

τοιουτοτρόπως τὰ ἐνδομορφικά φαινόμενα. Ὡς προϊόντα τῶν γενομένων ἀντιδράσεων εὐρίσκομεν τὰ συνήθη ὀρυκτολογικά συστατικά τῶν ἐγκλεισμάτων τῆς λάδας ἀνάμικτα μὲ πυριτικά ἄλατα πλούσια εἰς ἀσβέστιον, ὅπως ὁ βαλλαστονίτης. Ὁ ὀλιβίνης δύναται νὰ λείπη καθ' ὀλοκληρίαν μεταξὺ αὐτῶν.

Ἡ ἀνακοίνωσις αὐτὴ θὰ ὑποβληθῆ συνοπτικῶς καὶ εἰς προσεχῆ συνεδρίασιν τῆς Ἀκαδημίας τῶν Ἐπιστημῶν τῶν Παρισίων.

### ΦΥΣΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Ἐρευναὶ ἐπὶ τῶν ἀερίων, ὑπὸ κ. *Κ. Ζέγγελη*.

#### Α'. ΓΕΝΙΚΑ-ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΜΑΖΗΣ

Ἴνα σῶμά τι λάβῃ τὴν ἀέριον μορφήν πρέπει ὁ μεταξὺ τῶν ἀποτελούντων τὸ μόριον δεσμός ἔλξεων ἢ συνοχῆς νὰ ἔχῃ τελείως (ιδεώδη ἀέρια) ἢ σχεδὸν ἐκμηδενισθῆ, οὕτως ὥστε νὰ ἔχουν ἀπόλυτον ἐλευθερίαν κινήσεων καὶ νὰ ὑπακούουν οὕτω εἰς μόνην τὴν κινητικὴν αὐτῶν ἐνέργειαν.

Εἶναι ὅθεν ἀναγκαῖον νὰ γνωρίζωμεν εἰς ποίας περιπτώσεις καὶ ἐκ τίνων ἐξαρτᾶται ἢ μεταξὺ τῶν μορίων ἀπόστασις, ὁ μορ. αὐτὸς ὄγκος καὶ τίνος φύσεως εἶναι καὶ ἐκ τίνων ἐξαρτᾶται παραγόντων ἢ μεταξὺ τῶν ἀτόμων καὶ τῶν μορίων συνοχή.

Ἐκ τῆς καθολικῆς ἐρεύνης τῶν ὄρων ὕφ' οὓς σχηματίζονται σύνθετα ἀέρια ἐξ ἀερίων ἢ ἐνώσεως στερεῶν σωμάτων μετ' ἀερίων καὶ τῶν νόμων τῶν ὄγκων καθ' οὓς ἐνοῦνται δυνάμεθα ὡς εἶδομεν<sup>1</sup> νὰ ἔχωμεν ἐνδείξεις μόνον τινὰς χρησίμους εἰς τὴν ἔρευναν τῶν ἀνωτέρω ζητημάτων, ἵνα περισσότερον φῶς ριφθῆ ἐπὶ τοῦ ζητήματος τούτου εἶναι ἀνάγκη νὰ ἐμβαθύνωμεν εἰς τὴν σύστασιν τῆς ἀερίου μορφῆς ἀνεξαρτήτως τῶν νόμων καθ' οὓς ἀποτελοῦν χημικὰς ἐνώσεις, ἀφ' ἐνὸς μὲν στηριζόμενοι εἰς τὴν κινητικὴν θεωρίαν, ἣτις ἐξηγεῖ τὰ τῆς φυσικῆς συστάσεως τῶν ἀερίων, ἀφ' ἑτέρου δὲ καὶ εἰς τὰ τῆς ἐσωτερικῆς συστάσεως τῶν ἀτόμων, ἣτις δύναται νὰ μᾶς σαφηνίσῃ τὸ πρόβλημα περὶ τῆς φύσεως τῶν δυνάμεων, αἵτινες συνέχουν τὰ ἄτομα καὶ τὰ μόρια μεταξὺ των, ἥτοι τὴν φύσιν τῆς συνοχῆς (kohäsion).

Ὁ πρῶτος παράγων ὅστις καὶ λογικῶς καὶ ἐκ τῆς ἐπιπολαίας ἔτι ἐξετάσεως φαίνεται ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς ἐξαερωτικῆς ἱκανότητος τῶν σωμάτων εἶναι ἡ μάζα, ἐκπροσωπούμενη ὑπὸ τοῦ ἀτομικοῦ καὶ μοριακοῦ βάρους. Ἄν ἐξετάσωμεν τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τῶν ἀπλῶν ἀερίων ἢ τῶν συστατικῶν τῶν συνθέτων ἀερίων παρατηροῦμεν

α<sup>ον</sup> Τὰ ἀπλᾶ ἀέρια ὅλα διακρίνονται διὰ τὸ μικρὸν ἀτομικὸν βᾶρος αὐτῶν, ἥτοι  
<sup>υ</sup> H, O, N, F, Cl. Εἰς ταῦτα δὲν περιλαμβάνονται καὶ πάντα τὰ εὐγενῆ ἀέρια, ἐκ τῶν

<sup>1</sup> Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Τευχὸς 3ον ἔτος 1926.

δορίων τὸ κρυπτόν καὶ τὸ ξένον καίτοι ἔχουν πολὺ ἀνώτερον ἀ. β. ἔχουν πολὺ ταπεινότερον σημεῖον ζέσεως, τοῦ χλωρίου λ. χ., ἀκόμη δ' ὀλιγώτερον τὰ ἀκτινεργά.

Τὰ ἰδιόρρυθμα ταῦτα σώματα μονάτομα καὶ οὐδεμίαν ἔνωσην ἀποτελοῦντα ὀφείλουν τὴν τελείαν ἀδράνειαν αὐτῶν εἰς τὴν ἐξόχως σταθερὰν σύστασιν τῶν ἀτομικῶν ζωνῶν τῶν ἠλεκτρονίων. Ἐκ τούτου προκύπτει ἡ ἐξάρτησις τοῦ ἐξαερωτοῦ τῶν σωμάτων καὶ ἐκ τῆς ἐσωτερικῆς τοῦ ἀτόμου συστάσεως.

Τὴν ἐπίδρασιν τῆς μάζης ἐπὶ τοῦ σημείου ζέσεως ἐπικυρώνει καὶ ἡ ἐξαιρετικὴ ὕψωσις τοῦ βαθμοῦ ζέσεως, ἣτις ὡς παρετήρησεν ὁ Vernon<sup>1</sup> συμβαίνει κατὰ τὸν πολυμερισμόν.

Οὕτω ὁ διπλασιασμός τοῦ μοριακοῦ βάρους ὑψοῖ κατὰ 100 βαθμοὺς καὶ πλεόν τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως. Τὸ ὑδροφθόριον ἐνῶ ἀποτελεῖται ἐκ δύο συστατικῶν, ἅτινα εἶναι ἀέρια ἐκ τῶν εἰς ταπεινοτάτας θερμοκρασίας ζεόντων, ἔπρεπε κανονικῶς νὰ ἔχη βαθμὸν ζέσεως ταπεινότερον τοῦ ὑδροχλωρίου, ὅπερ ἔχει 189.3, ἐν ᾧ ἔχει ἀνώτερον κατὰ 100 βαθμοὺς περίπου ἦτοι 292.4. Τοῦτο προκύπτει ἐκ πολυμερισμοῦ. Πράγματι προσδιορισθὲν τὸ μ. βάρος αὐτοῦ εἰς 30° (303 ἀπολ. Θ<sup>100</sup>) ἔδωκε μ. βάρος 39.32, ἀνταποκρινόμενον εἰς τὸν τύπον H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Ἐπίσης καὶ τὸ ὕδωρ ἐκ τοιούτων ἀερίων συνιστάμενον ἔπρεπε νὰ ἔχη πολὺ ταπεινότερον σημεῖον ζέσεως λ. χ. τοῦ N<sub>2</sub>O, ὅπερ ἔχει 184, ἔχει ὅμως 373 καὶ τοῦτο διότι ὡς εἶναι γνωστὸν εὐρίσκεται πολυμερισμένον εἰς μόρια τοῦ τύπου (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ἢ (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

Ἰδιαιτέρως ἐξαιρετικὴν ἰκανότητα ἔχει τὸ ἐλαφρότερον τῶν ἀερίων, τὸ ὑδρογόνον εἰσερχόμενον εἰς διαφόρους ἐνώσεις.

