι σταθερότεροι των σαπωνοειδών μικελλίων, καθ' ότι τά μόρια τούτων δέν συγκρατούνται μόνον υπό δυνάμεων **van der Waals** αλλά και διά των δευτερευόντων δεσμών χημικής συγγενείας έκπορευομένων έκ των **OH** ή **NH₂** ομάδων του μορίου αυτών.

Έν αντίθεσει προς τά υδρόφιλα μικελλιοειδή κολλοειδή υπάρχουναι τινά εις ά οι όροι διαλυτότητος είναι άνεστραμμένοι. Τουτέστι τά οργανικά μέλη του μορίου διαβρέχονται καλώς, ένω ή ιοντογόνοι ομάδες εύρηται έστραμμένοι προς τά έξω του μορίου του μικελλίου, ένω αι οργανικά διαλυμένα, προς τά έξω, π. χ. διάλυμα τετραϊσοαμυλαμωνιοϊώδιου εντός τετραχλωριούχου άνθρακος.

Εις ώρισμένα υγρά ως π.χ. τό οινόπνευμα, είναι δυνατόν αι περισσότεραι των εις έξτερα διαλυτικά μέσα κολλοειδή διαλύματα σχηματίζουσαι οργανικά ένώσεις να διαλύωνται εις πραγματικά χαμηλού μοριακού βάρους ένώσεις.

Και ήδη γεννάται τό έρώτημα, αν είναι δυνατόν να σχηματισθούν μικέλλια έκ μεγαλομοριακών κολλοειδών, τουτέστι να σχηματισθούν υπερμοριακά σωματίδια αποτελούμενα έκ μεγαλομορίων συνδεδεμένων μεταξύ των διά δευτερευόντων δεσμών χημικής συγγενείας. Τό τοιοϋτον έβεωρήθη συμβαίνον κατά πρώτον δι' ώρισμένα κολλοειδή νηματροειδοϋς κατασκευής.

Σφαιροκολλοειδή και νηματροειδή μεγαλομοριακά κολλοειδή.

Εις τά προηγούμενα έξητάσαμεν κυρίως τά κολλοειδή από τής άπόψεως του μεγέθους του μορίου αυτών και του είδους των συγκρατουσάν τά μόρια του κολλοειδοϋς σώματος δυνάμεων. Ηδη πρέπει να έξετάσωμεν τό σχήμα, προκειμένου είτε περι των μεγαλομοριακών, είτε περι των μικελλιοειδών κολλοειδών σωματίων.

Ός είναι εύνόητον, και δεδομένου του μεγέθους του κολλοειδοϋς σωματίου, είναι φυσικόν ότι ή εν τω χώρω δομή αυτού είναι δυνατόν να λάβη τρείς διαστάσεις.

1) Πολυμετακρυλικοί έστερες αποτελούν την ύαλον Plexiglas.

1) Τα κολλοειδή σωμάτια παρουσιάζουν το αυτό μέγεθος και προς τας τρεις διαστάσεις. Τα κολλοειδή ταύτο καλούνται σφαιροκολλοειδή, υποδιαίρουμένα εις σφαιρομοριακά μεγαλομοριακά και σφαιρομοριακά μικελλοειδή. Πρότυπον τοιούτου σώματος μικελλοειδούς ανήκον εις τὴν ἀνόργανον φύσιν εἶναι ὁ ἀδάμας.

2) Κολλοειδή με ἐπιφανειακὴν δομὴν, τουτέστιν δομὴν πρὸς δύο διαστάσεις, δὲν εἶναι γνωστά, τούναντιον εἰς τὴν ἀνόργανον φύσιν ὁ γραφίτης κέκτῃται τὴν ἰδιότητα ταύτην.

3) Κολλοειδή με δομὴν πρὸς μίαν κατεύθυνσιν. Τα τοιαῦτα καλοῦνται νηματοειδή κολλοειδή.

4) Νηματοειδή κολλοειδή ἄτινα φέρουν διακλαδώσεις καὶ οὕτω ἀποτελοῦν διάμεσον βαθμίδα μεταξύ 1 καὶ 3.

Εἶναι ἀξιοπερίεργον ὅτι τὰ σφαιροκολλοειδή ἀνευρίσκονται κυρίως ἐν τῇ φύσει. Συνθετικῶς δὲν παρεσκευάσθησαν σφαιροκολλοειδή μέχρι σήμερον. Σχετικὰ ἐργασίαι ἐπὶ τῶν φαινοπλαστῶν καὶ ἀμινοπλαστῶν δὲν ἔδωκαν συγκεκριμένα ἀποτελέσματα.

Εἰς τὴν τάξιν τῶν σφαιροκολλοειδῶν ὑπάγονται κυρίως τὸ γλυκογόνον καὶ τὰ παράγωγα αὐτοῦ, ὡς καὶ πρωτεΐναι, ὅσον ἡ ὄλεουκωματίνη, αἰμοσφαιρίνη, μυσόγονον κ.λ.π. Ἀντιθέτως τὰ νηματοειδή κολλοειδή γὰρ μὲν ἀντιπροσωπεύονται ἐν τῇ φύσει, οὐχ' ἥττον διως εἰς αὐτὰ ἀνήκει ἡ μεγάλη χωρία τῶν μεγαλομοριακῶν ὑψιπολυμερῶν, ἄτινα δύνανται συνθετικῶς νὰ παρασκευασθῶσιν. Εἰς τὰ φυσικῶς ἀπαντῶντα νηματοκολλοειδή, ὑπάγονται ἡ κυτταρίνη καὶ τὰ παράγωγα αὐτῆς, αἱ μανᾶναι, ἡ λειχηνίνη, αἱ πηκτίναι καὶ ἐκ τῶν λευκωμάτων τὸ κολλαγόγον, αἱ κερατίναι, ἡ ὠσφαιρίνη, τὸ ἰνυόγονον, ἡ μυσίνη καὶ τὸ καουτσούκ. Συνθετικὰ νηματοκολλοειδή εἶναι, μεταξύ ἄλλων, αἱ πολυστερόλαι, τὰ πολυβινυλοχλωρίδια, αἱ πολυβινυλικαὶ ἐνώσεις τοῦ δξεικοῦ δξέος, τὰ παράγωγα τῶν πολυακρυλικῶν ὀξέων, αἱ πολυαμιδαὶ κ.λ.π. Ἀντιπρόσωποι τῶν διακλαδουμένων νηματοκολλοειδῶν εἶναι τὸ ἄμυλον, ἐκ δὲ τῶν συνθετικῶν σωμάτων τὸ συνθετικὸν καουτσούκ.

Τέλος, εἰς τὰ νηματοκολλοειδή ὑπάγονται καὶ τὰ σαπωνοειδή μικέλλια, καθ' ὅτι τὸ ἐξ ἀλειφατικῶν ἀλάτων ἀποτελούμενον σωματιδίον αὐτῶν ἀξάνεται κυρίως κατὰ μίαν διεύθυνσιν.

Ὁ Staudinger ὑποδιαιρεῖ τὰ νηματοκολλοειδή εἰς τρεῖς κατηγορίας, ἀναλόγως τοῦ μήκους τῶν νηματίων καὶ τοῦ βαθμοῦ πολυμερισμοῦ αὐτῶν.

1) **Ἡμικολλοειδή:** Ταῦτα ἔχουν μοριακὸν βάρος κάτωθι τῶν 10.000. Βαθμὸς πολυμερισμοῦ 10—100. Μῆκος νηματίου 25—300 Å. Εἰς στερεάν κατάστασιν τὰ σώματα ταῦτα παριστοῦν κόνιν διαλυομένην ἕνευ διόγκωσως, καὶ ἥτις δὲν δεικνύει ἰνώδη σύστασιν. Αἱ διαλύσεις αὐτῶν δὲν δεικνύουν τὰς τυπικὰς κολλοειδεῖς ἰδιότητες, ἔχουσαι μετρίαν ἰξότητα διαπιδουσαι διὰ τῶν μεμβρανῶν.

2) **Μεσοκολλοειδή:** Ταῦτα ἔχουσι βαθμὸν πολυμερισμοῦ 100—500 καὶ μέλη ἀλύσου 200—2500. Κέκτῃται τυπικὰς κολλοειδεῖς ἰδιότητες.

3) **Εὐκολλοειδή:** Τὰ μέλη τὰ ἀποτελοῦντα τὰ μεγαλομόρια εἶναι ἄνω τῶν 2.000, ὁ βαθμὸς τοῦ πολυμερισμοῦ περὶ τοὺς 3.000 καὶ τὸ μῆκος τῶν νηματίων κυμαίνεται ἄνω τῶν 3.000 Å.

Τὸ μεγαλύτερον νηματοειδές, ὅπερ ἀνευρέθη μέχρι σήμερον, εἶναι τὸ τῆς νιτροκυτταρίνης με βαθμὸν πολυμερισμοῦ 3.000 καὶ μῆκος 1,5 μ. Ἡ σύστασις τῶν κολλοειδῶν εἰς τὴν στερεάν κατάστασιν εἶναι ἰνώδης, κέκτῃται δὲ ἀπάσις τὰς τυπικὰς φυσικοχημικὰς ἰδιότητας τῶν κολλοειδῶν.

Διαφοραὶ καὶ ἰδιότητες τῶν σφαιροκολλοειδῶν καὶ νηματοκολλοειδῶν.

Τὰ μακρομοριακὰ σφαιροκολλοειδή εἶναι ἄμορφα σώματα κρυσταλλοποιούμενα εὐκόλως, π.χ. τὸ γλυκογόγον, τούναντιον τὰ νηματοκολλοειδή εἶναι στερεὰ

σώματα ἰνώδους κατασκευῆς. Ὅσον πλέον ἐπιμήκη τὰ νηματοειδή σωμάτια τοῦ κολλοειδοῦς, τόσον ἡ ἰνώδης σύστασις τούτου εἶναι πλέον καταφανής. Βραχέα νηματοειδή σωμάτια δὲν παρέχουν εἰς τὸ μόριον τοῦ κολλοειδοῦς τὴν σχετικὴν ἰνώδη σύνθεσιν καὶ στερεότητα. Ἐξαιρέσιν ποιοῦσιν ὠρισμένα ὑψιπολυμερῆ ἀποτελούμενα ἐξ ἐξαμεθυλενοδιαμίνης καὶ σεβακινικοῦ ὀξέος COOH (CH₂)₆ COOH (τεχνητὰ ὑφαντικὰ νήματα Nylon) ἄτινα ἐνῶ κέκτῃται νηματοειδῶν μικροῦ μεγέθους ἔχουσι ἰνώδη ὑφαντικὴν ἀνοτήν. Τοῦτο ὀφείλεται πιθανώτατα εἰς τὸ εἶδος τῆς χημικῆς συνδέσεως τῶν δύο τῶν πολυμερῶν τοῦτο ἀπαιτεῖζόντων ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Χαρακτηριστικὰ εἶναι αἱ διαφοραὶ μεταξύ σφαιροκολλοειδῶν καὶ νηματοκολλοειδῶν ὅσον ἀφορᾷ τὴν διόγκωσιν καὶ ἰξότητα.

