

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) *A. Ανδρικίδης* καὶ *A. Παπαγιάννης*: Παρασκευή πηγμάτων ορυκτῶν ἐλαίων. Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 12, Δεκέμβριος 1937.— (2) *F. Stellwaag*: Zeitschr. f. angew. Entomologie 1924, Bd. 10, S. 163.— (3) *Lovett*: Oregon Agric. Coll. Expt. Stat. Bull. 169, 1920.— (4) *L.B. Schmith*: Journal of Agric. Research, VII 1916.— *W. Trappmann*: Arbeiten aus der Biologischen Reichsanstalt 1925, S. 259.— (5) *W. Trappmann*: Schädlingsbekämpfung 1927, S. 160. *E. Vogt*: Die chemischen Pflanzenschutzmittel, 1936, S. 38. *L. Sprengel*: Zeitschr. f. angew. Chemie, 1937, S. 560.— (6) *Fajaus-Wust*: Physikalisch-chemisches Praktikum, 1929, S. 40.— (7) *Koenig*: Untersuchung landwirtschaftlich u. gewerblich wichtiger Stoffe. 1926, Bd. 2, S. 880.— (8) Nachrichtenblatt für den deutschen Pflanzenschutzdienst 1927, No 1.— (9) *W. Trappmann*: Schädlingsbekämpfungsmittel, 1927, S. 163.— (10) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1937, S. 566.— (11) *Arndt*: J. Amer. Chem. Soc. 39, 604 (1917).

METHODEN ZUR PRUEFUNG
VON PFLANZENSCHUTZMITTELN

Von Dipl. Ing. A. PAPAYANNIS
Institut für Chemie u. Landwirtschaft
«Nicolaos Kanellopoulos», Athen.

Es wird die Notwendigkeit der Organisation des Pflanzenschutzes in Griechenland und der Ausführung von Untersuchungen über die auftretenden Krankheiten nach biologischen, epidemiologischen und toxikologischen Gesichtspunkten, betont. Auch die Prüfung der Pflanzenschutzmittel soll nach wissenschaftlichen Methoden erfol-

gen, welche den objektiven Urteil über Brauchbarkeit und den Vergleich der verschiedenen im Handel vorkommenden Produkte, ermöglichen.

Es wird die übliche Einteilung der Pflanzenschutzmittel in Spritz u. Staubemitteln erwähnt. Die in vorliegender Arbeit untersuchten Spritzmittel sind verschiedene Mineraloelpräparate — Mineraloelstammemulsionen und sogenannte wasserlösliche Oele — und verschiedene, kupferoxychlorid enthaltende Präparate des Handels, Produkte der in- und ausländischen Industrie.

Bei der Untersuchung der Mineraloelpräparate sind Emulgierbarkeit, Emulsionsfeinheit und Benetzungsfähigkeit bestimmt worden, letztere nach der stalagmometrischen Methode unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte der bereiteten Emulsionen. Die Oberflächenspannung der untersuchten 3%igen Emulsionen der Oele in Wasser schwankt zwischen 45,5 und 51,4 dyn. cm⁻¹ bei 27° C.

Bei der Untersuchung der kupferhaltigen Spritzmittel ist die Schwebefähigkeit der untersuchten Präparate in einer 2%igen Lösung in Wasser bestimmt worden, nach einer speziell für die Untersuchung solcher Präparate gearbeiteten Methode, nach welcher, die aus 1000 cm³ einer 2%igen Suspension des Präparates in Wasser, nach genau 15 Minuten, in einem l-L-Messzylinder abgesetzte Kupfermenge jodometrisch bestimmt wird und in Prozentsen der in der Suspension vorhandenen Gesamtkupfermenge ausgedrückt wird. Die bei den untersuchten Präparaten in der obigen Zeit abgesetzte Kupfermenge schwankt zwischen 7,7 und 21,6%.

ΠΕΡΙ ΜΙΑΣ ΝΕΑΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ*
ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ ΔΙΑ ΤΟΥ ΙΟΝΤΟΓΡΑΦΟΥ

*Υπό ΓΕΩΡΓ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ καθηγ. τής Φυσικοχημείας ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ Ἀθηνῶν.

Εισήχθη τῇ 15ῃ Νομβρίου 1938.

Ἀπὸ δύο περίπου ἐτῶν φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ἐπιστημονικῶν ὀργάνων μία νέα συσκευή, τὴν ὁποῖαν οἱ ξένοι ὀνομάζουν πολαρογράφον (Polarograf), ἡμεῖς ὁμῶς θὰ ὀνομάσωμεν ἰοντογράφον. Τὸ διαφημιστικὸν δελτίον τῆς συσκευῆς αὐτῆς ἰσχυρίζεται, ὅτι διὰ τοῦ ἰοντογράφου εἶναι δυνατὴ ἡ ἀνίχνευσις καὶ ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς σειρᾶς ἰόντων, ὁ προσδιορισμὸς τῆς πραγματικῆς ὀξύτητος διαλυματὸς τινος, ἡ μέτρησις ταχυτήτων χημικῶν ἀντιδράσεων, ἡ μέτρησις χημικῶν ἰσορροπιῶν καὶ πολλῶν ἄλλων φυσικοχημικῶν σταθερῶν. Ἐκ πρώτης ὄψεως αἰσθάνεται τις δυσπιστίαν τινὰ πρὸς τὴν πληθὺν τῶν ἰσχυριζομένων καὶ ἴσως μικρὰν

τινα δυσφορίαν διὰ τὸ ὑπέρογκον τῆς τιμῆς τοῦ ὀργάνου, ἣτις ἀνέρχεται εἰς 200 λίρας Ἀγγλίας. Θὰ ἐξετάσωμεν λεπτομερῶς τὰς θεωρητικὰς βάσεις ἐπὶ τῶν ὁποίων στηρίζεται ὁ ἰοντογράφος καὶ θὰ ἴδωμεν κατὰ πόσον τὰ διατεινόμενα δύνανται νὰ πραγματοποιηθῶσιν.