1<sup>ον</sup>) Τὸ ὑδρογόνον εἶναι τὸ στοιχεῖον τὸ ἀποτελοῦν τὰς περισσοτέρας ἀερίους ἐνώσεις (14 ἀνοργάνους καὶ 47 ἀνθρακούχους) καὶ τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ μετὰ στερεῶν στοιχείων ἐνώσεις μᾶλλον πτητικὰς, παρὰ οἷονδ' ἕποτε ἄλλο στοιχεῖον.

2<sup>ον</sup>) Ἡ προσθήκη ὑδρογόνου εἰς τὰς ὁμολόγους σειρὰς σύμφωνα πρὸς τὸν κανόνα τοῦ Korpp, ταπεινώνει τὸ σημεῖον ζέσεως κατὰ πέντε βαθμοὺς, ἐν ᾧ ἡ τοῦ ἀνθρακος αὐξάνει κατὰ 29, ἐξ οὗ ἡ προσθήκη τῆς ρίζης CH<sub>2</sub>, αὐξάνει τὸ σημεῖον ζέσεως κατὰ 19 βαθμοὺς.

3<sup>ον</sup>) Ἡ ἐξαερωτικὴ του ἰκανότης ἐκδηλοῦται καὶ ἐκ τούτου.

Ἡ ἀντικατάστασις εἰς τοὺς ὑδρογονάνθρακας τοῦ ὑδρογόνου ὑπό τινος τῶν ἀλατογόνων ὑψοῖ ἀρκούντως τὸ σημεῖον τήξεως, ἀνυψοῖ ὅμως εἰς πολὺ μεγαλυτέραν κλίμακα τὸ σημεῖον ζέσεως.

<sup>1</sup> Chem. News 64. 54. (189).

	Σημείον τήξεως	Σημείον ζέσεως
CH <sub>4</sub>	— 184	— 164
CH <sub>3</sub> Cl	— 103	— 24.1
CH <sub>3</sub> Br	—	13
CH <sub>3</sub> J	— 64.4	42.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	— 172.1	— 84.1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	— 141.6	14
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	— 117.8	38.4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	— 108.5	72

Ὡς ἐμφαίνεται ἡ διαφορὰ μεταξὺ βαθμῶν τήξεως τοῦ χλωριούχου μεθυλίου ἀπὸ τοῦ μεθανίου εἶναι 71 βαθμοὶ ἐνῶ μεταξὺ τῶν βαθμῶν ζέσεως 140, ὁμοίως τοῦ ἰωδιούχου 120 καὶ 206.3. Ἐπίσης μεταξὺ χλωριούχου αἰθυλίου καὶ αἰθανίου 30.5 καὶ 98.1, τοῦ βρωμιούχου 54.3 καὶ 122.5 τοῦ ἰωδιούχου 63.6 καὶ 156.1.

βον Ὅσον ἀφορᾷ τὰ στερεὰ ἢ ὑγρά στοιχεῖα μεθ' ὧν τὰ εἰρημένα σχηματίζουσι ἀερίους ἐνώσεις, ταῦτα εἶναι τὰ ἀκόλουθα.

B (11) C (12) Si (28) P (31) O (32) As (75) Se (79.2) Br (79.9) Sb (120.2) J (126.9) Te (127.5).

Οὐχ ἥττον εἶναι ὀρθότερον, δι' οὗς λόγους θ' ἀναπτύξωμεν ἀμέσως κατωτέρω, νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψει, ὅχι τὸ ἀτομ. βάρους τόσο, ὅσον τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον. Κατωτέρω ἀναγράφομεν τὰ αὐτὰ στοιχεῖα μὲ τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀερίων ἐνώσεων τὰς ὁποίας σχηματίζει ἐν παρενθέσει.

C = 3 (56) B = 3.66 (4) Si = 7. (3) P = 10.34 (5) S = 16. (4) As = 25 (2)

Se = 39.6 (1) Sb = 40 (1) Te = 63.75 (1) Br = 79.9 (1) J = 126.9 (1).

Εἰς σύμπλεγμά τι ἀτόμων, ἔστω τὸ μεθάνιον, δὲν πρέπει νὰ φανταζώμεθα τὰς ἐλκτικὰς μοριακὰς δυνάμεις, ὡς ἐνεργοῦσας ἀπὸ τινος κέντρου, ἐνταῦθα τοῦ ἀνθρακος, ἀλλ' ὡς ἔδειξεν ὁ Bose<sup>1</sup> κατανεμημένας καὶ ἐντοπισμένας εἰς τὰ διάφορα μέρη τοῦ μορίου, ἐνταῦθα περὶ τὰ τέσσαρα ἄτομα ὑδρογόνου, ἦτοι εἰς τόσα κέντρα ὅσα αἱ ἀτομικότητες τῶν στοιχείων. Εἰς ὑποστήριξιν τῆς τιαυτῆς ἀντιλήψεως ἔρχονται καὶ αἱ παρατηρήσεις τοῦ Le Bas περὶ τῆς σχέσεως τοῦ ἀτομικοῦ ὄγκου καὶ τοῦ σθένους καὶ τοῦ ὑπολογισμοῦ τοῦ δευτέρου ἐκ τοῦ πρώτου, ὡς καὶ τοῦ Walden ὅστις ἐξάγει τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως ἐκ μόνου τοῦ σθένους.

Ὁ Le Bas<sup>2</sup> εἰς σειρὰν διατριβῶν ζητεῖ ν' ἀποδείξῃ ὅτι ὁ μορικὸς ὄγκος ὀργα-

<sup>1</sup> Physik. Zeits. 10. 230—244. 1909.

<sup>2</sup> Phil. Mag. 16.60 (1908), Chem. News 98.85 (1908). 99.296 (1909). 102.226 (1911) 104.151 (1912).

νικῶν ἐνώσεων ἀποτελεῖ τὸ ἄθροισμα τῶν μονάδων συγγενείας ἐπὶ σταθεράν τινα  $S=3.70$  καὶ καταλήγει εἰς τὸν τύπον.

$$V_m = WS + W(W - 40)K$$

$V_m = \text{Μαρ. ὄγκος}$   $W = \text{τὸ ἄθροισμα τῶν ἀτομικότητων}$   $K = 0,0055$  καὶ  $S$  διὰ τὸ  $H=1$   $O=1$   $N=3$   $C=4$   $Cl=6$   $Br=7$   $J=10$   $S=6$  καὶ  $7$ .

Αἱ παρατηρήσεις αὗται, φύσεως ἐμπειρικῆς κυρίως εἰς μέγαν ἀριθμὸν ἐνώσεων, ἐξ οὗ πολλαὶ παρουσιάζουν σημαντικὰς ἐξαιρέσεις, δὲν δίδουν ἀπόλυτόν τινα ἀξίαν εἰς τὸν ἐμπειρικὸν αὐτὸν τύπον, πάντως ὅμως καταδεικνύουν τὴν μεγάλην σημασίαν τὴν ὁποίαν ἔχουν αἱ μονάδες συγγενείας εἰς τὴν ἐξ αὐτῶν ἀθροιστικὴν ἀποτελέσειον τοῦ ὄγκου τῶν μορίων.

Κατάδηλος εἶναι ἡ ἐξάρτησις τοῦ κατεχομένου ὄγκου ὑπὸ τῶν ἀτόμων ἐκ τοῦ σθένους καὶ ἐκ τῆς ἀποτόμου μεταβολῆς τοῦ ἀτομικοῦ ὄγκου κατὰ τὴν μεταβολὴν τῆς ἀτομικότητος ἐνὸς στοιχείου, οὕτω λ. χ. ὁ χαλκὸς φερόμενος ὡς μονατομικὸς ἔχει τὸν αὐτὸν ἀτομικὸν ὄγκον ὡς ὁ μονατομικὸς ἄργυρος, ἀλλ' ὡς διατομικὸς λαμβάνει ἄλλον ὄγκον παραπλήσιον τοῦ διατομικοῦ ψευδαργύρου.

