ΤΟΜΟΣ 4 Α ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 1939 ΑΡΙΘ. 10

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικοῦσα Ἐπιτροπή: Κ. Γ. Μακρῆς, Π. Δ. Μόσχος, Μ. Δ. Γεωργαλάκης, Γ. Σ. Σταθουλόπουλος
Θ. Ι. Στεφανόπουλος, Δ. Α. Καραθανάσης, Θ.Λ. Μαυρειδόπουλος

ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΡΙΖΩΝ ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΑΡΑΫΔΡΟΓΟΝΟΥ

Ὑπὸ G.-M. SCHWAB καὶ ΕΛΛΗΣ ΑΓΑΛΛΙΔΟΥ

Εἰσήχθη τῇ 20ῇ Ἰουνίου 1939.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ι. Ὁρισμὸς τῶν δύο μορφῶν τοῦ ὑδρογόνου.

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

Διὰ τὰ πρωτόνια, ἀκριβῶς ὅπως καὶ διὰ τὰ ἠλεκτρόνια, παραδεχόμεθα, ὅτι ἐκτελοῦν περιστροφικὴν κίνησιν περὶ ἄξονα διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου βάρους των. Ἡ κινητικὴ ροπὴ κάθε περιστροφικῆς κινήσεως εἶναι, ὡς γνωστόν, κβαντοποιημένη, εἶναι δηλαδὴ πολλαπλάσιον μιᾶς τιμῆς $\frac{h}{2\pi}$ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἰδίας αὐτῆς περιστροφικῆς κινήσεως τῶν ἠλεκτρονίων καὶ τῶν πρωτονίων λαμβάνει τὴν τιμὴν $p_s = s\frac{h}{2\pi}$, ὅπου s ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς περιστροφῆς παρίσταται δι' ἀνύσματος, τοῦ ὁποίου ἡ διεύθυνσις δίδει τὴν φορὰν τῆς περιστροφῆς μὲ ἀπόλυτον τιμὴν $^1/_2$ καὶ καλεῖται spin.

Ἐκ τούτου προκύπτει, ὅτι δύο εἶναι οἱ δυνατοὶ συνδυασμοὶ τῶν πρωτονίων εἰς τὸ μόριον τοῦ ὑδρογόνου. Ἡ ἰδία περιστροφή των ἢ ἔχει καὶ εἰς τὰ δύο τὴν αὐτὴν φοράν, ὁπότε τὰ spin εἶναι παράλληλα καὶ αἱ τιμαί των ἀθροίζονται, ἢ ἔχει ἀντίθετον φοράν, ὁπότε τὰ spin εἶναι ἀντιπαράλληλα καὶ ἀλληλαναιροῦνται. Οὕτω τὸ μόριον ἔχει κινητικὴν ροπὴν τοῦ πυρῆνος ἢ ἴσην πρὸς μηδὲν καὶ καλεῖται παραϋδρογόνον, ἢ διπλασίαν τῆς ροπῆς ἑνὸς πρωτονίου καὶ καλεῖται ὀρθοϋδρογόνον. Αἱ ὀνομασίαι αὗται τῶν δύο μορφῶν προῆλθον ἐξ ἀντιστοιχίας πρὸς τὸ ὀρθο- καὶ παρα-ἥλιον, ἂν καὶ πρέπει ἰδιαιτέρως νὰ τονισθῇ, ὅτι εἰς τὸ ἥλιον ἡ διαφορὰ ἔγκειται εἰς τὰς ἰδίας περιστροφὰς τῶν ἠλεκτρονίων καὶ οὐχὶ τοῦ πυρῆνος.

Ἡ διαφορὰ αὕτη τῶν δύο μορφῶν τοῦ ὑδρογόνου φαίνεται ἐκ πρώτης ὄψεως μηδαμινὴ καὶ ἄνευ σημασίας, μία ὅμως ἐκ τῆς κβαντομηχανικῆς προκύπτουσα ἐπέκτασις τῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli τὴν καθιστᾷ λίαν αἰσθητήν. Ὡς γνωστόν, τὸ μόριον ὡς ὅλον ἐκτελεῖ περιστροφικὰς κινήσεις μὲ κβαντοποιημένην κινητικὴν ροπὴν $p_s = n\frac{h}{2\pi}$, εἰς τὴν ὁποίαν ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς περιστροφῆς n λαμβάνει ἀκεραίας τιμάς. Ἀποδεικνύεται λοιπόν, ὅτι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν διὰ τὸ ὀρθο-υδρογόνον, δηλαδὴ διὰ τὴν παράλληλον κατάταξιν τῶν spin εἶναι δυνατοὶ μόνον οἱ περιττοὶ κβαντικοὶ ἀριθμοὶ περιστροφῆς, ἐνῷ ἀντιθέτως διὰ τὸ παρα-υδρογόνον, δηλαδὴ διὰ τὴν ἀντιπαράλληλον κατάταξιν τῶν spin, μόνον οἱ ἄρτιοι. Ἡ διαφορὰ αὕτη ἔχει μεγίστην σημασίαν διὰ τὰς φυσικὰς ἰδιότητας τῶν δύο μορφῶν, καθὼς θὰ δείξωμεν περαιτέρω.

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

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

$$N = A + Ae^{-\varepsilon_1/kT} + Ae^{-\varepsilon_3/kT} + \cdots\cdots + Ae^{-\varepsilon_j/kT}$$

$$N = A \sum_{o}^{j} e^{-\varepsilon_j/kT} \qquad (1)$$

ὅπου N ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς τῶν μορίων, A ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων εἰς τὴν βασικὴν στάθμην, ἤτοι εἰς τὴν στάθμην τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς κβαντικὸν ἀριθμὸν περιστροφῆς $n=0$ καὶ E_j τὸ πλεόνασμα τῆς κινητικῆς ἐνεργείας περιστροφῆς τῆς στάθμης μὲ κβαντικὸν ἀριθμὸν $n=j$ ἐν σχέσει πρὸς τὴν βασικὴν στάθμην. Ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις ἰσχύει μόνον ὅταν ὅλαι αἱ στάθμαι περιστροφῆς εἶναι ἐξ ἴσου a priori πιθαναί. Τὸ E_j ἀντιστοιχεῖ εἰς μὲν τὸ παρα-υδρογόνον, ὅπου μόνον οἱ ἄρτιοι κβαντικοὶ ἀριθμοὶ n εἶναι δυνατοί, εἰς στάθμας περιστροφῆς μὲ ἀρτίας τιμὰς τοῦ n, ἐνῷ ἀντιθέτως εἰς τὸ ὀρθο-υδρογόνον εἰς στάθμας μὲ περιττὰς τιμὰς τοῦ n.

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

$$(2)\quad \frac{\pi\text{-}H_2}{o\text{-}H_2} = \frac{1+5e^{-\varepsilon_2/kT}+9e^{-\varepsilon_4/kT}+13e^{-\varepsilon_6/TR}+\cdots\cdots}{3\,(3e^{-\varepsilon_1/kT}+7e^{-\varepsilon_3/kT}+11e^{-\varepsilon_5/RT})}$$

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

Ὁ Giauque (1) ὑπελόγισε τὸν λόγον $\frac{o\text{-}H_2}{\pi\text{-}H_2}$ διὰ διαφόρους θερμοκρασίας. Αἱ ὑπολογισθεῖσαι τιμαὶ ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα 1. Ἐκ τοῦ

ΠΙΝΑΞ Ι

Θερμοκρασία εἰς ἀπολύτους βαθμοὺς	$\frac{o-H_2}{\pi-H_2}$	$\pi-H_2$ %	$o-H_2$ %
20°	1,835.10⁻⁴	99,82	0,18
20°	1,285.10⁻¹	88,61	10,30
50°	3.006.10⁻¹	76,89	23,11
60°	5.291.10⁻¹	65,39	34,61
70°	7.911.10⁻¹	55,83	44,17
80°	1,066	48,39	51,61
90°	1,338	42,75	57,25
100°	1,595	38,51	61,49
120°	2,042	32,87	67,13
170°	2,691	27,99	72,01
230°	2,933	25,42	74,58
273°	2,979	25,13	74,85
∞	3	25,00	75,00

πίνακος τούτου βλέπομεν, ὅτι διὰ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ὑγροῦ ὀξυγόνου (90° C περίπου), καθ' ἣν ἐπέρχεται ἡ ἰσορροπία εἰς τὰ πειράματά μας, ἀντιστοιχεῖ 43 % παρα-υδρογόνον. Παρατηροῦμεν ἀκόμη, ὅτι ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τοῦ λόγου $\frac{o\text{-}H_2}{\pi\text{-}H_2}$ ἐλαττοῦται ὑψουμένης τῆς θερμοκρασίας καὶ ὅτι εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 0° C ὁ λόγος αὐτὸς ἔχει σχεδὸν φθάσει τὴν ὁρικὴν τιμὴν 3. Δυνάμεθα λοιπὸν νὰ θεωρήσωμεν ὅτι εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν εὑρίσκονται 25 % $\pi\text{-}H_2$ καὶ 75 % $o\text{-}H_2$ ἐν ἰσορροπίᾳ.

II. Φυσικαὶ ἰδιότητες.

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

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

$$(3)\qquad c_r = R\,\sigma^2 \frac{d^2 \ln \sum_0^\infty (2n+1)e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\sigma}}{d\sigma^2}$$

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

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἰσχύει διὰ κάθε μορφὴν τοῦ ὑδρογόνου, λαμβάνει ὅμως διὰ τὸ $\pi\text{-}H_2$ μόνον ἀρτίους καὶ διὰ τὸ $o\text{-}H_2$ μόνον περιττοὺς κβαντικοὺς ἀριθμούς. Ὡς ἐκ τούτου ἔχομεν διὰ μὲν τὸ $\pi\text{-}H_2$

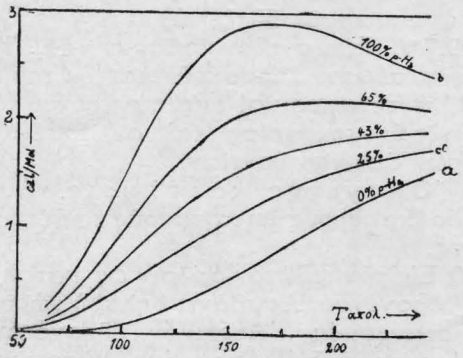
$$(3\alpha)\quad C_r(\pi\text{-}H_2) = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \ln\left(e^{-\frac{\sigma}{4}} + 5e^{-\left(\frac{5}{2}\right)^2\sigma} + 9e^{-\left(\frac{9}{2}\right)^2\sigma} + \cdots\cdots\right)$$

διὰ δὲ τὸ $o\text{-}H_2$

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

Αἱ καμπύλαι α καὶ β τῆς εἰκόνος 1 μᾶς δίδουν τὴν συνάρτησιν ταύτην τῆς θερμότητος περιστροφῆς τῶν δύο μορφῶν μὲ τὴν θερμοκρασίαν. Περιέργως πως διαφέρουν αὗται πολὺ μεταξύ των. Ἔχομεν λοιπὸν εἰς τὰς θερμότητας περιστροφῆς μίαν λίαν αἰσθητὴν διαφορὰν μεταξὺ τῶν δύο μορφῶν ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς περισσοτέρας ἄλλας φυσικὰς ἰδιότητας. Ἡ θερμότης περιστροφῆς τοῦ συνήθους ὑδρογόνου ὑπολογίζεται εὐκόλως διὰ τῆς μεθόδου τῶν μι-

γμάτων (4) $C_r = \frac{C_{r(\pi\text{-}H_2)} + 3\,C_{r\,(\sigma\text{-}H_2)}}{4}$ καὶ ἡ ἐξάρτησίς της ἐκ τῆς θερμοκρασίας δίδεται διὰ τῆς καμπύλης τῆς εἰκόνος 1, ἡ ὁποία συμπίπτει τελείως μὲ τὴν πειραματικῶς μετρηθεῖσαν. Ἡ σχέσις αὕτη τῆς θερμότητος περιστροφῆς ἐκ τῆς θερμοκρασίας ἦτο ἀδύνατον νὰ διευκρινισθῇ ἄνευ τῆς ἐκδοχῆς τῶν δύο μορφῶν τοῦ H_2. Ἡ ἀνωμαλία αὕτη τῆς συμπεριφορᾶς τοῦ ὑδρογόνου ἐν συνδυασμῷ μὲ ἄλλην λίαν αἰσθητὴν