Ἡ ἰοντογραφία δὲν ὀφείλει τὴν γέννησιν τῆς εἰς αἰφνιδίαν ἐμπνευσιν ἐνὸς καὶ μόνου ἀτόμου, ἀλλ' ἀποτελεῖ τὴν ἐφαρμογὴν παλαιῶν νόμων τῆς Ἠλεκτροχημείας καὶ τῆς κινητικῆς τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, συγκεκριμένως δὲ εἶναι τὸ καταστάλαγμα τῶν ἐρευνῶν, αἵτινες ἐγένοντο ὑπὸ πολλῶν ἐρευνητῶν ἐπὶ τοῦ λεγομένου σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου ἐξ ὕδραργύρου. Ἡ φυσικοχημικὴ βιβλιογραφία τῶν τελευταίων δέκα ἐτῶν ἀναδεικνύει ὑπὲρ τὰς 200 ἐργασίας ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου.

Ἡ ἀνίχνευσις καὶ ὁ προσδιορισμὸς ἰόντων

* Ὁμιλία γενομένη κατὰ τὴν 100ῃν συνάθροισιν τῶν ὀμιλιῶν Χημείας καὶ Φυσικῆς, ἐν τῷ μικρῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Πανεπιστημίου.

διὰ τοῦ ἰοντογράφου εἶναι μία καθαρῶς ἠλεκτροχημικὴ ὑπόθεσις καὶ συνίσταται εἰς τὴν λήψιν διαγραμμάτων τάσεως - ἐντάσεως τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν διαλύματος τῶν ἰόντων ἐντὸς ἠλεκτρολυτικῆς κυψέλης, τῆς ὁποίας τὸ ἔτερον τῶν ἠλεκτροδίων ἀποτελεῖται ἐκ σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου ἐξ ὑδραργύρου. Οἱ ἰοντογραφοῦντες ἰσχυρίζονται ὅτι διὰ διχοτεύσεως ἠλεκτρικοῦ ρεύματος δι' ἑνὸς διαλύματος περιέχοντος τὰ ὑπὸ ἐξέτασιν ἰόντα δυνάμεθα ἐκ τῆς μορφῆς τῆς καμπύλης τάσεως - ἐντάσεως, δηλ. ἐκ τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ἐντάσεως τοῦ διερχομένου ρεύματος ἀπὸ τὴν ἐπιθετομένην τάσιν νὰ ἀποφανθῶμεν τί ἰόντα ἢ καὶ μόρια ὑπάρχουσι εἰς τὸ διάλυμα καὶ εἰς ποῖαν συγκέντρωσιν.

Ἴνα ἀποσπᾶσθωμεν ἀπὸ φορτισμένα σωμάτια τὸ ἠλεκτρικὸν τῶν φορτίων, πρέπει νὰ καταβάλωμεν ὠρισμένον ἔργον, τὸ ὁποῖον ἠλεκτρικῶς ἐκφράζεται διὰ τοῦ γινομένου τοῦ φορτίου e ἐπὶ τὸ δυναμικὸν V , δηλαδή τὸ ἐλάχιστον ἐκεῖνο δυναμικόν, ὅπερ ἀπαιτεῖται διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν αὐτόν. Ἐπειδὴ τὸ ἠλεκτρικὸν φορτίον e εἶναι καθωρισμένον καὶ δύναται νὰ ἔχη μόνον τιμὰς, αἵτινες εἶναι ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ φορτίου τοῦ ἠλεκτρονίου, διὰ τοῦτο τὸ ἔργον ὀρίζεται κυρίως ὑπὸ τοῦ δυναμικοῦ ἐξουδετερώσεως τοῦ ἰόντος v , τὸ ὁποῖον τότε ὀνομάζεται δυναμικὸν ἀναγωγῆς, ἢ ἀντιστρόφως τοῦ δυναμικοῦ ἐξιοντισμοῦ τοῦ στοιχείου.