Λέγοντες διόγκωσιν ἐννοοῦμεν τὸ φαινόμενον ἐκεῖνο κατὰ τὸ ὁποῖον ὠρισμένα στερεὰ σώματα μεγεθύνονται καὶ ἀξάνονται κατὰ τὸν ὄγκον διὰ προσλήψεως κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον μεγαλυτέρας ποσότητος διαλυτικοῦ μέσου, ἐνῶ συγχρόνως ἐπέρχεται μεταβολὴ εἰς τὰς φυσικὰς αὐτῶν ἰδιότητας. Ἡ διόγκωσις τῶν μεγαλομορίων δύναται νὰ λάβῃ χώραν ὑπὸ δύο μορφᾶς, ὑπὸ τὴν τριχοειδῆ ἢ ἐνδιάμεσον νηματοειδῆ (Intermicellar) καὶ δεῦτερον ὑπὸ τὸν τύπον τῆς μοριακῆς ἢ ἐνδονηματοειδοῦς (Intramolecular) Κατὰ τὴν τριχοειδῆ, ἡ ὑγρὰ φάσις εἰσχωρεῖ εἰς τὰ κενὰ καὶ εἰς τοὺς χώρους ὀρίβους νὰ διαβρέχῃ καὶ νὰ διαλύῃ τὰ μεγαλομόρια. Ἡ διόγκωσις αὕτη φθάνει μέχρις ὠρισμένου σημείου καὶ καλεῖται περιορισμένη διόγκωσις, ὡς αὕτη παρατηρεῖται εἰς ὠρισμένα φυσικὰ προϊόντα ὅσον τρίχες, ζωϊκὰ ἴνες, ἀλλὰ καὶ εἰς συνθετικὰ τοιαῦτα.

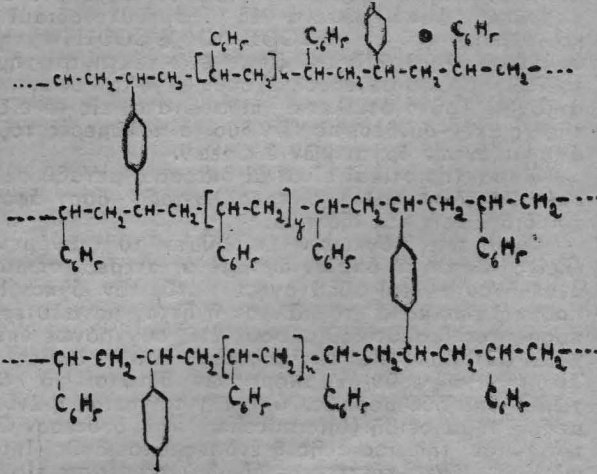
Κατὰ τὴν δευτέραν περιπτώσιν, τουτέστι τὴν μοριακὴν ἢ ἐνδονηματοειδῆ διόγκωσιν ἡ ὑγρὰ φάσις εἰσέρχεται οὐχὶ μόνον εἰς τοὺς κενοὺς χώρους καὶ τὰς ρωγμὰς τοῦ σώματος ἀλλὰ καὶ μεταξύ τῶν μορίων διαβρέχουσα καὶ διαλύουσα ταῦτα, ὅποτε προχωρεῖ μέχρι τελείας διαλύσεως τοῦ σώματος ἐντός τοῦ ὑγροῦ, καλεῖται δὲ ἀπεριόριστος διόγκωσις.

Εἶναι δυνατόν ὠρισμένα σώματα ἄτινα κατ' ἄρχας δε κνύουν μόνον περιορισμένην διόγκωσιν, μετὰ μηχανικὴν ἢ ἄλλην κατεργασίαν νὰ διαλύωνται τελείως καὶ ἕτερα σώματα ἀπεριόριστου διογκώσεως κατόπιν ὠρισμένων ἐπιδράσεων νὰ καταστοῦν περιορισμένως διογκούμενα, ὡς π.χ. τὸ καουτσούκ. Τὰ νηματοειδή μεγαλομόρια τοῦ καουτσούκ, συνδέονται ἀνάμεταξύ των διὰ ἐλαχιστοτάτου ἴσως ἀριθμοῦ γεφυρῶν αἰτινῆς σὺν τῷ χρόνῳ εἴτε διὰ τῆς αὐτοοξειδώσεως, εἴτε καὶ διὰ θερμάνσεως ἀξάνονται τὸν ἀριθμὸν διὰ σχηματισμοῦ γεφυρῶν O ἢ S ἢ SC₁, ὅποτε τὸ καουτσούκ ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συνδέσεων καθίσταται ἥττον διογκούμενον ἢ διαλυτόν. Ἐὰν νῦν τὸ οὕτω δυσκόλως διαλυτὸν καουτσούκ ὑποστῇ ἐντατικὴν μηχανικὴν μάλαξιν, ἐπέρχεται διάσπασις τῶν νηματοειδῶν μεγαλομορίων καὶ τῶν αὐτῶν συνδεουσῶν γεφυρῶν, συνεπεία δὲ τούτου μετατρέπεται εἰς τοιοῦτον με ἀπεριόριστον διόγκωσιν καὶ καθίσταται διαλυτόν.

Ἡ ἐπίδρασις αὕτη τῶν μεταξύ τῶν νηματοειδῶν μεγαλομορίων γεφυρῶν γίνεται καταφανεστέρα εἰς τὰ συνθετικὰ ὑψιπολυμερῆ σώματα καὶ ἔχει ἐρευνηθῆ εἰδικῶς εἰς τὰ ὑψιπολυμερῆ τῆς στυρόλης. Οὕτω ἐνῶ ἡ καθαρὰ στυρόλη πολυμερίζεται πρὸς ὑψιπολυμερῆ διαλυτά, τοῦτο δὲν συμβαίνει ἐάν προστεθῇ εἰς τὴν στυρόλην πρὸ τοῦ πολυμερισμοῦ ἐλαχίστη ποσότης π-διβινυλοβενζολίου. Τὸ σχηματιζόμενον ἑτεροῦψιπολυμερές ἀποτελεῖται τότε ἐκ νηματοειδῶν μορίων συγκρατούμενων μεταξύ των διὰ γεφυρῶν διβινυλοβενζολίου ὡς δεικνύει τὸ σχ. 1.

Ἐὰν ἀξηθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν γεφυρῶν διὰ προσθήκης μεγαλυτέρας ποσότητος διβινυλοβενζολίου τὸ ἑτεροῦψιπολυμερές καθίσταται ἐπὶ μᾶλλον καὶ μᾶλλον δυσδιάλυτον. Ἄρκουον ἤδη 0,0025 % π-διβινυλοβενζολίου ὅπως καταστήσουν τὸ ἑτεροῦψιπολυ-

μερές της στυρόλης με βαθμόν πολυμερισμού 1700 από άπειρορίστου διογκώσεως κολλοειδές, εις περιωρισμένης τοιούτου. Μηχανική διάσπασις των γεφυρών π.χ. δι' άλσεμου, επιφέρει και ένταυθα όπως



Σχ. 1

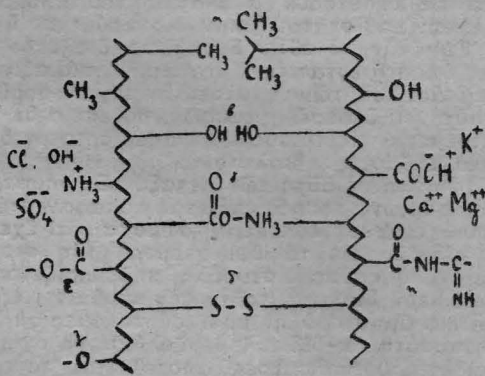
και εις το καουτσούκ μεταβολήν προς άπειρορίστου διογκώσεως κολλοειδές.

Αί μεταξύ των νηματομορίων γέφυραι είναι δεσμοί πρωτευούσης χημικής συγγενείας, είναι όμως δυνατόν να σχηματίζονται γέφυραι και δευτερευόντων δεσμών χημικής συγγενείας, υπό την προϋπόθεσιν όμως ότι δεν διασπώνται κατά την διάλυσιν. Τοιούτοι δευτερευόντες δεσμοί εύρισκονται ίδιως εις τὰ νηματομόρια πολυσακχαρικών ένώσεων.

Μεγάλην σημασίαν κέκτηνται κατ' ένιους συγγραφείς αί ένδιάμεσαί αὐταί γέφυραι και συνδέσεις εις τὰς πρωτεΐνας, οστινες διακρίνουν:

- 1) Όμοιοπολικάς συνοχάς, τούτέστι την άλληλοεπίδρασιν των άλειφατικών ομάδων.
- 2) Έτεροπολικάς συνοχάς, τούτέστι τὰς έλξεις διπολικών ομάδων.
- 3) Έτεροπολικούς δεσμούς ήτοι σχηματισμόν αλάτων και έστερων.
- 4) Όμοιοπολικούς δεσμούς ήτοι σχηματισμόν γεφυρών.

Τ' άνωτέρω γίνονται καταφανέστερα εις το σχ. 2.



Σχ. 2

- α = όμοιοπολικαί συνδέσεις
- β = έτεροπολικαί συνοχαί
- γ = έτεροπολικοί δεσμοί, άλατα
- ϵ = " " " " έστερες
- δ, κ, ζ = όμοιοπολικοί δεσμοί, σχηματισμοί γεφυρών.

Αί διάφοροι δυνατότητες σχηματισμού γεφυρών και αί μεταξύ των διαφόρων ομάδων έλξεις, δύναται να επιφέρουν μεταβολάς εις τὸ μόριον των πρωτεϊνών ούτως ώστε τοῦτο ἀπὸ ἀπειρορίστου διαλυτότητος κολλοειδές νὰ μεταβληθῆ εἰς περιωρισμένης διαλυτότητος τοιούτου ἢ καὶ τ' ἀνάπαλιν. Ὡς ἐκ τούτου τούτου θὰ ἠδύνατο νὰ ἐξηγηθῶν αἱ διαφοραὶ τῆς φυσικοχημικῆς καταστάσεως εἰς τὸ μόριον μίᾶς καὶ τῆς αὐτῆς πρωτεΐνης.