Εἰκ. 1

ἀνωμαλίαν τῆς ἐναλλαγῆς τῆς ἐντάσεως τῶν γραμμῶν τοῦ μοριακοῦ φάσματος ὡδήγησαν ὅθεν εἰς τὴν ἀνακάλυψιν τοῦ $\pi\text{-}H_2$ (**2, 3**). Ἐπειδὴ ἡ συνολικὴ μοριακὴ θερμότης c_v ἑνὸς ἀερίου διαφέρει ἀπὸ τὴν θερμότητα περιστροφῆς c_r μόνον κατὰ ἕνα σταθερὸν ὅρον c_k, τὸν αὐτὸν δι' ὅλα τὰ ἀέρια, ἴσον πρὸς 3 θερμίδας περίπου καὶ ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὴν θερμικὴν κίνησιν τῶν μορίων κατὰ τὰς τρεῖς διαστάσεις τοῦ χώρου, ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν μοριακῶν θερμοτήτων τοῦ $o\text{-}H_2$ καὶ $\pi\text{-}H_2$ θὰ εἶναι ἡ αὐτὴ μὲ τὴν διαφορὰν τῶν θερμοτήτων περιστροφῆς τῶν δύο μορφῶν

$$c_{v(\pi\text{-}H_2)} - c_{v(o\text{-}H_2)} = c_{r(\pi\text{-}H_2)} - c_{r(o\text{-}H_2)}$$

III. Μέτρησις συγκεντρώσεως τοῦ $\pi\text{-}H_2$.

Ἡ μέτρησις λοιπὸν τῶν μοριακῶν θερμοτήτων μᾶς ἐξυπηρετεῖ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ $\pi\text{-}H_2$ εἰς ἓν μῖγμα. Ἂς ἀποκαλέσωμεν Q_o καὶ Q_π τὴν μοριακὴν θερμότητα τῶν $o\text{-}H_2$ καὶ $\pi\text{-}H_2$ καὶ Q_μ τὴν μοριακὴν θερμότητα μίγματος τῶν δύο. Ἐπειδὴ δύναται νὰ θεωρηθῇ ὅτι τὰ $o\text{-}H_2$ καὶ $\pi\text{-}H_2$ ἐμφανίζονται εἰς τὰς προσμίξεις των ὡς δύο μὴ ἀλληλεπηρεαζόμενα ἀνεξάρτητα μόρια, ἡ περιεκτικότης τοῦ $\pi\text{-}H_2$ εἰς μῖγμα τι δίδεται διὰ τῆς ἐξῆς ἐξισώσεως :

$$(5) \qquad [\pi\text{-}H_2] = \frac{Q_o - Q_\mu}{Q_o - Q_\pi}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἐπηληθεύθη καὶ πειραματικῶς. Δύναται δὲ εὐκόλως δι' ἁπλῶν ἀναλογιῶν νὰ ὑπολογισθῇ ἡ περιεκτικότης τοῦ $\pi\text{-}H_2$ εἰς μῖγμα, ἀρκεῖ νὰ προσδιορισθῇ ἡ μοριακὴ θερμότης τοῦ μίγματος αὐτοῦ εἰς ὡρισμένην θερμοκρασίαν καὶ συγχρόνως ἡ μοριακὴ θερμότης εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν δύο ἄλλων μιγμάτων γνωστῆς περιεκτικότητος. Ὡς τοιαῦτα μίγματα λαμβάνονται π.χ. ὑδρογόνον ἐν ἰσορροπίᾳ, δύο διαφόρων θερμοτήτων, τῶν ὁποίων ἡ περιεκτικότης εἰς $\pi\text{-}H_2$ εἶναι θεωρητικῶς ὑπολογισμένη (πίναξ I). Ἐπειδὴ δὲ πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς περιεκτικότητος τοῦ $\pi\text{-}H_2$ χρειάζεται μόνον ὁ λόγος τῶν μοριακῶν θερμοτήτων καὶ ὄχι ἡ ἀπόλυτος τιμή των, δυνάμεθα νὰ μετρήσωμεν ἀντὶ τῆς μοριακῆς θερμότητος τὴν ὡς γνωστὸν πρὸς αὐτὴν ἀνάλογον θερμικὴν ἀγωγιμότητα τῶν μιγμάτων. Ἡ μέτρησις τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος ἔναντι τῆς μοριακῆς θερμότητος, ἤ, ὅπερ τὸ αὐτό, τῆς εἰδικῆς θερμότητος, εἶναι διὰ μικρὰ ποσὰ ἀερίου πολὺ ἁπλουστέρα καί, ὅταν πρόκειται μάλιστα περὶ σχετικῶν τιμῶν, καὶ πολὺ ἀκριβεστέρα. Ἡ ἀρχὴ τῆς μετρήσεως ταύτης εἶναι ἡ ἑξῆς :

Ὅταν διέρχεται ὡρισμένον ἠλεκτρικὸν ρεῦμα διὰ σύρματος εὑρισκομένου ἐντὸς κλειστοῦ δοχείου περιέχοντος H_2 σταθερᾶς καὶ ὡρισμένης πιέσεως ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, τότε θὰ ὑψωθῇ ἡ θερμοκρασία τοῦ σύρματος τόσον περισσότερον, ὅσον μικροτέρα εἶναι ἡ θερμικὴ ἀγωγιμότης τοῦ ἐντὸς τοῦ δοχείου ἐγκεκλεισμένου ἀερίου. Πειραματικῶς μετρεῖται ἡ θερμικὴ ἀγωγιμότης ὡς ἑξῆς :

Τὸ δοχεῖον μετρήσεως ἀποτελεῖ ὑάλινον σωλῆνα ὅσον τὸ δυνατὸν στενωτέρου σχήματος (πρὸς ἀποφυγὴν ρευμάτων στροβιλισμοῦ), ἐντὸς τοῦ ὁποίου διέρχεται λεπτὸν σύρμα ἐκ πλατίνης (εἰς τὴν ἰδικήν μας περίπτωσιν σύρμα Wollaston), τὸ ὁποῖον εὑρίσκεται ἐν συνδέσει μετὰ συσσωρευτῶν, οὕτως ὥστε νὰ διαρρέηται συνεχῶς ὑπὸ ρεύματος ὡρισμένης ἐντάσεως. Ἐπειδή, ὡς γνωστόν, ἡ ἀγωγιμότης τοῦ ἀερίου εἶναι πολὺ εὐαίσθητος ὡς πρὸς ξένας προσμίξεις, τὸ δοχεῖον μετρήσεως ψύχεται ἐντὸς λουτροῦ ὑγροῦ ἀέρος οὕτως, ὥστε οἱ ἀτμοὶ πασῶν τῶν δυνατῶν ξένων προσμίξεων νὰ μηδενίζωνται καὶ νὰ παραμένῃ μόνον τὸ καθαρὸν ὑδρογόνον. Διὰ νὰ γίνῃ ὅμως ἡ μέτρησις εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 160° C περίπου, ὅπου ἡ διαφορὰ τῶν ἀγωγιμοτήτων εἶναι κατὰ τὸ πλεῖστον αἰσθητή (ἴδε πίνακα I), πρέπει νὰ θερμανθῇ τὸ σύρμα ἰσχυρῶς. Πρὸς ἀποφυγὴν ρευμάτων στροβιλισμοῦ λόγῳ τῆς μεγάλης διαφορᾶς τῆς θερμοκρασίας μεταξὺ σύρματος καὶ τοιχωμάτων τοῦ δοχείου, ἐργαζόμεθα εἰς χαμηλὰς πιέσεις, 40mm Hg, εἰς τὰς ὁποίας τὸ ἀέριον παρουσιάζει ἀρκετὴν ἐσωτερικὴν τριβήν. (Εἰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας ἡ μέτρησις δὲν ἐνδείκνυται, καθ' ὅτι ἡ ἀγωγιμότης μεταβάλλεται ἰσχυρῶς μὲ τὰς διακυμάνσεις τῆς πιέσεως).

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

στόν, ἡ ἀντίστασις σύρματος διαρρεομένου ὑπὸ σταθεροῦ ρεύματος εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀγωγιμότητος. Περιληπτικῶς ἐμφαίνεται ἐκ τῶν ἀνωτέρω, ὅτι ἡ μέτρησις τῆς περιεκτικότητος τοῦ π-H_2 εἰς ἓν μῖγμα τῶν δύο μορφῶν ἀνάγεται εἰς ἁπλῆν μέτρησιν ἀντιστάσεων.

IV. Παρα - ορθο - αναστροφή.

1) Γενικὰ περὶ τῆς ἀποκαταστάσεως τῆς ἰσορροπίας. Καθὼς ἐδείχθη προηγουμένως, εἰς κάθε θερμοκρασίαν ἀντιστοιχεῖ καθωρισμένη ἰσορροπία μεταξὺ π-H_2 καὶ ο-H_2. Θὰ ἐξετάσωμεν τώρα τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς ἐπέρχεται ἡ ἰσορροπία αὕτη.

Κατὰ τὴν κβαντικὴν θεωρίαν τοῦ Heisenberg ἀποδεικνύεται, ὅτι μεταξὺ ἑνὸς συμμετρικοῦ καὶ ἑνὸς ἀντισυμμετρικοῦ συστήματος, ἄνευ ἐξωτερικῆς διαταραχῆς, εἶναι ἀδύνατος πᾶσα μεταπήδησις. Κάθε σύστημα ὅθεν παραμένει μεμονωμένον. Οὗτος εἶναι ὁ αὐστηρότερος ἀπαγορευτικὸς νόμος τῆς παλαιᾶς κβαντικῆς θεωρίας. Τὰ π-H_2 καὶ ο-H_2 ἔχουν ὡς πρὸς τὰς συντεταγμένας τοῦ κέντρου βάρους τοῦ πυρῆνος συμμετρικὰς καὶ ἀντισυμμετρικὰς ἰδίας συναρτήσεις. Λόγῳ ὅμως μικρῶν ἀλληλεπιδράσεων τῶν ροπῶν τοῦ πυρῆνος, διαταράσσονται αἱ ἴδιαι αὗται συναρτήσεις οὕτως, ὥστε ἡ συμμετρία καὶ ἡ ἀντισυμμετρία νὰ μὴ ἰσχύουν πλέον αὐστηρῶς καὶ νὰ καθίστανται δυναταὶ μεταπηδήσεις ἀπὸ τῆς μιᾶς μορφῆς εἰς τὴν ἄλλην. Ὁ Wigner (**4**) ὑπελόγισε διὰ τῆς κβαντομηχανικῆς τὴν πιθανότητα μεταπηδήσεως διὰ τὸ ὑδρογόνον. Ἡ τάξις μεγέθους τοῦ χρόνου ὑποδιπλασιασμοῦ κατὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ὑπελογίσθη εἰς 10^{10} δευτερόλεπτα, ὅταν δὲ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν καὶ ἡ πιθανότης μεταπηδήσεως διὰ κρούσεως τῶν μορίων μεταξύ των, ὁ χρόνος ἀναδιπλασιασμοῦ λαμβάνει τὴν τιμὴν 10^8 δευτερόλεπτα, ἤτοι περίπου τρία ἔτη.

Πράγματι ἐξηκριβώθη καὶ πειραματικῶς, ὅτι εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἡ σύνθεσις οἱωνδήποτε μιγμάτων τῶν δύο μορφῶν παραμένει σταθερά (**2**). Ὑπάρχουν ὅμως πολλοὶ τρόποι ἑτερογενοῦς καθὼς καὶ ὁμογενοῦς καταλύσεως τῆς ἀναστροφῆς ταύτης.

2) Ἑτερογενὴς κατάλυσις. Αὕτη λαμβάνει χώραν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου, ὡς τοιούτους δὲ ἀναφέρομεν διάφορα μέταλλα ὡς Pt, Ni, Cu (ὑπὸ μορφὴν σύρματος ἢ κόνεως), τὸν χαλαζίαν, διάφορα ἄλατα, κυρίως ὅμως ἄνθρακα διαφόρων προελεύσεων. Ἡ κατάλυσις εἶναι δυνατὴ εἰς ἄλλα μὲν σώματα μόνον εἰς πολὺ ὑψηλάς, εἰς ἄλλα δὲ μόνον εἰς πολὺ χαμηλὰς θερμοκρασίας· ἐννοεῖται ὑπὸ διάφορον ἑκάστοτε μηχανισμόν. Ἡ ἑτερογενὴς κατάλυσις δι' ἄνθρακος ἔχει μεγάλην σπουδαιότητα, διότι δι' αὐτῆς κατορθώνομεν μετ' εὐκολίας νὰ παρασκευάσωμεν μῖγμα π-H_2 καὶ ο-H_2 εἰς ἀναλογίας τελείως διαφόρους τῆς συνήθους 1:3. Ἀκόμη καὶ καθαρὸν π-H_2 δύναται νὰ παρασκευασθῇ (**2**).