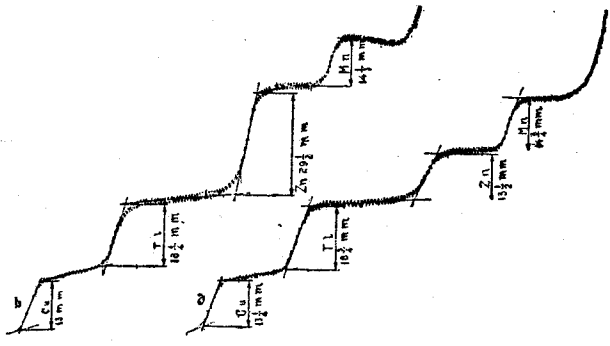
Θὰ ἐφαντάζετό τις ὅτι δὲν θὰ ὑπῆρχεν ἀνάγκη προσδιορισμοῦ τοῦ δυναμικοῦ ἀναγωγῆς στοιχείου τινὸς ὅταν εἶναι γνωστὸν τὸ δυναμικὸν ἐξιοντισμοῦ δηλαδή ἡ ὀριακὴ γραμμὴ συγκλίσεως τῶν φασματικῶν γραμμῶν. Ἀλλὰ τὰ δυναμικὰ ἀναγωγῆς δὲν συμπίπτουν ἀκριβῶς μετὰ τὰ δυναμικὰ ἐξιοντισμοῦ, διότι αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ ἀναφέρονται εἰς τὰ ἐν ἀερίῳ καταστάσει ἀπομονωμένα ἄτομα, τὰ ὁποῖα διὰ προσβολῆς τῆς ἀκτινοβολίας ἀποβάλλουσι ἐν τῶν ἠλεκτρονίων τῶν καὶ μεταπίπτουν εἰς τὴν ἰοντικὴν κατάστασιν. Ἡ ἀναγωγὴ τοῦ ἰόντος εἰς τὰ ἠλεκτρόδια δὲν εἶναι ἀκριβῶς ἡ ἀναστροφή τοῦ ἀναφερθέντος ἐξιοντισμοῦ. Διότι τὸ ἠλεκτρόνιον δὲν ἔρχεται ἀπὸ τὸ ἄπειρον, ἀλλ' ἀπὸ τὸ ἔλασμα τοῦ ἠλεκτροδίου, ὅπου εὐρίσκειται κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦττον ἰσχυρῶς συνδεδεμένον καὶ δὲν προσκολλᾶται εἰς ἰὸν ἀέριον, ἀλλ' εἰς ἰὸν ἐφυδατωμένον. Κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσίν του τὸ ἰὸν ἀποβάλλει τὸ ὑδατικὸν περίβλημα καὶ ἐπικάθεται ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ ἐλάσματος μετὰ τοῦ ὁποῖου συνδέεται κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦττον σταθερῶς. Εἶναι προφανές ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας καθ' ὅλας αὐτάς τὰς ἀντιδράσεις δὲν θὰ συμπίπτῃ μετὰ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας κατὰ τὸν ἀπλοῦν ἐξιοντισμὸν καὶ συνεπῶς τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς, ὡς τοῦτο ὀρίζεται ἠλεκτροχημικῶς δὲν θὰ ἰσοῦται μετὰ τὸ δυναμικὸν ἐξιοντισμοῦ.

Ἐάν ἐντὸς διαλύματος ἠλεκτρολύτου περιέχοντος σειρὰν ἠλεκτρολυτῶν ἐμβαπτίσωμεν ἡ-

λεκτρόδιον ὠρισμένου δυναμικοῦ, θὰ παρατηρήσωμεν ἀναγωγὴν ἐκείνων τῶν ἰόντων, τῶν ὁποίων τὰ δυναμικὰ ἐξουδετερώσεως εἶναι μικρότερα ἢ ἀκριβῶς ἴσα πρὸς τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου. Μεταβάλλοντες τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου πρὸς ἀρνητικώτερας τιμὰς, δυνάμεθα νὰ ἀποσπᾶσθωμεν διαδοχικῶς θετικὰ φορτία ἰσχυρότερον συνδεδεμένα. Ὡστε ἐν ἠλεκτρόδιον μετὰ ἀρνητικὸν δυναμικὸν δρᾶ ὡς μὴ οὐσία ἀναγωγικὴ, τῆς ὁποίας ἡ ἀναγωγικὴ δύναμις εἶναι τόσον μεγαλυτέρα, ὅσον ἀρνητικώτερον τὸ δυναμικὸν αὐτῆς. Ὑποθεθίσθω ὅτι τὸ διάλυμα περιέχει τὴν σειρὰν ἰόντων Au^+ , Fe^{++} , Mn^{++} , K^+ , Li^+ ἅτινα εἶναι καταταγμένα συμφῶνως πρὸς τὰ ἠλεκτρολυτικά τῶν δυναμικὰ ἀπὸ τοῦ εὐγενεοῦς χρυσοῦ μέχρι τοῦ ἐνεργοῦ λίθιου. Ὄταν τὸ ἠλεκτρόδιον τῆς καθόδου ἔχη δυναμικὸν μικρότερον τοῦ $-0,5$, τότε ἐλάχιστον μόνον ρεῦμα διέρχεται διὰ τῆς ἠλεκτρολυτικῆς κυψέλης. Ὄταν δι' αὐξήσεως τοῦ δυναμικοῦ φθάσωμεν ἀκριβῶς εἰς τὸ δυναμικὸν $-0,5$, τὸ ὁποῖον εἶναι τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς τοῦ μονοσθενοῦς χρυσοῦ, τὰ ἰόντα τοῦ χρυσοῦ δδεύονται πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια ἀποθέτουσι τὸ φορτίον καὶ ἡ ἀπόθεσις αὐτῆ προδίδεται δι' ἀποτόμου αὐξήσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Τὸ ρεῦμα φθάνει μέχρι μιᾶς μεγίστης τιμῆς, ἥτις εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ δυναμικοῦ μέχρις ὅτου τὸ δυναμικὸν τῆς καθόδου φθάσῃ τὴν τιμὴν $-0,9$, ὅπερ εἶναι τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς τοῦ δισθενοῦς σιδήρου εἰς μεταλλικὸν σίδηρον, ὁπότε παρατηροῦμεν νέαν ἀπότομον αὐξήσιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος μέχρι μιᾶς νέας μεγίστης τιμῆς καὶ τὸ φαινόμενον αὐτὸ ἐπαναλαμβάνεται ὅταν ἡ καθόδος προσλάβῃ τὴν τιμὴν δυναμικοῦ $-1,55$ ἔνθα ἀποτίθεται τὸ Mn^{++} καὶ εἰς τὰ δυναμικὰ $2,2$ καὶ $2,33$ ὅπου ἀποτίθενται τὸ κάλιον καὶ λίθιον. Προσδιορίζοντες λοιπὸν τὰς τιμὰς τῶν δυναμικῶν ὅπου ἐμφανίζονται τοιαῦται ἀπότομοι αὐξήσεις τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον διέρχεται διὰ τοῦ κυττάρου, καθορίζομεν τὰ δυναμικὰ ἀναγωγῆς καὶ ἐξ αὐτῶν τὴν φύσιν τῶν κατιόντων, ἅτινα εὐρίσκονται εἰς τὸ διάλυμα. Ἡ μὲν τετμημένη τοῦ διαγράμματος τάσεως - ἐντάσεως (σχ. 1), ἢ παριστώσα τὰ δυναμικὰ ἀναγωγῆς τῶν στοιχείων, παίζει συνεπῶς εἰς τὴν ἰοντογραφίαν τὸν ρόλον τῆς ποιοτικῆς ἀναλύσεως, ἢ δὲ τεταγμένη παριστᾷ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν, διότι, ὡς κατωτέρω θὰ ἴδωμεν, τὸ ὕψος ἐκάστης βαθμίδος εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὴν ποσότητα τῶν ἐν διαλύσει ἰόντων καὶ εἶναι μέτρον τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν.