Τόσον αἱ πρωτεΐναι, ὅσον καὶ τινὰ τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθέντων κολλοειδῶν, ἀνήκουν εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν κολλοειδῶν ἀπειρορίστου διογκώσεως μέχρι τελείας διαλύσεως. Αἱ σχετικαὶ δὲ παρατηρήσεις ἀπέδειξαν ὅτι ἅπαντα τὰ νηματοκολλοειδῆ, ὅσον τὰ ἐν τῇ φύσει εὕρισκόμενα ὅσον καὶ τὰ συνθετικῶς παρασκευαζόμενα, διογκοῦνται εἰς διαλυτὰ μέσα. Ὅσον μακρότερα τὰ νημάτια τόσον καὶ ὁ βαθμὸς τῆς διογκώσεως εἶναι μεγαλύτερος. Ἰδιαίτερος ἔντονος διογκώσις παρατηρεῖται εἰς τὰ ἐπιροπολικά νηματοκολλοειδῆ, π.χ. πολυακρυλικά ἄλατα, ξανθογενικὴν κυτταρίνην καὶ νηματοειδεῖς πρωτεΐνας. Κατὰ τὴν διόγκωσιν ἐλευθεροῦται θερμότης γενικῶς δὲ ἐκεῖνα τῶν διαλυτικῶν μέσων προκαλοῦν διόγκωσιν, ἅτινα διαλύουν τὰ μεγαλομόρια μετὰ τὴν θερμότητα διαλύσεως. Ἡ εἰδικωτέρα ἐξέταση τοῦ φαινομένου ἀποδεικνύει ὅτι τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ μέγα μήκος τῶν μεγαλομορίων καὶ δὴ τῆς ἐπιρογενείας ἐνεργείας αὐτῶν φ, ἥτις καὶ ἰσοῦται πρὸς

$$\phi = (1/2) \cdot d \cdot \pi \cdot d$$

ὅπου l τὸ μήκος τοῦ νηματομορίου καὶ d ἡ διάμετρος αὐτοῦ. Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς σχέσεως τῆς διαμέτρου τοῦ νηματοειδοῦς πρὸς τὸ μήκος αὐτοῦ ἢ ἐπιφάνεια ἐνεργείας ἀντιπροσωπεύει ἐπιφάνεια κυκλικὴν ἐφ' ὅσον τὸ κολλοειδές κινεῖται ἐλευθέρως ἐν τῷ διαλυτικῷ ὑγρῷ. Τοῦτο συμβαίνει εἰς τὰ λύματα (sol). Ἐάν ὅμως ἡ ποσότης τοῦ ὑγροῦ ἢ ἡ πλῆθος τῶν μεγαλομορίων δὲν ἐπιτρέπει τὴν ἐλευθερὰν κίνησιν τοῦ νηματοειδοῦς ἐντὸς τῆς διαλυτοῦσιν φάσεως, τότε παρατηρεῖται τὸ φαινόμενον τῆς διογκώσεως καὶ ἡ ἰξότης τοῦ διαλύοντος ὑγροῦ αὐξάνεται. Τὸ φαινόμενον τῆς διαλύσεως τῶν μεγαλομορίων καὶ δὴ τῶν νηματοειδῶν ἄνευ ἐλευθέρως κινήσεως, παρατηρεῖται εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ πήκτωματος (gel).

Ὅσον μεγαλύτερον τὸ μήκος τῶν νηματοειδῶν, τοῦτέστιν ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ἐπιφάνεια ἐνεργείας αὐτῶν, ἐπὶ τοσοῦτον ἀργεῖ νὰ λάβῃ χώρα ἡ διόγκωσις, ἀλλὰ καὶ ἐπὶ τοσοῦτον εἶναι αὐτὴ ἐντονωτέρα. Ἐάν προστεθῆ τόσον διαλυτικὸν ὑγρὸν ὥστε τὰ νηματοειδῆ μεγαλομόρια νὰ δύνανται νὰ κινῶνται ἐλευθέρως, τότε ἐπέρχεται ἡ κατάστασις τοῦ λύματος τοῦ κολλοειδοῦς. Αἱ χαμηλοῦ μοριακοῦ βάρους ὀργανικαὶ ἐνώσεις διαλύονται ἄνευ διογκώσεως, καθ' ὅτι ἡ ἐπιφάνεια ἐνεργείας τοῦ μόριου αὐτῶν συμπίπτει σχεδὸν πρὸς τὸν ὄγκον αὐτοῦ, ὁπότε ὥστε δὲν χρειάζεται μεγάλη ποσότης ὑγροῦ ὥπως τοῦτο κινηθεῖ ἐλευθέρως.

Τὸ πήκτωμα ἐνὸς σώματος εἶναι μία ἰδιόρρυθμος κατάστασις μεταξύ στερεοῦ καὶ ὑγροῦ ἥτις, ὡς ἐπινηλειμένως ἐλέχθη, παρατηρεῖται μόνον εἰς τὰ νηματοειδῆ. Ἡ κίνησις τῶν νηματοειδῶν μεγαλομορίων καὶ περὶ τελείως διαλελυμένων δὲν δύναται εἰς τὸ πήκτωμα νὰ γίνῃ ἐλευθέρως πρὸς ὅλας τὰς κατευθύνσεις, ἀλλὰ μόνον περὶ τὸν κατὰ μήκος ἄξονα αὐτῶν.

Τὸ φαινόμενον τῆς διογκώσεως εἶναι ἴδιον τῶν γραμμωτῶν κολλοειδῶν, ἐνῶ τὰ σφαιροκολλοειδῆ διαλύονται εἰς τὰ διαλυτικὰ μέσα ἄνευ διογκώσεως. Αἱ διαλύσεις τῶν σφαιροκολλοειδῶν δὲν παρουσιάζουν τὰς ὑψηλὰς τιμὰς ἰξότητος οἷας παρουσιάζουν τὰ νηματοκολλοειδῆ. Γενικῶς διὰ τὰ ὁμοιοπολικά σφαιροκολλοειδῆ ἡ σχετικὴ ἰξότης (σχετικὴ ἰξότης $\eta_{sp} = \frac{t_1 - t_0}{t_0 \cdot c}$ ὅπου t_1 καὶ t_0 ἡ ταχύτης διελεύσεως τοῦ κολλοειδοῦς

διαλύματος και του διαλυτικού μέσου διά του Ιξομέτρου του Ostwald και t_0 και s_0 η πυκνότης του διαλύματος και του διαλυτικού μέσου) εξαρτάται εκ του μερικού όγκου της εν έναιωρήσει φάσεως Φ εντός του διαλυτικού μέσου $\eta_r = 1 + K \cdot \Phi$

Κατά τον Einstein το K Ισοῦται πρὸς 2,5, με τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ διάμετρος τῶν ἐν διαλύσει σφαιροειδῶν σωματίων εἶναι κατὰ πολὺ μεγαλύτερα τῆς τῶν μορίων τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, καὶ ὅτι ἐπίσης τὰ σφαιροκολλοειδῆ σωματῖα εἶναι τόσον μεγάλα ὥστε τὰ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτῶν ἀνευρισκόμενα ὑπὸ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου διαλελυμένα ἄτομα, νὰ μὴ εἶναι ἀνάγκη νὰ ληφθῶν ὑπ' ὄψει ἐν σχέσει πρὸς τὰ μὴ διαλελυμένα ἄτομα τὰ εὐρισκόμενα ἐντός τοῦ σφαιροειδοῦς μορίου. Ἐάν νῦν ἀντικαταστήσωμεν εἰς τὸν ἄνω τύπον τὸ $\eta_r - 1$ διὰ τῆς εἰδικῆς Ιξότητος (ἰδὲ κατωτέρω) τότε θὰ λάβωμεν τὴν κάτωθι ἐξίσωσιν:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot s = K = 0,0025$$

ὅπου s ἡ πυκνότης τοῦ μορίου τοῦ διαλελυμένου σώματος καὶ c ἡ ποσότης εἰς γραμμάρια εἰς 1 λίτρον διαλυτικοῦ μέσου. Ἡ τιμὴ 0,0025 ἰσχύει, κατὰ τὸν Einstein, γενικῶς διὰ τὰ σφαιροκολλοειδῆ. Εἰς διαλύματα πυκνότερα ἀπὸ 5% τὸ K εὐρίθαι κατὰ τι ἠὲξημένον. Ὁ ἀριθμὸς Ιξότητος K εἶναι σταθερὸς δι' ὅλα τὰ μέχρι σήμερον ἐξετασθέντα σφαιροκολλοειδῆ μὴ ἐξαρτώμενος ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ καὶ τοῦ μεγέθους τῶν διαλελυμένων σωματίων, τουτέστιν ἐάν ἐνυπάρχουν πολλὰ μόρια μικρᾶς διαμέτρου ἢ ὀλίγα μόρια μεγάλης διαμέτρου. Διὰ τὰ νηματοκολλοειδῆ δὲν ἰσχύει ἡ ὡς ἄνω σταθερά.

Μεταξὺ διαλυμάτων σφαιροειδῶν καὶ γραμμωτῶν κολλοειδῶν ὑπάρχει ἡ ἐξῆς διαφορὰ (εἰδικῆ Ιξότης καλεῖται ἡ ἀξῆσις τῆς τιμῆς τῆς Ιξότητος ἢ ἐπιφέρει ἐν τελείῳ διαλελυμένον κολλοειδὲς εἰς τὴν διαλύουσαν φάσιν). Ἡ εἰδικὴ Ιξότης η_{sp} τῶν γραμμωτῶν κολλοειδῶν ἀξάνει παραλλήλως πρὸς τὸ μέγεθος τῶν νημάτων, ἐνῶ ὡς εἶδομεν εἰς τὰ σφαιροκολλοειδῆ ἡ εἰδικὴ Ιξότης εἶναι, εἰς τῆς αὐτῆς πυκνότητος διαλύματα, ἀνεξάρτητος ἀπὸ τὸ μέγεθος τοῦ ἐναιωρουμένου σωματίου. Ἡ εἰδικὴ Ιξότης κατὰ τὸν Staudinger εἶναι τὸ πηλίκον τῆς διαφορᾶς τῆς Ιξότητος τοῦ κολλοειδοῦς καὶ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου διὰ τῆς Ιξότητος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, ἦτοι:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_c - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta_c}{\eta_0} - 1$$

ὅπου η_c = ἡ Ιξότης τοῦ διαλύματος, η_0 = ἡ Ιξότης τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

Ὁ βαθμὸς τῆς Ιξότητος τῶν νηματοκολλοειδῶν κατόπιν πολυαριθμῶν παρατηρήσεων κατέστη δυνατόν νὰ προσδιορισθῇ ὅτι εἶναι ἀνάλογος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν τὴν ἄλυσον τοῦ μεγαλομορίου σχηματίζοντων ἀτόμων n ἐπὶ μίαν σταθερὰν $K_{\alpha\mu}$, ἣτις ἰσοῦται πρὸς τὸ πηλίκον τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν σώματος διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν τὴν ἄλυσον τοῦ μεγαλομορίου σχηματίζοντων ἀτόμων

$$Z\eta = \frac{\eta_{sp}}{c} \cdot s = K_{\alpha\mu} \cdot n$$

Ὡς ἐκ τούτου βλέπομεν ὅτι ἡ Ιξότης τῆς αὐτῆς πυκνότητος νηματοειδῶν κολλοειδῶν εξαρτᾶται κυρίως ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ n , καὶ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς εἰδικῆς χημικῆς συστάσεως τοῦ κορρομοῦ ἢ συνδέσεως τῶν συνιστῶντων τὸ νηματοειδὲς μορίων, ἀλλὰ ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ συσχέτισις γίνεται μεταξὺ νηματοειδῶν κολλοειδῶν τοῦ αὐτοῦ τύπου καὶ τελείως διαλελυμένων. Πάντως ὀρθόν εἶναι ὅπως αἱ ἐξετάσεις λαμβάνουν χώραν εἰς ὁμόλογα ὑψιπολυμερῆ καὶ ὅχι εἰς διαφόρου χημικῆς συστάσεως νηματοειδῆ, ὅποτε ἡ συσχέτισις εἶναι κατὰ πολὺ δυσκολωτέρα.

Τὰ ἑτεροπολικά σφαιροκολλοειδῆ π.χ. ὠλεουκωματίνη καὶ ξανθογενικὴ κυτταρίνη δὲν ἀφίστανται τῶν ὁμοιοπολικῶν σχετικῶς πρὸς τὴν Ιξότητα ἣτις καὶ ἐνταῦθα εἶναι ἀνάλογος τῆς σχέσεως τοῦ ὀλικοῦ ὄγκου τῶν κολλοειδῶν πρὸς τὸν ὄγκον τοῦ διαλύτου καὶ δὲν εξαρτᾶται ἐκ τοῦ μεγέθους ἢ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν κολλοειδῶν σωματίων.