Ὁ Walden ἀφ' ἐτέρου ὑποστηρίζει ὅτι ἡ μοριακὴ ἔλξις εἶναι κατ' εὐθεῖαν ἀνάλογος τῶν ἀτομικότητων ( $H=1$   $O=2$ ,  $N=3$ ,  $C=4$ ) καὶ καταδεικνύει τοῦτο ἐπὶ πεντηκοντάδος ὀργανικῶν ἐνώσεων εἰς τὸν τύπον  $T = Ln \cdot 11.2^1$  ἔνθα  $Ln = \text{τὸ ἄθροισμα τῶν μονάδων συγγενείας τῆς ἐνώσεως}$  (λ. χ. εἰς τὸ  $C_2H_4O_2 = 12$ ), καὶ  $T$  ὁ βαθμὸς ζέσεως, ἐξαρτώμενος ἀπλῶς ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ. Παρὰ τὴν σύμπτωσιν ταύτην ὑπάρχουν πολλαὶ ἐξαιρέσεις καὶ ἡ ὀρθότης τοῦ κανόνος διαμφισθῆται (βλ. Hückel Zeits. f. phys. Chem 104 262-268) οὐχ ἤττον καὶ ἐνταῦθα παρατηροῦμεν ὅτι προκύπτει ἀναμφισθῆτης ἡ ἐξάρτησις τῆς ἐξαερωτικῆς ἱκανότητος σώματος τινος (βαθμὸς ζέσεως καὶ μοριακὴ ἀπόστασις) ἐκ τῆς ἀτομικότητος, γεγονός ὅπερ προηγουμένως παρετηρήσαμεν εἰς τὰ ἐκ πολυατομικῶν στοιχείων σύνθετα ἀέρια.

#### B. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ

Τὸ ζήτημα θὰ ἡδύνατο νὰ διευκρινηθῆ καλύτερον ἂν ἡδυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν μετὰ τινος ἀκριθείας τὸν πραγματικὸν ὄγκον ὃν κατέχουν τὰ μόρια καὶ οὐχὶ τὴν σφαῖραν ἐνεργείας αὐτῶν, ἥτις ἔχει τὸν αὐτὸν ὄγκον δι' ὅλα τὰ ἀέρια μόρια.

Κατὰ τὴν περὶ διηλεκτρικῶν θεωρίαν Clausius-Mossotti ἐπὶ τῇ βάσει ὅτι τὰ μόρια εἶναι στρογγύλα, πᾶγμα ἀπαράδεκτον τοῦλάχιστον διὰ τὰ μόρια συνθέντων ἀερίων, ὑπολογίζεται ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ ἐκ τοῦ πραγματικῶς ὑπὸ τῶν μορίων κατεχομένου ὄγκου διὰ τοῦ τύπου  $K = \frac{1+2u}{1-u}$  ἔνθα  $u$  ὁ πραγματικὸς ὄγκος καὶ  $K$  ἡ σταθερὰ διηλεκτρικῆς.

<sup>1</sup> Zeits. f. phys. Chem. 65 χ. 284.

Πλὴν τοῦ ἐσφαλμένου τῆς ὑποθέσεως ὅτι πάντων τῶν ἀερίων τὰ μέρια εἶναι στρογγύλα καὶ οἱ ἐξαγόμενοι σχετικοὶ ἀριθμοὶ διὰ τὰ ἀέρια καθιστῶσιν ἀπίθανα ὅλως τὰ ἐξαγόμενα. Ὑπελογίσαμεν κατωτέρω ἐπὶ τῇ βᾶσει τῶν σταθερῶν διηλεκτρικῶν τινῶν ἀερίων (πίνακες Landolt) καὶ τοῦ ἀνωτέρου τύπου τὸν πραγματικὸν μοριακὸν ὄγκον ἀερίων τινῶν εἰς κυβικὰ ἑκατοστὰ καὶ εὔρομεν τοὺς ἀκολουθοῦς ἀριθμοὺς.

$H_2$	$= 880 + 10^{-5}$	$He$	$= 246 + 10^{-5}$
$CO_2$	$= 315 \cdot 10^{-44}$	$SO_2$	$= 331 + 10^{-3}$
$NH_3$	$= 239 \cdot 10^{-3}$	$CH_4$	$= 313 \cdot 10^{-4}$
$C_2H_4$	$= 486 \cdot 10^{-4}$	$C_2H_5Cl$	$= 487 \cdot 10^{-3}$
$C_2H_5Br$	$= 487 \cdot 10^{-3}$		

Φαίνεται ἀπίθανον ὅτι ὁ πραγματικὸς μορ. ὄγκος τοῦ ἡλίου εἶναι μικρότερος παλὸ ἀπὸ τὸν τοῦ ὕδρογόνου, τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου καὶ τῆς ἀμμωνίας δεκαπλάσιος σχεδὸν τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ τοῦ μεθανίου.

Οὔτε ἡ γνῶσις τοῦ ἀτομικοῦ ὄγκου τῶν στερεῶν στοιχείων, ἅτινα σχηματίζουν ἀερίους ἐνώσεις δύναται νὰ μᾶς εἶναι χρήσιμος, παρ' ὅλας τὰς κανονικότητας ἃς δεικνύει πρὸς ὠρισμένας σταθεράς, καθ' ὅσον ὁ ὄγκος τῶν στερεῶν κατὰ τὴν ἐξαέρωσιν ἀξάνει ἀποτόμως καὶ τὸ παραγόμενον μέρος τοῦ συνθέτου ἀερίου τοῦ περιέχοντος ἐν ἄτομον ἐκ τοῦ στερεοῦ στοιχείου, λαμβάνει ἀνεξαρτήτως τοῦ στοιχείου τὸν αὐτὸν πάντοτε ὄγκον.

Τὸ ζήτημα τῆς ἐξαρτήσεως τοῦ ἐξαερωτοῦ τῶν σωμάτων ἐξ ὠρισμένων σταθερῶν καὶ δὴ τῆς συνοχῆς καὶ τοῦ πραγματικοῦ ὄγκου τῶν μορίων θὰ ἠδύνατο ἄριστα νὰ λύσῃ ἡ κινητικὴ θεωρία ἂν τὰς τιμὰς τῶν  $\alpha$  καὶ  $\beta$  τῆς ἐξίσωσως τοῦ Van der Waals ἠδυνάμεθα νὰ εὔρωμεν μὲ ἀκρίθειαν ( $\alpha$  = τιμὴ συνεκτικῶν δυνάμεων). Αἱ σταθεραὶ οὐχ ἦττον αὐταὶ ἐκπορευόμεναι τὸ πλεῖστον ἐκ τῆς ὑποθέσεως ὅτι τὰ μέρια ὄλων τῶν ἀερίων εἶναι στρογγύλα, ἕπερ δὲν δύναται νὰ εἶναι ἀκριβὲς καὶ προσδιοριζόμεναι ἐκ τῆς κριτικῆς θερμοκρασίας ἧ, ἐξ ἄλλων σταθερῶν ἔνθα δὲν ἰσχύει καλῶς ἡ κινητικὴ θεωρία, ἔχουσα ἐφαρμογὴν ἐπὶ ἰδεωδῶν ἀερίων, δὲν ἔχουν ἱκανὴν ἀκρίθειαν ὥστε νὰ βασισθῶμεν εἰς τὴν ἡμετέραν περίστασιν ἐπ' αὐτῶν, δι' ὃ καὶ παραλείπομεν τὴν λεπτομερῆ ἔρευναν τῆς σχέσεως αὐτῶν πρὸς τὸ ἡμέτερον πρόβλημα, περιοριζόμενοι νὰ ἐξετάσωμεν δύο μόνον ἐκ τούτων, τοῦτέστι τὴν μέσην μοριακὴν διαδρομὴν  $l$  καὶ τὴν σχέσιν θερμοκρασίας ζέσεως καὶ κρίσεως ἀποτελουσῶν ἀντιστοίχους καταστάσεις (übereinstimmende Zustände).

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν μέσην διαδρομὴν  $l$  ἐπὶ ταύτης δυνάμεθα περισσότερον νὰ στηριχθῶμεν διότι προσδιορίζεται ἐκ τῆς ἐσωτερικῆς τριβῆς ἧτις πειραματικῶς ἀνευρίσκεται, καὶ τῆς μέσης μοριακῆς ταχύτητος ἧτις πάλιν εἶναι συνάρτησις τοῦ μ. βάρους.

Αί κατωτέρω τιμαί ἐξήχθησαν ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ τύπου<sup>1</sup>

$$l = \frac{32n}{5\pi\theta u} = \frac{u \cdot 22 \cdot 412}{0,49 \times M \times u} \text{ εἰς } O^\circ \text{ καὶ } 760 \text{ χστμ.}$$

Τὰ διάφορα σώματα ἐτάχθησαν κατὰ σειρὰν αὐξουσαν τοῦ σημείου ζέσεως αὐτῶν.

