

ΟΡΕΣΤΗ Χ. ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ  
Καθηγητοῦ τῆς Χημείας εἰς τὴν Α.Β.Σ.Θ.

ΝΕΩΤΕΡΑΙ ΑΠΟΨΕΙΣ  
ΕΠΙ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πρό δέκα περίπου ετών τὰ θεμέλια τῆς ἐπιστήμης τῆς Χημείας ἐκλονίσθησαν ἕνεκα μιᾶς καταπληκτικῆς διαπιστώσεως: Ἐνεκαλύφθη ὅτι τὰ «εὐγενῆ ἀέρια», διὰ τὰ ὁποῖα ἐπιστεύετο ὅτι ἦσαν ἐντελῶς ἀδρανῆ, εἶναι εἰς θέσιν ὄχι μόνον νὰ λάβουν μέρος εἰς χημικὰς ἀντιδράσεις ἐμμέσως, ἀλλὰ καὶ νὰ σχηματίσουν ἀπλὰς χημικὰς ἐνώσεις, μερικαὶ τῶν ὁποίων μάλιστα ἐμφανίζουν καταπληκτικὴν σταθερότητα.

Μέχρι τοῦ ἔτους 1962 τόσον ἡ χημικὴ θεωρία ὅσον καὶ ἡ ἐργαστηριακὴ πεῖρα εἶχον ἀποδείξει ὅτι τὰ εὐγενῆ ἀέρια ἀδυνατοῦν νὰ ἐνωθοῦν μὲ ἄλλα χημικὰ στοιχεῖα πρὸς σχηματισμὸν χημικῶν ἐνώσεων. Αἱ ἰδέαι ὅμως αὗται ἀνεθεωρήθησαν ἔκτοτε βασικῶς καὶ εἶναι πράγματι ἐκπληκτικὸν μὲ ποῖαν εὐκολίαν τὰ ἐν λόγῳ ἀέρια παρέχουν χημικὰς ἐνώσεις. Ἀποδεικνύεται, συνεπῶς, ὅτι ταῦτα ἤμπορεῖ μὲν νὰ εἶναι σπάνια, ἀπέχουν ὅμως πολὺ ἀπὸ τοῦ νὰ εἶναι καὶ εὐγενῆ, τὴν στιγμὴν κατὰ τὴν ὁποῖαν δὲν διστάζουν νὰ ἐνωθοῦν μὲ δύσοσμα καὶ διαβρωτικὰ στοιχεῖα, ὅπως εἶναι τὰ ἀλογόνα. Ἀμέσως μετὰ τὴν πρώτην διαπίστωσιν τῆς . . . ἀγενοῦς συμπεριφορᾶς τῶν . . . εὐγενῶν ἀερίων οἱ ἀνόργανοι χημικοὶ ἤρχισαν νὰ μελετοῦν τὸ θέμα ἐντατικῶς. Δὲν παρῆλθεν οὔτε ἔτος ἀπὸ τῆς πρώτης σχετικῆς ἀνακοινώσεως καὶ συνεκλήθη διεθνὲς Συνέδριον ἐπὶ τῆς Χημείας τῶν εὐγενῶν ἀερίων εἰς Argonne, ὅπου πλέον τῶν 50 ἐπιστημόνων ἀπὸ 30 περίπου ἐπιστημονικὰ ἴνστιτούτα τοῦ κόσμου συνητήθησαν πρὸς συζήτησιν τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ἐπιστημονικῆς τῶν ἐρένης καὶ ἀνταλλαγῆν ἀπόψεων ἐπὶ τοῦ θέματος. Μέχρι σήμερον ἔχουν δημοσιευθῆ πλέον τῶν 600 ἐπιστημονικῶν ἐργασιῶν καὶ ἔχουν ἐκδοθῆ ἄρκεται μονογραφίαι, ὥστε νὰ ἤμπορῆ κανεὶς νὰ ἰσχυρισθῆ μετὰ βεβαιότητος ὅτι ποτὲ κατὰ τὸ παρελθὸν δὲν ἐνεφανίσθη τοιαύτη ἀλματώδης ἐξέλιξις εἰς τὴν ἔρευναν μιᾶς τάξεως χημικῶν ἐνώσεων. Σήμερον π.χ. εἶναι γνωστὰ περισσότερα πράγματα ἐπὶ τῆς χημείας τοῦ ζένου ἀπ' ὅ,τι ἐπὶ τῆς χημείας πολλῶν ἄλλων σπανίων χημικῶν στοιχείων.

Ἡ σημασία τῆς ὅλης ἀνακαλύψεως τῶν ἐνώσεων τῶν εὐγενῶν ἀερίων καὶ τῆς μελέτης τῆς χημείας τῶν, ἐκτὸς τῆς δυνατότητος τεχνικῶν ἐφαρμογῶν, εἶναι πράγματι τεραστία, διότι ἡ μελέτη τῶν ἴσως μᾶς ὀδηγήσῃ εἰς τὴν κατανόησιν τῆς φύσεως τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ.

## ΙΣΤΟΡΙΚΟΝ

Ὁ Cavendish — Ἄγγλος χημικὸς τοῦ 18ου αἰῶνος — ἦτο ὁ πρῶτος ὁ ὁποῖος ὑπέθεσε τὴν ὑπαρξίν ἐνὸς «εὐγενοῦς ἀερίου». Κατὰ τὸ 1784 εἰς τὴν

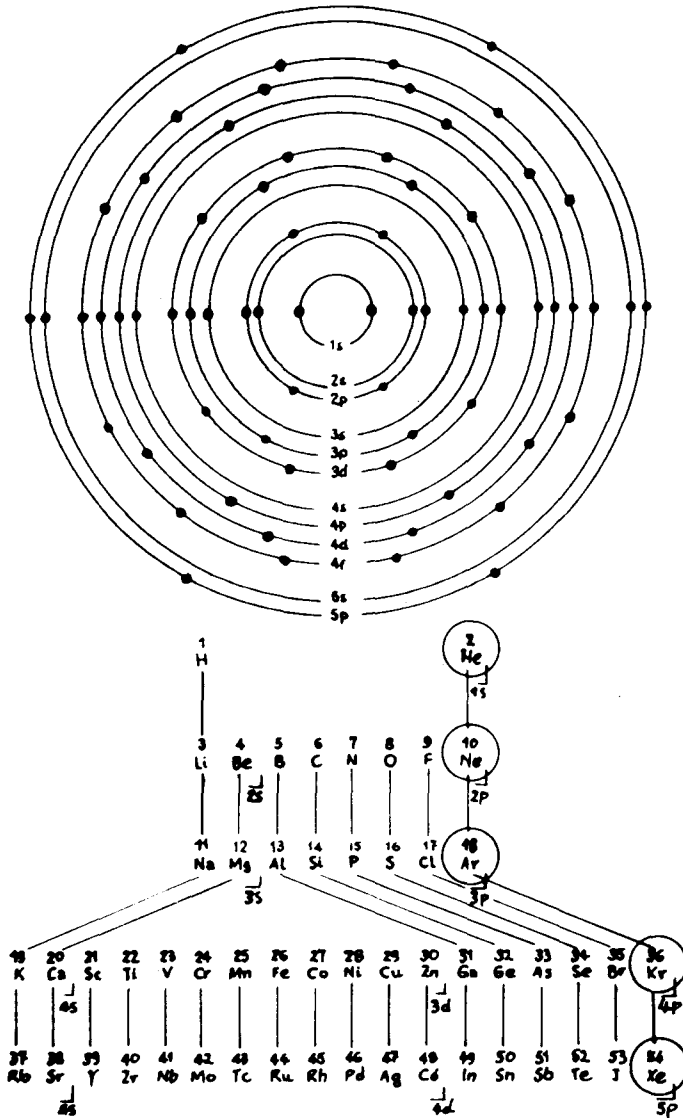
προσπάθειά του νὰ ἀπομακρύνῃ διὰ χημικῆς ὁδοῦ τὸ ὄξυγόνο καὶ τὸ ἄζωτον ἐκ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος παρετήρησε ὅτι 1% περίπου τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου παρέμενε ἐντὸς τοῦ περιέχοντος δοχείου. Καμμία ἀπὸ τὰς γνωστὰς ἀντιδράσεις τῆς ἐποχῆς ἐκείνης δὲν ἦτο εἰς θέσιν νὰ ἐξηγήσῃ τὴν ὑπαρξίν τοῦ ὑπολειμματός τούτου. Ἐνα αἰῶνα ἀργότερον ὁ λόρδος Rayleigh ἀντιμετώπισεν τὰς αὐτὰς δυσκολίας, αὐτὴν τὴν φοράν ὅμως ἀπὸ ἄλλην κατεύθυνσιν: Προσπαθῶν νὰ μετρήσῃ τὴν πυκνότητα διαφόρων στοιχείων, μὲ σκοπὸν νὰ ἐλέγξῃ τὴν ὑπόθεσιν Prout, καθ' ἣν «ὅλα τὰ στοιχεῖα εἶναι διάφοροι συμπυκνώσεις τοῦ ὕδρογόνου, δηλ. εἶναι πολυμερῆ τοῦ ὕδρογόνου», παρετήρησεν ὅτι τὸ ἄζωτον τὸ λαμβανόμενον ἐκ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος ἦτο πάντοτε βαρύτερον ἀπὸ ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον ἐλαμβάνετο διὰ χημικῆς ὁδοῦ ἀπὸ ἀζωτούχους ἐνώσεις. Ὑποθέτων ὅτι τοῦτο ἔπρεπε νὰ ὀφείλεται εἰς τὴν παρουσίαν ἐνὸς βαρυτέρου ἀερίου, συνετόνισε τὰς προσπάθειάς του μὲ τὸν Σκῶτον χημικὸν Ramsay πρὸς ἀπομόνωσιν καὶ μελέτην τοῦ ἀγνώστου τούτου ἀερίου. Μετὰ μακρὰ καὶ ἐπίπονα πειράματα, κατῶρθωσαν νὰ ἀπομονώσουν ἐκ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀζώτου μικρὸν ἀέριον ὑπόλειμμα. Ὑπέβαλον τοῦτο εἰς ἠλεκτρικὴν ἐκκένωσιν καὶ διεπίστωσαν ὅτι τὸ φάσμα του εἰς οὐδὲν ἐκ τῶν γνωστῶν ἀερίων ἦτο δυνατόν νὰ ἀποδοθῇ καὶ θὰ ἔπρεπε συνεπῶς νὰ ὀφείλεται εἰς νέον χημικὸν στοιχεῖον.