Ὡστε ὀλόκληρος ἡ πολύπλοκος πορεία μιᾶς χημικῆς ἀναλύσεως ἀνάγεται κατ' ἀρχὴν εἰς τὴν λήψιν μιᾶς κλιμακωτῆς καμπύλης τάσεως - ἐντάσεως (βλ. σχ. 1). Ἡ ἰοντογραφία οὕτω παριστωμένη ἔχει μίαν ἰδανικὴν ἀπλότητα εἰς τὸν τρόπον τῆς λειτουργίας, συνδυαζομένη μετὰ μεγάλην λεπτότητα ὡς πρὸς τὰ ἀποτελέσματα τῆς. Ἀλλὰ ὅσον λεπτότερα τὰ ἀποτελέ-

σματα, τόσον εύπαθέστερον και τὸ χρησιμοποιούμενον ὄργανον ὡς πρὸς ἐξωτερικὰς ἐπιδράσεις. Ἴνα ἐπιτύχωμεν τὴν ἰδανικὴν αὐτὴν ἰοντογραφίαν, πρέπει νὰ τηρήσωμεν αὐστηρῶς ὠρισμένας ἐξωτερικὰς συνθήκας. Ἐάν θελήσῃ κανεὶς νὰ λάβῃ,



Σχ. 1.

Αἱ καμπύλαι τοῦ σχήματος 1 ἀναφέρονται εἰς τὴν ἰοντογράφειν διαλύματος περιέχοντος τὰ Ἴοντα : Cu+, Te+, Zn++, Mn++.

ἄνευ ἰδιαιτέρων προφυλάξεων, τὴν καμπύλην τάσεως-ἐντάσεως μετὰ δύο συνήθη μεταλλικὰ ἑλάσματα διοχετεύων ἠλεκτρικὸν ρεῦμα διὰ μέσου ἠλεκτρολυτικῆς κυψέλης, ἣτις περιέχει τὰ Ἴοντα τῶν μετάλλων αὐτῶν, δὲν θὰ παρατηρήσῃ τὴν ἐπιθυμητὴν κλιμακωτὴν καμπύλην, ἀλλὰ μίαν ἀρκετὰ ἀνώμαλον καὶ ἀκανόνιστον ἐξάρτησιν τῆς ἐντάσεως ἀπὸ τὴν τάσιν. Αἱ θέσεις τῶν δυναμικῶν ἀναγωγῆς δὲν εἶναι αὐστηρῶς καθωρισμέναί καὶ ὀριζόντια τμήματα δὲν ἐμφανίζονται. Οἱ λόγοι διὰ τὸ φαινόμενον τοῦτο εἶναι οἱ ἀκόλουθοι :

Τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς ἐκάστου κατιόντος ἐξαρτᾶται ἐκτὸς ἀπὸ τὴν ἴδιαν του φύσιν, ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὴν ὁποίαν εὑρίσκειται τὸ Ἴον καὶ ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἠλεκτροδίου ἐπὶ τοῦ ὁποίου γίνεται ἡ ἀπόθεσις. Ἐάν τὸ Ἴον, μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσίν του, σχηματίζῃ ἐνώσεις μετὰ τοῦ ἠλεκτροδίου, ἢ ἠλεκτρολυτικὴ ἀναγωγή αὐτοῦ εἶναι πολὺ ἐυκολώτερα. Τὸ ὕδρογόνον π. χ. ἀπαιτεῖ χαμηλότερον δυναμικὸν ἵνα ἐμφανισθῇ ἐπὶ μεταλλικοῦ λευκοχρύσου παρὰ νὰ ἀποτεθῇ ἐπὶ ἠλεκτροδίου ἐξ ὕδραργύρου, διότι, ὡς γνωστὸν, τὸ ὕδρογόνον σχηματίζει μετὰ τοῦ λευκοχρύσου στερεὰ διαλύματα. Τὸ ἀντίστροφον παρουσιάζεται κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν κατιόντων τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων. Ταῦτα ἀποτίθενται εὐκολώτερον, ἐπὶ ἠλεκτροδίων ἐξ ὕδραργύρου, μετὰ τοῦ ὁποίου σχηματίζονται ἀμαλύματα, παρὰ ἐπὶ ἠλεκτροδίων ἐκ λευκοχρύσου. Ὄταν λοιπὸν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἀρχίσῃ ἡ ἀπόθεσις τοῦ μετάλλου ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου, ἢ ἐπιφάνεια αὐτοῦ ἀλλοιοῦται χημικῶς καὶ κατὰ συνέπειαν μεταβάλλεται κατὰ τὸν χρόνον τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν Ἴοντος. Ἴνα ἔχωμεν σταθερὰ δυναμικὰ ἀναγωγῆς, πρέπει ἢ ἐπιφάνεια τοῦ ἠλεκτροδίου νὰ ἀνανεοῦται συνεχῶς καὶ

τοῦτο τεχνικῶς εἶναι μόνον δυνατόν δι' ἐνὸς ρευστοῦ μετάλλου ὅπως εἶναι ὁ ὕδραργυρος.