Ὅλως ἀντιθέτους Ιδιότητας ἐπιδεικνύουν τὰ ἑτεροπολικά νηματοκολλοειδῆ τῶν ὁποίων ἡ Ιξότης εξαρτᾶται ἐκ τοῦ pH καὶ τῆς ποσότητος τῶν ἠλεκτρολυτῶν ἢν ἐμπεριέχει τὸ διάλυμα.

Ταῦτα σχηματίζουν τὴν ἀπουσία ἠλεκτρολυτῶν εἰς οὐδέτερα διαλύματα πυκνώματα ἀποτελούμενα ἐκ νηματοειδῶν μεγαλομορίων. Τὰ πυκνώματα ταῦτα ἢ μεγαλομοριακὰ νέφη κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὰ νέφη ἰόντων (Debye) ἀξάνουν κατὰ πολὺ τὴν εἰδικὴν Ιξότητα. Διὰ προσθήκης ἠλεκτρολυτῶν ἐμποδίζεται ὁ σχηματισμὸς τῶν συμπυκνώσεων τούτων, οὕτως ὥστε τὰ ἑτεροπολικά νηματοκολλοειδῆ δεικνύουν ὁμοιότητα πρὸς τὰς Ιδιότητας τῶν ὁμοιοπολικῶν γραμμωτῶν. Τουτέστιν ἡ Ιξότης αὐτῶν εἶναι ἀνάλογος τοῦ μήκους τοῦ νηματοειδοῦς μεγαλομορίου. Ὁ Staudinger πειραματισθεὶς κυρίως ἐπὶ ὁμολόγων τοῦ πολυακρυλικοῦ ὀξέος καὶ τῶν ἀλάτων αὐτοῦ, θεωρεῖ τὰς ἐνώσεις ταύτας ὡς προπλάσματα πρωτεϊνικῶν μεγαλομορίων, καὶ ὑποθέτει ὅτι εἶναι δυνατόν τὰ πειραματικὰ ἐπὶ τούτων δεδομένα νὰ χρησιμεύσουν ὡς βάσις ὑποθέσεως περαιτέρω ἐρευνῶν ἐπὶ τοῦ μορίου τῶν πρωτεϊνῶν.

Ἡ εἰδικὴ Ιξότης ὡς ἀπεδείχθη πειραματικῶς εἶναι ἀνάλογος τοῦ γινομένου τῆς πυκνότητος τοῦ ἐν έναιωρήσει διαλύματος καὶ τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ σώματος.

$$\eta_{sp} = K \cdot c \cdot M$$

Ὡς ἐκ τούτου ἐν γενικαῖς γραμμαῖς ἡ Ιξότης τῶν νηματοκολλοειδῶν βαίνει παραλλήλως πρὸς τὸ μοριακὸν μέγεθος καὶ δὴ πρὸς τὸ μήκος τοῦ νηματοῦ. Τὸ K εἰς τὰ ὑψιπολυμερῆ τῆς στυρόλης, εὐρέθῃ ἴσον πρὸς $2,5 \cdot 10^{-4}$.

Ἐξ ἄλλου διὰ τῆς ἐξισώσεως ταύτης δυνάμεθα διὰ μετρήσεως τῆς Ιξότητος νὰ προσδιορίσωμεν τὸ βάρος οἰουδήποτε κατωτέρου νηματοκολλοειδοῦς.

Ὁ ἐπὶ τῆς βάσει τῆς ἄνω ἐξισώσεως προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους, ἰδίως διὰ τὰ φυσικὰ ὑψιπολυμερῆ, δὲν εἶναι τελείως ἐπακριβὲς ἀλλὰ ὡς ὁ Hückel τονίζει οἱ σχετικοὶ ὑπολογισμοὶ τοῦ Staudinger δὲν δύνανται νὰ ἀφίστανται πολὺ τοῦ πραγματικοῦ.

Ἐάν λοιπὸν ἰσχύει ἡ ὡς ἄνω σχέσις, αἱ πολυστυρόλια ἔχουσι μέσον μοριακὸν βάρος 300.000 ἀντιστοιχοῦν εἰς πολυμερισμὸν 3.000, ἦτοι 3.000 μόρια στυρόλης εὐρηναὶ ἠνωμένα νηματοειδῶς. Διὰ τὸ καουτσούκ ἀνευρέθη μοριακὸν βάρος ἴσον πρὸς 180.000 ἦτοι 2.600 μόρια ἰσοπρενίου εὐρηναὶ ἀλυσοειδῶς συνδεδεμένα. Διὰ τὴν κυτταρίνην διαλελυμένην εἰς ἀντιδραστήριον Schweitzer ἀνευρέθη μοριακὸν βάρος 120.000, τὸ δὲ νημάτιον αὐτῆς εὐρέθῃ ἀποτελούμενον ἐξ 750 μορίων γλυκόζης. Συγχρόνως ὁμως πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὅτι οἱ ἀριθμοὶ οἱ αὗτοι εἶναι τὰ κατώτερα ὄρια, καθ' ὅτι ἀναμφιβόλως κατὰ τὴν διάλυσιν τῶν σωματίων τούτων εἰς τὰ διάφορα διαλυτικὰ μέσα ἐπέρχεται καὶ μερικὴ διάσπασις εἰς νηματοειδῆ μεγαλομόρια, μειουμένου οὕτω τοῦ μήκους αὐτῶν. Σχετικαὶ παρατηρήσεις ἐπὶ τῶν πρωτεϊνῶν, δὲν ἐπέτρεψαν συγκεκριμένα συμπεράσματα.

Ἐπὶ τῆς εὐκαιρίᾳ ταύτῃ πρέπει νὰ προσδιορίσωμεν ἐπακριβέστερον τὸ τί ἐννοοῦμεν ὡς μοριακὸν βάρος τῶν κολλοειδῶν. Ἐπειδὴ εἰς τὴν Ὀργανικὴν Χημειαν ὁ ὅρος «μοριακὸν βάρος» χρησιμοποιεῖται κυρίως ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως, θὰ πρέπει, διὰ νὰ μὴ ἐπέρχεται σύγχυσις, νὰ πράττωμεν τὸ αὐτὸ καὶ διὰ τὰ κολλοειδῆ. Τότε μόνον θὰ δυνάμεθα νὰ ὀμιλώμεν περὶ μοριακοῦ βάρους ἐνὸς σωματίου κολλοει-

δοθς όταν τοῦτο τὸ σωματίον ἀντιπροσωπεύει ὑπὸ τὴν χημικὴν ἔννοιαν τὸ μεγαλομόριον ἑνὸς κολλοειδοῦς. Διὰ τοῦτο ἡ χρησιμοποίησις τοῦ ὄρου, μοριακὸν βάρος, τὸσον εἰς τὰ μικέλλια ὅσον καὶ εἰς τὰς πρωτεΐνας εἰς ἃς δὲν γνωρίζομεν ἂν ἕνα κολλοειδεὺς σωματίον εἶναι αὐτὸ τοῦτο τὸ μόριον ἢ μικέλλιον, πρέπει νὰ γίνεταί μετὰ μεγάλην ἐπιφύλαξιν.

Ἐπανερχόμενοι εἰς τὰς φυσικοχημικὰς ιδιότητας καὶ διαφορὰς αἵτινες παρατηροῦνται μεταξὺ τῶν σφαιροκολλοειδῶν καὶ τῶν νηματοκολλοειδῶν πρέπει κυρίως νὰ ἐξετάσωμεν τὰς διαφορὰς τῆς ὡσμωτικῆς πίεσεως ἣν δεικνύουν καὶ αἱ δύο αἰτίαι τὰς εἰς τῶν κολλοειδῶν. Οὕτω, ἐνῶ τὰ σφαιροκολλοειδῆ ἀκολουθοῦσιν τοὺς νόμους τῆς ὡσμωτικῆς πίεσεως κατὰ van t' Hoff, ἀντιθέτως, εἰς τὰ διαλύματα τῶν νηματοειδῶν κολλοειδῶν δὲν ἀξάνει ἀναλόγως τῆς πυκνότητος ἀλλὰ περισσότερον ταύτης. Αἴτιον τῆς ἀνωμαλίας ταύτης, εἶναι τὸ μήκος τοῦ κολλοειδοῦς νηματίου, καθ' ὅτι ἡ ἀνωμαλία αὕτη παρατηρεῖται κυρίως εἰς τὰ διαλύματα τῶν εὐκολλοειδῶν, ὀλιγώτερον εἰς τὰ τῶν μεσοκολλοειδῶν καὶ οὐδόπως εἰς τὰ τῶν ἡμικολλοειδῶν.

Χαρακτηριστικὴ ἐπίσης διαφορὰ μεταξὺ σφαιροκολλοειδῶν καὶ νηματοκολλοειδῶν παρατηρεῖται κατὰ τὴν ἐξέτασιν τοῦ φαινομένου τῆς διπλῆς διαθλάσεως ροῆς (Strömungsdoppelbrechung). Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὰ ἐν διαλύσει μεγαλομόρια ἢ νηματοειδῆ σωματίδια, ἢ καὶ σαπωνοειδῆ μικέλλια κατὰ τὴν ροὴν διὰ σωλήνος λαμβάνουν ὀριζομένην κατεύθυνσιν παράλληλον πρὸς τὸν ἐπιμήκη ἀξονα αὐτοῦ. Εἶναι ὅμως δυνατόν τὸ φαινόμενον τοῦτο νὰ ὀφείλεται καὶ εἰς τὴν ἀνιστροπίαν αὐτῶν τούτων τῶν κολλοειδῶν. Ἀντιθέτως τὰ σφαιροκολλοειδῆ δὲν δεικνύουν τὸ φαινόμενον τῆς διπλῆς διαθλάσεως ροῆς, ἣτις εἶναι κατὰ τοσοῦτον ἐντονωτέρα ὅσον τὸ μήκος τῶν νηματοκολλοειδῶν εἶναι μεγαλύτερον. Ἀκριβῶς διὰ τὸν λόγον τοῦτον καὶ τὰ ἡμικολλοειδῆ δὲν παρουσιάζουν τὸ φαινόμενον τοῦτο.

Τέλος, καὶ ὡς πρὸς τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως τὰ νηματοκολλοειδῆ διαφέρουν τῶν σφαιροκολλοειδῶν, διότι ἕνεκα τοῦ μήκους τοῦ σωματίου αὐτῶν, ἔχουσι καὶ μεγαλύτερον συντελεστὴν τριβῆς ἢ τὰ σφαιροκολλοειδῆ.

Ὁ συντελεστὴς διαχύσεως τῶν γραμμωτῶν, ἐπαληθευθεὶς διὰ τὰς πολυστυρόλας καὶ ἀκετυλιοκυτταρίνας, ἰσοῦται πρὸς

$$D = \frac{KT \left(\ln \frac{c}{\alpha} + 0,69 \right)}{6\pi\eta l}$$

ὅπου K ἡ σταθερὰ τοῦ Boltzmann, l τὸ μήκος τοῦ μορίου, α ἡ ἡμιδιάμετρος αὐτοῦ ἢ ἡ ἀπόλυτος ἰξὸς τῆς καὶ c τὸ ἥμισυ τοῦ μήκους. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ταχύτης διαχύσεως τῶν γραμμωτῶν κολλοειδῶν εἶναι μικρότερα τῆς τῶν σφαιροκολλοειδῶν.