Σημεῖον ζέσεως	Μέση διαδρομὴ l, x 10 <sup>8</sup>
Ἡλιον . . . . .	4.—
Υδρογόνον . . . . .	20.4
Νέον . . . . .	30
Ἀζωτον . . . . .	79
Μονοξειδιον ἄνθρακος	83
Ἀργόν . . . . .	86.4
Ὄξυγόνον . . . . .	90
Ὄξειδιον ἄζωτου . . .	119.4
Κρυπτόν . . . . .	121.3
Ξένον . . . . .	163.9
Υποξειδιον ἄζωτου . .	184
Υδροχλωρίον . . . . .	189.3
Διοξειδιον ἄνθρακος . .	195
Υδροθειον . . . . .	211.2
Χλώριον . . . . .	239.4
Κυάνιον . . . . .	252.3
Διοξειδιον θείου . . .	265

Ἡ συμφωνία τῶν ἀριθμῶν, καθ' ἣν καθ' ὅσον τὰ σημεῖα ζέσεως βαίνουν κατ' ἀνιούσαν σειρὰν, ἢ διαδρομὴ βαίνει κατὰ κατιούσαν, λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν πειραματικῶν καὶ θεωρητικῶν συνθηκῶν τοῦ προσδιορισμοῦ αὐτῶν, εἶναι ἐκανοποιητικὴ καὶ δυνάμεθα νὰ ἐξαγάγωμεν τὸ συμπέρασμα ὅτι ὅσον ἡ μέση τῶν μορίων διαδρομὴ εἶναι μεγαλυτέρα τόσοσιν τὸ σῶμα τοῦτο εἶναι μᾶλλον ἐξαερωτόν.

Ἡ θερμοκρασία ζέσεως περαιτέρω ὑπὸ τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν σχετίζεται πρὸς τὴν θερμοκρασίαν κρίσεως καθ' ὃ ἀνηγγεμένη θερμοκρασία καὶ ἀποτελεῖ κατὰ τὸν Guldberg<sup>2</sup> γενικῶς τὰ  $\frac{2}{3}$  ταύτης.

Ἄεριον	Σημεῖον ζέσεως	Σημεῖον κρίσεως	Λόγος αὐτῶν
Ἡλιον . . . . .	4	—	—
Υδρογόνον . . . . .	20.4	32	1.57
Νέον . . . . .	30	—	—
Ἀζωτον . . . . .	19	127	1.61
Μονοξ. ἄνθρακος . . .	83	132	1.59
Ἀργόν . . . . .	86.4	—	—

<sup>1</sup> J. Kueneu. die Eigenschaften der Gase σελ. 137 (1919).

<sup>2</sup> Zeit. phys. Chem. 5,374 (1890).

Ἄεριον	Σημεῖον ζέσεως	Σημεῖον κρίσεως	Λόγος αὐτῶν
Ὄξυγόνον . . . . .	90	155	1.72
Μεθάνιον . . . . .	109	163	1.50
Κρυπτόν. . . . .	121.3	210.5	1.72
Ξένον. . . . .	163.9	287.5	1.75
Ἵποξ. ἀζώτου. . . . .	184	309	1.68
Ἵδροχλώριον . . . . .	189.3	326.3	1.71
Διοξ. ἄνθρακος . . . . .	195	304	1.56
Ἵδροθρῶμιον . . . . .	205	364	1.50
Ἵδρόθειον . . . . .	211.2	373	1.77
Χλώριον. . . . .	239.4	414	1.73
Ἀμμωνία. . . . .	239.5	403	1.74
Κυάνιον . . . . .	252.3	402	1.59
Διοξ. Θείου. . . . .	265	430	1.62

Ἐκ τοῦ παρατιθεμένου πίνακος φαίνεται ἡ συμφωνία πρὸς τὴν θεωρίαν εἰς τὰ ἀέρια ἀρκούντως ἱκανοποιητική. Ἐντὶ οὐχ ἦτιον τῆς σταθερᾶς  $\frac{T_s}{T_k} = 1.5$  εἶναι ὀρθότερον νὰ τεθῆ 1.65 ὅτε ἡ διαφορὰ τῶν πλείστων σταθερῶν δὲν εἶναι μείζων τῶν 3-5 %, ἀπὸ τοῦ ἀριθμοῦ τούτου.

Ἡ θερμοκρασία κρίσεως κατὰ τὴν κινητικὴν θεωρίαν δύναται νὰ προσδιορισθῆ συμφώνως πρὸς τὸν τύπον.

$$T_k = R_{27}^{\frac{8}{\beta}} \frac{\alpha}{\beta} \quad \eta \quad T_s = \frac{2}{3} R_{27}^{\frac{8}{\beta}} \frac{\alpha}{\beta}$$

καὶ ἐντεῦθεν ἔθεν ἡ σχέσηις τοῦ σημείου ζέσεως πρὸς τὴν μοριακὴν συνοχὴν καὶ τὸν μοριακὸν ὄγκον γίνεται φανερά.

Συμφωνότερας πρὸς τὰ πράγματα τιμὰς δυνάμεθα νὰ ἐξαγάγωμεν χρησιμοποιούντες διὰ τὸ β τὰς τιμὰς ἃς ἐξήγαγεν ὁ Berger δι' αὐτὸ ἐκ τῆς θερμοκῆς διαστολῆς τῶν υγρῶν. Οὗτος ἐξάγει τὸν τύπον.

$$C = \frac{\alpha(1+\alpha T)}{(1+2\alpha T)^2}$$

ἐνθα α ὁ συντελεστὴς διαστολῆς τοῦ υγροῦ c ἢ ὑπ' αὐτοῦ κληθεῖσα σταθερὰ θερμοκῆς διαστολῆς.

Ἐκ τῆς σταθερᾶς ταύτης προσδιώρισε τὰς τιμὰς α καὶ β, αἵτινες ὡς ἔδειξε συμφωνοῦν περισσότερο πρὸς τὰ πράγματα καταδείξας ἐπὶ πλέον ὅτι αὕτη ἀπὸ τῶν βαθμῶν τῆς ζέσεως μέχρι τῶν βαθμῶν τῆς κρίσεως ἀνταποκρίνεται ἀκριβῶς πρὸς τὰς συνθήκας ἰδεώδους αερίου. Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀνωτέρω ἐξισώσεως<sup>1</sup>, δυνάμεθα νὰ ἀναζητήσωμεν τοιαύτην σταθερὰν κ, ἣτις θὰ δηλοῖ τὴν σχέσιν τῆς σταθερᾶς τοῦ Berger πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως ἦτοι:  $u = C.T_s$ .

<sup>1</sup> Ibi dem 137.

Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα ὄν διὰ τινὰ ἀέρια ὑπελογίσασμεν, σημειοῦμεν διὰ Τζ τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως καὶ διὰ Τκ τὴν τῆς κρίσεως.

	Τζ	Τκ	C	$\kappa \cdot 10^{-3}$	Διαφορὰ τοῖς $\frac{0}{0}$ τοῦ μέσου ὄρου $\kappa \cdot 10^{-3}=180$
Ἀέριον . . . . .	Τζ	Τκ	C	$\kappa \cdot 10^{-3}$	
Ὄξυγόνον . . . . .	90	154	1920	172.8	4
Ἀζωτον . . . . .	78	134	2330	184	2.2
Χλωρίον . . . . .	239.4	421	707	169.4	5.8
Ἀργόν . . . . .	80	—	1960	172.4	4.2
Μονοξ. ἀνθρακος. . .	83	164	2200	182.6	1.4
Διοξειδ. »	114	304	950	189.3	5.1
Ὄξυλένιον . . . . .	189	—	920	173.8	3.5

Ἡ συμφωνία τῶν ἀριθμῶν εἶναι διὰ τὴν σταθερὰν  $\kappa$  ἀρκούντως ἱκανοποιητική, καταδεικνύουσα τὴν σχέσιν τῆς θερμικῆς διαστολῆς τῶν ὑγρῶν πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως.