Οἱ Rayleigh καὶ Ramsay<sup>1</sup> ὠνόμασαν τὸ νέον ἀέριον ἀργὸν λόγῳ τῆς ἀδρανείας του. Εὐθὺς ἀμέσως παρουσιάσθησαν δυσκολίαι διὰ τὴν τοποθέτησίν του εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα. Ὁ πίναξ τοῦ Mendeleeff δὲν προέβλεπε κενὴν θέσιν διὰ στοιχεῖον μὲ τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ νέου ἀερίου. Ὁ Ramsay κατέληξε εἰς τὴν ἀπόφασιν, ὅτι τὸ ἀργὸν θὰ ἔπρεπε νὰ τοποθετηθῇ εἰς νέαν στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος καὶ δὴ τοιαύτην ἢ ὁποία λόγῳ τῆς θέσεώς της θὰ ἔπρεπε νὰ προβλέπη, διὰ τὸ ἀργὸν, σθένος ἢ ἰκανότητα συνενώσεώς του μὲ ἄλλα χημικὰ στοιχεῖα ἴσην πρὸς μηδέν. Τοῦτο ὅμως ἐσήμαινε ὅτι καὶ τὰ λοιπὰ μέλη τῆς στήλης θὰ ἔπρεπε νὰ ἔχουν σθένος μηδέν. Περαιτέρω διετύπωσε τὴν ὑπόθεσιν ὅτι μερικὰ ἀκόμη ἐκ τῶν μελῶν τῆς νέας στήλης θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι ἐπίσης ἀέρια εὐρίσκόμενα εἰς ἔχνη εἰς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα. Πράγματι, κατόπιν σκληρᾶς ἐργασίας — ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ Travers — ἀνεκάλυψε τὰ σπάνια ἀέρια νέον, κρυπτόν καὶ ξένον. Ἐν συνεχείᾳ δὲ εὗρεν ὅτι εἰς διάφορα ὄρυκτὰ εὐρίσκειτο παγιδευμένον ἐν ἀκόμῃ ἀέριον, τὸ ἥλιον, τοῦ ὁποίου ἡ ὑπαρξίς εἶχεν ἤδη διαπιστωθῆ πρὸ 30ετίας εἰς τὸν ἥλιον φασματοσκοπικῶς. Κατὰ τὸ ἔτος 1900 συνεπληρώθη ἡ στήλη διὰ τῆς ἀνεκάλυψεως τοῦ ραδοπίου, ἀερίου σχηματιζομένου κατὰ τὴν ραδιενεργὸν διάσπασιν τοῦ ραδίου. Διὰ τὰς ἐργασίας των ἐπὶ τῶν εὐγενῶν ἀερίων οἱ Ramsay καὶ Rayleigh ἐτιμήθησαν τὸ 1904 μὲ τὸ βραβεῖον Νόμπελ τῆς Χημείας καὶ Φυσικῆς ἀντιστοιχῶς.

Τὰ ἐξ αὐτὰ στοιχεῖα ἀπετέλεσαν τὴν ὁμάδα τῶν εὐγενῶν ἀερίων, λόγῳ τῆς ἀδυναμίας των νὰ παράσχουν χημικὰς ἐνώσεις μὲ ἄλλα στοιχεῖα. Ὡρισμένα ἐκ τούτων εἶναι δυνατόν νὰ παγιδευθοῦν ἐντὸς κρυσταλλικῶν πλεγμάτων ἢ

ἀκόμη νὰ δώσουν σχηματισμοὺς μὲ κρυσταλλικὸν ὕδωρ καθωρισμένης συστάσεως, τὰ παράγωγα ὁμῶς ταῦτα κάθε ἄλλο παρὰ ὡς χημικαὶ ἐνώσεις εἶναι δυνατὸν νὰ χαρακτηρισθοῦν.

Τὸ πρόβλημα τῆς δυνατότητος ἢ μὴ νὰ σχηματίσῃ ἐν εὐγενές ἀέριον χημικὴν ἔνωσιν φαίνεται νὰ βασίζεται ἐπὶ καθαρῶς θεωρητικῶν βάσεων. Ὁ χη-



Σχ. 1. Περιοδικὸν σύστημα τῶν στοιχείων.

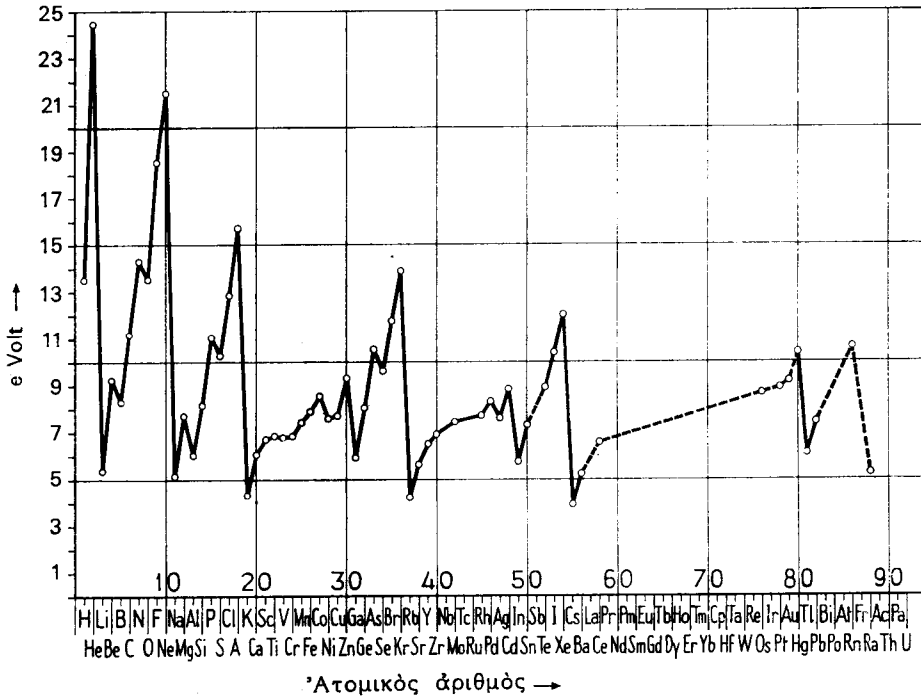
μικὸς δεσμὸς δημιουργεῖται, ὡς γνωστὸν, διὰ τῆς μεταφορᾶς ἠλεκτρονίων ἀπὸ τοῦ ἐνὸς ἀτόμου εἰς τὸ ἄλλο ἢ διὰ τῆς συγκεντρώσεως ἠλεκτρονίων μεταξὺ τῶν ἀτόμων. Τὰ εὐγενῆ ἄερια ἀποκλείουν κἀτι παρόμοιον καθ' ὅσον ὅλα ἔχουν ἐξωτάτην στιβάδα συμπληρωμένην διὰ 8 ἠλεκτρονίων (Σχ. 1). Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἀφ' ἐνὸς δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ εἰσχωρήσῃ ἄλλο ἠλεκτρόνιον εἰς τὴν στιβάδα αὐτήν, ἀφ' ἑτέρου δὲ ὅτι εἶναι ἐξαιρετικῶς δύσκολον νὰ ἀπομακρυνθῇ ἐν ἠλεκτρόνιον ἐκ τῆς ἐν λόγω στιβάδος. Κατὰ συνέπειαν κατέστη ἔνωρις ἀξίωμα ὅτι: τὰ εὐγενῆ ἄερια εἶναι ἐντελῶς ἀνίκανα νὰ δημιουργήσουν χημικὸν δεσμόν, καθ' ὅσον τὰ ἄτομά των δὲν εἶναι οὔτε δέκται οὔτε δόται ἠλεκτρονίων. Παρ' ὅλα αὐτά, ὠρισμένοι θεωρητικοὶ χημικοὶ καὶ κυρίως ὁ Pauling<sup>2</sup> ἐξέφρασαν ἔνωρις τὸ ἐπιχείρημα ὅτι τὰ εὐγενῆ ἄερια θὰ ἦτο δυνατὸν νὰ ὑπαισέλθουν ὡς συστατικὰ χημικῶν ἐνώσεων μετὰ «ὑπερνεργῶν» στοιχείων, ὡς π.χ. τὸ φθόριον. Κατὰ τὸ 1933 ἐπροχώρησεν οὗτος τόσον πολὺ, ὥστε νὰ προτείνῃ καὶ τοὺς χημικοὺς τύπους μερικῶν πιθανῶν ἐνώσεων: ἐξαφθοριούχον κρυπτόν ( $\text{KrF}_6$ ), ἐξαφθοριούχον ξένον ( $\text{XeF}_6$ ) καὶ ὠρισμένα ὑπερξενικά ὀξέα, ὅπως π.χ.  $\text{H}_4\text{XeO}_4$ . Ἀμέσως προσεπάθησαν πολλοὶ χημικοὶ νὰ παρασκευάσουν τὰς ἐν λόγω ἐνώσεις ἀλλ' ἀπέτυχον. Οὕτω μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου καὶ τὰς ἀλλεπαλλήλους ἀποτυχίας κατέληξαν εἰς τὸ γνωστὸν εἰς ὅλους συμπέρασμα ὅτι δηλ. τὰ εὐγενῆ ἄερια εἶναι πράγματι ἀδρανῆ καὶ ἀνίκανα νὰ ἐνωθοῦν μὲ οἶον-δῆποτε χημικὸν στοιχεῖον.

#### ΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΕΥΓΕΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Ἡ σύνθεσις τῆς πρώτης ἐνώσεως εὐγενοῦς ἀερίου, ὅπως ἀκριβῶς καὶ ἡ ἀνακάλυψις αὐτῶν τούτων τῶν εὐγενῶν ἀερίων, δὲν ἦτο ἀποτέλεσμα ἀμέσου ἀναζητήσεως, ἀλλὰ ἔλαβε χώραν ὡς δευτερεύουσα ἀντίδρασις ἄλλου πειράματος. Ἀρχικὸν σημεῖον ἐκκινήσεως τῆς ὄλης ὑποθέσεως ὑπῆρξεν τὸ ἀέριον ἐξαφθοριούχον οὐράνιον, μία οὐσία ἡ ὅποια ἔπαιξε πρωτεύοντα ρόλον εἰς τὸν διαχωρισμὸν τοῦ U-235 ἐκ τοῦ U-238, εἰς τὸ πρόγραμμα τῆς κατασκευῆς ἀτομικῶν βομβῶν κατὰ τὸν δεύτερον παγκόσμιον πόλεμον. Ἀμέσως μετὰ τὸ πέρασ τοῦ πολέμου μία ὁμάς ἐρευνητῶν τῶν ἐθνικῶν ἐργαστηρίων τοῦ Argonne ὑπὸ τὴν διεύθυνσιν τοῦ Weinstock<sup>3,4</sup> ἠσχολήθη ἐν ἐκτάσει μὲ τὴν μελέτην τῶν ἐξαφθοριούχων ἐνώσεων πολλῶν στοιχείων καὶ παρεσκευάσε σειρὰν ἐνδιαφερουσῶν ἐνώσεων τοῦ τύπου αὐτοῦ, ὅπως λ.χ. ἐξαφθοριούχον λευκόχρυσον, ρουθίνιον καὶ ρόδιον. Ὡς ἰσχυρῶς ἐνεργὰ τὰ ἐν λόγω ἄερια ἀπέτελεσαν ἐνδιαφέρον ἀντικείμενον ἐργαστηριακῆς ἐρεύνης.