Κατὰ τὸν The Svedberg διὰ τῆς ὑπερφυγοκεντρίσεως εἶναι δυνατόν νὰ εὑρεθοῦν διαφοραὶ μεταξὺ τῆς ταχύτητος καθιζήσεως σφαιροειδῶν καὶ γραμμωτῶν κολλοειδῶν.

Ἐκ τοῦ βάρους τοῦ κολλοειδοῦς μορίου ἢ σωματίου ἐπὶ σταθερᾶς τῆς καθιζήσεως, προσδιορίζεται ἡ σταθερὰ τῆς μοριακῆς τριβῆς f ἑνὸς σώματος. Ἐπειδὴ εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ πόσον μεγάλη θὰ ἦτο ἡ σταθερὰ f₀ ἐάν αὐτὸ τὸ σωματίον εἶχε σφαιροειδῆ μορφήν, εἶναι δυνατόν ἐκ τῆς σχέσεως f/60 κατὰ τὸν Svedberg νὰ λάβωμεν σχετικὴν ἰδέαν περὶ τῆς μορφῆς τοῦ κολλοειδοῦς σώματιου.

Ἐάν f/60=1 πρόκειται περὶ σφαιροκολλοειδοῦς, ἐάν τὸ πηλίκον εἶναι μεγαλύτερον π.χ. 4,5, ὅπως εἰς τὰς μεθυλιοκυτταρίνας, τότε πρόκειται περὶ νηματοειδῶν κολλοειδῶν σωματίων.

Ὁλίγα τινὰ περὶ τῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους τῶν κολλοειδῶν.

Προϋπόθεσις τοῦ ἀκριβοῦς προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους εἰς τὰ κολλοειδῆ εἶναι ἡ σχετικὴ σταθερότης τοῦ μεγαλομορίου αὐτῶν, καθ' ὅτι ἐὰν τοῦτο διασπᾶται εὐκόλως π.χ. τῆ ἐπιδράσει διασπορευθερμοκρασίας ὡς τοῦτο συμβαίνει εἰς τὰ μικέλλιοειδῆ κολλοειδῆ, ὁ προσδιορισμὸς θὰ εἶναι ἀσφικτος.

1) Προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους διὰ τῆς προσδιορισμοῦ σημείου τήξεως καὶ ζέσεως.

Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθῶσι μετ' ἀρκετῆς ἀκρίβειας τὰ ἡμικολλοειδῆ τοιῦτέστιν σωματίδια μοριακοῦ βάρους 1.000 - 5.000. Τὰ εὐκολλοειδῆ καὶ μεσοκολλοειδῆ μετὰ τὸ ὑψηλὸν αὐτῶν μοριακὸν βάρος δίδουσι μικροτάτας τιμὰς διὰ τῆς μεθόδου ταύτης, οὕτως ὥστε αἱ τιμαὶ ἐμπίπτουσι σχεδὸν εἰς τὸ μέγεθος τοῦ σφάλματος παρατηρήσεως.

2) Προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους διὰ τῆς ὡσμωτικῆς μεθόδου.

Ἡ μέθοδος αὕτη δίδει καλὰ ἀποτελέσματα διὰ τὸν προσδιορισμὸν κολλοειδῶν μετὰ μέγεθος μορίου ἀπὸ 10000 - 1000000.

Ὁ ὑπολογισμὸς γίνεται ἐπὶ τῆς βάσει τοῦ τύπου

$$M = \frac{R \cdot T \cdot c}{p}$$

ὅπου c ἡ πυκνότης τοῦ διαλύματος p ἡ ὡσμωτικὴ πίεσις. Διὰ τὰ σφαιροκολλοειδῆ ἡ τιμὴ p/c εἶναι σταθερὰ μετὰ ἀξίουςαν πυκνότητα τῶν διαλυμάτων οὕτως ὥστε εἶναι δυνατόν νὰ γίνουσι ὀρθαὶ μετρήσεις. Εἰς τὰ νηματοκολλοειδῆ αἱ τιμαὶ p/c δὲν εἶναι σταθεραὶ, ἀλλὰ τουναντίον αὐξάνουν σὺν τῇ αὐξούσῃ πυκνότητι αὐτῶν καὶ κατὰ τοσοῦτον περισσότερον ὅσον τὸ σῶμα ἔχει μεγαλύτερον μοριακὸν βάρος. Τοιῦτέστιν ἐπιδεικνύουν τελείως ἀντίθετα φαινόμενα ὡσμωτικῆς πίεσεως τῶν χαμηλοῦ μοριακοῦ βάρους ἐνώσεων, διότι ἐκεῖναι ὡς γνωστὸν δεικνύουν μίαν αὐξούσαν πυκνότητα τοῦ διαλύματος σταθερᾶν, ἢ καὶ ἡλατιωμένην ὡσμωτικὴν πίεσιν ἕνεκα σχηματισμοῦ συμπλεγμάτων ἰόντων. Ὑπάρχουσι ἐνδοιασμοὶ ὡς πρὸς τὰ πορίσματα τῶν μετρήσεων τῆς ὡσμωτικῆς πίεσεως ἐπὶ τῶν νηματοκολλοειδῶν ἐν σχέσει μετὰ τὴν κατάστασιν διαλύσεως αὐτῶν. Ὡς εἰδομεν πρότερον τὰ νηματοειδῆ κολλοειδῆ τότε μόνον πρέπει νὰ θεωρηθοῦν ὡς τελείως διαλελυμένα ὅταν τὰ μεγαλομόρια αὐτῶν δύνανται νὰ κινηθοῦν ἐλευθέρως, ἐν τῷ διαλυτικῷ μέσῳ. Τοῦτο συμβαίνει εἰς τὴν κατάστασιν λύματος, καὶ οὐχὶ πηκτώματος. Ἀλλὰ εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ λύματος τὰ γραμμωτὰ κολλοειδῆ ἔχουσι μικροτάτην ὡσμωτικὴν πίεσιν (10-4 ἀτμ. ἀντιπροσωπεύουν 1 χμ. ὕδ. στήλης), ὡς ἐκ τούτου ἡ μέτρησις τῆς ὡσμωτικῆς πίεσεως εἰς τὰ κολλοειδῆ ταῦτα δὲν προσκρούει εἰς δυσκολίας.

Δὲν εἶναι τοῦ παρόντος νὰ ὑπαισθῶμεν εἰς τὰς σχετικὰς λεπτομερείας ἀλλὰ εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ διὰ προεκβολῆς ἡ ὡσμωτικὴ πίεσις καὶ εἰς τὰ γραμμωτὰ κολλοειδῆ.

3) Προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους διὰ τοῦ ὑπερμικροσκοπίου.

Διὰ τοῦ ὑπερμικροσκοπίου δὲν ἐπιτυγχάνεται ὁ προσδιορισμὸς μοριακοῦ βάρους καθ' ὅτι γενικῶς ἐκτὸς ἐξαιρέσεων τινῶν, ἀφ' ἑνὸς μὲν ἕνεκεν τῆς μικροτάτης διαμέτρου τῶν νηματοκολλοειδῶν, ἣς ἕνεκα ταῦτα δὲν εἶναι ὄρατά, ἀφ' ἑτέρου δὲ ὡς τοῦτο συμβαίνει π.χ. εἰς τὸ ὀξεικὸν γλυκογόνον ὅπερ ἐνῶ ἔχει μέγεθος ὄρατόν διὰ τοῦ ὑπερμικροσκοπίου, παρὰ ταῦτα δὲν εἶναι ὄρατόν, καθ' ὅτι ὁ δείκτης διαθλάσεως αὐτοῦ δὲν διαφέρει ἀρκούντως ἀπὸ τὸν τοῦ διαλύτου.

Πλὴν ἄλλων διαφορῶν μεθόδων πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους τῶν κολλοειδῶν εἶναι

δυνατόν νά εύρεθῆ καθ' ἱκανήν προσέγγισιν τοῦτο ἐκ τῆς σχέσεως τῆς σταθερᾶς διαπιδύσεως.

$$\lambda = \frac{K}{\sqrt{M}}$$

ὅπου K εἶναι σταθερά ειδική διὰ κάθε εἶδος ἡμιδιαπιδυτῆς μεμβράνης. Ὁ ἐπὶ τῆ βάσει τοῦ ἀνωτέρω τύπου προσδιορισμός μοριακοῦ βάρους ἰσχύει μόνον διὰ τὰ σφαιροκολλοειδῆ.

4) Προσδιορισμός τοῦ μοριακοῦ βάρους διὰ τῆς μεθόδου τῆς ὑπερφυγοκεντρίσεως.

Διὰ τῆς μεθόδου τῆς ὑπερφυγοκεντρίσεως ἐμέτρησεν ὁ The Svedberg ἰδίως τὸ βάρος τοῦ μορίου τῶν πρωτεϊνῶν. Εἶναι λίαν ἐνδιαφέρον ὅτι τὸ μοριακὸν βάρος τῶν πρωτεϊνῶν εύρέθη ἴσον πρὸς 17.000 ἢ πολλαπλάσιον αὐτοῦ.

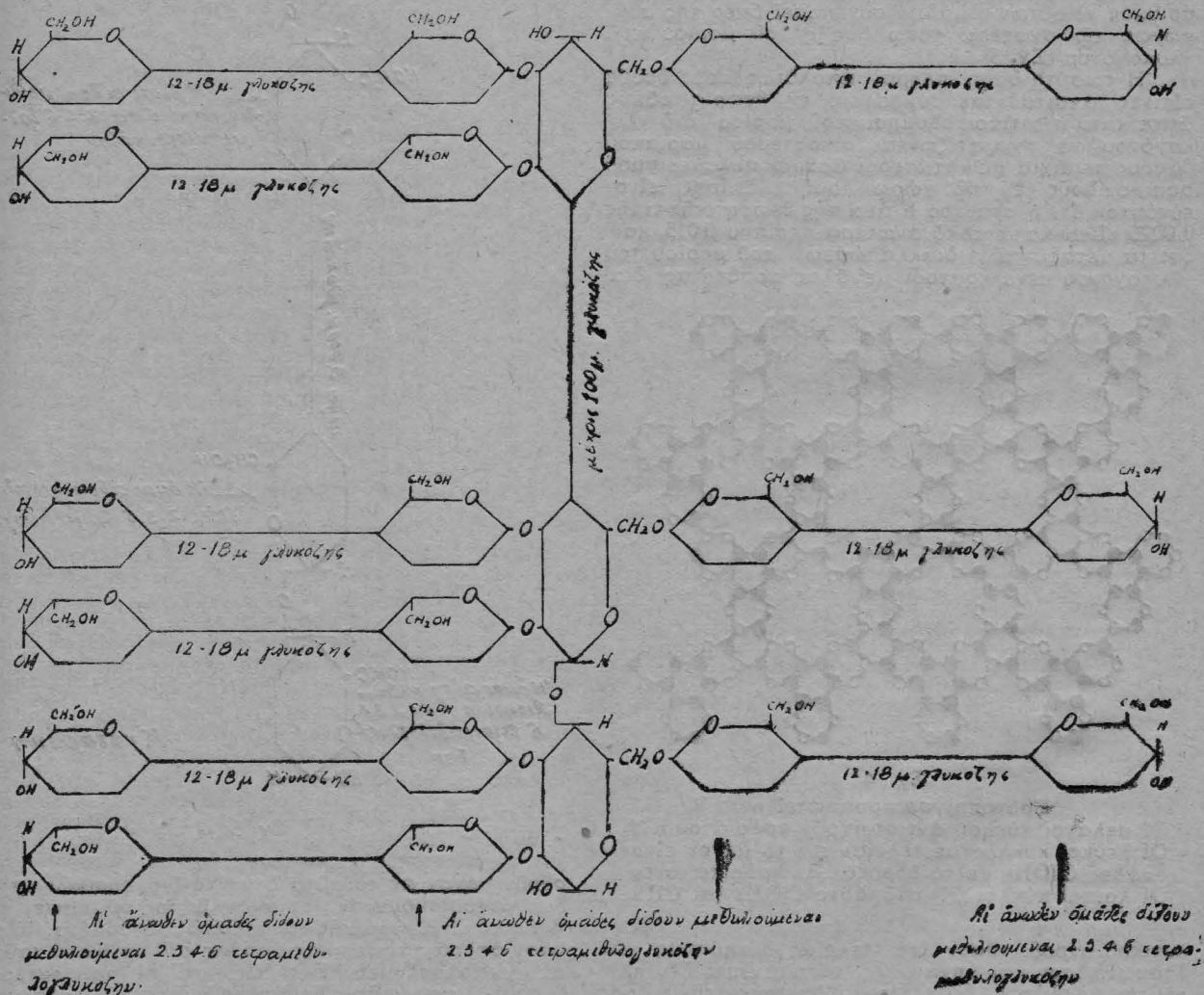
5) Προσδιορισμός τοῦ μοριακοῦ βάρους διὰ χημικῶν μεθόδων.