#### Γ'. ΠΟΛΙΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ἐνῶ εἰς τὰ ἀμέταλλα στοιχεῖα παρατηροῦμεν τὴν σημασίαν τοῦ μικροῦ ἀτομικοῦ βάρους ἢ χημικοῦ ἰσοδυνάμου ὡς πρὸς τὴν ἐξαερωτικὴν ἱκανότητα τοῦ στοιχείου, εἰς τὰ μέταλλα παρατηροῦμεν ὅτι παρ' ὅλον τὸ μικρὸν ἀτομικὸν βᾶρος ἢ τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον πολλῶν ἐκ τούτων οὐδὲν μέταλλον στοιχεῖον ἀέριον ἢ πτητικὸν ὑπάρχει πλὴν ἐν μέρει τοῦ ὕδραργύρου ζέοντος εἰς 357.25. Τοῦναντίον μάλιστα τὰ κατ' ἐξοχὴν μικροῦ ἀτομικοῦ βάρους ἢ μικροῦ χημικοῦ ἰσοδυνάμου ἠλεκτροθετικὰ μέταλλα εἶναι τὰ ὀλιγώτερον πάντων πτητικὰ οὔτε μετὰ ὑδρογόνου καὶ σχηματίζουν πτητικὴν ἔνωσιν, ἀλλὰ στερεὰς μὴ ἐξαερωτάς. Τὸ λίθιον, τὸ ἐλαφρότερον πάντων σχηματίζει μετὰ τοῦ χλωρίου ἔνωσιν εὐθηκτον, ἣτις ὅμως δὲν ζεεῖ οὔτε ἐν λευκοπυρώσει. Τοῦναντίον ἐνώσεις ἀλατογόνων μετὰ μετάλλων πολὺ μείζονος ἀτομικοῦ βάρους, ἀλλ' ὀλιγώτερον ἠλεκτροθετικοῦ χαρακτήρος ἢ πολυσθενῶν στοιχείων δεικνύουν αἰσθητὴν πτητικότητα λ. χ.  $\text{GeCl}_4$  (86°)  $\text{GeHCl}_3$  (72°)  $\text{SnCl}_4$  (120°)  $\text{Ga}_2\text{Cl}_3$  (220°)  $\text{MoCl}_5$  (268°)  $\text{FeCl}_3$  (280°)  $\text{VOCl}_3$  (126.7)  $\text{VCl}_3$  (154) ὡς καὶ αἱ τοῦ ὕδραργύρου  $\text{HgCl}_2$  (300°)  $\text{HgBr}_2$  (357°)  $\text{HgBr}$  (340)  $\text{HgJ}_2$  (310).

Ἐκ τούτου ἐξάγεται ὅτι ἡ ἠλεκτροθετικότης ἀντιτίθεται πρὸς τὸ ἐξαερωτὸν καὶ ὅτι τὰ ἐξαερωτὰ στοιχεῖα καὶ τὰ σχηματίζοντα ἐξαερωτάς ἐνώσεις εἶναι πάντα ἠλεκτραρνητικά.

Καὶ οὐ μόνον τοῦτο ἀλλὰ καὶ πάντα τὰ ἠλεκτραρνητικὰ στοιχεῖα εἶναι εὐεξαερωτὰ ἢ σχηματίζουν ἐξαερωτάς ἐνώσεις. Οὕτω τὰ ἠλεκτραρνητικώτερα τῶν στοιχείων εἶναι ἀέρια, ὡς τὸ O, τὸ F τὸ Cl ἢ εὐεξαερωτὰ ἢ σχηματίζοντα (τὰ βαρύτερα) ἐξαερωτάς ἐνώσεις, ὡς τὸ S, Br, J, As, Sb.

Ὁ ἀνθραξ καὶ τὸ πυρίτιον εἶναι ὀλιγώτερον ἠλεκτραρνητικά, ἔχουν ὅμως πολὺ

μικρὸν χημικὸν ἰσοδύναμον καὶ σχηματίζουν ὡς ἐκ τούτου ἐνώσεις εὐεξαερώτους πολλὰς καὶ μάλιστα ὁ ἄνθραξ. Μόνον τὸ ὑδρογόνον δὲν εἶναι ἠλεκτραρνητικόν, ἀλλὰ τὸ ἐξόχως ἐλάχιστον ἀτομικὸν βάρους αὐτοῦ δικαιολογεῖ τὴν ἀέριον αὐτοῦ μορφήν καὶ τὴν ἐξαερωτικὴν τῶν ἐνώσεων αὐτοῦ ἱκανότητα.

Ἡ σημασία τῆς ἠλεκτραρνητικότητος πρὸς τὴν πτητικότητα καὶ ἐκ πολλῶν γεγονότων ἀποδεικνύεται.

Μεταλλικαὶ ἐνώσεις ἠλεκτραρνητικοῦ χαρακτῆρος ὑπάρχουν πολλὰ ἐξαερωταί, ὡς τὸ  $MnO_3$ , ἀνυδρίτης ὀξέος εἰς  $50^\circ$  παρέχον ἀφθόνως ἀτμούς, τὸ  $OsO_4$ ,  $RuO_4$ .

Ἐὰν ἐξετάσωμεν τὴν πτητικότητα τῶν μεταλλοργανικῶν ἐνώσεων, παρατηροῦμεν ὅτι τοιαύτας σχηματίζουν κυρίως ὁ τετρατομικὸς κασσίτερος, τὸν τετραμεθυλιοῦχον κασσίτερον ( $78^\circ$ ) καὶ τετραιθυλιοῦχον κασσίτερον ( $181^\circ$ ), ὁ τεταρτομικὸς μόλυβδος, τὸν τετραμεθυλιοῦχον ( $110^\circ$ ) καὶ τὸν τετραιθυλιοῦχον μόλυβδον ( $200^\circ$ ), μέταλλα τοῦτέστι ἐμφανίζοντα εἰς τὰς ἐνώσεις αὐτῶν ὡς τετρατομικὰ ἠλεκτραρνητικὸν χαρακτῆρα, ὁμοίως τὸ ἀργίλλιον καὶ ὁ ψευδάργυρος, μέταλλα ἐμφανίζοντα εἰς ἐνώσεις τινὰς αὐτῶν ἐπαμφοτερίζοντα χαρακτῆρα καὶ ὁ ὑδράργυρος.

Τῆς ἐπιδράσεως τῆς ἠλεκτραρνητικότητος ἐπὶ τὴν πτητικότητα ἔχομεν δεῖγμα καὶ εἰς τὸ ὑπὸ τοῦ Henry παρατηρηθὲν γεγονός ὅτι ἡ προσθήκη ἀρνητικῶν ριζῶν, κατὰ πρῶτον λόγον ὀξυγόνου, εἰς ὀργανικὰς ἐνώσεις ἐπιφέρει αὐξησιν σημαντικὴν τῆς πτητικότητος<sup>1</sup>.

#### Δ'. ΦΥΣΙΣ ΣΥΝΕΚΤΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ

Ἵνα δώσωμεν εὐλογον καὶ πειστικὴν ἐξήγησιν τοῦ τοιοῦτου φαινομένου εἶναι ἀνάγκη νὰ ἐρευνήσωμεν τὰς πολικὰς ιδιότητας τῶν στοιχείων ἐν σχέσει πρὸς τὴν μεταξὺ ἀτόμων καὶ μορίων συνοχήν, καὶ τὴν κατὰ τὰς νέας θεωρίας ἐξήγησιν τῆς ἠλεκτροθετικότητος καὶ ἠλεκτραρνητικότητος καὶ τῆς δεσμεύσεως τῶν ἀτομικοτήτων (Valenzen) τῶν στοιχείων καὶ ἐν γένει τῆς διατάξεως τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὰ διάφορα ἄτομα καὶ τὰ μόρια.

Αἱ συνδέουσαι εἰς τὰ ἀέρια τὰ ἄτομα δυνάμεις ἂν εἶναι πολικαὶ εἶναι ὁμοιοπολικαί. Τὰ κατ' ἐξοχήν ἀέρια εἶναι τὰ στοιχεῖα ὡς τὸ ὑδρογόνον, τὸ ὀξυγόνον, τὸ ἄζωτον, τὸ φθόριον, τὸ χλώριον, ἔνθα αἱ συγκατοῦσαι τὰ ἄτομα τῶν μορίων δυνάμεις εἶναι ὁμοιοπολικαί· ἀλλὰ καὶ εἰς τὰ σύνθετα ἀέρια αἱ δυνάμεις εἶναι ὁμοιοπολικαί· ἐξαίρεσιν τινὰ ἀποτελοῦν αἱ ἀέριοι ἐνώσεις τοῦ ὑδρογόνου, οὔτινος ὅμως ἡ πολικότης εἶναι ἀσθενὴς λίαν.