Εἰς τὸ Πανεπιστήμιον Κολούμπια ὁ Bartlett ἤρchiσε πειράματα μὲ ἐξαφθοριούχον λευκόχρυσον καὶ παρατήρησε ὅτι τοῦτο ἦτο δυνατὸν νὰ δώσῃ ἐν ἐκπληκτικὸν παράγωγον. Ἐργαζόμενος ὁμοῦ μετὰ τοῦ Lohmann ἄφησε νὰ ἐπιδράσῃ ὀξυγόνον ἐπὶ τοῦ  $\text{PtF}_6$  καὶ παρατήρησε ὅτι ταῦτα ἐνοῦνται μὲ σχέ-

σιν 1 : 1. Τὰ μόρια ένούνται με ένα δεσμόν καθαρῶς ιονικῆς φύσεως, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι τὸ μόριον τοῦ ὀξυγόνου ἀπετέλεσεν τὸ θετικόν, τὸ δὲ τοῦ  $PtF_6$  τὸ ἀρνητικὸν ἰόν:  $O_2^+(PtF_6)^-$ . Τὸ ἀξιοπερίεργον εἰς τὴν ὄλην ἀντίδρασιν ἦτο ὁ ἰονισμὸς τοῦ μοριακοῦ ὀξυγόνου. Εἶναι γνωστὸν ὅτι τὸ  $O_2$  ἀποτελεῖ λίαν σταθερὸν συγκρότημα καὶ συγκρατεῖ τὰ ἠλεκτρονία του με ἐμμονήν. Ἡ ἀπομάκρυνσις ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἀπὸ τὸ μόριον τοῦ ὀξυγόνου εἶναι τόσον δύσκολος, ὥστε ποτὲ κατὰ τὸ παρελθὸν δὲν εἶχε παρατηρηθῆ τὸ μοριακὸν ὀξυγόνον ν' ἀπο-



Σχ. 2. Μεταβολὴ τῆς ἐνεργείας ἰονισμοῦ (ἀ' ἠλεκτρονίου) τῶν στοιχείων συναρτήσει τοῦ ἀτομικοῦ τῶν ἀριθμοῦ.

τελῆ, ὡς θετικὸν ἰόν, μέρος σταθερᾶς χημικῆς ἐνώσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὁ  $PtF_6$  κατώρθωσε νὰ ἰονίσῃ εὐκόλως εἰς συνήθη θερμοκρασίαν τὸ μοριακὸν ὀξυγόνον, τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι τὸ ἐξαφθορίδιον παρουσίασε μεγάλην τάσιν νὰ προσλάβῃ ἠλεκτρονία. Ὁ Bartlett παρατήρησε ὅτι ἡ δυσκολία τῆς ἀπομάκρυνσεως ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἀπὸ τὸ μόριον τοῦ ὀξυγόνου εἶναι τῆς αὐτῆς σχεδὸν τάξεως με ἐκείνην τοῦ ἀερίου ζένον. Ἡ ἐνέργεια ἡ ἀπαιτουμένη διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἐξ ἑνὸς ἀτόμου ἢ μορίου εἶναι γνωστὴ ὡς ἐνέργεια ἰονισμοῦ (Σχ. 2). Διὰ τὸ ὀξυγόνον ἡ ἐνέργεια αὕτη εἶναι ἴση πρὸς 13,6 eV, διὰ δὲ τὸ ζένον 12,13 eV. Ἐὰν λοιπὸν ὁ  $PtF_6$  εἶναι εἰς θέσιν νὰ ἰονίσῃ τὸ

μόριον τοῦ δξυγόνου, ἴσως θὰ ἦτο εἰς θέσιν νὰ ἰονίσῃ καὶ τὸ ἄτομον τοῦ ξένου, ὅποτε θὰ πρέπη τὸ ἄτομον τοῦ ξένου νὰ ἀντιδράσῃ πρὸς σχηματισμὸν χημικῆς ἐνώσεως μετὰ τοῦ ἐξαφθοριδίου. Μὲ τὰς ἀπλὰς αὐτὰς σκέψεις ὁ Bartlett ἐξετέλεσεν ἐν ἀπλούστατον πείραμα: Ἐντὸς ὑαλίνου θαλάμου ἐνέκλεισε  $\text{PtF}_6$  καὶ  $\text{Xe}$ . Τὰ δύο ἀέρια ἐχωρίζοντο μεταξὺ των διὰ διαφράγματος. Μετὰ τὴν θραῦσιν τοῦ διαφράγματος καὶ τὴν ἐπελθοῦσαν ἀνάμιξιν τῶν ἀερίων ἔλαβε χῶραν ἄμεσος ἀντίδρασις ὑπὸ σχηματισμὸν κιτρίνης κόνεως:  $\text{Xe} + \text{PtF}_6 \rightarrow \text{Xe}^+(\text{PtF}_6)^-$ . Δὲν ὑφίστατο πλέον καμμία ἀμφιβολία ὅτι τὰ δύο ἀέρια ἀντιδρῶν μεταξὺ των. Ὀλόκληρος ἡ ποσότης τοῦ  $\text{PtF}_6$  καὶ τὸ πλεῖστον τοῦ ξένου ἐξηφανίσθησαν. Ὁ Bartlett ἀπέδωσε εἰς τὸ προϊόν τὸν τύπον  $\text{Xe}^+(\text{PtF}_6)^-$  ἀναλόγως πρὸς τὸ παράγωγον  $\text{O}_2^+(\text{PtF}_6)^-$ , ἀργότερον ὁμοίως ἀπεδείχθη ὅτι ὁ τύπος ἦτο πλέον πολὺπλοκος.

Ὁ Bartlett<sup>5</sup> ἐδημοσίευσεν τὰς παρατηρήσεις του ὑπὸ μορφήν ἐπιστολῆς εἰς τὰ Πρακτικὰ τῆς Χημικῆς Ἐταιρείας τοῦ Λονδίνου τὸν Ἰούνιον τοῦ 1962. Ἀμέσως παρουσιάσθη ζωντὸν ἐνδιαφέρον εἰς πολλὰ σημεῖα τοῦ κόσμου. Εἰς Argonne, γενέτειραν τοῦ  $\text{PtF}_6$ , ἐπανελήφθη ἐπιτυχῶς τὸ πείραμα τοῦ Bartlett, καθὼς ἐπίσης καὶ μετὰ ἐξαφθοριοῦχον ρουθίνιον. Τὰ πορίσματα ἐν τούτοις ἀπετέλεσαν σωστὸν γριῶφον. Σύμφωνα μετὰ τὰ μέρη ποὺ ἐλάμβανον μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν, τὸ ἐξαφθοριοῦχον ρουθίνιον ἀντέδρα μετὰ τὸ ξένον εἰς ἀναλογίαν περίπου 3 μορίων ἀνὰ ἄτομον ξένου. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ ἀντίδρασις δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ μετὰ ἐκείνην τοῦ ἐξαφθοριούχου λευκοχρόσου μετὰ τοῦ δξυγόνου ὅπου ἡ σχέσις εἶναι 1 : 1. Τὸ ξένον συνεπῶς θὰ ἔπρεπε νὰ ἀντιδρᾷ ὄχι πρὸς μοριακὴν ἔνωσιν καὶ σχηματισμὸν ἐνώσεως μετὰ τὸ ἐξαφθορίδιον ἀλλὰ μετὰ τὸ φθόριον τοῦ τελευταίου πρὸς σχηματισμὸν ἀπλοῦ φθοριδίου τοῦ ξένου. Μὲ ἄλλα λόγια, τὸ ἐξαφθορίδιον παίζει ρόλον μέσου φθοριώσεως. Μίγμα φθορίου καὶ ξένου εἰς ἀναλογίαν 5 : 1 ἐθερμάνθη ἐντὸς δοχείου ἐξ ἀργιλίου ἐπὶ μίαν ὥραν εἰς 400° C καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐψύχθη ταχέως εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Τὸ προϊόν ἦτο λευκοὶ καλῶς σχηματισμένοι κρυσταλλοί. Διὰ χημικῆς ἀναλύσεως ἀπεδείχθη ὅτι ἡ οὐσία ἦτο  $\text{XeF}_4$ :  $\text{Xe} + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_2 \xrightarrow{\text{F}_2} \text{XeF}_4$ , κατὰ δὲ τὴν ἀντίδρασιν ἐδαπανήθη ὅλον τὸ ξένον καὶ παρέμεινε μικρὰ ποσότης φθορίου.

Ἡ ὡς ἄνω πορεία τῆς ἀντιδράσεως δὲν ἔχει ἀκόμη πλήρως μελετηθῆ. Εἰς Argonne καὶ εἰς ἄλλα ἐπιστημονικὰ κέντρα καταρθώθη ἡ παρασκευὴ τοῦ  $\text{XeF}_2$  καὶ  $\text{XeF}_6$  δι' ἀναλόγων μεθόδων παρασκευῆς καὶ χρησιμοποίησεως ἐκάστοτε διαφόρων ποσοτήτων φθορίου. Ἐν συνεχείᾳ ἀνεπτύχθησαν καὶ ἄλλαι μέθοδοι παρασκευῆς, ὡς λ.χ. δι' ἠλεκτρικῆς ἐκκενώσεως ἢ δι' ἐφαρμογῆς ἰονίζουσῶν ἀκτινοβολιῶν κ.ἄ. Ὡρισμένοι σταθεραὶ ἐνώσεις τοῦ φθορίου καὶ αὐτὸ τοῦτο τὸ φθόριον εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς μέσα φθοριώσεως. Ἀπαραίτητος προϋπόθεσις εἶναι ἡ δημιουργία ἀτομικοῦ φθορίου (διὰ θερμάνσεως, ἠλεκτρικῆς ἐκκενώσεως κλπ.), τὸ ὅποιον ὡς ἰσχυρῶς ἐνεργὸν εἶναι δυνατόν νὰ ἐνωθῆ μετὰ τοῦ ξένου.

Τοιουτοτρόπως τὰ εὐγενῆ αέρια κατεκρημνίσθησαν ἀπὸ τὸ βάθρον τῆς εὐγενείας των καὶ ἀνεμείχθησαν μὲ τὰ ἄλλα «ταπεινά» χημικὰ στοιχεῖα.

Ἡ ἐπιτυχία μὲ τὸ ξένον εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν προσπάθειαν παρασκευῆς ἐνώσεων καὶ ἄλλων εὐγενῶν αερίων. Τὸ ραδόνιον π.χ. τὸ ὁποῖον ἔχει σχετικῶς χαμηλὸν δυναμικὸν ἰονισμοῦ θὰ ἔπρεπε νὰ ἀντιδρᾷ εὐκολώτερον τοῦ ξένου μετὰ τοῦ φθορίου, πολὺ δὲ περισσότερον θὰ ἔπρεπε νὰ σχηματίζη ἐνώσεις μὲ τὸ χλώριον. Δυστυχῶς ἡ ἰσχυρὰ ραδιενέργεια τοῦ ραδονίου δημιουργεῖ σοβαρὰ προβλήματα εἰς τὰ χημικὰ πειράματα. Τὸ πλεόν μακρόβιον ἀπὸ τὰ ἰσότοπά του ἔχει ἡμιζωὴν 4 ἡμερῶν, ἐξ ἄλλου δὲ ποσότης μικροτέρα τοῦ χιλιοστοῦ τοῦ γραμμαρίου ἐκ τούτου ἀπαιτεῖ ἰσχυρὰς θωρακίσεις καὶ μακροχειρισμούς, ἐνῶ ἡ ἰσχυρὰ ραδιενεργὸς δόσις τείνει νὰ καταστρέψῃ κάθε χημικὸν δεσμόν. Παρ' ὅλα αὐτά, πειράματα μὲ μικροποσά ἀπέδειξαν ὅτι ἀντιδρᾷ μὲ τὸ φθόριον, μολοντί δὲν κατωρθώθη νὰ ἀποδειχθῇ τί ἀκριβῶς σχηματίζεται.