Ἡ μέθοδος παρασκευῆς εἶναι ἡ ἀκόλουθος: Δοχεῖον ἐξ ὑάλου πληροῦται δι' ἀπορροφητικοῦ ἄνθρακος, ἀκολούθως θερμαίνεται ὁ ἄνθραξ ἐν κενῷ μέχρις ὅτου παύσῃ νὰ ἀποδίδῃ ἀέρια καὶ τέλος πληροῦται τὸ δοχεῖον δι' ὑδρογόνου καὶ τίθεται εἰς τὸ ψυχρόλουτρον. Ἐντὸς ὀλίγων λεπτῶν ἐπέρχεται ἡ ἰσορροπία, ἡ ὁποία ἀναλόγως τῆς θερμοκρασίας τοῦ λουτροῦ ἔχει διάφορον περιεκτικότητα εἰς π-H_2. Εἰς τὸν ὑγρὸν ἀέρα ἀντιστοιχοῦν 50 %, εἰς τὸ ὑγρὸν ὑδρογόνον 99,7 %, ἤτοι σχεδὸν καθαρὸν π-H_2. Τὸ ἀναστραφὲν ἀέριον ἀπομακρύνεται ἐκ τοῦ ἄνθρακος δι' ἀντλήσεως καὶ διὰ συγχρόνου ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας καὶ φυλάσσεται ἐντὸς καθαρῶν ὑαλίνων δοχείων.

3) Ὁμογενὴς κατάλυσις. Διακρίνομεν δύο διαφόρους μηχανισμοὺς τοιαύτης καταλύσεως.

α') Εἰς τὸν πρῶτον δρῶσιν ὡς καταλύται ἄτομα ὑδρογόνου. Λαμβάνει δηλαδὴ χώραν ὁ ἑξῆς μηχανισμός: Ἀτομικὸν ὑδρογόνον συγκρουόμενον μὲ ἓν μόριον ἐναλλάσσεται μὲ ἓν ἄτομον τοῦ μορίου συμφώνως πρὸς τὸ σχῆμα:

$$H + \pi\text{-}H_2 = o\text{-}H_2 + H$$

(6) ↑ ↑↓ ↑ ↑ ↓

Μία τοιαύτη ἐναλλαγὴ εἶναι καὶ θεωρητικῶς λίαν εὐλογοφανής. Ἐννοεῖται ὅτι δὲν εἶναι ἐπιτυχεῖς ὅλαι αἱ κρούσεις. Ὁ ἀριθμὸς ἐπιτυχῶν συγκρούσεων ὑπολογίζεται εὐκόλως ἐκ τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως τῆς ἀναστροφῆς ταύτης καὶ προκύπτει, ὅτι περίπου κάθε 2.10^6 κρούσις εἶναι ἐπιτυχής. Ἡ προέλευσις τῶν ἀτόμων ὑδρογόνου εἶναι ἀδιάφορος. Αὐτὰ δύνανται π. χ. νὰ ὀφείλωνται εἰς τὴν θερμοκρασίαν. Ὡς γνωστόν, εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ὑπάρχουν πολλὰ ἄτομα ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς τὰ μόρια, ὡς ἐκ τούτου δὲ ἐπέρχεται ἀμέσως ἰσορροπία μεταξὺ τῶν δύο μορφῶν. Οὕτω π.χ. εἰς 1000° καθαρὸν π-H_2 μετατρέπεται ἐντὸς ἑνὸς δευτερολέπτου εἰς ὑδρογόνον ἐν ἰσορροπίᾳ 1:3 (**5**). Τὰ ἄτομα δύνανται νὰ ὀφείλωνται καὶ εἰς ἐξωτερικὰς ἐπιδράσεις π.χ. εἰς ἠλεκτρικὴν ἐκκένωσιν, φωτοχημικὴν διάσπασιν τοῦ H_2 κ. λ., ὡς καὶ εἰς χημικὰς ἀντιδράσεις. Ἡ ἀναστροφὴ τοῦ π-H_2 δύναται μάλιστα νὰ χρησιμοποιηθῇ πρὸς ἔλεγχον ὑπάρξεως ἀτόμων ὑδρογόνου τόσον ποιοτικῶς ὅσον καὶ ποσοτικῶς, καθ' ὅσον ἡ ταχύτης τῆς ἀναστροφῆς, ὡς ἀμέσως ἐμφαίνεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως 3, εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὑδρογόνου.

Ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει πλείστας ἐφαρμογὰς εἰς τὴν χημείαν, εἰς τὴν κινητικὴν τῶν ἀντιδράσεων. Οὕτω π.χ. ἐπιστοποιήθη ἡ ὕπαρξις ἀτόμων ὑδρογόνου εἰς τὴν φωτοχημικὴν σύνθεσιν τοῦ HCl (**6**), καθὼς καὶ εἰς τὴν φωτοχημικὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ HBr καὶ NH_3.

β') Ὁ δεύτερος τρόπος καταλύσεως λαμβάνει χώραν ὅταν τὰ μόρια τοῦ ὑδρογόνου συγκρουσθοῦν μὲ παραμαγνητικὰ σωμάτια συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν:

(7) $\pi\text{-}H_2 + X = o\text{-}H_2 + X$

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

Ἀλλὰ καὶ μόρια παραμαγνητικὰ ὑπάρχουν, ἀρκεῖ καὶ πάλιν τὸ σύνολον τῶν κινητικῶν ροπῶν ὅλων τῶν ἠλεκτρονίων των νὰ εἶναι διάφορον τοῦ μηδενός. Ἔχει ἀποδειχθῆ, ὅτι διὰ τὰς ὁμοιοπολικὰς χημικὰς ἑνώσεις (ἐκτὸς ἐλαχίστων ἐξαιρέσεων, ὅπως π.χ. τὸ NO), ἡ συνολικὴ ροπή, ἡ προκύπτουσα ἀπὸ τὴν περιστροφικὴν κίνησιν τῶν ἠλεκτρονίων περὶ τὸν ἄξονα, ἰσοῦται πρὸς μηδέν, οὕτως ὥστε ἡ τυχὸν ὑπάρχουσα κινητικὴ ροπὴ μιᾶς ἑνώσεως νὰ ὀφείλεται μόνον εἰς τὴν ἰδίαν περιστροφὴν τῶν ἠλεκτρονίων, ἡ ὁποία, καθὼς ἐλέχθη καὶ προηγουμένως, λαμβάνει τιμὰς $p_s = s \frac{h}{2\pi}$, ὅπου s ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς spin $= {}^1/_2$. Τὰ ἠλεκτρόνια μιᾶς ἑνώσεως τίθενται συνήθως ἀνὰ ζεύγη μὲ ἀντιπαράλληλα καὶ ἀλληλαναιρούμενα spin οὕτως, ὥστε τότε μόνον νὰ ἔχῃ ἓν σῶμα συνολικὴν ροπὴν διάφορον τοῦ μηδενός, ὅταν ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι περιττός, ὅταν παραμένῃ δηλαδὴ ἓν μόνον ἠλεκτρόνιον, μὴ ἀποτελοῦν ζεῦγος καὶ ὡς ἐκ τούτου μὴ ἀντισταθμιζόμενον ὑπὸ ἄλλου ἀντιθέτου. Ἐξαίρεσιν ἀποτελεῖ τὸ μόριον τοῦ O_2, εἰς τὸ ὁποῖον ὑπάρχουν δύο ἠλεκτρόνια μὴ ἀντισταθμιζόμενα μεταξύ των, ἤτοι μὲ παράλληλα πρὸς ἄλληλα spin. Ὥστε τότε μόνον ἓν μόριον εἶναι παραμαγνητικόν, ὅταν ἔχῃ ἠλεκτρόνια μὴ ἀποτελοῦντα ζεῦγος. Τοιαῦτα μόρια ἀποτελοῦν τὰς καλουμένας ἐλευθέρας ρίζας, καθ' ὅσον ὡς ἐλεύθεραι ρίζαι ὁρίζονται μοριακὰ συμπλέγματα μὴ κεκορεσμένα, τὰ ὁποῖα φέρουσιν, ὡς ἐκ τούτου, ἓν σθένος ἐλεύθερον, καὶ κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ London (7) ἓν ἄτομον ἢ σύμπλεγμα ἀτόμων ἔχει τόσα ἐλεύθερα σθένη, ὅσα καὶ ἠλεκτρόνια μὴ ἀποτελοῦντα ζεῦγος. Ὡς τοιαύτας ἐλευθέρας ρίζας ἀναφέρομεν τὸ NO_2, ClO_2, $C(C_6H_5)_3$ ἐπ' αὐτῶν δὲ ἐγένοντο μετρήσεις ὅσον ἀφορᾷ τὴν ὕπαρξιν ἢ μὴ τοῦ μαγνητισμοῦ των καὶ ἀπεδείχθη ὅτι πράγματι φέρουν παραμαγνητισμὸν ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὴν ἰδίαν περιστροφὴν ἑνὸς (ἐνίοτε καὶ δύο) ἠλεκτρονίων. Ὁ Müller (8) καὶ οἱ συνεργάται του διὰ προσεκτικῆς ἐξετάσεως τοῦ μαγνητισμοῦ τῶν ριζῶν εἰς διαφόρους θερμοκρασίας ἀπέδειξαν, ὅτι πράγματι αὐτὸς ὀφείλεται εἰς τὴν ἰδίαν περιστροφὴν τοῦ ἐλευθέρου ἠλεκτρονίου. Οὕτως ἐδόθησαν αἱ σταθεραὶ βάσεις διὰ τὰς περαιτέρω ἐρεύνας τῶν ριζῶν, καθ' ὅσον ὁ παραμαγνητικὸς χαρακτὴρ εἶναι ἤδη τὸ ἀσφαλέστερον μέσον πρὸς ἀπόδειξιν τόσον ποιοτικῶς ὅσον καὶ ποσοτικῶς τῆς ἐμφανίσεως μιᾶς ρίζης.

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

Οἱ Farkas καὶ Sachsse (9) ἀπέδειξαν πρὸς τούτοις, ὅτι καὶ διαλυτικὰ μέσα, ὅπως τὸ ὕδωρ, ἡ ἀνιλίνη, τὸ βενζόλιον, αἱ ἀλκοόλαι ἀναστρέφουν ἐπίσης τὸ $\pi\text{-}H_2$ μὲ μίαν μικρὰν ταχύτητα, προσδιορισθεῖσαν καὶ ποσοτικῶς. Ἡ ἀναστροφὴ ὀφείλεται εἰς αὐτὴν τὴν περίπτωσιν εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν πυρηνικῶν μαγνητῶν τῶν ἀτόμων ὑδρογόνου, τῶν ὑπαρχόντων εἰς τὰ μόρια τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

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

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

I. Γενικὰ περὶ παρασκευῆς τοῦ $\pi\text{-}H_2$ καὶ προσδιορισμοῦ τῆς συγκεντρώσεώς του.

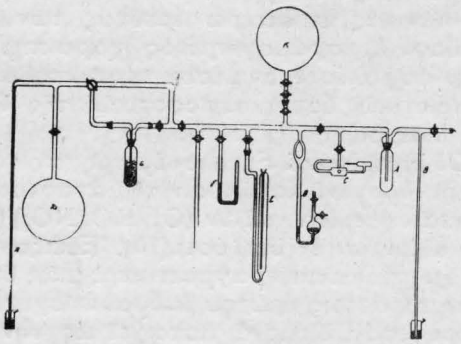
1) Πειραματικὴ διάταξις.

Ἡ κυρίως συσκευή, ἐντὸς τῆς ὁποίας παρασκευάζεται τὸ $\pi\text{-}H_2$ καὶ μετρεῖται ἡ συγκέντρωσίς του, τὴν ὁποίαν ἐχρησιμοποιήσαμεν κατὰ τὰ πειράματά μας, παρίσταται ὑπὸ τῆς εἰκόνος 2.

Εἰς τὴν συσκευὴν ταύτην εἷς ἀγωγὸς φέρει ἀφ' ἑνὸς μὲν πρὸς μίαν παγίδα καὶ πρὸς ἀσφαλιστικὸν σωλῆνα ὑδραργύρου, ἐκεῖθεν δὲ πρὸς τὰς ἀντλίας ὑψηλοῦ κενοῦ (ἀντλία διαχύσεως ἐν συνδυασμῷ μὲ ἀντλίαν κενοῦ), ἀφ' ἑτέρου δὲ ἑκάστοτε μέσῳ στρόφιγγος πρὸς τὰς κατωτέρω διακλαδώσεις.

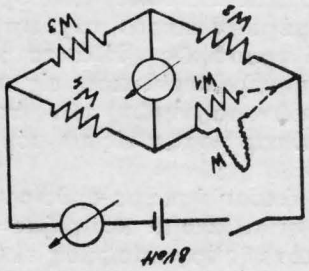
Οὕτω διέρχεται α) δι' ἑνὸς μανομέτρου C,

β) διὰ τοῦ δοχείου μετρήσεως τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότης Ε, γ) διὰ δοχείου D φέροντος βαλβίδα καὶ μεταβλητὴν ὑδραργυρικὴν στάθμην, πρὸς ἀκριβῆ ρύθμισιν τῆς πιέσεως τοῦ μετρηθησομένου ἀερίου, δ) διὰ μανομέτρου F, ε) διὰ δοχείου β ἐξ ὑάλου Jena, συνδεομένου καὶ δι' ἑνὸς παραλλήλου ἀγωγοῦ μὲ τὸν κυρίως ἀγωγὸν καὶ πεπληρωμένου δι' ἀπορροφητικοῦ ἄνθρακος, στ) διὰ δύο σφαιρικῶν φιαλῶν K_1, K_2



Εἰκ. 2

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



Εἰκ. 3

Ἡ δευτερεύουσα αὕτη συσκευὴ ποικίλλει ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν τῶν διαφόρων πειραμάτων.