Ὁ πρῶτος ὅρος διὰ τὴν λήψιν τῆς κλιμακωτῆς καμπύλης εἶναι ἡ συνεχῆς ἀνανέωσις τῆς ἐπιφάνειας τοῦ ὕδραργύρου. Εἰς τὴν ἰοντογραφίαν λοιπὸν ἢ κάθοδος ἀποτελεῖται ἐξ ἐνὸς τριχοειδοῦς, διὰ τοῦ ὁποίου εἰς ὠρισμένα χρονικὰ διαστήματα πίπτουν λεπταὶ σταγόνες ὕδραργύρου καὶ διὰ τῆς πτώσεως αὐτῆς ἀνανεοῦται συνεχῶς ἡ ἐπιφάνειά του. Ἡ ἀνανέωσις πρέπει νὰ γίνεται ὑπὸ μορφῇ σταγόνων, αἱ ὁποῖαι πίπτουσι μετ' ὠρισμένον ρυθμὸν καὶ οὐχὶ ὑπὸ μορφῇ ρέοντος ὕδραργύρου, διότι τότε, καθὼς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω, δὲν διαμορφοῦται περὶ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ὕδραργύρου μία, ἀπαραίτητος, προσηρητημένη στιβάς.

Ὁ δεῦτερος ὅρος εἶναι ἡ διαμόρφωσις ἐνὸς ὀριζοντίου τμήματος τῆς καμπύλης. Διὰ νὰ ἀποχωρίσωμεν τὰς διαδοχικὰς βαθμίδας ἀναγωγῆς, ὡς καὶ διὰ νὰ προσδιορίσωμεν τὰς συγκεντρώσεις τῶν ἐν διαλύσει ἰόντων, πρέπει νὰ λάβωμεν ὀριζόντια τμήματα τῆς καμπύλης, δηλαδὴ ἐντάσεις ρεύματος ἀνεξαρτήτους τῆς τάσεως τῶν ἠλεκτροδίων καὶ ἀναλόγους μόνον πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου. Ὄριζόντια τμήματα τῆς καμπύλης ἐμφανίζονται πάντοτε ὅταν ἡ ταχύτης τῆς δόδου τῶν φορτίων ρυθμίζεται μόνον καὶ μόνον ὑπὸ τῆς ταχύτητος διαχύσεως τῆς πρὸς ἀναγωγὴν οὐσίας πρὸς τὴν κάθοδον. Προκειμένου περὶ τῆς καθοδικῆς ἀναγωγῆς ἐνὸς μέρους διαλελυμένου εἰς ὕδωρ, ἢ ὀριζοντιότητος ἀποκαθίσταται αὐτομάτως ἄνευ οὐδεμιᾶς δυσκολίας καὶ ἡ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου αὐτοῦ εἶναι ἡ ἀκόλουθος : Ὄταν ἡ κάθοδος προσλάβῃ τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς τῆς οὐσίας, ἕκαστον ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου προσκροδον μόνιον ἀνάγεται στιγμιαίως, ὥστε εἰς τὸν περὶ τὸ ἠλεκτρόδιον χώρον δημιουργεῖται στιβάς κενὴ ὡς πρὸς τὴν οὐσίαν αὐτὴν. Ἴνα τώρα τὰ νέα μόρια φθάσωσι τὸ ἠλεκτρόδιον, πρέπει διαχεόμενα νὰ διέλθωσι διὰ μέσου τῆς στιβάδος ταύτης. Μετ' ἄλλους λόγους ἡ ταχύτης τῆς διαχύσεως ρυθμίζει τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος ἀφοῦ ἡ ταχύτης ἀναγωγῆς εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῆς ταχύτητος διαχύσεως. Μία ἐπὶ πλέον αὐξήσις τῆς τάσεως δὲν ἐπιφέρει συνεπῶς αὐξήσιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος, διότι τὰ εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου εἰς τὸ ἠλεκτρόδιον φθάνοντα μόρια, ὀρίζονται μόνον ἐκ τῆς ταχύτητος διαχύσεως, ἣτις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν διαφοράν συγκεντρώσεως.

Ὄταν ὅμως πρόκειται περὶ τῆς καθοδικῆς ἀναγωγῆς ἐνὸς Ἴοντος, τότε εἰς τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως αὐτοῦ διὰ μέσου τῆς προσηρητημένης στιβάδος, ἢ ὁποία οὕτως ἢ ἄλλως σχηματίζεται, προστίθεται καὶ ἡ ταχύτης τῆς μεταφορᾶς τῶν ἰόντων λόγω τῆς ἠλεκτροστατικῆς ἑλξεως αὐτῶν ὑπὸ τῶν ἠλεκτροδίων. Ἡ

μεταφορά όμως αυτή εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και είναι ακριβώς ανάλογος του δυναμικού του ηλεκτρολύτου. Συνεπώς θα περιμένει τις μίαν καμπύλην, ή τις δέν βγαίνει ανεξαρτήτως της τάσεως, αλλά εξαρτάται καθ' ένα οιονδήποτε τρόπον από αυτήν.