Ἡ παρασκευὴ ἐνώσεων τῶν ἐλαφροτέρων τῶν εὐγενῶν αερίων Kr, Ar, Ne, He ἀποτελεῖ πολὺ δύσκολον πρόβλημα. Ἀφ' ἐνὸς μὲν ἀπαιτεῖται πολὺ μεγαλύτερα ἐνέργεια ἰονισμοῦ ἀπ' ὅ,τι εἰς τὸ ξένον, ἀφ' ἑτέρου δὲ ὅλα τὰ πιθανὰ παράγωγα εἶναι ἀσταθῆ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Παρ' ὅλα αὐτά εἰς πολλὰ Ἰνστιτούτα παρεσκευάσθησαν φθορίδια τοῦ κρυπτοῦ KrF<sub>2</sub>, KrF<sub>4</sub> δι' ἠλεκτρικῆς ἐκκενώσεως καὶ ἰονίζουσῶν ἀκτινοβολιῶν ἐφαρμοσθεισῶν εἰς μίγματα τῶν δύο αερίων εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν λόγῳ τῆς ἰσχυρᾶς διασπάσεώς των εἰς τὰ συστατικά των εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν.

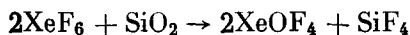
Εἰς τὸν πίνακα I δίδονται αἱ ἀπὸ τοῦ 1962 μέχρι σήμερον ἀπομονωθείσαι ἐνώσεις τῶν εὐγενῶν αερίων<sup>8,7</sup>.

## Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΞΕΝΟΥ

Ἡ Χημεία τῶν εὐγενῶν αερίων περιορίζεται, τουλάχιστον πρὸς τὸ παρόν, οὐσιαστικῶς εἰς τὴν χημείαν τοῦ ξένου<sup>8, 12</sup>.

Τὰ τρία φθορίδια τοῦ ξένου, ὡς εἴπομεν, σχηματίζονται διαδοχικῶς διὰ προσθήκης φθορίου. Ὅλα τὰ παράγωγα εἶναι λευκὰ στερεὰ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ἐκτὸς τοῦ ἐξαφθοριδίου τὸ ὁποῖον καθίσταται ὑποκίτρινον εἰς τοὺς 42° C. Τοῦτο εἶναι πλεόν πτητικὸν τῶν ἄλλων, οἱ δὲ ἄτμοί του εἶναι κίτρινοι, χημικῶς δὲ εἶναι καὶ τὸ δραστικώτερον. Καὶ τὰ τρία φθορίδια τοῦ ξένου ἀντιδρῶν μὲ ὕδρογόνον καὶ ἀνάγονται πρὸς ξένον ὑπὸ σχηματισμὸν HF, ἀντίδρασις ἡ ὁποία καὶ ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὸν προσδιορισμὸν των.

Μία ἄλλη ἀντίδρασις εἶναι ἡ τοῦ ἐξαφθοριούχου ξένου μὲ διοξειδίου τοῦ πυριτίου:

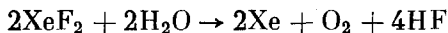


Σχηματίζεται ὀξυγονοτετραφθοριούχον ξένον, ὑγρὸν πτητικὸν εἰς συνήθη θερμοκρασίαν.

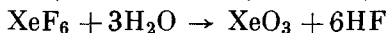


Τὸ πλέον ἐνδιαφέρον σημεῖον τῆς χημείας τῶν φθοριδίων τοῦ ξένου εἶναι ἡ ἀντίδρασις των μετὸ ὕδωρ.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ διφθοριδίου τὰ προϊόντα τῆς ὑδρολύσεως εἶναι Xe, O, HF:



Ἡ ἀντίδρασις τοῦ τετρα- καὶ ἑξαφθοριδίου ἀντιθέτως παρέχει ἐν νέον παράγωγον, τὸ τριοξειδίου τοῦ ξένου ( $\text{XeO}_3$ ), ἄχρουν μὴ πτητικὸν στερεόν, ἐπικινδύνως ἐκρηκτικόν, ἰδιότης ἡ ὁποία ὠδήγησεν κατ' ἀρχὰς εἰς πολλὰς σοβαρὰς ἐργαστηριακὰς ἐκρήξεις, εὐτυχῶς ἄνευ θυμάτων. Ὑπὸ μορφὴν διαλυμάτων εἶναι σταθερὸν καὶ ἀκίνδυνον, καθιστάμενον ἐπικίνδυνον μόνον κατὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ὕδατος:

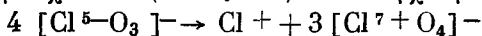


Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ἡ χημεία τοῦ ξένου παρουσιάζει μεγάλας ὁμοιότητας μετὴν τῶν ἀλογόνων τὰ ὁποῖα πληροῦν τὴν προηγουμένην στήλην τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Ὅπως τὸ ξένον ἔτσι καὶ τὰ ἀλόγωνα παρέχουν ἀσταθῆ καὶ λίαν δραστικὰ ὀξειδία.

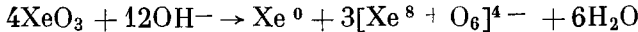
Εἰς τὸ τριοξειδίου τὸ ξένον ἐμφανίζει σθένος VI, διαλύματα δὲ τριοξειδίου εἰς τὸ ὕδωρ ἀποτελοῦν τὸ καλούμενον ξενικὸν ὀξύ. Τὸ ἀνάλογον ὀξύ τοῦ I εἶναι τὸ ἰωδικὸν ὀξύ  $\text{HIO}_3$ , ἀποτελούμενον ἀπὸ ἰόντα  $\text{H}^+$  καὶ  $\text{IO}_3^-$ , ἐν γνωστὸν ἰσχυρὸν ἀνόργανον ὀξύ. Ἀντιθέτως, τὸ μόριον τοῦ ξενικοῦ ὀξέος δὲν διίσταται εἰς ἰόντα καὶ κατὰ συνέπειαν εἶναι ἀσθενὲς ὀξύ. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὁμοιάζει πρὸς τὸ τελλουρικὸν ὀξύ τὸ ὁποῖον κεῖται πρὸ τοῦ ἰωδίου εἰς τὴν ἰδίαν περίοδον τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Λόγω τοῦ ἀσθενοῦς δεσμοῦ μεταξὺ ὀξυγόνου καὶ ξένου θὰ πρέπη νὰ ἀναμένεται ὅτι τὸ ξενικὸν ὀξύ εἶναι ἰσχυρὸν ὀξειδωτικὸν μέσον, κατὰ συνέπειαν πρέπει νὰ ἐλευθερώη χλώριον ἀπὸ τὸ ὑδροχλωρικὸν ὀξύ καὶ νὰ ὀξειδώη ἰωδίδια πρὸς ἰώδιον. Πράγματι, μετὰ ἐν λόγῳ ἀντιδραστήρια ἐλευθεροῦται ἀέριον ξένον. Διαλύματα τριοξειδίου τοῦ ξένου δροῦν ὡς ὀξειδωτικὰ μέσα χωρὶς νὰ ἀπαιτῆται παρουσία ξένων ἰόντων, ὡς συμβαίνει συνήθως μετὰ ὀξειδωτικὰ μέσα. Τὸ μόνον ὀξειδωτικὸν μέσον τὸ ὁποῖον παρουσιάζει τοιαύτην ἰδιότητα εἶναι τὸ ὄζον.

Τὸ τριοξειδίου τοῦ ξένου παρουσιάζει τοιαύτην τάσιν νὰ ἀποδίδῃ τὸ ὀξυγόνον του, ὥστε νὰ ἀποσυντίθεται εἰς ἰσχυρῶς βασικὰ διαλύματα, φυσικὰ βραδέως, πρὸς ξένον καὶ ὀξυγόνον, πιθανὸν δι' ὀξειδώσεως τοῦ ὕδατος.

Μία ἀπὸ τὰς ἰδιότητας αἱ ὁποῖαι καθιστοῦν ὅμοιον τὸ ξένον πρὸς τὰ ἀλόγωνα εἶναι ὅτι εἰς βασικὰ διαλύματα ὀξειδίου τοῦ ξένου τὸ ξένον ὑφίσταται «ἀνόμοιον» διάσπασιν. Παράδειγμα εἰς τὴν οἰκογένειαν τῶν ἀλογόνων εἶναι ἡ διὰ θερμάνσεως διάσπασις τοῦ χλωρικοῦ ἰόντος — ὅπου τὸ χλώριον εἶναι πεντασθενὲς — εἰς χλωριούχον ἰὸν (σθένος -1) καὶ ὑπερχλωρικὸν (σθένος +7)



Τὸ ξένον διασπᾶται καθ' ὅμοιον τρόπον. Οὕτω π.χ. τὸ τριοξειδίον τοῦ ξένου ἀντιδρᾶ εἰς ἀλκαλικά διαλύματα μετὰ τῶν ὑδροξυλιόντων, ἐλευθερουμένου ἀερίου ξένου (σθένος 0) καὶ σχηματιζομένου ὑπερξενικοῦ ἰόντος, ὅπου τὸ ξένον ὑπείσέρχεται μὲ σθένος 8, τὸ μέγιστον δυνατὸν σθένος παντὸς χημικοῦ στοιχείου:



Ἐξ ἄλλου εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς ὀκτασθενοῦς ξένου διὰ διαβιβάσεως ὄζοντος εἰς ἰσχυρῶς βασικά διαλύματα ἑξασθενοῦς ξένου.

Ἐπερξενικά παράγωγα, ἐνώσεις δηλ. τοῦ ὀκτασθενοῦς ξένου, ἔχουν παρασκευασθῆ ἀρκετά. Οὕτω εἶναι π.χ. γνωστὸν ἓν ἄλας τοῦ Na μὲ μόρια κρυσταλλικοῦ ὕδατος πιθανοῦ τύπου  $\text{Na}_4 \text{XeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Τὰ πλεῖστα ἄλατα τῆς μορφῆς αὐτῆς εἶναι ἀδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ, ἐνῶ τὰ διαλυτὰ τοιαῦτα εἶναι σταθερὰ μόνον εἰς ἰσχυρῶς ἀλκαλικά διαλύματα.