Ἡ μέτρησις τῆς μεταβολῆς τῆς ἀντιστάσεως τοῦ σύρματος εἰς τὸ δοχεῖον μετρήσεως Ε συναρτήσει τῆς μεταβολῆς τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος ἐκτελεῖται ἐπὶ μιᾶς γεφύρας Wheatstone (εἰκὼν 3), εἰς τὴν ὁποίαν τὸ ρεῦμα μετρήσεως ἀποτελεῖ συγχρόνως καὶ τὸ ρεῦμα θερμάνσεως τοῦ σύρματος. Ἡ γέφυρα αὕτη περιλαμβάνει τὰς ἑξῆς ἀντιστάσεις: ω=σύρμα Wheatstone. ω'=μία ἀντίστασις 8 βόλτ ἀντικαθιστῶσα τὸ σύρμα, ὅταν αὐτὸ πρέπει νὰ ἀφαιρεθῇ ἀπὸ τὸ κύκλωμα οὕτως, ὥστε τὸ ρεῦμα τοῦ κυκλώματος καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ τάσις τῶν συσσωρευτῶν νὰ μὴ ἀλλοιοῦνται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς μετρήσεως. ω_3=μία σταθερὰ ἀντίστασις ἐκ 0,6 ohm. ω_4=μία δευτέρα τοιαύτη ἐκ 45 ohm καὶ ω_2=εἷς ρεοστάτης ἀπὸ 0,1 μέχρι 1000 ohm, ἐπὶ τοῦ ὁποίου μετρεῖται ἡ μεταβολὴ τῆς ἀντιστάσεως τοῦ σύρματος

$$\omega=\omega_2 \frac{\omega_4}{\omega_3} \text{ καὶ ἐπειδὴ } \frac{\omega_4}{\omega_3} = 0{,}01345,$$ ἤτοι μία σταθερά, θεωροῦμεν ἁπλῶς εἰς τὰ πειράματά μας ὡς μέτρον τῆς ἀντιστάσεως τοῦ σύρματος τὴν τιμὴν τῆς ἀντιστάσεως ω_2, ἡ ὁποία μετρεῖται μὲ ἀκρίβειαν μέχρι 0,1 ohm, ἀλλ' εἶναι μόνον μέχρι ἑνὸς ohm ἀναπαραγωγήσιμος.

2) Τρόπος ἐργασίας.

α') Σχηματισμὸς τοῦ π-H_2. Τὸ δοχεῖον K_1 πληροῦται δι' ἠλεκτρολυτικοῦ ὑδρογόνου, τὸ ὁποῖον προηγουμένως πρὸς τέλειον καθαρισμὸν ἔχει διαβιβασθῆ ἀφ' ἑνὸς μὲν διὰ καταλύτου ἐκ θερμοῦ παλλαδίου, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν τυχὸν ἰχνῶν ὀξυγόνου, ἀφ' ἑτέρου δὲ δι' ὑγροῦ ἀέρος, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ὑδρατμῶν. Τὸ δοχεῖον αὐτὸ τίθεται εἰς ἐπικοινωνίαν μὲ τὸν ἄνθρακα τοῦ δοχείου β, ὁ ὁποῖος ἔχει ὑποστῆ προηγουμένως τὴν ἀπαιτουμένην προεργασίαν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ἀερίων καὶ ὁ ὁποῖος ψύχεται ἐντὸς λουτροῦ ὑγροῦ ὀξυγόνου. Ὁ ἄνθραξ εἰς τὴν θερμοκρασίαν ταύτην ἀπορροφεῖ μέγα μέρος τοῦ ὑδρογόνου, τὸ ὁποῖον παραμένει παρὰ τὸν καταλύτην ἐπὶ 2 - 3 ὥρας πρὸς ἀναστροφήν. Τὸ εἰς 45 % π-H_2 περίπου ἀναστραφὲν ἀέριον ἀπομακρύνεται τοῦ δοχείου C διὰ βαθμιαίας ἀπομακρύνσεως τοῦ ὑγροῦ ἀέρος καὶ φέρεται εἰς τὸ δοχεῖον K_2 ὅπου καὶ ἀποθηκεύεται.

β') Μέτρησις τοῦ π-H_2. Ἐντὸς τοῦ δοχείου μετρήσεως Ε, τὸ ὁποῖον ψύχεται ἐντὸς λουτροῦ ὑγροῦ ὀξυγόνου, φέρονται ἐναλλὰξ ἐκ τῶν δοχείων K_1, K_2, καθὼς καὶ ἐκ τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως U, ὅπου λαμβάνει χώραν ἡ μετρηθησομένη ἀναστροφή, δείγματα ὑπὸ καθωρισμένην πίεσιν (συνήθως 50 - 60 mm), ἡ ὁποία ρυθμίζεται μετ' ἀκριβείας διὰ μετακινήσεως τῆς στάθμης τοῦ ὑδραργύρου εἰς τὸν σωλῆνα D καὶ μετρεῖται ἐπὶ τοῦ μανομέτρου F. Ἡ ἀντίστασις τοῦ ἐντὸς τοῦ Ε εὑρισκομένου σύρματος προσδιορίζεται ἐπὶ τῆς γεφύρας τοῦ Wheatstone. Ἡ μετρουμένη διαφορὰ τῆς ἀντιστάσεως ἐπὶ τοῦ ρεοστάτου διὰ τὴν διάταξίν μας (ἴδε ἀνωτέρω) μεταξὺ κοινοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦ παρασκευασθέντος π-H_2 45 %, εἶναι 40 - 60 ohm καὶ παραμένει ἐπὶ ἡμέρας σταθερὰ μέχρι 0,6 ohm, τὰ ὁποῖα ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὴν ἀκρίβειαν τῆς μετρήσεώς μας. Πρέπει ἰδιαιτέρως νὰ τονισθῇ, ὅτι ἐλάχιστα ξέναι προσμίξεις τοῦ π-H_2 (ἀὴρ) ἢ κυρίως ἀτμοὶ τοῦ εἰς μερικὰ πειράματα χρησιμοποιουμένου βενζολίου προσροφοῦνται ἐπὶ τοῦ σύρματος καὶ μεταβάλλουν τὸν συντελεστὴν προσαρμογῆς καὶ ὡς ἐκ τούτου καὶ τὴν ἀντίστασιν αὐτοῦ ἐνίοτε κατὰ πολλὰ ohm.

Ἡ διαφορὰ ὅμως τῶν ἀντιστάσεων τοῦ κοινοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦ παρασκευασθέντος π-H_2 μένει σταθερά, ὥστε ἀρκεῖ ἄμεσος ἀλληλοδιαδοχὴ μετρήσεων διὰ νὰ προσδιορισθῇ αὕτη μετ' ἀσφαλείας. Ἡ ἀντίστασις δὲ τῶν δειγμάτων ἐκ

τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως πρέπει νὰ συγκρίνεται συνεχῶς, τόσον μὲ τὸ κοινὸν ὅσον καὶ μὲ τὸ π-H_2. Διὰ κάθε δεῖγμα ἐκ τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως ὑπολογίζεται οὕτως ἡ σχέσις:

$$\frac{\Delta\omega}{\Delta\omega_0} = \frac{\text{Ἀντίστασις κοινοῦ ὑδρογόνου—ἀντίστασις π-}H_2}{\text{Ἀντίστασις κοινοῦ ὑδρογόνου—ἀντίστασις }H_2 \text{ ἐκ τοῦ δοχείου}}$$

Παράδειγμα

Ἀντίστασις	κοινοῦ ὑδρογόνου	=5764
»	π-H_2	=5707
»	ὑδρογόνου ἐκ τοῦ U	=5723,4
»	π-H_2	=5707,4
»	κοινοῦ ὑδρογόνου	=5764,4

γ') Ἐκτίμησις τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν μετρήσεων. Ἡ τὰ πειράματά μας ἀφορῶσα ἀναστροφὴ βαίνει, καθὼς ἤδη ἐδείχθη, κατὰ τὸ σχ. 8. Ἂν καλέσωμεν a_1 τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος τῆς ἀναστροφῆς π-H, o-H_2, διὰ τὴν μονάδα τῆς συγκεντρώσεως τοῦ καταλύτου, a_2 τὴν σταθερὰν τῆς ἀντιθέτου ἀναστροφῆς, p καὶ ἀντιστοίχως (1—p) τὴν συγκέντρωσιν τῶν π-H_2 καὶ o-H_2 κατὰ τὸν χρόνον t, τότε ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (8):

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

ὅπου $\frac{a_2}{a_1+a_2} = p\infty$ παριστᾷ τὴν περιεκτικότητα εἰς π-H_2 ἑνὸς μίγματος ἐν ἰσορροπίᾳ, ἤτοι εἰς ἄπειρον χρόνον (διὰ τὴν συνήθη θερμοκρασίαν εἶναι $\frac{a_2}{a_1+a_2} = \frac{1}{4}$, ἐπειδὴ $\frac{a_1}{a_2} = 3$).

Ὁλοκληροῦντες τὴν ἀνωτέρω ἐξίσωσιν λαμβάνομεν:

$$p_t - p\infty = (p_o - p\infty) . e^{-(a_1 + a_2) [x] t}$$

Ἂν δὲ θέσωμεν $a_1 + a_2 = a'$ καὶ $u_t = p_t - p\infty$, $u_o = p_o - p\infty$, προκύπτει ἡ ἐξίσωσις:

$$(9) \quad u_t = u_o \, e^{-a'[x] t} \quad \text{ἢ}$$

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

Ἐπειδή, καθὼς ἤδη ἐδείχθη, u=Δω, ἡ ἐξίσωσις (9) γράφεται οὕτω: (10) $\lg \frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega} = Kt$, ὅπου K=a (X).

Ἐξ αὐτοῦ ὑπολογίζεται διὰ γνωστὴν μὲν συγκέντρωσιν τοῦ καταλύτου ἡ σταθερὰ a, δηλαδὴ ἡ διμοριακὴ σταθερὰ τῆς ἀντιδράσεως τῆς ἀναστροφῆς, ἡ ὁποία δίδει τὴν εἰς τὴν μερίδα τοῦ χρόνου ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ π-H_2, τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν μονάδα τῆς συγκεντρώσεως τοῦ παραμαγνητικοῦ καταλύτου, διὰ γνωστὴν δὲ σταθερὰν a ὑπολογίζομεν ἀντιθέτως τὴν συγκέντρωσιν τοῦ καταλύτου. Ἐκ τῆς σταθερᾶς a ὑπολογίζεται εὐκόλως τὸ ποσοστὸν ἐπιτυχῶν κρούσεων κατὰ τὴν ἀναστροφήν.

II. Ἄτομα ὡς καταλύτης.

1) Ἀλκάλια.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀτόμων ὡς καταλύτου ἐργαζόμεθα εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, καθ' ὅσον μόνον εἰς τὴν φάσιν αὐτὴν εἶναι δυνατὴ ἡ ὕπαρξις ἐλευθέρων ἀτόμων. Εἰς χαμηλὰς ὅμως θερμοκρασίας ὁ ἀριθμὸς ἀερίων ἀτόμων εἶναι πολὺ περιωρισμένος. Ὡς τοιαῦτα ἀναφέρομεν τὰ εὐγενῆ ἀέρια καὶ τοὺς ἀτμοὺς διαφόρων μετάλλων. Τὰ εὐγενῆ ἀέρια δὲν μᾶς ἐνδιαφέρουν, ὡς μὴ ὄντα παραμαγνητικά. Τὰ παραμαγνητικὰ μέταλλα δὲν ἔχουν κατὰ τὸ πλεῖστον εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, ὅπου καὶ μόνον εἶναι δυνατὴ ἡ μέτρησις (μέχρι 200 βαθμῶν), τὴν ἀπαιτουμένην τάσιν ἀτμῶν διὰ νὰ προκαλέσουν τὴν ἀναστροφήν. Διὰ τὰ ἀλκάλια, ἰδίως τὸ κάλιον καὶ τὸ νάτριον, θὰ ἤρκει ἴσως ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν των εἰς 200° C, δυστυχῶς ὅμως αὐτὰ ἀντιδρῶσιν εἰς τὴν ὑψηλὴν ταύτην θερμοκρασίαν μὲ τὸ ὑδρογόνον ὑπὸ σχηματισμὸν ὑδριτῶν.

Διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ νατρίου ἠρευνήσαμεν καὶ πειραματικῶς τὴν ταχύτητα, μεθ' ἧς λαμβάνει χώραν ἡ ὑδρογόνωσις αὕτη, μὲ τὴν ἐλπίδα ὅτι θὰ ἦτο τόσον μικρά, ὥστε νὰ ἐπιτρέπῃ τὴν μέτρησιν τῆς ἀναστροφῆς τοῦ ὑδρογόνου, ἢ ὅτι θὰ ἐσχηματίζετο ἓν στρῶμα ὑδρίτου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ μετάλλου, παρεμποδίζον τὴν περαιτέρω ὑδρογόνωσιν. Τὸ πείραμά μας ἔγινεν ὡς ἑξῆς:

Εἰς δοχεῖον γνωστοῦ ὄγκου καὶ συγκοινωνοῦν μετὰ μανομέτρου ἀπεστάχθη ἐν κενῷ γνωστὴ ποσότης νατρίου ὑπὸ σχηματισμὸν μεταλλικοῦ κατόπτρου εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ δοχείου. Κατόπιν τὸ δοχεῖον ἐπληρώθη δι' ὑδρογόνου 40 mm πιέσεως, μετὰ δύο δὲ ὥρας, ἀφοῦ ἀπεδείχθη ὅτι ἡ πίεσις τοῦ ὑδρογόνου παρέμεινε σταθερά, ἤρχισεν ἡ θέρμανσις τοῦ δοχείου ἐντὸς καμίνου.

Ὁ κάτωθι πίναξ μᾶς δίδει τὴν τιμὴν τῆς πιέσεως διὰ τοὺς διαφόρους χρόνους καὶ θερμοκρασίας.

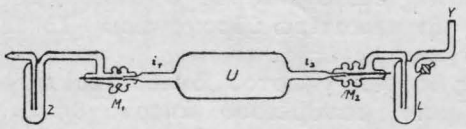
Χρόνος εἰς λεπτὰ	Πίεσις εἰς mm Hg	Θερμοκρασία εἰς C
0	40	20°
10′	56	200°
15′	59	235°
20′	58	220°
30′	58	220°
40′	60	261°
50′	59	253°
55′	58	267°
65′	56	283°
75′	55 5	284°
80′	56	294°
100′	56	301°
115′	56	300°

Λόγῳ τῆς θερμικῆς διαστολῆς, ἡ πίεσις τοῦ H_2 κατὰ τὴν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας εἰς 300° C ἔπρεπε νὰ ἀνέλθῃ εἰς 78 cm, ἄρα τὸ ἀπορροφηθὲν ὑπὸ τοῦ νατρίου ὑδρογόνον εἶναι 78—56=22 cm, ὅσον ἀκριβῶς ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ὑδρογόνωσιν ὁλοκλήρου τοῦ νατρίου. Ἄρα ἡ μέτρησις τῆς ἀναστροφῆς τοῦ π-H_2 διὰ νατρίου εἶναι ἀδύνατος, ἀφοῦ ἐντὸς ὀλίγης ὥρας κατηναλώθη ὅλον τὸ νάτριον. Τὸ αὐτὸ θὰ ἀπεδεικνύετο καὶ διὰ τὸ κάλιον καὶ διὰ τὰ λοιπὰ ἀλκάλια.

2) Ἀλογόνα.

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

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



Εἰκ. 4

λινδρος U, περίπου 280 ccm περιεκτικότητος, μὲ δύο ἀπαγωγοὺς ι_1, ι_2 χρησιμεύει ὡς δοχεῖον ἀντιδράσεως. Ὁ εἷς ἀπαγωγὸς συγκοινωνεῖ διὰ μιᾶς βαλβίδος M_1 τύπου Bodenstein (ἐργαζομένης ἄνευ λιπάνσεως) μὲ παγίδα Z, ἐντὸς τῆς ὁποίας ἔχει ἀποσταχθῆ τὸ βρώμιον. Ὁ ἕτερος ὁδηγεῖ μέσῳ ἑτέρας ὁμοίας βαλβίδος M_2 καὶ μιᾶς παγίδος L εἰς τὴν κυρίως συσκευήν. Τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως φωτίζεται δι' ὑδραργυρικῆς λυχνίας, πρὸ τῆς ὁποίας τίθεται διάλυμα $Fe_4(NH_4)_2(SO_4)_2$, πρὸς ἀπορρόφησιν τῶν ὑπὸ τοῦ βρωμίου μὴ ἀπορροφουμένων ἐρυθρῶν ἀκτίνων.

β) Τρόπος ἐργασίας. Ἡ παγὶς N πληροῦται διὰ βρωμίου δὶς ἀποσταχθέντος ὑπεράνω KBr, φέρεται δι' ὑδρολούτρου εἰς ὡρισμένην θερμοκρασίαν καὶ διὰ τῆς βαλβίδος M_2 τίθεται εἰς ἐπικοινωνίαν μὲ τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως 4, τὸ ὁποῖον ἔχει προηγουμένως τελείως ἐκκενωθῆ. Ἐντὸς ὀλίγων λεπτῶν δύναταί τις νὰ θεωρήσῃ, ὅτι ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ βρωμίου ἐντὸς τοῦ δοχείου U ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ λουτροῦ. Τότε κλείεται ἡ βαλβὶς M_1 καὶ ἀνοίγεται ἡ βαλβὶς M_2 διὰ μίαν στιγμὴν οὕτως, ὥστε νὰ ἔλθῃ τὸ U εἰς ἐπικοινωνίαν μὲ τὸ δοχεῖον K_2 καὶ νὰ πληρωθῇ διὰ π-H_2 μέχρις ἐξισώσεως τῆς πιέσεως αὐτοῦ μὲ τὸ K_2, ἤτοι μιᾶς ἀτμ. Τὸ μῖγμα βρωμίου καὶ ὑδρογόνου φωτίζεται κατόπιν διὰ τῆς λυχνίας τοῦ ὑδραργύρου. Μετὰ ὡρισμένα χρονικὰ διαστήματα (ὥρας ἢ καὶ ἡμέρας) λαμβάνονται δείγματα ἀπὸ τὸ δοχεῖον τῆς ἀντιδράσεως πρὸς μέτρησιν τῆς περιεκτικότητός των εἰς π-H_2. Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν πειραμάτων ἡ παγὶς L ψύχεται δι' ὑγροῦ ἀέρος πρὸς ἀποφυγὴν τῆς εἰσχωρήσεως ἰχνῶν ἀτμοῦ βρωμίου εἰς τὴν κυρίως συσκευήν. Κάθε μέτρησις μὲ τὰς συγκριτικάς της μετρήσεις ἐπαναλαμβάνεται μέχρις ὅτου γίνει ἀναπαραγωγήσιμος.

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

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

δηλαδὴ κατὰ τὰς πρώτας ὥρας ἀνεφάνη πολὺ ταχεῖα ἀναστροφὴ (πιθανὸν λόγῳ ἀλυσωτῶν ἀντιδράσεων, ὀφειλομένων εἰς τυχούσας ξένας προσμίξεις), κατόπιν ὅμως ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸ διάγραμμα K- χρόνος μεταπίπτει εἰς εὐθεῖαν, ἀκριβῶς ὅπως ἀνεμένετο ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν 7 διὰ σταθερὰν συγκέντρωσιν τοῦ βρωμίου (ἴδε σελίδα 377). Ἡ δὲ σταθερὰ $K=\frac{1}{t}\lg\frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega}$ ἔχει τὴν τιμὴν $K = 0{,}9 \cdot 10^{-5}\ sec^{-1}$.

Ἐπειδὴ ὡς ἤδη ἐλέχθη $K = \alpha(X)$, διὰ νὰ ὑπολογισθῇ ἡ διμοριακὴ σταθερὰ τῆς ἀντιδράσεως χρειάζεται ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀτόμων βρωμίου. Ἐκ τῆς ὑπὸ τοῦ Mc Alister (11) προσδιορισθείσης κατανομῆς τῆς ἐντάσεως τῆς ὑδραργυρικῆς λυχνίας διὰ τὰ διάφορα μήκη κύματος καὶ ἐκ τοῦ γνωστοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως τοῦ βρωμίου (Landolt-Börnstein), ὑπολογίζεται ὅτι εἰς 6 mm Hg βρώμιον (ὅσα ἀκριβῶς ἐτέθησαν ἐντὸς τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως) ἀντιστοιχεῖ ἀπορροφητικὴ ἐνέργεια ἐξ 156 erg $cm^{-2}\ sec^{-1}$ ἢ διὰ τὸ δοχεῖον μας $J=1{,}4 \cdot 10^{-11}$ Mol $cm^{-3}\ sec^{-1}$, ὅπου J τὰ ὑπὸ ἑνὸς γραμμομορίου ἐντὸς ἑνὸς δευτερολέπτου ἀπορροφηθέντα κβάντα. (Ἡ ὑπολογισθεῖσα ἔντασις τῆς προσπιπτούσης ἀκτινοβολίας εὑρέθη ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὴν διὰ θερμοηλεκτρικῆς στήλης μετρηθεῖσαν). Ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ τῶν κατὰ τὴν ἀναστροφὴν ἀπορροφηθέντων κβάντων J καὶ ἐκ τῆς γνωστῆς σταθερᾶς K_6 τῶν ἀνασχηματισθέντων μορίων τοῦ βρωμίου διὰ κρούσεως ἐπὶ τοῦ ὑδρο-

γόνου (12) ὑπολογίζεται κατὰ τὸ ἑπόμενον σχῆμα ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀτόμων τοῦ βρωμίου

$$Br_2 + h\nu \rightarrow Br + Br$$

Εἶναι ἡ ἐξίσωσις τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἀτόμων τοῦ βρωμίου μὲ J ὡς σταθερὰν τῆς ἀντιδράσεως.

$$Br + Br + H_2 \rightarrow Br_2 + H_2$$

Ἡ ἐξίσωσις τοῦ ἀνασχηματισμοῦ μορίων βρωμίου μὲ K_6 ὡς σταθερὰν τῆς ἀντιδράσεως.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ἡ ἐξίσωσις ἀνασχηματισμοῦ τῶν μορίων βρωμίου:

$$-\frac{d[Br]}{dt} = 2\,K_6\,[Br]\,[H_2]$$

$$+\frac{d[Br]}{dt} = 2\,J \qquad [Br] = \sqrt{\frac{J}{K_6[H_2]}}$$

Διὰ τὰ πειράματα τοῦ Arnold ὑπελογίσθη ἡ ἑξῆς τιμὴ διὰ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀτόμων βρωμίου: $[Br] = 10^{-11}$ Mol cm^{-3} καὶ ἐξ αὐτῆς προκύπτει ἡ ἑξῆς τιμὴ διὰ τὴν διμοριακὴν σταθερὰν τῆς ἀναστροφῆς $a = \frac{K}{[Br]} = 0{,}9.10^6$ Mol^{-1} cm^3 sec^{-1}.

Ὁ ἀριθμὸς κρούσεων μεταξὺ τῶν ἀτόμων βρωμίου καὶ τοῦ ὑδρογόνου εἶναι διὰ τὴν συνήθη θερμοκρασίαν καὶ διὰ τὴν χρησιμοποιουμένην πίεσιν τοῦ ὑδρογόνου συμφώνως πρὸς τὴν κινητικὴν θεωρίαν $Z = 1{,}8.\,10^{+14}$ Mol cm^3 sec^{-1}, καὶ τὸ ποσοστὸν τῶν ἀποτελεσματικῶν κρούσεων διὰ τὴν ἀναστροφὴν εἶναι ὡς ἐκ τούτου $\varepsilon = \frac{K}{2} = 5.10^{-9}$.

δ) Συμπεράσματα. Αὐτὴ ἡ τιμὴ εἶναι καταπληκτικῶς μεγαλυτέρα τῆς ἀναμενομένης, καθ' ὅσον κατὰ τὰς εἰς τὴν σελ. 377 ἀναφερθείσας ἐργασίας διὰ τὴν ἀναστροφὴν τοῦ π-H_2 διὰ παραμαγνητικῶν ἰόντων ἢ μορίων, ἡ τάξις μεγέθους τοῦ ποσοστοῦ ἀποτελεσματικῶν κρούσεων ἀνέρχεται εἰς $\varepsilon = 10^{-13}$.

Τὸ παράδοξον τοῦτο ἀποτέλεσμα τῶν μετρήσεων τοῦ Arnold ἦτο ἀδύνατον νὰ ἐξηγηθῇ θεωρητικῶς, ὡς ἐκ τούτου ἐπανελάβομεν τὸ πείραμα ὑπὸ τὰς ἰδίας ἀκριβῶς συνθήκας πρὸς ἐπαλήθευσιν τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων.

Τὰ πειράματά μας ἔδειξαν, ὅτι εἰς διάστημα πολλῶν ὡρῶν δὲν ἀνεφάνη οὐδὲ ἡ παραμικρὰ μετρητέα ἀναστροφὴ (ἐντὸς τριῶν ὡρῶν ἡ περιεκτικότης τοῦ π-H_2 δὲν μετεβλήθη περισσότερον ἀπὸ 0,5 ohm τοῦ ρεοστάτου, ὅπερ, ὡς ἐδείχθη προηγουμένως, ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἀκρίβειαν τῆς μετρήσεώς μας), πρᾶγμα τὸ ὁποῖον συμφωνεῖ μὲ τὴν θεωρίαν, καθ' ὅσον ἀνεμένομεν τὸ ποσοστὸν τῶν ἀποτελεσματικῶν κρούσεων νὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν ἀκριβῶς τιμὴν διὰ τὰ ἄτομα ὅπως καὶ διὰ τὰ παραμαγνητικὰ μόρια ἢ ἰόντα, ἤτοι 10 φορὰς μικροτέραν ἀπὸ τὴν ὑπὸ τοῦ Arnold μετρηθεῖσαν. Ἄρα διὰ νὰ ἐμφανισθῇ ἡ ὑπὸ τοῦ Arnold μετρηθεῖσα μεταβολή, θὰ ἔπρεπε τὸ πείραμα νὰ διαρκέσῃ 10 φορὰς περισσότερον.