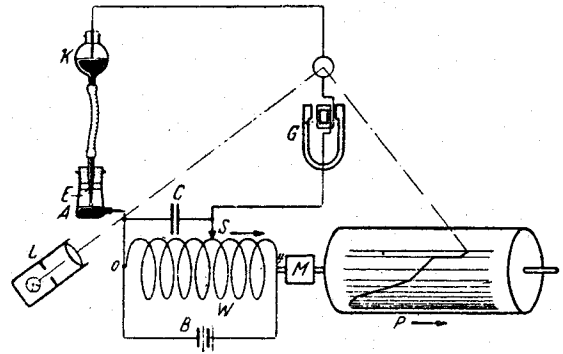
Διά να αποφύγωμεν την μεταφοράν των ιόντων και λάβωμεν καμπύλην οριζοντίαν πρὸς την τετμημένην, προσθέτομεν εἰς τὸ διάλυμα τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν ἠλεκτρολύτου μεγάλην περίσσειαν ἄλατος, τοῦ ὁποίου όμως τὰ ἰόντα πρὸς ἀναγωγὴν των ἀπαιτοῦσιν ὑψηλά δυναμικά. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον διὰ τῆς προσθήκης τοῦ ἄλατος ἡ έντασις τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος δέν αὐξάνει, διότι τὸ ἄλας δέν ἠλεκτρολύεται. Ἡ δρᾶσις όμως αὐτοῦ συνίσταται εἰς τὸ ὅτι τὰ ἰόντα συλλαμβανόμενα ὑπὸ τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, ὀδεύουν πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια, οὕτως ὥστε ἡ δρᾶσις τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου κατανέμεται μεταξύ τῶν ὑπὸ ἐξέτασιν ἰόντων καὶ τῶν εἰς πολὺ μεγάλην περίσσειαν ἰόντων τοῦ ξένου ἄλατος. Ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας μία αὐξήσις τῆς έντάσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου ἐπιπράζει κυρίως τὰ ξένα ἰόντα, ἅτινα δέν συμβάλλουσιν εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, καὶ οὐχὶ τὰ πρὸς ἰοντογράφειν. Κατὰ συνέπειαν προκύπτει έντασις ρεύματος ἀνεξάρτητος τῆς τάσεως, ὅπως πράγματι ἐπιθυμοῦμεν.

Ἄλλά καὶ μία ἄλλη βασικὴ συνθήκη πρέπει νὰ ἐκπληρωθῇ διὰ τὴν καλὴν λειτουργίαν τοῦ ἰοντογράφου.

Δέν εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορίζωμεν ταυτοχρόνως κατιόντα καὶ ἀνιόντα. Ἐπειδὴ όμως καθοδικὴ ἀναγωγὴ δέν εἶναι κἂν νοητὴ ἄνευ ταυτοχρόνου ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως, καθοδικὰ καὶ ἀνοδικὰ φαινόμενα ἐμφανιζόμενα ταυτοχρόνως θὰ ἦσαν ἱκανὰ νὰ παραμορφώσωσι τὴν κλιμακωτὴν μορφήν τῆς καμπύλης. Ἴνα καταστειλωμέν ὅσω τὸ δυνατόν περισσότερο τὴν δρᾶσιν τῆς ἀνόδου προκειμένου νὰ προσδιορίσωμεν κατιόντα, προσδίδομεν εἰς αὐτὴν μεγάλην ἐπιφάνειαν ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν κάθοδον. Τότε ἡ έντασις τοῦ διερχομένου ρεύματος, ἣτις εξαρτάται ἐκ τῆς ὀριακῆς ἐπιφανείας μεταξύ μετάλλου καὶ ἠλεκτρολύτου, θὰ ρυθμίζεται μόνον ὑπὸ τῶν φαινομένων περὶ τὴν κάθοδον, διότι αὕτη λόγω τῆς μικροτέρας τῆς διατομῆς θὰ παρουσιάζῃ μεγάλην ἀντίστασιν. Ὅταν ἐν κλειστὸν κύκλωμα ἀποτελεῖται ἀπὸ σειρᾶν ἀντιστάσεων διαφόρου τάσεως μεγέθους, τότε ἡ ὀλικὴ ἀντίστασις τοῦ κυκλώματος ὀρίζεται ὑπὸ τῆς μεγίστης ἀντιστάσεως ἀκριβῶς ὅπως καὶ εἰς μίαν ἄλυσιδωτὴν ἀντίδρασιν συνισταμένην ἐκ σειρᾶς ἀντιδράσεων, ἡ ὀλικὴ ταχύτης ὀρίζεται ὑπὸ τῆς βραδυτέρας ἀντιδράσεως.

Κατ' ἀκολουθίαν ἡ ἠλεκτρολυτικὴ κυψέλη, ἣτις χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἰοντογράφειαν, συνίσταται ἐκ μίας καθόδου ὑπὸ μορ-

φήν σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου ἐξ ὕδραργύρου. Εἰς τὴν κάθοδον προσδίδομεν μικρὰν ἐπιφάνειαν ἀφίνοντες τὸν ὕδραργυρον νὰ πίπτῃ διὰ μέσου τριχοειδοῦς σωλῆνος. Ἡ ἄνοδος ἀποτελεῖται ἐκ ποσότητος ὕδραργύρου εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου, ὃ δὲ ἠλεκτρολύτης περιέχει τὰ ὑπὸ ἐξέτασιν ἰόντα μὲ τὴν περίσσειαν τοῦ ξένου ἄλατος (σχ. 2).



Σχ. 2.