Ἡ κυριώτερα ἰδιότης συνεπῶς τῶν ὑπερξενικῶν ἰόντων εἶναι ἡ ὀξειδωτική των ἰσχὺς. Κατὰ πᾶσαν πιθανότητα ἀποτελοῦν τὸ πλέον ἰσχυρὸν ὀξειδωτικὸν μέσον τὸ ὁποῖον διαθέτει σήμερον ἡ Χημεία. Ἀκριβῶς ἡ ἰδιότης των αὐτῆ εἶναι δυνατὸν νὰ τὰ καταστήσῃ χρησιμώτατα τόσο εἰς τὴν ἀνόργανον ὅσον καὶ εἰς τὴν ὀργανικὴν Χημείαν.

Τὰ φθορίδια παρέχουν περαιτέρω σύμπλοκα μὲ ἄλλα φθορίδια. Τὸ τετραφθορίδιον π.χ. τοῦ ξένου ἀντιδρᾶ μετὰ πενταφθοριούχου ἀντιμονίου ἢ τοῦ τανταλίου πρὸς σχηματισμὸν συμπλόκων τῆς μορφῆς  $\text{XeF}_4 \cdot 2\text{XF}_5$  (ὅπου X=Sb, Ta), ἐνῶ μὲ τριφθοριούχον βόριον δὲν ἀντιδρᾶ. Ἀντιθέτως τὸ ἑξαφθοριούχον ξένον ἀντιδρᾶ μὲ τριφθοριούχον βόριον (1 : 1), ὡς ἐπίσης καὶ μὲ τὸ πενταφθοριούχον ἀρσενικὸν (1 : 1). Τὸ διφθορίδιον παρέχει ἐπίσης σύμπλοκα μὲ πενταφθοριούχα (1 : 2) (πβλ. πίναξ I, σ. 276). Ἄπαντα τὰ ἀνωτέρω σύμπλοκα εἶναι δραστικώτατα μέσα φθοριώσεως.

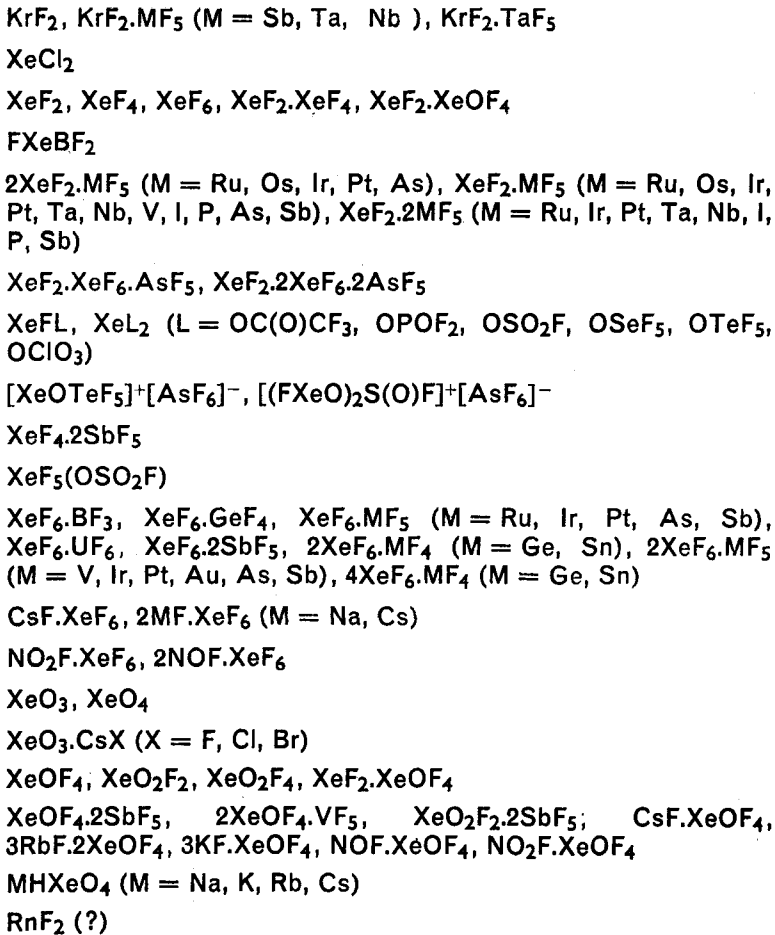
#### Ο ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ΕΙΣ ΤΑΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Ἡ ἀνακάλυψις τῆς πρώτης ἐνώσεως τοῦ ξένου ἠνάγκασεν τοὺς χημικοὺς νὰ ἐπανεξετάσουν τὰς ἰδέας των περὶ χημικοῦ δεσμοῦ. Ἐγενήθη ἀμέσως τὸ ἐρώτημα: Πῶς εἶναι δυνατὸν νὰ συμβιβάζεται ἡ ὑπαρξίς τῆς ἐνώσεως ταύτης μὲ τὴν εἰκόνα τῆς συμπεπληρωμένης στιβάδος τοῦ εὐγενοῦς ἀερίου; Μήπως ἄραγε τὰ παράγωγα σχηματίζονται δι' ἑνὸς νέου εἴδους χημικοῦ δεσμοῦ μὲ διάταξιν ἠλεκτρονίων ἄγνωστον μέχρι σήμερον καὶ ἡ ὁποία διάταξις θὰ παρείχεν ἀσυνήθεις ἰδιότητες;

Οἱ θεωρητικοὶ χημικοὶ τῶν διαφόρων ἐρευνητικῶν ἰδρυμάτων ἤρρισαν νὰ ἐξετάζουν τὴν νέαν αὐτὴν τάξιν τῶν χημικῶν ἐνώσεων μὲ ὅλα τὰ τεχνικά μέσα τῆς συγχρόνου ἐπιστήμης. Ἐμελετήθησαν κλασσικὰ φάσματα, φάσματα ὑπερύθρου καὶ Ράμαν, ἐκρησιμοποιήθησαν ἀκτῖνες X καὶ συμβολὴ νετρονίων, πυρηνικὸς μαγνητικὸς συντονισμὸς, τὸ φαινόμενον Mössbauer (ἀπορρόφησης

## ΠΙΝΑΞ Ι

Αί από τοῦ 1962 μέχρι σήμερον ἀπομονωθεῖσαι ενώσεις  
τῶν εὐγενῶν ἀερίων

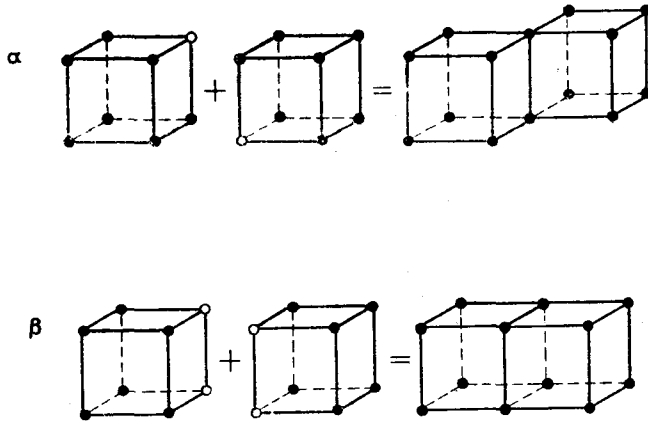


συντονισμού γ-άκτινοβολίας με σαφώς καθωρισμένην ενέργειαν) κ.ά. Αί ἐν λόγω μελέται δὲν παρουσίασαν καμμίαν ἐκπληξιν εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὸν δεσμόν τῶν εὐγενῶν ἀερίων εἰς τὰς ενώσεις τῶν. Τὸ μήκος τοῦ δεσμοῦ, ἡ ἀπόστασις δηλ. τῶν δύο ἀτόμων τὰ ὅποια συνδέει ὁ χημικὸς δεσμός, ἡ σταθερότης του καὶ ἡ εὐκαμψία του ὡς καὶ ἡ μορφή τοῦ μορίου εἰς τὰ φθοριδία τοῦ ξένου εἶναι ὅμοια με τὰ ἀντίστοιχα τῶν φθοριδίων τοῦ ἰωδίου. Ἄλλὰ διὰ τὴν καλλιτέραν κατα-

νόησιν ἄς προβῶμεν εἰς μίαν ἀνασκόπησιν τῶν ἐπικρατεστέρων θεωριῶν περὶ χημικοῦ δεσμοῦ.

Κατὰ τὸ 1916 ὁ Lewis βασισθεὶς εἰς τὰς νεωτέρας περὶ ἀτόμου ἀντιλήψεις τῆς ἐποχῆς του, ὅτι δηλ. τοῦτο ἀποτελεῖται ἀπὸ ἠλεκτρονικὰς στιβάδας περίξ ἐνὸς πυρῆνος, ἀπέδειξε ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια εἶναι ὑπεύθυνα διὰ τὸν σχηματισμὸν δεσμῶν μεταξὺ τῶν ἀτόμων. Ἄς λάβωμεν ὡς παράδειγμα τὸ LiF. Τὸ λίθιον, ὡς γνωστὸν, ἔχει 2 ἠλεκτρόνια εἰς τὴν πρώτην στιβάδα (ἡ ὁποία καὶ δὲν δύναται νὰ ἔχη περισσότερα τῶν δύο) καὶ ἓν τρίτον ἠλεκτρόνιον τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται εἰς νέαν στιβάδα. Τὸ φθόριον ἐξ ἄλλου ἔχει 7 ἠλεκτρόνια εἰς τὴν ἰδίαν στιβάδα, δηλ. ἓν ἠλεκτρόνιον ὀλιγώτερον ἀπ' ὅ,τι εἶναι δυνατόν νὰ περιλάβῃ ἡ στιβάς. Τὸ λίθιον δίδει σχετικῶς εὐκόλως ἓν ἠλεκτρόνιον, τὸ δὲ φθόριον διὰ τῆς προσλήψεως του μεταπηδᾷ εἰς σταθερωτέραν κατάστασιν. Τὰ δύο ἄτομα μαζί εἶναι δυνατόν, κατὰ συνέπειαν, νὰ ἀποτελέσουν ἓν σταθερὸν σύνολον. Διὰ τῆς ἀπωλείας ἐνὸς ἠλεκτρονίου τὸ Li καθίσταται θετικὸν ἰόν, ἀποκτᾷ δηλ. ἓν καθαρῶς θετικὸν φορτίον, κατ' ἀναλογίαν δὲ τὸ φθόριον καθίσταται ἀρνητικὸν ἰόν καὶ τὰ δύο ἰόντα ἔλκονται ὡς ἀντιθέτως φορτισμένα, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ κατὰ Lewis τὸν «ιονικὸν» δεσμὸν, ὁ ὁποῖος ἐνταῦθα ὀρίζεται ὡς ἑτεροπολικὸς δεσμὸς.