Τὰ ἀποτελέσματα τοῦ Arnold ἐξηγοῦνται μόνον, ἂν ὑποτεθῇ ὅτι ξέναι τινὲς προσμίξεις προεκάλεσαν ἐντὸς τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως τῇ ἐπιδράσει τοῦ φωτισμοῦ ἁλυσωτὴν διακλαδιζομένην ἀντίδρασιν σχηματισμοῦ ἀτόμων βρωμίου. Πᾶσα προσπάθειά μας ὅμως πρὸς ἀνακάλυψιν μιᾶς τοιαύτης προσμίξεως καὶ πρὸς ἐπανάληψιν τοῦ ἀποτελέσματος τοῦ Arnold ἀπέβη ματαία.

Ἐστάθη πρὸς τούτοις ἀδύνατον διὰ μετατροπῆς τῶν πειραματικῶν συνθηκῶν (μεγαλυτέρα συγκέντρωσις τοῦ βρωμίου, ἰσχυρότερος φωτισμὸς κ.λ.) νὰ αὐξήσωμεν τόσον τὴν ταχύτητα ἀντιδράσεως, ὥστε ἡ ἀναστροφὴ νὰ καταστῇ μετρητή. Ὁ χρόνος μετρητῆς ἀναστροφῆς ὑπερέβαινεν ὁπωσδήποτε τὰς 100 ἡμέρας καὶ εἰς τὸ διάστημα αὐτὸ τὸ π-H_2 θὰ ἀνεστρέφετο καὶ ἄνευ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ παραμαγνητικοῦ καταλύτου, εἴτε λόγῳ τῶν ἐλαχίστων ἀνὰ πᾶσαν θερμοκρασίαν ὑπαρχόντων ἀτόμων ὑδρογόνου, εἴτε λόγῳ ἑτερογενοῦς καταλύσεως τυχὸν ξένων προσμίξεων.

Αἱ σκέψεις μας πρὸς ἐκτέλεσιν τοῦ ἰδίου πειράματος μὲ ἰώδιον ὡδήγησαν εἰς παρόμοια ἀρνητικὰ ἀποτελέσματα.

Διὰ θερμικῆς ἢ χημικῆς διασπάσεως τῶν μορίων δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀποκτήσῃ τις τὴν ἀπαιτουμένην διὰ τὴν ἀναστροφὴν συγκέντρωσιν ἀτόμων εἰς τὰς ἐπιτρεπομένας θερμοκρασίας.

Ἡ προσπάθειά μας ὅθεν, νὰ ἐξετασθῇ ἡ ἀναστροφὴ τοῦ π-H_2 δι' ἐλευθέρων ἀτόμων ἀπέβη τελείως ἀρνητική.

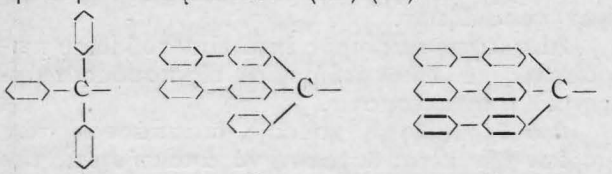
III. Ἐλεύθεραι ρίζαι ὡς καταλύτης.

1) Γενικὰ περὶ ἐλευθέρων ριζῶν. Ὅπως ἀνεφέρομεν καὶ προηγουμένως, ὁρίζομεν ὡς ἐλευθέρας ρίζας μοριακὰ συμπλέγματα μὴ κεκορεσμένα καὶ φέροντα ὡς ἐκ τούτου ἓν σθένος ἐλεύθερον. Τοιαῦται ρίζαι παρουσιάζονται ἐνδιαμέσως κατὰ τὴν διάρκειαν διασπάσεων, ἀναστροφῶν, μεταθέσεων κ.λ., ὁπότε ὅμως ἔχουν πολὺ μικρὰν διάρκειαν ζωῆς, (ὅπως περίπου τὰ ἐλεύθερα ἄτομα) καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν δύνανται νὰ φθάσουν τὴν ἀπαιτουμένην συγκέντρωσιν διὰ τὸ πείραμά μας.

Ἐλεύθεραι ρίζαι κατάλληλοι διὰ τὴν ἐπιδιωκομένην ἀναστροφὴν παρουσιάζονται ἀντιθέτως ἐν διαλύματι εἰς μεγάλας συγκεντρώσεις εὑρισκομένας ἐν ἰσορροπίᾳ μὲ τὴν διμερῆ των μορφήν. Αἱ ρίζαι αὗται φέρουν ὡρισμένους ὑποκαταστάτας.

Οἱ ὑποκαταστάται μιᾶς διμεροῦς τοιαύτης ἑνώσεως δύνανται νὰ ἀπαιτήσουν μέγα μέρος τοῦ σθένους τοῦ ἄνθρακος καὶ ὡς ἐκ τούτου νὰ ἐξασθενήσουν ἐξαιρετικὰ τὸν δεσμὸν c-c, ὥστε καὶ εἰς τὰς συνήθεις θερμοκρασίας ἀκόμη ἓν μέγα ἢ μικρὸν μέρος νὰ διίσταται εἰς δύο ἐλευθέρας ρίζας. Συμφώνως πρὸς μετρήσεις τοῦ Ziegler (13) εἰς τὴν ἰσορροπίαν $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-=-\overset{|}{\underset{|}{C}}+\overset{|}{\underset{|}{C}}$ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ τριφαινυλομεθυλίου ἀντιστοιχοῦν 11 Kcal ὡς θερμότης διαστάσεως, ἐνῷ διὰ τὴν συνήθη ἕνωσιν περίπου 90 Kcal.

Ὁ E. Hückel (**14**) ἐμελέτησε θεωρητικῶς τὴν αἰτίαν αὐτῆς τῆς ἐξασθενήσεως τοῦ συνδέσμου C-C καὶ συνεπέρανεν, ὅτι αἱ διὰ διασπάσεως τοῦ συνδέσμου C-C κατ' ἀρχὰς ὑποθετικῶς σχηματιζόμεναι ἐν διεγέρσει ρίζαι μεταπίπτουν κατόπιν εἰς μίαν ἑτέραν σταθερὰν μορφήν, εἰς τὴν ὁποίαν τὸ ἠλεκτρόνιον σθένους κατανέμεται ἐπὶ ὁλοκλήρου τῆς ἐπιφανείας τῆς ρίζης ὑπὸ ἔκλυσιν ἐνεργείας. Ἡ οὕτως ἐλευθεροποιουμένη ἐνέργεια ὀλίγον διαφέρει τῆς κατὰ τὴν διάσπασιν καταναλισκομένης. Ἐξητάσαμεν κατὰ πρῶτον τὸν τυπικὸν ἀντιπρόσωπον τοιούτων ἑνώσεων, τὸ τριφαινυλομεθύλιον (I) καὶ κατόπιν τὸ περισσότερον ἐν διαστάσει φαινυλοδι-διφαινυλομεθύλιον (II) καὶ τέλος τὸ τελείως ἐν διαστάσει τρι-διφαινυλο μεθύλιον (III) (**24**).



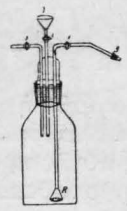
I II III

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

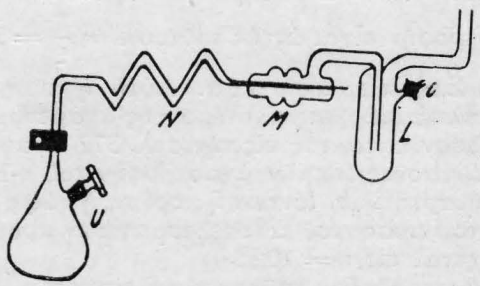
Ἐξ αὐτῆς διὰ γνωστὴν συγκέντρωσιν τῆς ρίζης ὑπολογίζεται ἡ διμοριακὴ σταθερὰ a. Αὕτη εἶναι συνάρτησις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν κρούσεων, τοῦ ποσοστοῦ τῶν ἀποτελεσματικῶν κρούσεων καὶ τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τοῦ σωματιδίου. Ἡ μαγνητικὴ αὕτη ροπὴ ἔχει γνωστὴν καθωρισμένην τιμήν, τὴν αὐτὴν μὲ τὴν ροπὴν ἰόντων ἐχόντων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

Ὅταν δὲ καθορισθῇ τὸ μέγεθος τοῦ a, ὑπολογίζεται ἀμέσως διὰ κάθε μετρούμενον K ἡ συγκέντρωσις τῆς ρίζης. Ἡ ἐπεξεργασία ὅθεν τῆς ἀνωτέρω μεθόδου εἶναι πολὺ χρήσιμος διὰ τὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν ἔρευναν τῶν ριζῶν, καθ' ὅσον αὕτη, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν μέχρι τοῦδε χρησιμοποιουμένην μαγνητικὴν μέθοδον τοῦ Müller (**8**), ἀρκεῖται εἰς μέσα προσιτὰ εἰς κάθε ἐργαστήριον καὶ κυρίως εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ διαμαγνητισμοῦ. (Κατὰ τὰς μαγνητικὰς μετρήσεις ἡ μετρηθεῖσα μοριακὴ διαπερατότης μιᾶς ἑνώσεως ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ ἄθροισμα δύο μεγεθῶν: τοῦ παραμαγνητισμοῦ καὶ τοῦ διαμαγνητισμοῦ. Εἶναι ἀναγκαῖον ὅθεν διὰ τὴν ἐκτίμησιν τοῦ παραμαγνητισμοῦ νὰ εἶναι γνωστὴ ἡ τιμὴ τοῦ διαμαγνητισμοῦ, τόσον τῆς ἐξεταζομένης οὐσίας, ὅσον καὶ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Αἱ μετρήσεις ὡς ἐκ τούτου εἶναι πολύπλοκοι καὶ δι' ἰσχυρὰς διαμαγνητικὰς οὐσίας ἡ ἀκριβὴς ἐκτίμησις τοῦ παραμαγνητισμοῦ καθίσταται σχεδὸν ἀδύνατος).

2) Πειραματικὴ διάταξις. Ἡ συσκευὴ ἐντὸς τῆς ὁποίας σχηματίζονται ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα χλωρομεθάνια ἀπουσίᾳ ἀέρος καὶ διηθοῦνται τὰ διαλύματα τῶν ἐλευθέρων ριζῶν, δίδεται ὑπὸ τῆς εἰκόνος 5. Μία φιάλη 500 ccm φέρει ἐσμυρισμένον ὑάλινον πῶμα διαπερώμενον ὑπὸ τριῶν σωλήνων μετὰ στρόφιγγος, ἐκ τῶν ὁποίων ὁ εἷς φέρει ὑάλινον ἠθμὸν R (Jena C 4), εἰδικὸν δι' ἀνάστροφον διήθησιν, ὁ δὲ ἕτερος μικρὸν χωνίον T. Τόσον διὰ τὸ ἐσμυρισμένον πῶμα ὅσον καὶ διὰ τὰς στρόφιγγας μετεχειρίσθημεν εἰδικὸν λιπαντικὸν ἐκ γλυκερίνης καὶ καραμέλλας (**15**). Ἡ εἰκὼν 6 δίδει τὴν δευτερεύουσαν συσκευήν, ἐντὸς τῆς ὁποίας ἔρχεται τὸ π-H_2 εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ διάλυμα τῶν ἐλευθέρων ριζῶν καὶ ἀναστρέφεται. Ὁ ἐκ τῆς κυρίως συσκευῆς διακλαδιζόμενος ἀγωγὸς ὁδηγεῖ διὰ μιᾶς παγίδος ψύξεως L καὶ διὰ μιᾶς βαλβίδος M τύπου Bodenstein καὶ ἑνὸς ὑαλίνου ἐλατηρίου N εἰς ἓν δοχεῖον ἀναταράξεως 180 ccm περίπου, τὸ καλούμενον δοχεῖον ἀντιδράσεως U, φέρον ἕνα πλευρικὸν σωλῆνα. Χάρις εἰς τὸ ὑάλινον ἐλατήριον δύναται τὸ δοχεῖον U νὰ ἀναταράσσηται. Πρὸς παρεμπόδισιν δὲ τῆς κατὰ τὴν ἀνατάραξιν ἀνατινάξεως σταγονιδίων διαλύματος ἔξω τοῦ δοχείου ὑπάρχει εἰς τὸν λαιμὸν αὐτοῦ εἷς σταγονοσυλλέκτης.