Ἄλλ' εἶναι αἱ δυνάμεις αὗται πολικαί;

Βεβαίως περὶ τῆς φύσεως τῶν συνεκτικῶν αὐτῶν δυνάμεων σαφῆ γνώσιν δὲν ἔχομεν, οὐχ ἦντον τὸ ζήτημα τοῦτο, τοῦτέστι τῶν μεταξὺ τῶν ὁμοίων ἀτόμων ἐνός

<sup>1</sup> Bull. de l'Acad. Belgique 15 N° 1 καὶ 2 (1888).

άπλου μορίου ενεργουσών χημικῶν δυνάμεων, ὅπερ συνήνητησε μεγάλας δυσκολίας ἵνα λυθῆ διὰ τῆς πολικῆς ἀντιθέσεως (Berzelius), δὲν συναντᾶ τοιαύτας μετὰ τὴν γνῶσιν τῆς ἐσωτερικῆς συστάσεως τῶν ἀτόμων.

Συμφώνως πρὸς τὰ περὶ ταύτης κρατοῦντα δὲν εἶναι ἀνάγκη νὰ θεωρήσωμεν τὰς ἠλεκτρικὰς δυνάμεις μεταξὺ τῶν ἀτόμων δρώσας ἐκτὸς αὐτῶν.

Εἰς τὸ μόριον τοῦ ὕδρογόνου φέρ' εἰπεῖν τὰ ἠλεκτρικὰ φορτία ἰσορροποῦνται ἐντὸς τοῦ ἀτόμου, καὶ εἰς τὸν συνδυασμὸν δύο ὁμοιοπολικῶν οἰωνδήποτε ἀτόμων δύνανται κατ' ἀνάλογον τρόπον τὰ φορτία νὰ συγκρατῶσι τὰ ἄτομα τοῦ μορίου διὰ τῆς καταλλήλου αὐτῶν διατάξεως. Ἐπίσης καὶ εἰς τὰ πολύπλοκα, ἀκόμη μόρια, ὡς ἔδειξεν ὁ Werner διὰ τῆς θεωρίας του, ἣτις ἐκρατύνθη καὶ δι' ἄλλων παρατηρήσεων καὶ ἐπιχειρημάτων ἔκτοτε, αἱ ἠλεκτροστατικαὶ δυνάμεις ἐξηγοῦν ἐπαρκῶς τὰς μεταξὺ τῶν ἀπλῶν μορίων συμπλοκάς εἰς σύνθετα μόρια, χωρὶς νὰ ἔχωμεν ἀνάγκην καταφυγῆς εἰς ἄλλας. Εἰς τὰς ἐνώσεις ταύτας, καίτοι αἱ μονάδες συγγενείας ἔχουν κορεσθῆ, τοὔτέστιν αἱ πολικαὶ ἀντιθέσεις μεταξὺ τῶν ἀτόμων ἔχουν ἐξουδετερωθῆ, οὐχ ἡττον χάρις εἰς αὐτὰς ταύτας τὰς ἠλεκτροστατικὰς τῶν δυνάμεις ἐπὶ τῇ βάσει τῶν νόμων τῆς ἠλεκτροστατικῆς δύνανται νὰ συνδεθῶν καὶ μὲ τὰ ἄτομα νέων μορίων καὶ παραγάγουν νέα σύνθετα μόρια.

Ἐπὶ πλέον ὅσαι μέχρι τοῦδε φωτοφασματικαὶ παρατηρήσεις ἔχουν γίνεῖ σχετικῶς πρὸς τὴν μετακίνησιν τῶν ἠλεκτρονίων εἰς ἄλλας ζώνας δι' εἰσοδοχῆς ἢ ἀποβολῆς ἀκτινοβολιδῶν (quanta) ἀποδεικνύουν ὅτι κατὰ ταύτην ἀκολουθοῦνται οἱ νόμοι τῆς κλασσικῆς ἠλεκτροστατικῆς.

Τὴν ἠλεκτρικὴν φύσιν τῶν συνεχουσῶν τὰ μόρια δυνάμεων ὑποστηρίζει ἐπίσης ὁ Debye<sup>1</sup>, στηριζόμενος εἰς τὸ μετακινήτῶν τῶν ἠλεκτρικῶν φορτίων ὡς καὶ οἱ Sutherland καὶ Reinganum<sup>2</sup>.

Ἐντεῦθεν προκύπτει ὡσαύτως ὅτι αἱ συνέχουσαι τὰ ἄτομα εἰς τὰ μόρια δυνάμεις εἶναι ἀποκλειστικῶς πολικαί, στηρίζονται εἰς τὴν ἕξιν ἀντιθέτων ἠλεκτρικῶν μεταξὺ πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονίων καὶ μόνον ἐκ τῆς περισσότερον ἢ ὀλιγώτερον ὁμοιομόρφου διατάξεως τῶν ἠλεκτρονίων προκύπτει ἄλλοτε μὲν ἢ ἐμφάνις ἠλεκτροθετικοῦ καὶ ἠλεκτραρνητικοῦ χαρακτῆρος ἀτόμων — εἰς τὰς ἑτεροπολικὰς — ἄλλοτε δέ, εἰς τὰς ὁμοιοπολικὰς, οὐχί.

#### Ε'. ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΙΣ ΑΤΟΜΟΥ ΚΑΙ ΣΥΝΟΧΗ

Τούτου δεδομένου ἄς ἴδωμεν πῶς ἐξηγοῦνται τὰ τοῦ σθένους τῶν στοιχείων, ὅπερ ῥυθμίζει τὰς μεταξὺ ἑτεροπολικῶν ἐν πρώτοις στοιχείων ἐνώσεις.

Ἦς ἔδειξεν ὁ Kossel<sup>3</sup> Τὰ στοιχεῖα, τὰ ἔχοντα χαρακτηρηστικὰς πολικὰς ιδιό-

<sup>1</sup> Debye. Die von der Waalschen Kohäsionskräfte. Phys. Zeits. XXI. 1920.

<sup>2</sup> Phys. Zeits. 1911. 57.

<sup>3</sup> Kossel. Wied. Am. d. Phys: K. Bd. 49 S. 524. 1916.

τητας, τὰ περι εὐγενές τι ἀέριον ἐν τῷ περιοδικῷ συστήματι τεταγμένα, κατὰ τὴν δυνάμει τοῦ σθένους αὐτῶν δρᾶσιν ἔχουν τὸν αὐτὸν ἀκριβῶς ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων. Λ. χ. τὰ περι τὸ ἀργὸν (ἀτ. ἀρ. 18) στοιχεῖα K (ἀτ. ἀρ. 19) Ca (20) Ti (22) Cl (17) S (16) P (15) ἔχουν πάντα 18 ἠλεκτρόνια K (19-1=18) Ca (20-2=18) Ti (22-4=18), Cl (17+1=18), S (16+2=18) P (15+3=18).

Ἐκ τούτων προκύπτει ὅτι τὰ ἄτομα τῶν δραστηκῶν τούτων στοιχείων, ὡς τὰ ἀλκάλια καὶ τὰ ἀλατογόνα λ. χ., ἵνα καταστοῦν ἱκανὰ πρὸς δρᾶσιν (ἰόντα) λαμβάνουν τὴν δυνατωτέραν σταθερὰν διάταξιν, ἣς πρότυπον εἶναι τὸ παρακεῖμενον εὐγενές ἀέριον. Τὰ συνερχόμενα ἐπομένως πρὸς ἔνωσιν ἰόντα ἔχουν καὶ αὐτὰ διάταξιν ἠλεκτρονίων εὐσταθεστάτην καὶ ὡς τοιαῦτα ὅταν πλησιάσουν ἀπωθοῦνται ὡς τὰ ἄτομα τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Ἡ συνένωσις αὐτῶν προκύπτει ἐκ τῆς διαφόρου τῶν πυρῆνων ἐκάστου συστάσεως, ἐκάτερον τῶν ἀτόμων ἐνεργεῖ ὡσανεὶ (Kossel) τὸ φορτίον ἦτο ἰσοτρόπως διανεμημένον ἢ ὕπερ τὸ αὐτὸ εἰς τὸ κέντρον εὐρισκόμενον, ἐπομένως ἡ τάσις αὐτῶν πρὸς ἔνωσιν, ἀπόσπασιν ἢ ἀποβολὴν ἠλεκτρονίων κυρίως ἀπορρέει ἀπὸ τὸ συνολικὸν ἐκατέρου τῶν ἀτόμων φορτίου. Εἰς τὰ ἄτομα τῶν εὐγενῶν ἀερίων ὅπου τὸ φορτίον τοῦτο ἐξουδετεροῦται ἐξ ἴσου ἀριθμοῦ ἠλεκτρονίων καὶ ἐπομένως ἐξαφανίζεται δὲν συμβαίνει οὐδεμία μεταξὺ τῶν ἀτόμων ἔνωσις πρὸς μόρια.