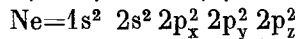
Ὁ δεσμὸς ὅμως οὗτος δὲν ἠδύνατο νὰ ἐξηγήσῃ, ὡς γνωστὸν, ὅλας τὰς περιπτώσεις χημικοῦ δεσμοῦ. Οὕτω, ἐὰν παρατηρήσωμεν τὸ μόριον τοῦ φθορίου, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἐκ δύο ἀτόμων, διαπιστοῦμεν εὐκόλως ὅτι τοῦτο ἔχει σταθερωτέραν κατανομήν ἀπ' ὅ,τι τὸ ἄτομον καθ' ὅσον στερεῖται ἐντελῶς πολικότητος. Ὁ δεσμὸς τῶν ἀτόμων τοῦ φθορίου εἰς τὸ μόριον δὲν εἶναι ἑτεροπολικός. Κανὲν ἐκ τῶν δύο ἀτόμων τοῦ μορίου δὲν εἶναι ἰονισμένον. Ὁ Lewis ὑποθέτει ὅτι τὰ δύο ἄτομα ἀποκτοῦν τὸ εὐσταθὲς ἠλεκτρονικὸν περίβλημα δι' ἴσης καταβολῆς (εἰσφορᾶς) ὑπὸ ἐκάστου τῶν ἐνουμένων ἀτόμων ἐνὸς ἠλεκτρονίου πρὸς δημιουργίαν ἐνὸς ζεύγους κοινῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα ὅμως ἀνήκουν ἐξ ἴσου εἰς τὰ δύο ἄτομα. Τοιοῦτοτρόπως δημιουργεῖται ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς. Ὁ Lewis ἐφάντασθη ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια τῆς ἐξωτάτης στιβάδος κάθε ἀτόμου εὐρίσκονται εἰς τὰς κορυφὰς κύβου, τὸ κέντρον τοῦ ὁποίου κατέχει ὁ πυρὴν τοῦ ἀτόμου. Εἰς τὰ εὐγενῆ ἀέρια εἶναι κατελιημμένα καὶ αἱ ὀκτὼ κορυφαὶ τοῦ κύβου, καὶ διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἡ θεωρία ὀνομάσθη θεωρία τῶν ὀκτάδων. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ, ὅπως εἰς τὸ μόριον τοῦ φθορίου, οἱ δύο κύβοι μοιράζονται μίαν ἀκμὴν (Σχ. 3α), εἰς τὴν περίπτωσιν δὲ τοῦ ὀξυγόνου μίαν ἕδραν (Σχ. 3β). Τὸ πρότυπον ὅμως τοῦτο δὲν ἦτο εἰς θέσιν νὰ ἐρμηνεύσῃ τὴν περίπτωσιν μορίων μὲ τριπλοῦν δεσμὸν. Τὸ ὅλον θέμα κατέστη πλέον πολὺπλοκον μὲ τὴν κβαντικὴν εἰκόνα τοῦ ἀτόμου, ὅπως αὕτη διεμορφώθη κατὰ τὸ 1920. Ἡ νέα αὕτη εἰκὼν παραδέχεται τὰ ἠλεκτρόνια ὡς εὐρισκόμενα εἰς ταχεῖαν τροχιακὴν κίνησιν περίξ τοῦ πυρῆνος. Ἡ κίνησις αὕτη περιγράφεται διὰ διαφορικῶν ἐξισώσεων, τῶν ὁποίων αἱ λύσεις εἶναι τό-



Σχ. 3. Παραγωγή μορίου α) μονοατομικού στοιχείου, β) διαατομικού στοιχείου κατά Lewis.

σον πολύπλοκοι, ώστε οὐδείς μέχρι σήμερα κατώρθωσε νὰ δώσῃ ἀκριβῆ περιγραφὴν τῆς κινήσεως συστημάτων αποτελουμένων ἀπὸ περισσότερα τῶν τριῶν σωματιδίων, καὶ ἀξίζει ἴσως νὰ τονισθῇ ὅτι ἐν ἀπλοῦν μόριον, ὅπως εἶναι τὸ μόριον τοῦ ὀξυγόνου, αποτελούμενον ἀπὸ δύο ὁμοίους πυρῆνας, ἀποτελεῖ εἰς τὴν πραγματικότητά συνολὸν διαφόρων σωματιδίων. Ἐπὶ πλέον, σύμφωνα μετὰ τὴν ἀρχὴν τῆς ἀπροσδιοριστίας τῆς Κβαντομηχανικῆς, εἶναι ἀδύνατον νὰ περιγραφῇ ἐπακριβῶς ἡ κίνησις καὶ ἡ περιστροφή ἐνὸς ἠλεκτρονίου. Θεωροῦμεν ἀπλῶς ἐν ἠλεκτρονικὸν νέφος (orbital) τοῦ ὁποίου ἡ πυκνότης εἰς ἐν δεδομένον σημεῖον ἐκφράζει τὴν πιθανότητα νὰ συναντήσωμεν τὸ ἠλεκτρόνιον εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο. Χονδρικῶς μόνον εἶναι δηλ. δυνατὸν νὰ περιγραφῇ ἡ περιοχὴ ἐπιδράσεως τοῦ ἠλεκτρονίου.

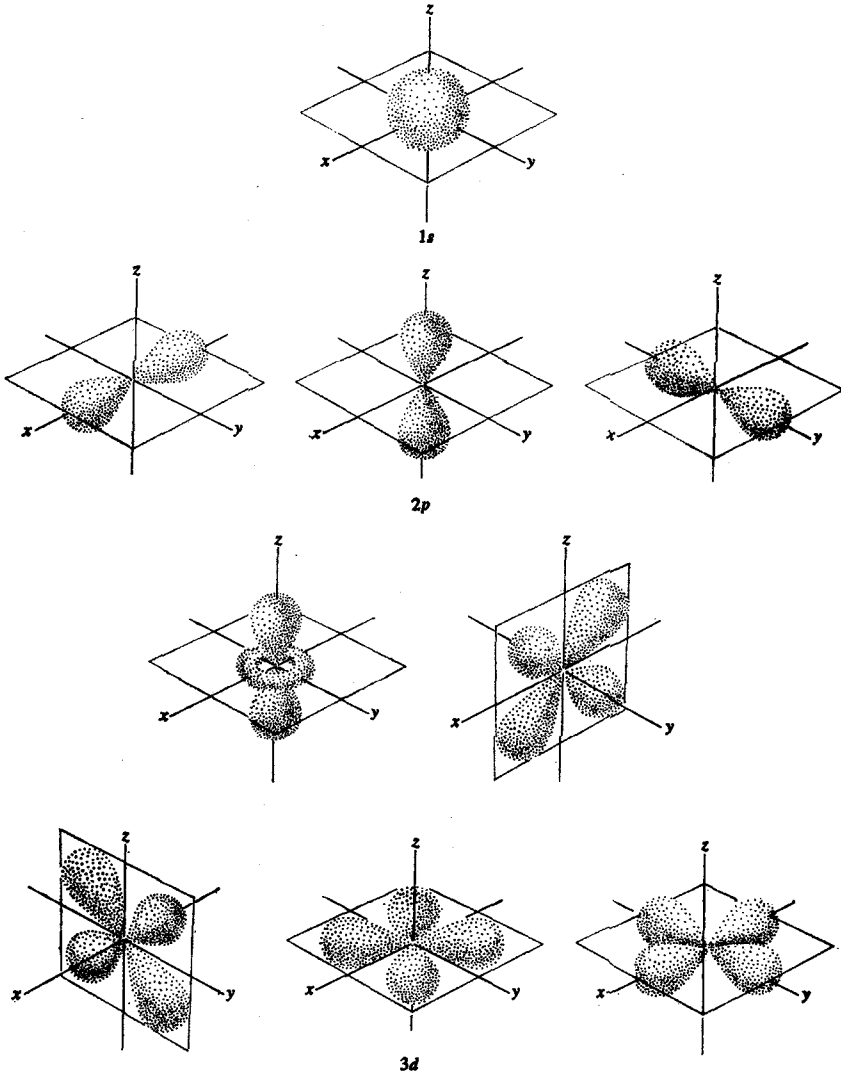
Ἐξετάζοντες τὴν ἠλεκτρονικὴν κατανομὴν τοῦ στοιχείου νέον ἔχομεν:



Γίνεται δὲ καταφανὲς ὅτι λόγω τῆς ἐλλείψεως μονήρων ἠλεκτρονίων εἶναι ἀδύνατος ἡ συγκρότησις μορίου νέου. Δεδομένου δὲ ὅτι ἡ ἀπαγορευτικὴ ἀρχὴ (Pauling) ἀποκλείει τὴν περίπτωσιν τοῦ νὰ ἔχουν δύο ἠλεκτρονικὰ νέφη τὴν ἴδιαν διεύθυνσιν, θὰ πρέπει νὰ ἔχωμεν κατανομὴν εἰς τὸν χῶρον (Σχ. 4).

Μία τοιαύτη εἰκὼν περιγράφει βεβαίως ἐλεύθερα ἄτομα, εἰς τὴν περίπτωσιν δὲ τῆς συνενώσεως ἁτόμων πρὸς μόρια ἡ εἰκὼν καθίσταται πολύπλοκος. Αἱ ἠλεκτρονικαὶ τροχιαὶ δὲν περιβάλλουν ἓνα μόνον πυρῆνα ἀλλ' ἐπηρεάζονται ἀπὸ ὅλους τοὺς πυρῆνας τοῦ μορίου. Οὕτω π.χ. εἰς τὴν ἀπλῆν περίπτωσιν τοῦ μορίου τοῦ ὕδρογόνου τὸ ἠλεκτρονικὸν νέφος κατανέμεται συμμετρικῶς μεταξὺ τῶν δύο πυρῆνων. Ἡ σημερινὴ ὁμῶς ἀντίληψις τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ ἀποτελεῖ θέμα ἀλληλεπιδράσεως ἢ συνδυασμῶν ἠλεκτρονικῶν τροχιαῶν καὶ ἡ μελέτη τοῦ

μορίου τοῦ ὑδρογόνου δὲν ἐπαρκεῖ διὰ τὴν πρόβλεψιν τῆς σταθερότητος καὶ τῆς μορφῆς τῶν μορίων.



Σχ. 4. Τύποι ηλεκτρονικῶν τροχιῶν (δριακαὶ ἐπιφάνειαι).

Οἱ θεωρητικοὶ χημικοὶ ἐπεξεργάζονται σήμερον τὸ θέμα τῆς νέας αὐτῆς τάξεως τῶν χημικῶν ἐνώσεων, ἀπὸ δύο διαφορετικῶν θέσεων:

Ἡ πρώτη — γνωστὴ ὑπὸ τὸ ὄνομα: θεωρία τῶν μοριακῶν τροχιῶν —, ποσοτικὴ μέθοδος, ἐξετάζει τὰ μόρια τῶν φθοριδίων τοῦ ξένου βάσει τῶν μοριακῶν

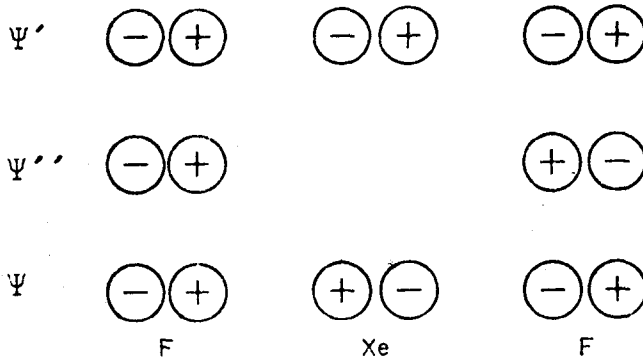
τροχιῶν, σχηματιζομένων διὰ συνδυασμοῦ p-ἠλεκτρονίων τῶν ἐξωτάτων στιβάδων τῶν ἀτόμων Xe καὶ F.