Ἡ εἰκὼν τοῦ σχ. 2 παριστᾷ σχηματικῶς τὴν διάταξιν ἐνὸς ἰοντογράφου. Τὸ δοχεῖον ΚΕΑ εἶναι ἡ ἠλεκτρολυτικὴ κυψέλη ἀποτελουμένη ἐκ τοῦ σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου ἐξ ὕδραργύρου Κ τῆς ἀνόδου Α εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου καὶ τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ διαλύματος Ε. Μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων Κ καὶ Α τίθεται διαφορὰ δυναμικοῦ λαμβανόμενη κατὰ τὴν ποτενσιομετρικὴν διάταξιν ἐξ ἐνὸς κυκλώματος περιέχοντος συσσωρευτὴν Β καὶ σύρμα ἀντιστάσεως W περὶ τοῦ ὁποίου εὐρίσκεται περιτυλιγμένον τὸ σύρμα μετατοπίζεται ὁ δρομέυς, κινούμενος ἐξ ἀριστέρων πρὸς τὰ δεξιὰ, ὅποτε αὐξάνει ἡ τιμὴ τῆς διαφορᾶς δυναμικοῦ μεταξύ τῶν ἠλεκτροδίων τῆς κυψέλης. Ἐπὶ τοῦ κυκλώματος τῆς κυψέλης ὑπάρχει εὐπαθὲς κατοπτρικὸν γαλβανόμετρον G δεικνύον τὴν έντασιν τοῦ ρεύματος ὄπερ διαρρέει τὸ κύκλωμα. Ἡ ἀπόκλισις τοῦ κατοπτροῦ καταγράφεται ὑπὸ φωτεινῆς ἀκτίνης ἐπὶ τυμπάνου φέροντος φωτοεπιπέδον τοῦ ὁποίου ἡ περιστροφή εἶναι συνδεδεμένη μετὰ τῆς περιστροφῆς τοῦ τυμπάνου τῆς ποτενσιομετρικῆς διατάξεως.

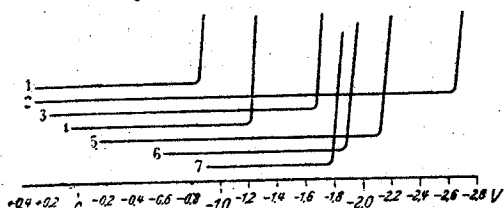
Εἰς πολλὰς περιπτώσεις παρατηρεῖται κατὰ τὴν ἰοντογράφειαν διαλυμάτων ἡ ἐμφάνισις μεγίστων ἀνωμάλου κατασκευῆς, ἅτινα διαταράσσουσι τὴν κανονικότητα τῆς κλιμακωτῆς καμπύλης. Διὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν μεγίστων αὐτῶν εἶναι κατὰ πᾶσαν πιθανότητα ὑπεύθυνοι αἱ δυνάμεις προσροφήσεως τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδραργύρου, διότι αὐταὶ ἐμφανίζονται ὅταν ἰοντογραφουῦνται ἰόντα ἡ μόρια μὲ σχετικῶς μεγάλον πλῶσιμον. Τότε κατὰ ἕνα οιονδήποτε ἄγνωστον τρόπον ἡ διάχυσις τῶν μορίων πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια ὑποβοηθεῖται ὑπὸ τῶν δυνάμεων τῆς προσροφήσεως, οὕτως ὥστε κατ' ἀρχὰς λαμβάνονται ἀνωμάλως ὑψηλὰ ρεύματα. Κατόπιν όμως ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ὕδραργύρου κορέννυται καὶ ἡ έντασις τοῦ ρεύματος ἐπαναπίπτει εἰς τὴν ἀρχικὴν τῆς τιμῆν. Κατὰ μίαν ἄλλην ἐκδοχὴν (Frumkin) τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐμφανίζεται δι' ὀρισμένας τιμὰς τοῦ δυναμικοῦ καὶ ὀφείλεται εἰς λεπτὸν κραδασμὸν τῆς σταγόνης τοῦ ὕδραργύρου, ἡ ὁποία ἐπιφέρει ἀνάδευσιν τοῦ ὕγρου καὶ ἐλάττωσιν τοῦ πάχους τῆς στιβάδος, διὰ μέσου τῆς ὁποίας πρέπει νὰ διαχυθῇ τὸ πρὸς ἀναγωγὴν ἰόν.

Ἄνεξαρτήτως όμως τῆς ἐρμηνείας τοῦ μνημονίου τῆς ἐμφανίσεως τῶν μεγίστων αὐ-

των, αποδεικνύεται ότι διά προσθήκης ούσιων αιτινες κορεννύουσι τὰς δυνάμεις προσροφήσεως του υδραργύρου, τὰ μέγιστα ταῦτα καταστέλλονται τελείως. Συνήθως προστίθενται θετικά ἢ ἀρνητικά κολλοειδῆ καθὼς καὶ οὐσίαι, αιτινες ἐλαττώνουσι τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν του υδραργύρου ἔναντι του ἠλεκτρολύτου, δηλαδὴ τριχοειδῶς ἐνεργοὶ οὐσίαι. Ἄρκει ἢ προσθήκη μικρᾶς μόνον ποσότητος τῶν οὐσιῶν αὐτῶν ἵνα καταστεῖλη τελείως τὴν ἐμφάνισιν μεγίστου.

Ἴνα προσδιορίσωμεν ἰοντογραφικῶς τὴν συγκέντρωσιν ἰόντων τινῶν, πρέπει νὰ εὕρωμεν τὸ κατάλληλον βασικὸν διάλυμα ἐντὸς του ὁποίου θὰ γίνῃ ὁ προσδιορισμὸς του ἄλατος. Ἄπο τὸ διάλυμα τοῦτο πρέπει νὰ ἀπαιτήσῃ τις ὅπως πρωτίστως καταστέλλῃ τὰ μέγιστα ἐκ προσροφήσεως καὶ δεύτερον ἀποφεύγῃ τὰς συμπτώσεις τῶν δυναμικῶν ἀναγωγῆς.