Τυχάνει γνωστόν ὅτι εἶναι δυνατόν νά εύρεθῆ τὸ μοριακὸν βάρος ἀμινῶν, ἐστέρων, ἀλκοολῶν διὰ προσδιορισμοῦ τῆς τελικῆς αὐτῶν χαρακτηριστικῆς ὁμάδος, οὕτως ὥστε θά ἦτο δυνατόν νά προσδιορισθῆ τὸ μοριακὸν βάρος μεγαμοριακῶν ἐνώσεων ἐάν ἐπροσδιορίζετο σὺν τοῖς ἄλλοις καὶ ἡ τελικὴ χημικηριστικὴ ὁμάς, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅμως ὅτι θά

ἦτο πραγματικῶς τελικὴ. Τοῦτο ὅμως ἀπὸ πρακτικῆς ἀπόψεως χωλαίνει, διότι εἰς τόσον μεγάλα μόρια ὡς εἶναι τὰ μεγαλομόρια τῶν κολλοειδῶν ὁ προσδιορισμός τῆς τελικῆς ὁμάδος εἶναι ἀβέβαιος, διότι ἀφ' ἐνός μὲν εἶναι ἀπείρως δύσκολον νά θεωρηθῆ μία ὁμάς ἐνός ἀγνώστου χημικῆς συστάσεως μορίου ὡς πραγματικῶς ἡ τελικὴ, ἀφ' ἑτέρου ὑπάρχουν πολυπληθεῖς περιπτώσεις ὡς εἰς τοὺς ὑδατάνθρακας, πλειόνων τελικῶν ὁμάδων. Διὰ τοῦτο ἡ μέθοδος αὕτη δὲν δύναται πρὸς τὸ παρὸν τουλάχιστον νά χρησιμεύσῃ πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους τῶν μεγαλομοριακῶν ἐνώσεων.

Περὶ τῆς χημικῆς συστάσεως καὶ τῆς συνεπέξ ταύτης μορφῆς τῶν μεγαλομοριακῶν ἐνώσεων ἐν τῷ χώρῳ.

Εἰς προηγούμενον κεφάλαιον ἀνεφέραμεν ὅτι συνεπέξ τῆς διατάξεως τῶν τῶν μεγαλομόριον συνιστάντων βασικῶν μορίων, προκύπτει διάφορος ἐν τῷ χώρῳ διάταξις τῆς μορφῆς τῶν κολλοειδῶν, ἐξ οὗ διακρίνομεν γενικῶς μεταξὺ σφαιροκολλοειδῶν καὶ νηματοκολλοειδῶν. Συγχρόνως ἀνεφέραμεν ὅτι ὑπάρχουσι καὶ μεταβατικαὶ μορφαὶ μεταξὺ τῶν δύο εἰδῶν κολλοειδῶν τὰ διακλαδωτὰ κολλοειδῆ. Ἐπὶ τῆ βάσει τῶν ἄνω περιγραφεισῶν μεθόδων ὁ Staudinger καταλήγει εἰς τὴν ἐξῆς διαίρεσιν τῶν μεγαλομοριακῶν κολλοειδῶν.



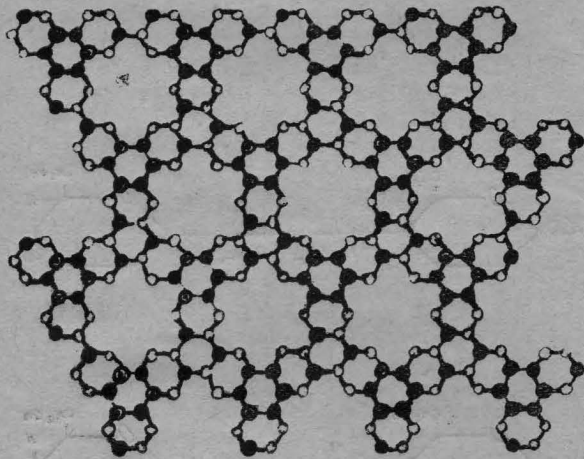
Σχ. 3
Μόριον γλυκογόνου

- 1) Τά καθ' ἑαυτῷ σφαιροκολλοειδῆ π. χ. γλυκόγονον.
- 2) Τά καθ' ἑαυτῷ νηματοκολλοειδῆ π. χ. κутταρίνη καὶ τὰ παράγωγα ταύτης, πολυοξυμεθυλένια, πολυεστέρες καὶ πολυαμίδια.
- 3) Διακλαδωτά νηματοκολλοειδῆ π. χ. ἄμυλον, πολυστυρόλαι, τεχνητὸν καουτσούκ.
- 4) Νηματοκολλοειδῆ μαιανδρικής συντάξεως τῆς ἀλύσου, π. χ. πολυμετακρυλικοὶ ἐστέρες καὶ πολυαιθυλενοξειδία.
- 5) Νηματοκολλοειδῆ ἀγνώστου ἔτι μορφῆς π. χ. συνθετικά πολυμερῆ, φυσικὸν καουτσούκ, γουταπέρκα.

Κατὰ τὸν Haworth τὸ γλυκογόνον ἀποτελεῖται ἐκ πολυμερισμένης γλυκόζης, τῶν μορίων τῆς γλυκόζης διατεταγμένων οὐχὶ κατὰ σειρὰν ἀλλ' ἐν εἴδει διακλαδώσεων σχηματιζόντων ἐν τῷ συνόλῳ σφαιροειδῆς σχῆμα.

Τοῦτο ἐρείδεται κυρίως ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι ἀνευρίσκονται χημικῶς τελικαὶ ὕδροξυλικά ὁμάδες εἰς μέγαν ἀριθμὸν, συγκεκριμένως δέ, εἰς γλυκογόνον μὲ βαθμὸν πολυμερισμοῦ 3000 ἀνευρίσκονται περὶ τὰς 200 τοιαῦται τελικαὶ ὕδροξυλικά, ἐνῶ ἀντιθέτως αἱ ἐλεύθερα ἀλδεϋδικαὶ εἶναι ὀλίγισται. Τοῦτο συνηγορεῖ ἀκριβῶς ὑπὲρ τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ γλυκογόνον δὲν εὔρηται ὑπὸ μορφήν ἐσπειρωμένης ἀλύσου, διότι τότε θὰ ἔπρεπε νὰ ἀνευρεθοῦν δύο μόνον τελικαὶ ὁμάδες. Ὡς ἐκ τούτου ὁ μέγας ἀριθμὸς τοιούτων ὁμάδων συνηγορεῖ ὑπὲρ τῆς συμφώνως τῷ ἀνωτέρῳ τύπῳ δομῆς τοῦ μορίου τοῦ γλυκογόνου (Σχ. 3).

Ἡ τοιαύτη δομὴ πληροῖ ἀπολύτως τοὺς ὅρους οἵτινες ἀπαιτοῦνται συμφώνως τῇ θεωρίᾳ οὕτως ὥστε κατὰ τὴν ἀποικοδόμησιν τοῦ μορίου τοῦ γλυκογόνου νὰ σχηματίζονται μικροτέρου μοριακοῦ βάρους τεμάχια μὲ κατώτερον βαθμὸν πολυμερισμοῦ σφαιροειδοῦς ἐν τῷ χώρῳ δομῆς. Ἐπίσης εἶναι εὐνόητον ὅτι ἡ σταθερὰ Κ ἀντὶ τῆς θεωρητικῆς τιμῆς 0,0025 εἶναι κατὰ πολὺ ἀνωτέρα περίπου 0,015, καθ' ὅτι τὰ μεταξὺ τῶν διακλαδώσεων τοῦ μορίου τοῦ γλυκογόνου κενὰ κρατοῦν μεγάλας ποσότητας δια-



Σχ. 4

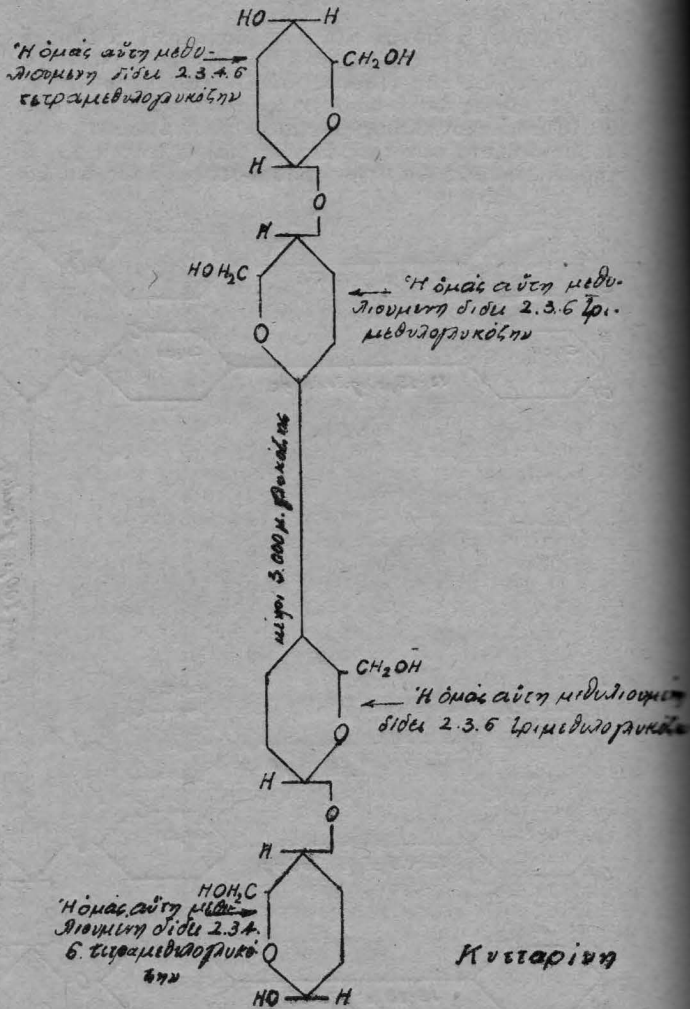
Πρότυπον σφαιροπρωτεΐνης
Οἱ μελανοὶ κύκλοι ἀντιστοιχοῦν πρὸς ἄτομα N.
Οἱ λευκοὶ κύκλοι μὲ τελείαν εἰς τὸ μέσον εἶναι ὁμάδες C(OH) μὲ τὸ ὕδροξύλιον πρὸς τὰ κάτω.
Οἱ λοιποὶ κύκλοι εἶναι ὁμάδες C(OH) καὶ CHR.