Εἰκ. 5



Εἰκ. 6

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

$(C_6H_5)_3C\text{-}Cl$; $(C_6H_5)_3(C_6H_4)_2C\text{-}Cl$;
$(C_6H_5)_3(C_6H_4)_3C\text{-}Cl$

ὑπὸ τελείως καθαρὰν μορφήν. Τὸ τελευταῖον

μάλιστα παρεσκευάσθη διὰ μεθόδου ἐπεξεργασθείσης ὑπὸ τῶν Wieland καὶ Τσατσᾶ (16) διὰ χρησιμοποιήσεως τῆς μεθόδου Friedel-Crafft. Τὰ χλωρίδια διασπῶνται κατόπιν διὰ «μοριακοῦ ἀργύρου» (17) (τὸ τριφαινυλομεθυλο-χλωρίδιον δι' ὑδραργύρου) κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:

$$RCl + Ag \rightarrow AgCl + R$$

Πρὸς τοῦτο τίθενται 1 - 2 gr ἐκ τῶν ἀνωτέρω χλωριδίων (ἐκ τοῦ τρι-φαινυλο-μεθυλίου περίπου 10 gr) εἰς τὴν φιάλην, καθὼς καὶ «μοριακὸς ἄργυρος». Ἀφοῦ ἐκκενωθῇ τελείως ἡ φιάλη, προστίθενται διὰ τοῦ χωνίου T μετὰ προσοχῆς, οὕτως ὥστε νὰ μὴ εἰσχωρήσῃ εἰς τὴν φιάλην ἀήρ, 100 ccm βενζολίου ἀφυδατωθέντος ὑπεράνω νατρίου, ἀπὸ τὸ ὁποῖον ἀφῃρέθη ὁ διαλελυμένος ἀὴρ διὰ διοχετεύσεως καθαροῦ ὑδρογόνου. Τέλος πληροῦται ἡ φιάλη αὕτη μὲ ὑδρογόνον ὑπὸ ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν καὶ ἀναταράσσεται ἐπὶ 12 ὥρας, ὁπότε σχηματίζονται αἱ ἐλεύθεραι ρίζαι. Ἡ φιάλη συνδέεται μὲ τὴν συσκευὴν διὰ συγκολλήσεως τοῦ σωλῆνος S πρὸς τὸν πλευρικὸν σωλῆνα τοῦ δοχείου ἀναταράξεως U. Ὅταν ἐκκενωθῇ τὸ δοχεῖον U, τὸ ὑγρὸν ὑπὸ τὴν πίεσιν τοῦ ὑδρογόνου ἐντὸς τῆς φιάλης διέρχεται διὰ τοῦ ὑαλίνου ἠθμοῦ R, διηθεῖται δὲ οὕτως ἀπὸ τοῦ ὑπολειπομένου μετάλλου καὶ τῶν χλωριδίων τοῦ μετάλλου καὶ ρέει εἰς τὸ δοχεῖον U, τοῦ ὁποίου κατόπιν συντήκεται ὁ πλευρικὸς σωλήν. Διὰ τὰ ἀνωτέρω πειράματα μετεχειρίσθημεν ὑδρογόνον ἐξ ὀβίδος, τὸ ὁποῖον διήρχετο προηγουμένως διὰ ὑποθειώδους νατρίου, θειικοῦ ὀξέος καὶ ὑγροῦ ἀέρος. Ἐπειδὴ αἱ ρίζαι προσβάλλονται ὑπὸ τοῦ φωτὸς (18), περιβάλλονται τόσον ἡ φιάλη ὅσον καὶ τὸ δοχεῖον U, διὰ μέλανος ὑφάσματος, ἐκτελεῖται δὲ τὸ πείραμα, εἰ δυνατόν, ἐντὸς σκοτεινοῦ δωματίου.

4) Μέτρησις τῆς συγκεντρώσεως τῆς ρίζης. Ἀφοῦ ἐκτελεσθῇ εἰς ἓν διάλυμα ὁ ἀπαιτούμενος ἀριθμὸς μετρήσεων προσδιορίζεται ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐν διαστάσει καὶ μὴ ὑδρογονάνθρακος. Αἱ ρίζαι, ὡς γνωστόν, ἀντιδρῶσι μὲ τὸ ὀξυγόνον ἀμέσως κατὰ τὴν ἐξίσωσιν: $2R + O_2 = ROOR$ ὑπὸ σχηματισμὸν σταθερῶν ἀδιαλύτων εἰς τὸ βενζόλιον ὑπεροξειδίων. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ τρι-φαινυλο-μεθυλίου ἡ μέθοδος αὕτη δίδει 95 % τῆς κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἐξίσωσιν θεωρητικῆς τιμῆς προσλήψεως ὀξυγόνου (19). Διὰ τὰς ἄλλας ρίζας δὲν ἔχει ποσοτικῶς ἐξετασθῇ ἡ μέθοδος, δυνάμεθα ὅμως νὰ ὑποθέσωμεν, ὅτι ἔχομεν καὶ εἰς αὐτὰς τὴν ἰδίαν περίπου ἀκρίβειαν. Διὰ τοῦ σωλῆνος O συνδέομεν τὸ δοχεῖον U μὲ μίαν ἀεριο-προχοΐδα, ἡ ὁποία πληροῦται μὲ ὀξυγόνον ἐξ ὀβίδος ὑπεράνω ὕδατος ἐλευθέρου ἀέρος. Ὅλος ὁ ἐνδιάμεσος χῶρος μέχρι τῆς βαλβίδος πληροῦται κατόπιν δι' ὀξυγόνου ὑπὸ ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν. Ὅταν ἀνοίξωμεν τὴν βαλβίδα M, εἰσέρχεται τὸ ὀξυγόνον εἰς τὸ προηγουμένως ἐκκενωθὲν δοχεῖον ἀντιδράσεως U καὶ μετρεῖται ὑπὸ τῆς προχοΐδος ὁ καταναλωθεὶς ὄγκος πρὸς πλήρωσιν αὐτοῦ μέχρις ἀτμοσφαιρικῆς πιέσεως. Ἀπὸ τὸν ὄγκον τοῦ καταναλωθέντος ὀξυγόνου ἓν μέρος μὲν χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν πλήρωσιν τοῦ κενοῦ χώρου τοῦ δοχείου U, ὁ ὁποῖος ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν διαφορὰν τοῦ ὄγκου τοῦ δοχείου V_δ καὶ τοῦ ὄγκου τοῦ ἐντὸς αὐτοῦ βενζολίου v_υ. (Πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν καὶ ἡ διὰ τὴν θερμοκρασίαν τῆς μετρήσεως τάσις ἀτμῶν τοῦ βενζολίου). Ἄλλο μέρος διαλύεται εἰς τὸ βενζόλιον, καὶ τέλος τὸ ὑπόλοιπον ἀπορροφηθὲν ὀξυγόνον καταναλίσκεται διὰ τὴν ὀξείδωσιν τοῦ αἰθανίου καὶ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν συνολικὴν ἐν διαλύσει ποσότητα τοῦ αἰθανίου. (Ἡ ἐλαχίστη ἀπορρόφησις ἀερίου εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ τρι-διφαινυλομεθυλίου ἐμετρήθη ἐκ τῆς διαφορᾶς τῆς μεταβολῆς τῆς πιέσεως ἐντὸς ἑνὸς βοηθητικοῦ χώρου κατὰ τὴν σύνδεσιν αὐτοῦ μὲ τὸ δοχεῖον U περιέχον ἢ μὴ ρίζας ἐν διαλύσει. Ὁ ὄγκος τοῦ βοηθητικοῦ χώρου μετρεῖται κατόπιν μὲ τὴν ἀεριοπροχοΐδα).

5) Πειραματικὰ ἀποτελέσματα. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων διὰ τὸ τρι-φαινυλο-μεθύλιον (τὸ φαινυλο-διφαινυλο-μεθύλιον, τὸ τρι-διφαινυλο-μεθύλιον), καθὼς καὶ διὰ τὸ πρὸς σύγκρισιν καθαρὸν βενζόλιον ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα 2. Ἡ πρώτη στήλη δίδει τὸν χρόνον εἰς ὥρας, ἡ δευτέρα τὴν διαφορὰν τῆς ἀντιστάσεως $\Delta\omega$ μεταξὺ τοῦ κοινοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦ ἑκάστοτε δείγματος καὶ ἡ τρίτη τὴν διαφορὰν τῆς ἀντιστάσεως $\Delta\omega_0$, μεταξὺ τοῦ κοινοῦ π-H_2 καὶ τοῦ ἀρχικοῦ π-H_2. Ἡ ἀναστροφὴ βαίνει κατὰ τὴν ἐξίσωσιν $\lg \frac{\Delta\omega}{\Delta\omega_0} = K_1 t$. Ἡ οὕτως ὑπολογιζομένη τιμὴ τοῦ K_1 δίδεται εἰς τὴν στήλην 4 μὲ ὅρια λάθους περίπου 15 %, ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὰ ὅρια τῆς ἀκριβείας τῆς μετρήσεως τῶν ἀντιστάσεων. Καθὼς ἀμέσως ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος 2, ἡ τιμὴ τοῦ K_1 ἐντὸς τῶν ὁρίων λάθους, δι' ἓν καὶ τὸ αὐτὸ διάλυμα, εἶναι δι' ὅλους τοὺς χρόνους σταθερά. Ἄρα ἡ ἀντίδρασις τῆς ἀναστροφῆς εἶναι πράγματι πρώτου βαθμοῦ. Εἰς τὸν πίνακα 2 δίδονται ἀκόμη αἱ μετρηθεῖσαι τιμαὶ διὰ τὸ ὑπὸ τοῦ διαλύματος ἀπορροφηθὲν ὀξυγόνον (στήλη 5), καθὼς καὶ οἱ διὰ τὸν ὑπολογισμὸν ἀπαραίτητοι ὄγκοι τοῦ δοχείου v_δ (στήλη 7) καὶ τοῦ ἐντὸς αὐτοῦ ὑγροῦ v_υ (στήλη 6).

Ἡ πρώτη στήλη τοῦ πίνακος 3 δίδει τὸν μέσον ὅρον τῶν τιμῶν τοῦ K_1 διὰ κάθε διάλυμα τοῦ τρι-φαινυλο-μεθυλίου καὶ τῶν ὁμολόγων του. Ἡ σταθερὰ K_1 διαφέρει τῆς εἰς τὴν σελίδα 379 ἀναφερομένης εἰς ἀναστροφὴν εἰς τὴν ἀέριον φάσιν $K = a\,[X]$, καθόσον εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν διαλυμάτων ἀναστρέφεται μόνον τὸ ἐν διαλύσει ὑδρογόνον, ἐνῷ τὰ μετρούμενα δείγματα λαμβάνονται ἐκ τοῦ ὑπεράνω τοῦ διαλύματος εὑρισκομένου ἀερίου. Ἡ ἀναστροφὴ τοῦ ἐν διαλύσει ὑδρογόνου ὀφείλεται ἀφ' ἑνὸς μὲν εἰς τὰς

ΠΙΝΑΞ II

Ρίζαι	Ἀριθμὸς πειράματος	Χρόνος εἰς ὥρας	Δω	$\Delta\omega_0$	$K=\frac{1}{t}\log\frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega}$ Stdn.$^{-1}$. 10^2	O_2 ἀπορροφ. cm^3 22°, 715 mm	v ὑγροῦ	v δοχείου
	1	20	28	48	1,17	215,5	67	176
		14	35	48	0,98			
C_6H_5\ C_6H_5—C C_6H_5/	2	24,75	23,3	43,3	1,09	140	100	179
		41	14	43,3	1,20			
		23	23	43,3	1,19			
	3	42	12	51	1,50	249,3	92	179
		25	21	51	1,54			
		16	32	51	1,26			
		12	28	45,4	1,67			
		8	35,6	45,4	1 31			
$C_6H_5C_6H_4$\ $C_6H_5C_6H_4$—C C_6H_5/	4	18	21,1	44,4	1,79	17,7	64,5	179
		6,25	41	56	2,16			
		22	19	55 5	2,11			
		38	11	54,2	1,82			
$C_6H_5-C_6H_4$\ $C_6H_5-C_6H_4$—C $C_6H_5-C_6H_4$/	5	20,75	19,5	43	1,65	13,5	73,5	190,4
		24	18.5	43	1,53			
		17,5	22	43	1,66			
Καθαρὸν βενζόλιον	6	122	21	39	0,22	—	82,5	186

διαλελυμένας ρίζας, ἀφ' ἑτέρου ὅμως καὶ εἰς τὰς ροπὰς τῶν πυρήνων τοῦ βενζολίου οὕτως, ὥστε ἡ σταθερὰ τῆς ἀναστροφῆς τοῦ ἐν διαλύσει ὑδρογόνου νὰ λαμβάνῃ τὴν μορφὴν $K_2=K+b=a\,[X]+b$.