Ἡ δευτέρα μέθοδος, γνωστὴ ὑπὸ τὸ ὄνομα: θεωρία τῶν κατευθυνομένων δυνάμεων σθένους (Pauling, Slater), παρέχει εἰκόνα ἢ ὁποία δὲν εἶναι μὲν ποσοτικὴ ἀλλ' ἀπεδείχθη ὅτι ἀποτελεῖ χρήσιμον πρότυπον καὶ εἶναι εἰς θέσιν νὰ προεῖπῃ τὴν σύνταξιν τῶν μορίων τῶν φθοριδίων τοῦ ξένου, τῶν ὁποίων ἡ διάταξις ἦτο ἐντελῶς συγκεχυμένη μέχρι σήμερον.

Ἄς προσπαθῆσωμεν λοιπὸν νὰ ἐφαρμόσωμεν τὰς δύο αὐτὰς θεωρίας εἰς τὰ εὐγενῆ ἄερια διὰ νὰ ἀπαντήσωμεν εἰς τὸ ἐρώτημα πῶς εἶναι δυνατόν νὰ σχηματίζουσι ταῦτα ἐνώσεις.

Ἡ θεωρία ἢ βασιζομένη ἐπὶ τῆς ὑποθέσεως δημιουργίας μοριακῶν τροχιῶν παραδέχεται ὅτι τὰ τρία φθορίδια τοῦ ξένου ἀποτελοῦνται ἀπὸ γραμμικὰς μονάδας F - Xe - F, αἱ ὁποῖαι ἐπαναλαμβάνονται εἰς τὸ τετραφθορίδιον δις καὶ εἰς τὸ ἐξαφθορίδιον τρίς. Εἰς τὸν δεσμὸν λαμβάνουν μέρος αἱ p - τροχιαὶ τοῦ ξένου καὶ αἱ p - τροχιαὶ τῶν ἀτόμων φθορίου. Ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι διὰ μίαν μονάδα F - Xe - F συμπληροῦνται ὅλαι αἱ τροχιαὶ σθένους ἐκτὸς τῶν  $5p_z$  τοῦ ξένου καὶ τῶν  $2p_z$  τῶν ἀτόμων τοῦ φθορίου μᾶς μένουσι 4 ἠλεκτρόνια σθένους. Πάντα κατανέμονται εἰς μοριακὰς τροχιάς αἱ ὁποῖαι προκύπτουσι διὰ γραμμικοῦ συνδυασμοῦ τῶν τριῶν  $p_z$ -τροχιῶν. Ἡ θεωρία παραδέχεται περαιτέρω ὅτι δύο ἐκ τῶν 4 τούτων ἠλεκτρονίων καταλαμβάνουσι μίαν μοριακὴν δεσμικὴν τροχίαν ( $sp_{11}$  ἀντιπαράλληλον), τὰ δὲ ἄλλα δύο μίαν ἀντιδεσμικὴν τοιαύτην ( $sp_{11}$  παράλληλον). Ἡ ἀντιδεσμικὴ μοριακὴ τροχία ἔχει τὴν ιδιότητα νὰ κινουῦνται τὰ ἠλεκτρόνιά της περισσότερον πρὸς τὸν ὄγκον τῶν φθορίων, οὕτως ὥστε ὁ χαρακτήρ τοῦ δεσμοῦ νὰ εἶναι ὅσον ὁμοιοπολικῆς ὅσον καὶ ἑτεροπολικῆς φύσεως. Τὸ ἀξιοσημεῖωτον τῆς θεωρίας αὐτῆς εἶναι ὅτι τὸ ἄτομον τοῦ ξένου κατέχει τὰ 8 ἠλεκτρόνιά του καὶ δὲν ἔχομεν ἀπόκλισιν ἐκ τῶν ὀκτάδων τοῦ Lewis. Ἐπειδὴ ἐξ ἄλλου τὸ ἄτομον τοῦ ξένου διαθέτει  $3p$ -τροχιάς εἶναι ( $Xe=5s^2 5p^6$ ,  $F=2s^2 2p^6$ ) δυνατόν τὸ συγκρότημα αὐτὸ νὰ ἐπαναλαμβάνεται τὸ πολὺ τρίς, 3 εἴδη δηλ. ἐνώσεων ἐνδέχεται νὰ ἀπαντοῦν (τὰ τρία ἐν τῇ πράξει ἀπαντῶντα φθορίδια). Τὰ συγκροτήματα F-Xe-F θὰ πρέπη νὰ κεῖνται καθέτως ἢ σχεδὸν καθέτως μεταξὺ των, πρᾶγμα ἐπιβεβαιωθὲν ( $89,7 \pm 0,9$  μοῖραι).

Κατὰ τὸν Rundle<sup>9</sup> ἡ γραμμικὴ συγκρότησις τοῦ μορίου τοῦ  $XeF_2$  δύναται νὰ ἀποδοθῇ σχηματικῶς ὡς κατωτέρω (Σχ. 5). Ὑπάρχουσι δηλ. τρεῖς συνδυασμοὶ μοριακῶν τροχιῶν. Παρὰ τὴν δεσμικὴν κατάστασιν Ψ ὑπάρχει καὶ ἡ ἀντιδεσμικὴ (χαλαρὰ) κατάστασις Ψ' καὶ εἰς τὰς δύο αὐτὰς περιπτώσεις συμμετέχουσι καὶ τὰ τρία «κέντρα» εἰς τὸν δεσμὸν. Παράλληλως εἶναι δυνατόν νὰ ὑπάρξῃ ἐνεργητικῶς μία ἐνδιάμεσος — μεταξὺ τῶν ὡς ἄνω δύο καταστάσεων — ἀδεσμικὴ κατάστασις Ψ'' εἰς τὴν ὁποίαν τὰ ἠλεκτρόνια εὐρίσκονται μόνον εἰς τὰ δύο ἄτομα τοῦ F. Εἰς τὴν βασικὴν κατάστασιν τὰ 4 εἰς τὸν δεσμὸν



Σχ. 5. Διαγραμματική ἀπεικόνισις μοριακῶν τροχιῶν τοῦ  $XeF_2$ .

λαμβάνοντα μέρος ἠλεκτρόνια (ἓν ἠλεκτρόνιον διὰ κάθε F καὶ ἓν ζευγὸς ἠλεκτρονίων τοῦ Xe) κατέχονται καὶ ἀπὸ τὰς δύο καταστάσεις Ψ' καὶ Ψ''. Τοῦτο εἶναι δυνατὸν τότε μόνον ὅταν τὰ ἀκραῖα ἄτομα (ἐνταῦθα τὸ F) ἔχουν ἀρκετὰ ὑψηλὴν ἠλεκτραρνητικότητα (οὕτως ὥστε νὰ ἐμφανίζεται παρὰ τὸν ὁμοιοπολικὸν καὶ ἑτεροπολικὸν δεσμὸς).

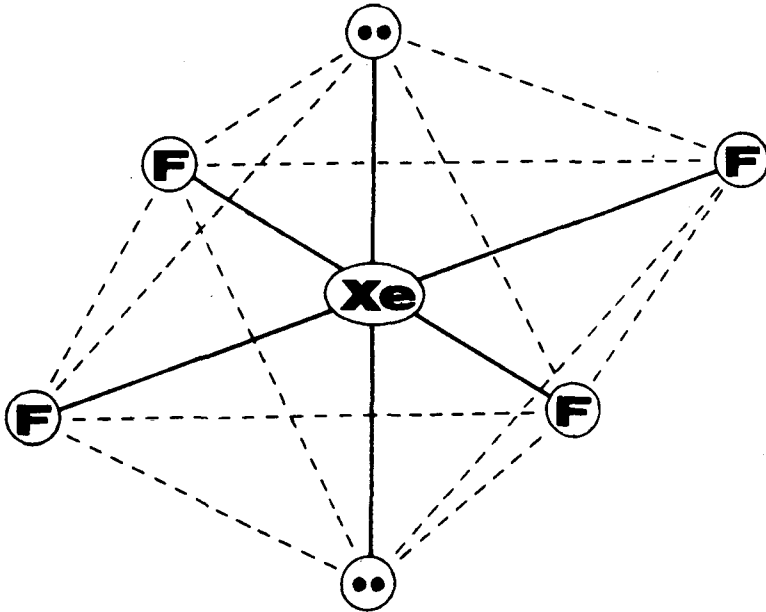
Ἡ θεωρία ἢ βασιζομένη ἐπὶ τῶν κατευθυνομένων μονάδων σθένους προσπαθεῖ νὰ ἐξηγήσῃ τὴν ὑπαρξιν ἐνώσεων τῶν εὐγενῶν ἀερίων μετὰ τὴν ὑπόθεσιν ὅτι τὸ ἠλεκτρονικὸν νέφος τοῦ εὐγενοῦς ἀερίου καὶ τὰ πρὸς ἑνωσιν ἄτομα ἐπικαθήμενα ἀλλήλων συμπίπτουν μερικῶς εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν τοῦ χώρου καὶ κατὰ τὸν Pauling ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ μερικὴ αὐτὴ ἀλληλεπικάθησις (overlapping) τῶν ἠλεκτρονικῶν νεφῶν τῶν πρὸς ἑνωσιν ἀτόμων, τόσο ἰσχυρότερος εἶναι ὁ σχηματιζόμενος μεταξὺ τούτων δεσμὸς (ὁμοιοπολικὸς περισσότερον παρὰ ἑτεροπολικὸς). Ἐπειδὴ δὲ ἡ μεγαλύτερα πυκνότης τοῦ ἠλεκτρονικοῦ νεφους ἐκτείνεται κατὰ μῆκος τῶν τριῶν ἀξόνων  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , διὰ τοῦτο καὶ ἡ μεγίστη μερικὴ ἀλληλεπικάθησις ἐπιτυγχάνεται κατὰ μῆκος τῶν ἀξόνων αὐτῶν.

Εἰς τὰ φθορίδια τοῦ ξένου π.χ. ἡ στιβάς σθένους θὰ πρέπη νὰ περιέχῃ περισσότερα τῶν 8 ἠλεκτρονίων, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἔρχεται εἰς ἀντίθεσιν μετὰ τὴν παλαιὰν ἰδέαν ὅτι 8 ἠλεκτρόνια ἀποτελοῦν τὸν μέγιστον δυνατὸν ἀριθμὸν διὰ μίαν συμπληρωμένην ἐξωτάτην στιβάδα. Εἰς τὴν πρᾶξιν εἶχεν ἤδη παρατηρηθῆ πολὺ πρὸ τῆς ἀνακαλύψεως τῶν ἐνώσεων τῶν εὐγενῶν ἀερίων, ὅτι ὑπάρχουν σταθερώταται ἐνώσεις εἰς τὰς ὁποίας τὰ ἄτομα περιβάλλονται μετὰ περισσότερα τῶν 8 ἠλεκτρονίων (μέχρι 12). Οὕτω λ.χ. εἰς τὸ φθοριούχον θεῖον  $SF_6$  τὰ 6 ἠλεκτρόνια τοῦ θείου σχηματίζουν ζεύγη μετὰ τὰ 6 ἠλεκτρόνια τῶν φθορίων. Ἐδῶ ἔχομεν συνεπῶς 6 τροχιάς ὑβριδισμοῦ αἱ ὁποῖαι ὁρμῶνται ἀπὸ τὸ κεντρικὸν ἄτομον καὶ παρέχουν ἓν μοριακὸν συγκρότημα μετὰ ὀκταεδρικὴν διάταξιν. Αἱ 6 τροχιαὶ εἶναι δυναταὶ λόγῳ τῆς ὑπάρξεως τῶν d-ἠλεκτρονίων τῶν



συμμετεχόντων εἰς αὐτάς. Ὑβρίδια τοῦ τύπου αὐτοῦ  $sp^3d^2$  εἶναι συνήθη εἰς τὴν χημείαν (σύμπλοκοι ἐνώσεις) καὶ παρουσιάζουν ἀπὸ ἀπόψεως στερεοχημείας ἐνδιαφέρον.