λυτικοῦ ὕγρου τόσοσιν διὰ τελείας διαλύσεως τῶν ἀτόμων, ὅσον καὶ μηχανικῶς, οὕτως ὥστε δὲν πληροῦνται ἀπολύτως ὁ ὑπὸ τοῦ Einstein τεθεῖς ὁρος διὰ τὰ σφαιροκολλοειδῆ, καθ' ὅν ὡς γνωστὸν τὰ εἰς τὴν ἐσωτερικὴν ἐπιφάνειαν τοῦ κολλοειδοῦς εἰρι-

σκόμενα διαλελυμένα ἄτομα δύνανται ἔνεκα τοῦ μικροῦ αὐτῶν ὄγκου νὰ παραμεληθοῦν.

Πλὴν τοῦ γλυκογόνου ὅπερ ἔχει τριδιάστατον δομὴν, πιθανώτατα καὶ διάφοροι πρωτεῖναι κέκηνται τοιαύτην. Εἰδικῶς ἡ ὠλεουκωματινὴ ἔχει σφαιροκολλοειδῆ μορφήν, ἐπειδὴ ὁμως τὸ Κ ἰσοῦται πρὸς τὸ ὑπὸ τοῦ Einstein ὁπολογισθέν, ὑποτίθεται ὅτι αὕτη πληροῖ τοὺς ὅρους τῶν σφαιροκολλοειδῶν τοῦτέστιν ἡ σφαιροειδῆς δομὴ εἶναι λίαν συνεπτυγμένη, καὶ τὸ μεγαλομόριον συμπεπικνωμένον οὕτως ὥστε ὁ διαλύτης δὲν δύναται νὰ εἰσχωρήσῃ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ σφαιροειδοῦς μεγαλομορίου. Τὸ ἀνωτέρῳ σχέδιον δομῆς μεγαλομορίου σφαιροπρωτεΐνης κατὰ τὸν Winch δεικνύει ἐπακριβῶς τὴν συμπεπικνωμένην διάταξιν τῶν ἀπαρτιζουσῶν αὐτὸ ὁμάδων (Σχ. 4).

Τὰ καθ' ἑαυτῷ γραμμωτά νηματοειδῆ κολλοειδῆ δύνανται κατὰ τὸν Staudinger νὰ χαρακτηρι-

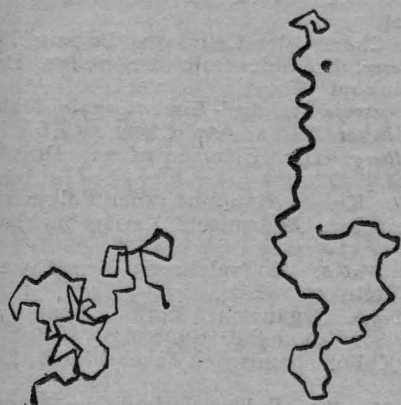


Σχ. 5

σθοῦν μόνον ὡς τοιαῦτα ὅταν τὸ διὰ φυσικῶν μεθόδων ἀνευρισκόμενον μοριακὸν βᾶρος συμπίπτει καὶ πρὸς τὰ διὰ χημικῆς ἀναλύσεως δεδομένα, ἰδίως ὅσον ἀφορᾷ τὰς τελικὰς ὁμάδας αὐτῶν. Κατὰ ταῦτα τὰ γ-πολυοξυμεθυλένια ὡς καὶ οἱ πολυεστέρες ἔχουσι γραμμωτὴν δομὴν. Κύριος ἀντιπρόσωπος εἶναι ὁμως ἡ κутταρίνη ἣτις ἔνεχει δύο μόνον τελικὰς ὕδροξυλικάς ὁμάδας (Σχ. 5).

Τò νηματοιειδές μεγαλομόριον τής κυτταρίνης εϋρηται κατά τόν W. Kuhn έν διαλύσει, υπό τύπον βαμβακεράς οϋχι τεταμένης κλωστής, ώς δεικνύει ή κάτωθι εικών.

αί έκ ξύλου προερχόμεναι κυτταρίναι περιέχουν ανά 100 μόρια γλυκόζης καρβοξυλικήν ομάδα, ένώ αύτη έλλείπει είς τās κυτταρίνας τās προερχομένας έκ βάμβακος.

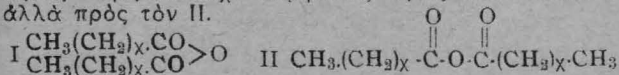


Σχ. 6

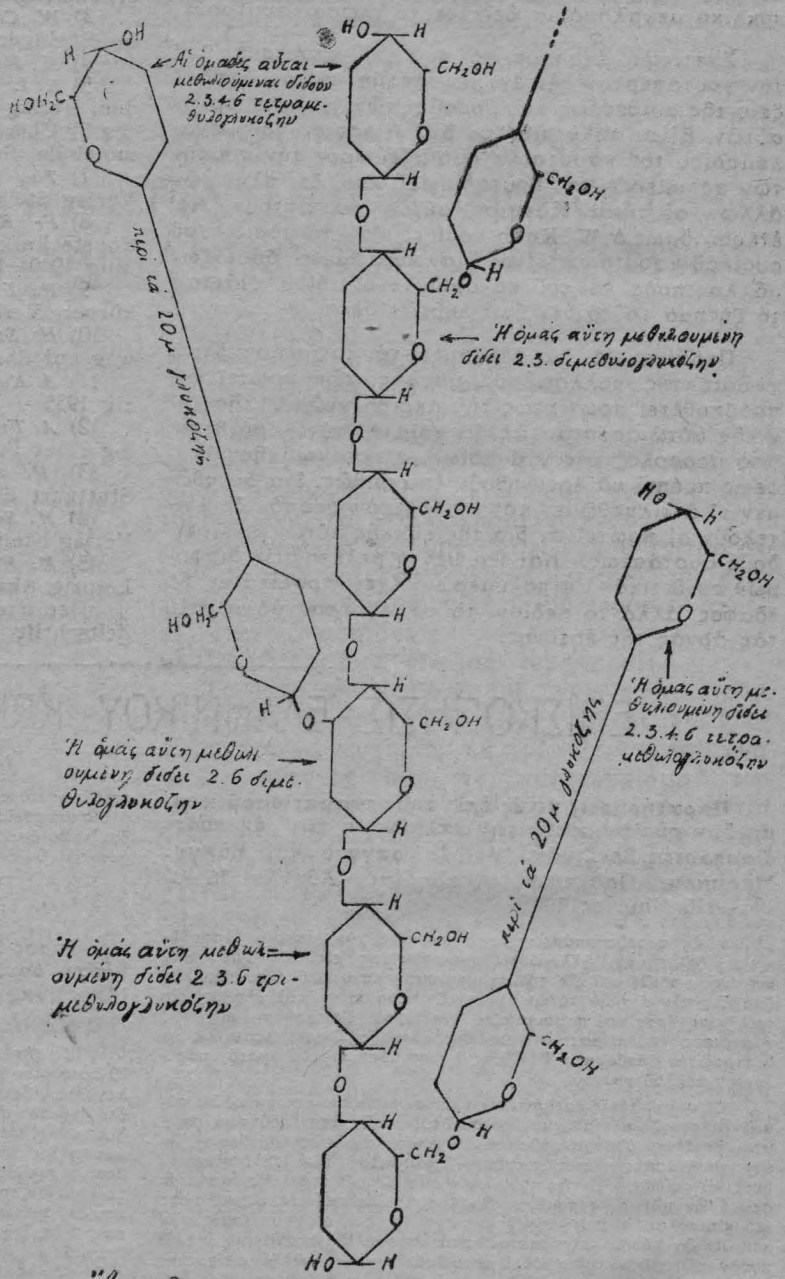
Σωματία νηματοιειδούς κολλοειδούς κατά W. Kuhn έν διαλύσει.

Κατά τόν άνω συγγραφέα τούτο όφείλεται είς τήν δυνατότητα τής έλευθέρας στροφής του μονού μεταξύ τών ατόμων άνθρακος δεσμού. Ο Staudinger δέν παραδέχεται τήν άποψιν ταύτην, αλλά τουναντίον θεωρεί ότι τὰ νηματοιειδή κολλοειδή έν διαλύσει πρέπει νά παρομοιασθούν πρός λίαν λεπτόν νήμα έξ ύέλου ή χάλυβος όπερ δεικνύει έλαστικήν ταλάντευσιν. Η ύπόθεσις τής έλευθέρας στροφής τών δεσμών του άνθρακος δέν θεωρείται κατά τόν άνω συγγραφέα ώς όρθή, ώς άπαιτούσα παρ' όλα ταύτα έστω και μικροτάτην ποσότητα ένεργείας διά τήν μετακίνησιν. Ως έκ τούτου, τόσον διά τών άκτινοσκοπικών παρατηρήσεων όσον και διά τής συγκρίσεως του βαθμού τής ιξότητος τών διαφόρων νηματοιειδών κολλοειδών, ό συγγραφεύς οδτος παραδέχεται ότι ταύτα έν διαλύσει εϋρηνται τεταμένα, και έπιτελούντα έλαστικάς αιώρησεις ένεκα τών όποιων τó άληθές μήκος τών νηματοιειδών έν διαλύσει είναι κατά τι μικρότερον του έν στερεά καταστάσει. Η σμίκρυνσις αύτη βαίνει παραλλήλως και άναλόγως του μήκους του νηματοιειδούς.

Ο αύτός συγγραφεύς προχωρεί έτι μάλλον ύποστηρίζων ότι ή γραμμωτή διάταξις είναι γενικός κανών και διά τās χαμηλών μοριακών βάρος έχούσας άλειφατικές ένώσεις, τόσον έν στερεά καταστάσει όσον και έν διαλύσει π.χ. ό άνυδρίτης του κατωτέρω άλειφατικού όξέος εϋρηται οϋχι σύμφωνος πρός τόν τύπον I αλλά πρός τόν II.



Η γραμμωτή ύψη τής κυτταρίνης έπεβεβαιώθη διά του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ώς και διά τὰ μαιανδρικής μορφής πολυαιθυλενοξειδία. Τυχάνει ήδη γνωστόν ότι αί κυτταρίναι διαφόρου προελεύσεως δέν έχουσι άπολύτως τήν αύτην σύστασιν. Ούτω



Σχ. 7.