Ἄλλὰ τὰ εὐγενῆ ἀέρια ταῦτα ἔχουν ἀκριβῶς εἰς μέγιστον βαθμὸν τὴν ἐξαερωτικήν ἱκανότητα, ἀφοῦ καὶ μεγίστου ἀτομικοῦ βάρους τοιαῦτα στοιχεῖα, ὡς τὸ Ξένον ἀτομικοῦ βάρους 130,2 καὶ ἔτι μᾶλλον τὰ ἀκτινεργὰ ὡς τὸ ραδόνιον ἀτομ. βάρους 222, τὸ θορόνιον, ἀτομικοῦ βάρους 220, εἶναι ἀέρια.

Ἐντεῦθεν ἐξάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι ὅρος τοῦ ἐξαερωτοῦ τῶν στοιχείων, τοῦ σχηματισμοῦ ἀερίων μορίων εἶναι ἡ εὐστάθεια τῆς διατάξεως τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὰ μόρια αὐτῶν, ἣτις φθάνει τὸ μέγιστον εἰς τὰ εὐγενῆ ἀέρια. Τὰ τῆς ἀνάγκης ἄλλως τε τοιαύτης σχετικῆς εὐσταθείας ἐξάγονται καὶ ἐξ ὧσιν εἰς τὸ πρῶτον μέρος τῆς μελέτης ἡμῶν ἀνεπτύξαμεν.

Ἦδη δυνάμεθα ἐπὶ τῆς βάσεως ταύτης νὰ ἐξηγήσωμεν διατὶ οὔτε ἑτεροπολικά ἄτομα οὔτε ἠλεκτροθετικοῦ χαρακτήρος εἶναι πρόσφορα πρὸς ἀποτέλεσιν μορίων ἀλλὰ μόνον ἠλεκτραρνητικοῦ χαρακτήρος, ἦτοι ἄτομα ὧν ἡ ἐσωτερικὴ διάταξις τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι τοιαύτη, ὥστε νὰ ὑποδέχεται εὐκόλως ἠλεκτρόνια πρὸς ἀποτέλεσιν σταθερωτέρας αὐτῶν διατάξεως.

Κατὰ τὴν προσέγγισιν δύο ἀτόμων εἰς ἐγγύτητα καθ' ἣν ταῦτα δύνανται νὰ ἐπιδράσωσι χημικῶς δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν τρεῖς περιπτώσεις.

- 1<sup>ον</sup> Τὰ ἄτομα ταῦτα εἶναι ἑτεροπολικοῦ χαρακτήρος.
- 2<sup>ον</sup> Τὰ ἄτομα εἶναι ἠλεκτροθετικοῦ χαρακτήρος ἀμφότερα.
- 3<sup>ον</sup> Τὰ ἄτομα εἶναι ἠλεκτραρνητικοῦ χαρακτήρος ἀμφότερα.

## Περίπτωσης 1η

Ὡς πλησιάζουν δύο ἀντιθέτου πολικοῦ χαρακτηῖρος ἄτομα<sup>1</sup>, ἡ διάταξις τῶν ἠλεκτρονίων αὐτῶν τῆς ἐξωτερικῆς ζώνης τείνει νὰ καταστῆ εὐσταθεστέρα προσεγγίζουσα τὴν τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ ἠλεκτροθετικοῦ, τὰ εἰς τὴν ἐξωτέραν τροχίαν κινούμενα, ἄτινα ὡς εἶναι γνωστὸν εἶναι πολὺ μεμακρυσμένα τοῦ κέντρου, πλησιάζουν πρὸς τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ ἠλεκτραρνητικοῦ τῆς ἐξωτερικῆς ζώνης, ἄτινα ὡς γνωστὸν εὐρίσκονται οὐχὶ μεμακρυσμένα, ἐντεῦθεν ἐπέρχεται νέα διάταξις καὶ σύμπτυξις τῶν ζωνῶν, τοῦλάχιστον τῶν ἐξωτέρων. Ἡ ἀπόστασις ὄντως μεταξὺ τῶν ἀτόμων ἐλαττοῦται καθ' ὅσον εἶναι μείζων ἡ πολικὴ αὐτῶν ἀντίθεσις<sup>2</sup>. Οὕτω ἔχομεν.

	10 <sup>-8</sup> ἐκ.	10 <sup>-8</sup> ἐκ.	10 <sup>-8</sup> ἐκ.
LiF	= 4.02	NaF = 4.62	KF = 5.36
LiCl	= 5.14	NaCl = 5.62	KCl = 6.26
LiBr	= 5.49	NaBr = 5.95	KBr = 6.57
LiJ	= 6	NaJ = 6.47	KJ = 7.05

Ἡ σύμπτυξις αὕτη εἶναι τόσο μεγαλύτερα, ὅσον ἡ ἔλξις τοῦ πυρήνος εἶναι μεγαλύτερα, ὅσον τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τῶν ἐνουμένων στοιχείων εἶναι μεγαλύτερον. Ἐπομένως καταλήγει εἰς σχηματισμὸν δυσεξαερώτων ἐν γένει σωμάτων καὶ μάλιστα ὅταν ἡ μάζα τῶν ἀτόμων εἶναι μεγάλη. Τὸ ὑδρογόνον τοῦ ὁποίου τὸ ἄτομον ἔχει τὸ ἐλάχιστον δυνατὸν ἠλεκτρικὸν φορτίον καὶ τοῦ ὁποίου τὸ ἐξωτερικὸν ἠλεκτρόνιον δὲν εἶναι σχετικῶς τόσο μεμακρυσμένον τοῦ θετικοῦ ὡς εἰς τὰ κατ' ἐξοχὴν ἠλεκτροθετικὰ στοιχεῖα, μικροτέραν ὑφίσταται παραμόρφωσιν καὶ δύναται νὰ σχηματίζη εὐκόλως ἀερίους ἐνώσεις μὲ ἑτεροπολικὰ στοιχεῖα.

## Περίπτωσης 2α

Ὅταν δύο ἄτομα ἠλεκτροθετικῶν στοιχείων πλησιάζουν τότε οὐδεμία νέα διάταξις ἠλεκτρονίων εἶναι ἐνδεχομένη πρὸς ἀποτέλεσιν μοριακῆς ἐνώσεως, ἕνεκα αὐτῆς τῆς διατάξεως τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην.

Τὰ ἄτομα τῶν ἐκπεφρασμένης ἠλεκτροθετικότητος στοιχείων διακρίνονται διὰ τὴν ἐξαιρετικῶς μεγάλην διάμετρον αὐτῶν ὡς καὶ τὸν μέγαν — ἕνεκα τούτου πιθανῶς — ἀτομικὸν ὄγκον αὐτῶν. Εὐρίσκεται δὲ ἰδίως ἡ ἐξωτερικὴ τελευταία ζώνη ἠλεκτρονίων αὐτῶν εἰς μακρὰν σχετικῶς ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρήνος καὶ τὰ ἐν ταύτῃ εὐρισκόμενα ἠλεκτρόνια ἔχουν τάσιν δοθείσης εὐκαιρίας νὰ ἐκφύγουν, ἰδίως τῶν ἠλεκτροθετικωτέρων καὶ σχηματίσουν ἰόντα σταθερωτέρας πρὸς τοῦ παρακαίμενου εὐγενοῦς ἀερίου ἀναλογούσης διατάξεως.

<sup>1</sup> Θεωροῦμεν ἐνταῦθα ἄτομα μεμονωμένα καὶ ἀπηλλαγμένα τῆς ἐπιδράσεως τῶν γειτονικῶν, ὅπως εἰς τὰ ἀέρια, ἐνταῦθα φέρ' εἰπεῖν HCl ἢ NaCl εἰς πολὺ ὑψηλὴν θερμοκρασίαν.

<sup>2</sup> Ewald. Kristalle und Röntgenstrahlen σελ. 155.