Δεδομένου ὅτι τὸ τετραφθοριούχον ξέnon ἔχει καὶ αὐτὸ 12 ἠλεκτρόνια, κατὰ τὸ ὡς ἄνω πρότυπον θὰ πρέπη νὰ ἔχη ὀκταεδρικήν διάταξιν. Τὰ 4 ἄτομα τοῦ φθορίου θὰ πρέπη νὰ κεῖνται εἰς τὰς γωνίας ἐνὸς τετραγώνου, ἐνῶ τὰ λοιπὰ 4 ἠλεκτρόνια σθένους τοῦ ξένου θὰ πρέπη νὰ σχηματίζουν δύο μονήρη ζεύγη ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα λόγῳ τῆς ἀλληλεπικαθίσεώς των θὰ κεῖνται ἄνωθεν καὶ κάτωθεν τοῦ ἐπιπέδου τῶν φθορίων (Σχ. 6). Μία τοιαύτη ἠλεκτρονική

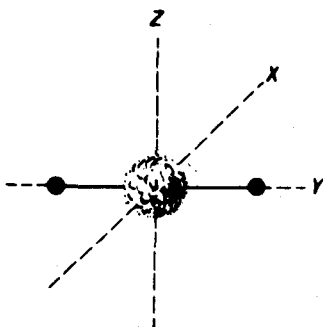


Σχ. 6. Τετραφθοριούχον ξέnon.

κατανομή δὲν εἶναι καὶ τόσον ἀσυνήθης ὅσον ἐκ πρώτης ὄψεως φαίνεται. Π.χ. τὸ ἰόν  $ICl_4^-$  ἔχει τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων μὲ τὸ  $XeF_4$ .

Εἰς τὸ διφθοριούχον ξέnon ἐξ ἄλλου ἔχομεν 5 ζεύγη ἠλεκτρονίων. Τὸ συγκρότημα θὰ πρέπη συνεπῶς νὰ παρουσιάσῃ κατανομήν ὑπὸ μορφήν τριγωνικῆς διπυραμίδος μὲ τὸ ἄτομον τοῦ ξένου εἰς τὸ κέντρον καὶ τὰ δύο φθόρια εἰς τὰς κορυφὰς τῆς καὶ τὰ 3 ζεύγη ἠλεκτρονίων εἰς τὰς τρεῖς κορυφὰς τοῦ τριγώνου. Τὸ μόριον συνεπῶς εἶναι γραμμικόν (Σχ. 7). Πειραματικὰ συμπεράσματα ἀπέδειξαν πράγματι ὅτι αἱ ὑποθέσεις αὗται ἰσχύουν.

Ἡ θεωρία τῶν κατευθυνομένων δυνάμεων σθένους μὲ τὴν ὑπόθεσιν τῶν ὑβριδοποιημένων τροχιῶν προλέγει, ἐν γενικαῖς γραμμαῖς, ὅτι τὰ ἐλαφρὰ εὐγενῆ ἀέρια δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ σχηματίσουν ἐνώσεις σταθεράς. Πρὸς δημι-



Σχ. 7. Διφθοριούχον ξένον.

ουργίαν ὑβριδοποιημένης τροχιάς ἀπαιτεῖται ἐνέργεια, ἐπεὶ θὰ πρέπη ἠλεκτρόνια νὰ μεταπηδήσουν εἰς κατάστασιν ὑψηλοτέρας ἐνεργείας. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ξένου ἡ ἐνέργεια αὕτη παρέχεται ἀπὸ τὴν ἀλληλεπικάθῃσιν τῶν ἠλεκτρονικῶν στιβάδων. Εἰς τὰ ἐλαφρὰ εὐγενῆ ἀέρια ἔχομεν, ὡς ἤδη ἀνεφέρθη, ὑψηλὰ δυναμικὰ ἰονισμοῦ, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι ἀπαιτεῖται μεγαλύτερα ἐνέργεια πρὸς ὑβριδοποίησιν. Ἐὰν ἡ ἐνέργεια αὕτη εἶναι κατὰ πολὺ μεγαλύτερα ἐκείνης ἣτις παρέχεται κατὰ τὴν ἀλληλεπικάθῃσιν, ἡ προκύπτουσα ἔνωσις εἶναι ἀσταθῆς. Τοῦτο ἐξηγεῖ ἐπίσης διατί αἱ ἐνώσεις τοῦ κρυπτοῦ εἶναι συγκριτικῶς ἀσταθέστεραι τῶν ἀντιστοιχῶν τοῦ ξένου καὶ διατί δὲν κατωρθώθη νὰ παρασκευασθοῦν ἐνώσεις τοῦ He, Ne, Ar.

Δὲν δυνάμεθα βεβαίως νὰ ἰσχυρισθῶμεν ὅτι τὸ πρότυπον, τὸ προτεινόμενον ὑπὸ τῆς θεωρίας τῶν κατευθυνομένων δυνάμεων σθένους, δίδει πλήρη ἢ τουλάχιστον σαφῆ ἐρμηνείαν τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ εἰς τὰς ἐνώσεις τοῦ ξένου. Πιστεύομεν ὅμως ὅτι εἶναι μία θεωρία χρήσιμος <sup>10, 11</sup> διότι εἶναι εἰς θέσιν νὰ διασαφηνίσῃ τὰς ὁμοιότητας μεταξὺ τῶν ἐνώσεων τοῦ ξένου καὶ τῶν ἀλογονούχων ἐνώσεων γειτονικῶν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα στοιχείων. Ἡ ἠλεκτρονικὴ τῶν κατανομῆ εἶναι σύμφωνα μὲ τὰς ἀντιλήψεις τῆς προαναφερθείσης θεωρίας. Π.χ. τὸ ἰὸν τοῦ χλωρίου ἔχει 18 ἠλεκτρόνια ἐν συνόλῳ, ὅσα καὶ τὸ ἄτομον τοῦ ἀργοῦ. Ἡ δὲ ἠλεκτρονικὴ διαμόρφωσις εἶναι καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις ἡ αὐτή. Τοῦτο σημαίνει ὅτι εἰς περίπτωσιν δυνατότητος ἀντιδράσεως τοῦ ἀργοῦ μὲ δξυγόνον θὰ ἦτο δυνατόν νὰ σχηματισθῇ ὑπεραργονικὸν ἰὸν  $[ArO_4]^-$  κατ' ἀναλογίαν μὲ τὸ ὑπερχλωρικὸν  $[ClO_4]^-$ . Οὕτω διεπιστώθη ἡ ὑπαρξίς ὑπερξενικοῦ ἰόντος  $[XeO_4]^-$  τὸ ὁποῖον εἶναι ἰσοηλεκτρονικὸν καὶ ἀνάλογον πρὸς τὸ ὑπεριωδικὸν ἰὸν  $[IO_4]^-$ .

#### ΕΠΙΛΕΓΟΜΕΝΑ

Αἱ δύο ἀναφερθεῖσαι λοιπὸν θεωρίαι ἐξηγοῦν τὰς περισσοτέρας ἐνώσεις ἱκανοποιητικῶς. Ἐκεῖ ὅμως ποὺ διαφωνοῦν εἶναι εἰς τὸ ἐξαφθοριούχον ξένον.

Κατά μὲν τὴν θεωρίαν τῶν μοριακῶν τροχιῶν τοῦτο δὲν πρέπει νὰ εἶναι συμμετρικὸν ὀκτάεδρον, ἐνῶ κατὰ τὴν θεωρίαν τῶν κατευθυνομένων δυνάμεων σθένους θὰ πρέπη τὸ ὀκτάεδρον νὰ εἶναι ἰσχυρῶς παραμορφωμένον λόγω τῆς παρουσίας ἐνὸς προσθέτου μὴ κοινοῦ ζεύγους ἠλεκτρονίων. Θὰ ἔπρεπε δηλ. νὰ ἔχωμεν τὸν σχηματισμὸν  $sp^3d^3$  μὲ 14 ἠλεκτρόνια, ὁ ὁποῖος εἶναι λίαν ἀσταθής<sup>10</sup>. Δυστυχῶς τὸ ἐξαφθορίδιον εἶναι δύσκολον νὰ ἐξετασθῆ φασματοσκοπικῶς λόγω τῆς δραστηκότητός του (προσβάλλει κάθε κυψέλην). Ἡ ἐνώσις αὕτη φαίνεται νὰ ἀποτελῆ καὶ τὴν λυδίαν λίθον τῆς ὀρθότητος ἢ μὴ τῶν ἀναφερθεισῶν θεωριῶν.

Ἐν κατακλείδι δέον νὰ σημειωθῆ ὅτι ἤδη ἐδημιουργήθη νέος κλάδος τῆς Χημείας, ἡ Χημεία τῶν εὐγενῶν ἀερίων, ἀπὸ τὴν ὁποίαν ἀναμένονται εἰς τὸ προσεχές μέλλον συμπεράσματα δι' αὐτὴν ταύτην τὴν φύσιν τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ. Ἐπίσης αἱ περισσότεραι ἐνώσεις τῶν εὐγενῶν ἀερίων δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς ἰσχυρά ὀξειδωτικὰ καὶ φθοριωτικὰ μέσα, ὑποσχόμεναι πολλὰ εἰς τὸν τομέα τῆς συνθέσεως νέων ἐνδιαφερουσῶν ἐνώσεων ἄλλων στοιχείων.

#### BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Phil. Trans. 186 A, 187, (1895).
2. J. Amer. Chem. Soc. 55, 1895, (1933).
3. J. Amer. Chem. Soc. 83, 4310, (1961).
4. J. Amer. Chem. Soc. 83, 2390, (1961).
5. Proc. Chem. Soc. 218, (1962).
6. J. Holloway, Noble - gas chemistry, London 1968.
7. Educ. Chem. 7, 140, (1973).
8. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Auflage, Bd. I. 1970, Edelgasverbindungen (Ergänzungswerk).
9. J. Amer. Chem. Soc. 85, 112, (1963).
10. J. Chem. Soc. 1442, (1964).
11. Chem. Rev. 165, 199, (1965).
12. Fortschr. chem. Forsch. 5/2, 213, (1965).