Έκ τών γραμμωτών νηματοιειδών με άλυσον φέρουσαν διακλαδώσεις, τó άμυλον και τὰ παράγωγα αύτου, είναι ώς ήδη έλέχθη οι κυριώτεροι άντιπρόσωποι. Όπως είς τó γλυκογόνον και κατ' αντίθεσιν πρός τήν κυτταρίνην τó μόριον του άμύλου δεικνύει άρκετόν άριθμόν τελικών ύδροξυλικών ομάδων. (Σχ. 7).

Ούτω επί 25 μορίων γλυκόζης αντίστοιχεί μία τελική ύδροξυλική ομάδα. Οϋχ' ήτιον όμως ύπάρχουν και διάφορα είδη άμύλου με όλιγώτερον διακλαδω-

μένας άλύσεις. Όμοίαν περίπου δομήν δεικνύουν αί πολυστερόλαι και τὸ τεχνητὸν καουτσούκ Buna. Ίδιαιτέρως μέγαν ἀριθμὸν παραπλεύρων άλύσεων, αΐτινες ἴσως σχηματίζουν συνδεδεμένοι μεταξὺ τῶν κυκλικὰ μεγαλομόρια, δεικνύει τὸ χλωριοκαουτσούκ.

Σχετικῶς ὡς πρὸς τὸ φυσικὸν καουτσούκ και τὴν γουταπέρκαν δὲν ἔχομεν ἀκόμη ἀπτάς ἀποδείξεις τῆς συνθέσεως και μορφῆς τῶν μεγαλομορίων αὐτῶν. Εἶναι πολὺ πιθανὸν ὅτι ἡ μορφή τοῦ μεγαλομορίου τοῦ καουτσούκ ὁμοιάζει πρὸς τὴν μορφήν τῶν πολυμερῶν τοῦ βουταδιενίου καθ' ὅτι πλὴν τῶν ἄλλων αἱ τιμαὶ ἱξόητης αὐτῶν συμπίπτουν. Ἀφ' ἐτέρου ὁμοίως ὁ W. Kuhn νομίζει ὅτι τὸ μόριον τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ εἶναι λίαν κυρτωμένον ὁμοιάζων μᾶλλον πρὸς τὸ τοῦ πολυαιθυλενοξειδίου. Πάντως τὸ ζήτημα τοῦτο δὲν ἔχει λυθεῖ εἰσέτι.

Περαινόντες θὰ ἠθέλαμεν νὰ τονίσωμεν ὅτι ἡ γνῶσις τῆς κολλοειδοῦς μορφῆς τῶν πρωτεϊνῶν, προϋποθέτει πρωτίστως τὴν ἀκριβῆ γνῶσιν τῆς χημικῆς αὐτῶν συστάσεως. Ἡ χημικὴ αὐτῶν σύνθεσις ἀπὸ μορφολογικῆς και ἰδίως στερεοχημικῆς ἀπόψεως πρέπει νὰ ἐρευνηθοῦν ἐπακριβῶς, ἵνα δυνηθῶμεν ν' ἀντιληφθῶμεν τὸν βιολογικὸν σκοπὸν ὃν ἐπιτελοῦν αἱ πρωτεΐναι διὰ τῆς ἐιδικῆς αὐτῶν κολλοειδοῦς συστάσεως. Καὶ ναὶ μὲν ἡ μελέτη τῶν διαφορῶν συνθετικῶν ὕπολυμερῶν ἔχει προλειάνει τὸ ἔδαφος, ἀλλὰ τὸ πεδίου τοῦτο εἴρηται μόλις εἰς τὰς ἀρχὰς τῆς ἐρεῦνης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) W. Ostwald, Grundriss der Kolloidchemie 7η ἔκδοσις 1923.
 - 2) H. Staudinger και Leupold, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer 1932.
 - 3) W. Clayton, Die Theorie der Emulsionen, Berlin, Springer 1924.
 - 4) K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928.
 - 5) E. L. Lederer, Kolloidchemie der Seifen, Dresden, Verlag Steinkopf 1932.
 - 6) Über ein-zwei- und drei-dimensionale Makromoleküle, Staudinger Zeit. angew. Chemie 42, 67. 1929
 - 7) The Svodberg, Die Ultrazentrifuge Dresden, Verlag Steinkopf 1940.
 - 8) Fr. Krczil, Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik, Leipzig, Akademische Verlagsbuchhandlung 1940-1941.
 - 9) Pauli και Valkö, Kolloidchemie der Eiweisskörper, Verlag Steinkopf 1933.
 - 10) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie Vieweg και Sohn 1941. Ἐκεῖ βιβλιογραφία.
 - 11) A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch, Leipzig 1935
 - 12) A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas, Berlin Bornträger 1938.
 - 13) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen Stuttgart 1927.
 - 14) M. Semce, Kolloidchemie der Stärke, Dresden Verlag Steinkopf. 1927.
 - 15) K. Meyer και H. Mark, Hochpolymere Chemie, Leipzig Akademische Verl. 1940.
- Περαιτέρω Ber. d. D. Chem. Gesell. και Kolloid Zeitschrift.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΞΕΝΟΥ ΤΥΠΟΥ

Παρατηρήσεις τινές ἐπὶ τοῦ σχηματισμοῦ κομμωδῶν οὐσιῶν, κατὰ τὴν παλαιώσιν τῶν ἐκ πυροδιασπάσεως βενζινῶν. Ὑπὸ Ἰ. Τσαγγρῆ και Εὐάγγ. Μπόμπου. Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 16 σ. 108-116. Ἰούλιος 1941.

Αἱ ἐκ πυροδιασπάσεως βενζίναι κατὰ τὴν μακρὰν ἀναποθήκευσιν ὑφίστανται ἀλλοιώσεις συσταμέναι εἰς τὴν ἐμφάνισιν κίτρινης χροιάς και εἰς τὸν σχηματισμὸν κομμωδῶν οὐσιῶν. Ἡ ὑπαρξίς τῶν οὐσιῶν αὐτῶν προξενεῖ ἀνωμαλίαις και βλάβαις εἰς τοὺς κινητήρας και παρουσιάζει ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον εἰς τοὺς ναυτικούς και στρατιωτικούς ἐφοδιασμούς, ὕποχρεομένους νὰ διατηρῶσιν ἀποθέματα βενζίνης χρησιμοποιούμενα μετὰ παρέλευσιν πολλοῦ χρόνου.

Οἱ συγγραφεῖς ἐμελέτησαν τὸν σχηματισμὸν κομμωδῶν οὐσιῶν σχετικῶς μετὰ τὴν χημικὴν σύνθεσιν τῶν ἀποτελούντων ἐκάστην βενζίνην ὕδρογονανθράκων, ἐμελέτησαν δὲ τὴν σύνθεσιν τῶν ὕδρογονανθράκων ἐνὸς ἐκάστου κλάσματος τῶν μελετηθεισῶν βενζινῶν καθὼς και τὴν κομμώσιν αὐτῶν διὰ τεχνητῆς παλαιώσεως. Ἐκ τῶν ἀναφερομένων ἀναλυτικῶν δεδομένων, εἰς πίνακας και καμπύλας, οἱ συγγραφεῖς συνάγουσιν ὅτι ὁ σχηματισμὸς τῶν κομμωδῶν οὐσιῶν εὐρίσκειται κατὰ κανόνα εἰς ἀναλογίαν μετὰ τὸ ποσὸν τῶν ἀκορέστων ὕδρογονανθράκων. Οἱ μᾶλλον τείνοντες πρὸς σχηματισμὸν κομμωδῶν οὐσιῶν ὕδρογονανθράκες εἶναι οἱ περιεχόμενοι ἐντός τῶν μέσων και βαρυτέρων ἀποσταγμάτων. Παρατηρεῖται ἐπίσης ὅτι τὸ ποσὸν τῶν δευτερογενῶς κατὰ τὴν ἀποθήκευσιν παραγομένων κομμωδῶν οὐσιῶν εἶναι πάντοτε μεγαλύτερον τοῦ ἀπορροισμένου τῶν κομμωδῶν οὐσιῶν τῶν παραγομένων κατὰ τὴν κεχωρισμένην παλαιώσιν τῶν ἀποτελούντων τὴν βενζίνην κλάσματος. Τοῦτο ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ ὅτι ἡ συνύπαρξις ἀκορέστων ὕδρογονανθράκων κατωτέρων μελῶν μετὰ ἀνωτέρων

τοιούτων εὐνοεῖ τὰς ἀντιδράσεις πολυμερισμοῦ. Ἐνισχύεται οὕτω ἡ διατυπωθεῖσα γνῶμη ὅτι ἡ κομμώσις τῶν ἐκ πυροδιασπάσεως βενζινῶν ὀφείλεται κυρίως εἰς πολυμερισμὸς λαμβάνοντα χώραν μεταξὺ τῶν ὑπαρχόντων ἀκορέστων ὕδρογονανθράκων.

ΘΕΟΔ. Δ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

Τύπος καθορισμοῦ τῆς ἀξίας τοῦ ἑλληνικοῦ λιγνίτου συναρτήσεσι τῆς χημικῆς συνθέσεως αὐτοῦ. Ὑπὸ Εὐάγγ. Μπόμπου. Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν. 16 σ. 151-164. Ὀκτώβριος 1941.

Εἰς τὴν μελέτην ἀναφέρονται πρῶτον λεπτομερεῖς ἀναλύσεις 20 διαφορῶν ἑλληνικῶν λιγνιτῶν ὡς και ἀναλύσεις μερικῶν διαλεγμένων δειγμάτων τῶν ἰδίων, ἐκ τῶν ὁποίων ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ διαλογὴ ἐπιφέρει ἐνίοτε ἀξιόλογον ἀξίησιν τῆς θερμογόνου δυνάμεως. Περαιτέρω ὁ συγγραφεὺς, ἐπιθυμῶν νὰ καθορίσῃ τὴν ἐμπορικὴν ἀξίαν ἐνὸς λιγνίτου, θέτει ὡς βάσιν μίαν μέσιν σύνθεσιν προλεθούσαν ἐκ τῆς ἀναλύσεως ἑκατοντάδων λιγνιτῶν εἰς τὸ χημεῖον τοῦ Β. Νουστάθμου. Διὰ τὴν ἐξέυρεσιν τῆς θερμογόνου δυνάμεως χωρὶς θερμομετρήσιν, παραθέτει ἐμπειρικὸν τύπον, ὁ ὁποῖος ἐξελεγχθεῖς ὑπὸ τοῦ ἰδίου εἰς μεγάλον ἀριθμὸν δειγμάτων παρέχει ἱκανοποιητικὴν συμφωνίαν. Τέλος ὑπολογίζει ποσὰν ἐπίδρασιν ἔχουν αἱ παρεκκλίσεις τῆς χημικῆς συνθέσεως και τῆς ὕψους ἀπὸ τὰς σταθεράς τοῦ ἀναφερθέντος κανονικοῦ λιγνίτου ἐπὶ τῆς ἐμπορικῆς ἀξίας τούτου και ὑποδεικνύει τύπον διὰ τὸν ὑπολογισμὸν αὐτόν. Ἡ ἐργασία, ὡς τονίζεται εἰς τὸ συμπέρασμα ἀποβλέπει εἰς τὴν διευκόλυνσιν τῆς ἐκτιμήσεως τῆς ἀξίας ἐνὸς λιγνίτου, τὴν εὐχερεστέραν ἐμπορίαν και τὴν προστασίαν τῶν καλῶν ποιητῶν τούτου.

ΑΝΑΣΤ. Σ. ΚΩΝΣΤΑΣ