Όταν δύο τοιαῦτα ἄτομα ὁμοίας πολικότητος προσεγγίζουσι ἀπωθοῦνται. Τὰ μεμακρυσμένα αὐτῶν ἠλεκτρόνια ἔχουσι τάσιν ἐκφυγῆς οὐδόλως ἔλκονται ὑπὸ τοῦ πυρῆνος τοῦ ὁμοίου ἀτόμου καὶ ἐπομένως νέα σταθερωτέρα διάταξις πρὸς ἀποτελεῖσιν μορίων δὲν ὑπάρχει, δι' ὃ καὶ τὰ μέταλλα γενικῶς ἀπομένον μονάτομα μὴ σχηματίζοντα μόρια καὶ δὲν λαμβάνουσι τὴν ἀέριον μορφήν ἢ εἰς λίαν ὑψηλὰς θερμοκρασίας, ἦτοι ὅταν λάθωσι ἀραιότεραν μορφήν.

#### Περίπτωσις 3η

Τὰ ἀντίθετα συμβαίνουν εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην. Αἱ ἐξωτερικαὶ ζῶναι δὲν εἶναι μεμακρυσμένα τοῦ πυρῆνος, τὰ ἄτομα αὐτῶν ἔχουσι μικροτέραν διάμετρον καὶ ἀνάλογον ἀτομικὸν ὄγκον. Δὲν ἔχουσι τὰ ἐξωτερικὰ αὐτῶν ἠλεκτρόνια τάσιν νὰ ἐκφυγῶσι, ἀλλὰ τὸναντίον ἢ συνοχή των πρὸς τὸν πυρῆνα εἶναι ἰσχυρὰ καὶ τείνουσι νὰ προσλάβουσι καὶ ἄλλα ἠλεκτρόνια δοθείσης περιστάσεως, ἵνα λάθωσι σταθερωτέραν διάταξιν ἀνάλογον πρὸς τὴν τοῦ παρακειμένου εὐγενοῦς ἀερίου.

Τὴν ἰδιαιτέραν εὐστάθειαν ἄλλως τε τῶν μορίων τῶν ἀερίων τεκμαιρόμεθα καὶ ἐξ αὐτοῦ τοῦ γεγονότος ὅτι τὰ μόρια τῶν ἀερίων ἔνθα εὐρίσκονται εἰς ἣν εὐρίσκονται ἠραιωμένην κατάστασιν πρέπει νὰ ἀπωθῶνται, ἵνα δὲ ἀπωθῶνται πρέπει νὰ μὴ ἔχωσι ἠλεκτρικὴν ροπὴν ἀλλὰ τὰ ἠλεκτρόνια αὐτῶν νὰ ἔχωσι διάταξιν εὐσταθῆ ἀποκλείοντα τοιαύτην.

Όταν πλησιάσουσι πρὸς ἄλληλα ὡς ὁμοιοπολικά ἀπωθοῦνται, ἀλλ' ἢ ἕλξις ἀπὸ τοῦ φορτίου τοῦ πυρῆνος τοῦ ἐνὸς ἀτόμου ἐπὶ τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἄλλου ὑπερισχύει καὶ λαμβάνουσι τούτου ἕνεκα νέαν σταθερωτέραν διάταξιν συμπλεκόμενα ἀνὰ δύο πρὸς ἄτομα καὶ σχηματίζοντα μόρια, ἅτινα ὅταν ἡ μάζα αὐτῶν δὲν εἶναι ἐξαιρετικῶς μεγάλη ἔχουσι τὴν ἀέριον μορφήν.

Ὁ Born στηριζόμενος ἐπὶ τοῦ μεταξὺ τῶν ἀτόμων ἀποστάσεων ἀναπτύσσει τὴν ἐξῆς ἀρχήν. Δύο ἄτομα ἀφιστάμενα ἀρκούντως ἀλλήλων ἐνεργοῦν εἴτε ἐλκτικῶς καθ' ὅσον εἶναι ἑτεροπολικά, εἴτε ὠστικῶς καθ' ὅσον εἶναι ὁμοιοπολικά. Όταν ὅμως εὐρίσκονται πλησίον ἀλλήλων ἐνεργοῦν πάντοτε ὠστικῶς ὡς ἐκ τῆς ἐπ' ἄλληλα ἐνεργείας τῶν ἠλεκτρονίων. Τὸ σημεῖον ἔνθα ἢ ἕλξις μεταβάλλεται εἰς ἀπωσιν εἶναι τὸ σημεῖον τῆς ἰσορροπίας. Τὸ σημεῖον τοῦτο εἰς τὰ ἑτεροπολικά στοιχεῖα εἶδομεν προηγουμένως ὅτι κεῖται εἰς πολὺ μικρὰν ἀπόστασιν, εἰς τὰ ἠλεκτραρνητικὰ τὸ σημεῖον τοῦτο δι' οὗς λόγους εἶπομεν κεῖται μακρὰν καὶ τόσον, ὥστε ταῦτα λαμβάνουσι τὴν ἀέριον μορφήν ἂν τὰ φορτία τοῦ πυρῆνος, ἦτοι τὸ ἀτομικὸν βᾶρος (δι' οὗς λόγους εἶπομεν τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον) δὲν εἶναι πολὺ μέγα.

Ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε ἐκτεθέντων δυνάμεθα νὰ συμπεράνωμεν ὅτι κύριοι ὄροι ἐξ ὧν ἐξαρτᾶται ἡ ἀέριος μορφή εἶναι:

1<sup>ον</sup> Τὸ μικρὸν χημικὸν ἰσοδύναμον.

2<sup>ον</sup> Τὸ διάτομον τοῦ μορίου τῶν ἀερίων στοιχείων, ἅτινα εἰσέρχονται ὡς τοιαῦτα εἰς τὴν ἀέριον ἔνωσιν.

3<sup>ον</sup> Ἡ εὐστάθεια τῶν ζωνῶν τῶν ἠλεκτρονίων ἦτοι εὐσταθῆς σύνδεσις τῶν δύο ἀτόμων ἐξ ὧν ἀποτελοῦνται — ἢ καὶ ἑνὸς ἀτόμου καὶ μιᾶς βίβης — τὰ μόρια.

4<sup>ον</sup> Ἡ ἠλεκτραρνητικότης ἦς ἔνεκα κυρίως ἐπιτυγχάνεται ὁ ἄνω ὄρος.

Ὁ Γενικὸς Γραμματεὺς ἀναγινώσκει εὐχαριστήριον τοῦ κ. Θωμοπούλου διὰ τὴν βράβεισίν του ὑπὸ τῆς Ἀκαδημίας.

#### ΑΔΕΙΑ ΕΙΣ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΝ

Χορηγεῖται ἄδεια ἀπουσίας εἰς τὸν Ἀκαδημαϊκὸν κ. Ν. Πολίτην.

#### ΥΠΟΔΕΙΞΙΣ ΥΠΟΨΗΦΙΩΝ ΜΕΛΩΝ ΤΗΣ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ

Υποδεικνύονται οἱ κ. κ. Μπάμπης Ἄννινος, Π. Ἀποστολίδης (Νιρβάνας), Α. Μωραϊτίδης καὶ Ι. Γρυπάρης.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

**MAGNÉTISME.**—**Le coefficient d'aimantation atomique du Vanadium pentavalent et la courbe des paramagnétismes constants,** note de M. *Nicolas Perrakis*. Présentée par M. Constantin D. Zenghélis.

Dans la dernière note que j'avais l'honneur d'adresser à l'Académie des Sciences d'Athènes j'avait donné pour les corps  $V_2O_5$ ,  $VO_3NH_4$  et  $VO_3Na$  les coefficients d'aimantation moléculaires:

$$\chi_{V_2O_5} = 64,4 \times 10^{-6}, \quad \chi_{VO_3NH_4} = 19,1 \times 10^{-6} \quad \text{et} \quad \chi_{VO_3Na} = 23,5 \times 10^{-6}$$

Maintenant je vais essayer de dégager de ces nombres le coefficient d'aimantation atomique du vanadium, en les corrigeant du diamagnétisme du reste de la molécule.

a)  $V_2O_5$ .—PASCAL<sup>1</sup> donne pour l'oxygène en combinaison un coefficient d'aimantation  $\chi_o = 4,610 \times 10^{-6}$ . J'ai admis donc, avec ce savant, que les règles

<sup>1</sup> C. R., t. 158, 1914, p. 1895.—Aussi, Annales Chimiques Phys., 8<sup>e</sup> s., 19,1 (1910) et 8<sup>e</sup> s., 25,289 (1912).