Τὸ ποσοστὸν τοῦ ἐν διαλύσει ὑδρογόνου δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως :

$$(H_2)\ \text{διαλ.} = (H_2)\ \sigma\ \frac{\beta\, v_\upsilon}{v_\delta - (1-\beta)\, v_\upsilon},$$ ἔνθα

$(H_2)_\upsilon$ τὸ συνολικὸν ὑδρογόνον

V_υ ὁ ὄγκος τοῦ ὑγροῦ

V_δ ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου

β ὁ συντελεστὴς κατανομῆς τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὸν ἀέριον χῶρον καὶ εἰς τὸ διάλυμα.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει

$$(11)\qquad \lg\frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega} = K_1 = (ac_R + b)\,\frac{\beta\, v_\upsilon}{v_\delta - (1-\beta)v_\upsilon},$$

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

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

ΠΙΝΑΞ III

Ρίζαι	Ἀριθμὸς πειράματος	K. 10^2 Stdn.$^{-1}$	c αἰθάνιον mMol/Ltr	α Ziegler	$c_{Rad.}$ mMol/Ltr	a . 10^2 (mMol/Ltr.)$^{-1}$Stdn.$^{-1}$
C_6H_5\ C_6H_5—C— C_6H_5/	1	1,07	125	0,0286	7,15	2,99 } 2,6
	2	1,16	54	0,0435	4,7	2,21
	3	1,46	105	0,0313	6,57	2,62
$C_6H_5-C_6H_4$\ $C_6H_5-C_6H_4$—C— C_6H_5/	4	1,97	10,7	0,85	18,3	(2,6)
$C_6H_5-C_6H_4$\ $C_6H_5-C_6H_4$—C— $C_6H_5-C_6H_4$/	5	1,61	7,14	0,90	12,8	(2,6)
	6	0,22	—	—		—

σεων τῶν Farkas καὶ Sachsse (9) ἡ τιμὴ b=5,16. 10^{-2} std^{-1}. Ἐκ τῶν ἰδικῶν μας πειραμάτων (ἰδὲ πίνακα III) b=4,16. 10^{-2} std^{-1}, τὴν ὁποίαν καὶ μεταχειριζόμεθα διὰ τοὺς ὑπολογισμούς μας. Αὕτη ἀποτελεῖ ὡς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω διὰ τὸ K_1 μόνον μίαν μικρὰν διόρθωσιν, καθ' ὅσον ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀναστροφὴν τοῦ π-H_2 προερχομένην ἀπὸ 0,002 Mol/l ρίζαν. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (12) δυνάμεθα ὅθεν νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ a διὰ γνωστὴν συγκέντρωσιν τῆς ρίζης c_R καὶ ἀντιθέτως.

α) Τριφαινυλομεθύλιον. Ὅσον ἀφορᾷ τὸ τριφαινυλομεθύλιον, δυνάμεθα ἐκ τῆς ἀναλυτικῆς μετρήσεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀντιστοίχου αἰθανίου ἐν διασπάσει καὶ μὴ καὶ ἐκ τῆς ὑπὸ τοῦ Ziegler (13) ὀπτικῶς ληφθείσης σταθερᾶς τῆς διαστάσεως νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῆς ρίζης Cr (στήλη 4). (Ἂν λάβωμεν ὡς σταθερὰν διαστάσεως τὴν ὑπὸ τοῦ Müller (20) μαγνητικῶς μετρηθεῖσαν, θὰ ἔπρεπε νὰ ἐλαττωθοῦν τὰ ἀποτελέσματά μας κατὰ 25 %). Τῇ βοηθείᾳ δὲ τῆς οὕτω μετρηθείσης συγκεντρώσεως τῆς ρίζης ὑπολογίζομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (11) τὸ a (στήλη 3) διὰ τὸ ὁποῖον προκύπτει σχεδὸν σταθερὰ τιμὴ $10^2a=2,6\pm0,6$ Std^{-1} $(m\,Mol/l)^{-1}$ δι' ὅλας τὰς ληφθείσας συγκεντρώσεις.

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

διὰ τὸ $Cu^{\cdot\cdot}$ $\alpha=2,54.10^{-2}$
$Sm^{\cdot\cdot\cdot}$ $\alpha=1,7.10^{-2}$

β) Φαινυλοδι-διφαινυλο-μεθύλιον καὶ τρι-διφαινυλο-μεθύλιον. Δυνάμεθα ὅθεν ἐκ τῶν ἀνωτέρω νὰ θεωρήσωμεν, ὅτι ἡ σταθερὰ a ἰσχύει γενικῶς διὰ κάθε μονοσθενῆ ρίζαν καὶ ἀρκεῖ νὰ θέσωμεν αὐτὴν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (11) διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν συγκέντρωσιν c_R καὶ τὸν βαθμὸν διαστάσεως κάθε ρίζης, τῆς ὁποίας ἐμετρήθη τὸ K_1. Οὕτω διὰ τὸ $(C_6H_5)(C_6H_5{\cdot}C_6H_4)_2C$— ἐκ τῆς μετρηθείσης συγκεντρώσεως τοῦ ἀντιστοίχου αἰθανίου ἐν διαστάσει ἢ μὴ (στήλη 2) καὶ ἐκ τοῦ μετρηθέντος K_1 (στήλη 1) προκύπτει διάστασις 85 %. Οἱ Schlenk καὶ Herzenstein (22) εὗρον διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ταπεινώσεως τοῦ σημείου τήξεως ἐντὸς βενζολίου διάστασιν 80 %, αἱ δύο τιμαὶ ὅθεν συμπίπτουν μεταξύ των ἐντὸς τῶν ὁρίων ἀκριβείας λίαν ἱκανοποιητικῶς. Ὁμοίως εὑρίσκομεν διὰ τὸ $(C_6H_5)_3(C_6H_4)_3C$—διάστασιν 90%, ἐνῷ διὰ τῶν ὀσμωτικῶν μετρήσεων τοῦ Schlenk (22) ἐντὸς 40-80 m mol. διαλυμάτων, καθὼς καὶ διὰ μαγνητικῶν μετρήσεων τοῦ Müller (23) προέκυψε τελεία διάστασις. Ἄρα τὰ ἀποτελέσματα συμπίπτουν καὶ πάλιν ἐπαρκῶς (ἐντὸς τῶν ὁρίων ἀκριβείας).

Συμπεράσματα.

Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι αἱ ὀργανικαὶ ρίζαι μὲ τρισθενῆ ἄνθρακα ἀναστρέφουν τὸ π-H_2 μὲ τὴν ἰδίαν ταχύτητα ὅπως καὶ ἄλλα παραμαγνητικὰ σωμάτια ἰδίας ροπῆς, συμπεραίνομεν ὅτι πρόκειται ἐνταῦθα περὶ τοῦ ἰδίου μηχανισμοῦ ἀναστροφῆς. Ὅτι δηλαδὴ ἡ ἀναστροφὴ ὀφείλεται εἰς τὸ μαγνητικὸν πεδίον τῶν ριζῶν καὶ ὄχι εἰς χημικὴν ἀντίδρασιν, ἤτοι εἰς μηχανισμὸν ἀνάλογον πρὸς τὴν ἀναστροφὴν δι' ἐλευθέρων ἀτόμων Η. Τὰ ἀποτελέσματα δεικνύουν ἀκόμη ὅτι τὸ ποσοστὸν ἀποτελεσματικῶν κρούσεων δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μέγεθος τοῦ μορίου οὔτε ἀπὸ τὸ διαλυτικὸν μέσον, διότι τότε θὰ ὑπῆρχε μία καταφανὴς διαφορὰ μεταξὺ τῶν ἀφυδατωμένων ἰόντων καὶ τῶν μεγάλων ὀργανικῶν ριζῶν, καθὼς καὶ μεταξὺ τῶν ριζῶν μεταξύ των.

Ὁ Ε. Hückel κατόπιν ἐρωτήσεώς μας ἔδωκε τὴν ἑξῆς ἑρμηνείαν διὰ τὰ ἀποτελέσματά μας: «Ἡ μαγνητικὴ ροπὴ τοῦ ἠλεκτρονίου ὀφείλει νὰ διαμοιράζεται στατιστικῶς εἰς μίαν μεγαλυτέραν ἐπιφάνειαν, λόγῳ τῆς—ἐν συγκρίσει πρὸς ἓν ἄτομον--εἰς μεγαλύτερον χῶρον ἢ μᾶλλον (λόγῳ τῆς ἐπιπέδου κατατάξεως τῶν ἀτόμων) εἰς μεγαλυτέραν ἐπιφάνειαν διαμεμοιρασμένης πιθανότητος τῆς εὑρέσεως τοῦ ἀκορέστου ἠλεκτρονίου εἰς τὸ τρι-φαινυλο-μεθύλιον καὶ τὰς παρομοίας ρίζας. Τὸ γεγονὸς ὅθεν, ὅτι ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις τῆς ἀναστροφῆς τοῦ π-H_2 εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ μεγέθους τῆς ρίζης, ἐξηγεῖται ἀμέσως, καθ' ὅσον ὁ ἀριθμὸς κρούσεων αὐξάνεται αὐξανομένης τῆς ἐπιφανείας τῆς ρίζης ἀκριβῶς μὲ τὸ αὐτὸ μέτρον, ὅπως ἐλαττοῦται ἀντιθέτως ἡ πιθανότης ἐπιτυχίας κάθε κρούσεως, λόγῳ τῆς στατιστικῆς κατανομῆς τῆς μαγνητικῆς ροπῆς εἰς τὴν ἐπιφάνειαν. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀπόστασις ἀποτελεσματικῆς κρούσεως θὰ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἐκτάσεως τῶν σχεδὸν ἐπιπέδων θεωρουμένων ριζῶν».

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

Ἀλλὰ καὶ διὰ τὴν ἔρευναν τῶν ριζῶν ἀπεδείχθη, ὅτι ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει τὰ προσδοκώμενα προσόντα (ἴδε σελ. 382) καὶ συγχρόνως τὴν αὐτὴν ἀκρίβειαν (ἀκρίβεια 1:6000), ὅσην ἀκριβῶς ἔχουν καὶ αἱ μαγνητικαὶ μετρήσεις τοῦ Ε. Müller. Διὰ περισσοτέρας ἐπεξεργασίας τῆς μεθόδου θὰ δυνηθῶμεν νὰ αὐξήσωμεν τὴν εὐπάθειαν αὐτῆς, ἀρκεῖ νὰ μεταχειρισθῶμεν σύρμα ἀντιστάσεως ἐγκεκλεισμένον ἐντὸς ἐπιστρώματος ἐκ χαλαζίου, νὰ ἐκτελέσωμεν ἀκριβέστερον προσδιορισμὸν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ριζῶν καὶ νὰ μεταχειρισθῶμεν 99,2 % π-H_2. Τότε θὰ φθάσωμεν εἰς μίαν δεκάκις περίπου μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν, θὰ γίνῃ δὲ οὕτως ἡ μέθοδος αὕτη πρὸς ἔρευναν τῶν ριζῶν εὐπαθεστέρα ὅλων τῶν μέχρι τοῦδε γνωστῶν.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Εἰς τὴν εἰσαγωγὴν περιγράφονται ἀρχικῶς τὰ γενικὰ γνωρίσματα τῶν π-H_2 καὶ ο-H_2, ὁ λόγος τῆς ἐμφανίσεως τῶν δύο μορφῶν, αἱ ἰδιότητές των, ὁ τρόπος μετρήσεως, καθὼς καὶ ὁ τρόπος ἀναστροφῆς αὐτῶν ἀπὸ τὴν μίαν εἰς τὴν ἄλλην μορφήν.

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

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

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

Μόναχον, Χημικὸν Ἐργαστήριον Πανεπιστημίου.
Πειραιεύς, Ἐργαστήριον Φυσικοχημείας, Ἰνστιτοῦτον «Νικόλαος Κανελλόπουλος».

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗΣ ΣΧΕΣΕΩΣ ΜΕΤΑΞΥ ΥΓΡΟΣΚΟΠΙΚΟΥ ΥΔΑΤΟΣ, ΟΛΙΚΗΣ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ ΚΑΙ ΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΤΙΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ

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

Εἰσήχθη τῇ 15 Ἰουλίου 1939.

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

Οὗτος διεπίστωσε τὰς κάτωθι (2) σχέσεις.

Δι'	ἐδάφη	κεκορεσμένα	διὰ $Ca^{\cdot\cdot}$	σχέσιν	$\frac{S}{Hg\ \%}$	$= 11,1$
»	»	»	» $Mg^{\cdot\cdot}$	»	»	$= 8,3$
»	»	»	» $K^{\cdot}$	»	»	$= 13,9$
»	»	»	» $Na^{\cdot}$	»	»	$= 6,7$

Ἔνθα S ἡ ὁλικὴ χωρητικότης προσροφήσεως καὶ Hg ἡ ὑγροσκοπικότης.

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

Οἱ ἀναφερόμενοι ἐρευνηταὶ παρέσχον τὸν