Ἡ ἀρχὴ καὶ τὸ τέλος τῆς λαμβανομένης καμπύλης ὀρίζεται διὰ του δυναμικοῦ ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς του ἀνιόντος καὶ κατιόντος του βασικοῦ διαλύματος.



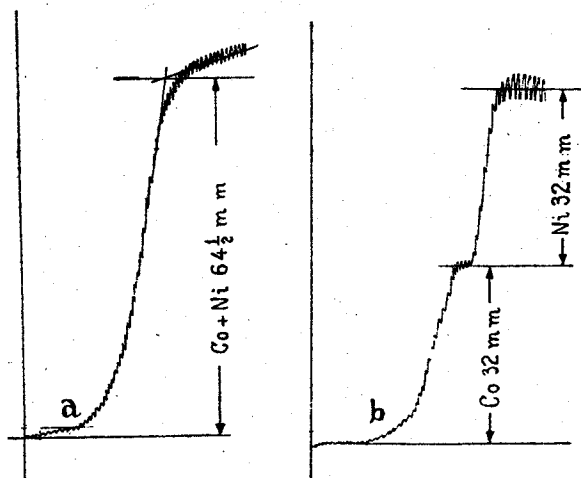
Σχ. 3.

Περιοχαὶ δυναμικοῦ ἰοντογραφικῶν βασικῶν διαλυμάτων. 1) Ὑπερχλωρίδιον ψευδαργύρου. 2) Νιτρικὸν ἄλας του τετραμεθυλαμμωνίου. 3) Θεϊκὸν ἀργίλλιον. 4) Ὑδροχλωρικὸν ὀξύ. 5) Ὑδροξείδιον του καλίου. 6) Κυανιοῦχον κάλιον. 7) Θεϊοῦχον ἀμμώνιον.

Εἰς τὸ σχ. 3 εἶναι ἀναγεγραμμέναί αἱ περιοχαὶ αὐταί, τὰς ὁποίας περικλείουσι τὰ βασικὰ διαλύματα. Παρατηροῦμεν, ὅτι τὸ νιτρικὸν ἄλας του τετρα-μεθυλο-αμμωνίου περιλαμβάνει τὴν μεγαλυτέραν περιοχὴν ἀπὸ + 0,4 μέχρι - 0,8 Volt. Διὰ τοῦτο χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων καὶ τῶν ἀλογόνων τὰ ὁποῖα ἔχουσι ὑψηλὸν δυναμικὸν ἀναγωγῆς. Ἄλλὰ δι' ἕκαστον συνδυασμὸν μεταλλῶν ἀπαιτεῖται ἄλλο βασικὸν ἄλας. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν χαλκοῦ, ψευδαργύρου, μαγανίου καὶ καδμίου π.χ. ἀπεδείχθη ὡς κατάλληλον βασικὸν διάλυμα ἕν διάλυμα νιτρικοῦ νατρίου εἰς τὸ ὁποῖον ἔχει προστεθῆ ζελατίνη. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν μολύβδου, κασσιτέρου, ψευδαργύρου καὶ χαλκοῦ, ἕν διάλυμα καυστικοῦ καλίου μὲ προσθήκην ζελατίνης.

Εἰς περιπτώσεις κοθ' ἄς τὰ δυναμικὰ τῶν δύο μετάλλων εἶναι ἀρκετὰ παραπλήσια, τότε καταφεύγομεν πρὸς προσδιορισμὸν εἰς τέχνασμα ἀποχωρισμοῦ τῶν δύο δυναμικῶν διὰ προσθήκης ἄλατος μετὰ του ὁποίου τὸ ἕτερον τῶν συστατικῶν σχηματίζει σύμπλοκον ἄλας. Διὰ σχηματισμοῦ συμπλόκου ἄλατος μετατοπίζομεν τὰ δυναμικὰ πρὸς ἀρνητικώτερας τιμὰς,

διότι ἡ ἐλευθέρᾳ ἐνέργεια αὐτῶν εἶναι μικροτέρα. Ὁ προσδιορισμὸς π.χ. του κοβαλτίου καὶ νικελίου γίνεται ἐντὸς βασικοῦ διαλύματος κυανιοῦχου καλίου (βλ. σχ. 4), ἔνθα ἐμφανίζονται δύο συγκεκριμέναι βαθμίδες.



Σχ. 4.

Παρόμοιον τέχνασμα ἐφαρμόζομεν εἰς τὸν προσδιορισμὸν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Ἐπειδὴ ἡ ἀναγωγὴ συνοδεύεται εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς μὲ πρόσληψιν ὑδρογόνου, τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς ἐξαρτᾶται πολὺ ἀπὸ τοῦ pH του διαλύματος, ὡς ἐμφανίζεται ἐκ του κάτωθι πίνακος :

Μηλεϊνικὸν ὀξύ 1,9 Volt } $P_H = 7$
 Φουμαρικὸν ὀξύ 1,7 Volt }
 Μηλεϊνικὸν καὶ φουμαρικὸν 0,54 V. καὶ $P_H = 1$

Ἡ ἐκλογὴ του βασικοῦ διαλύματος γίνεται τοιουτοτρόπως, ὥστε ἡ περιλαμβανομένη περιοχὴ νὰ εἶναι ὅσον τὸ δυνατόν μικροτέρα. Διότι τότε ἡ εἰς τὰ ἄκρα του σύρματος ἀντιστάσεως τιθεμένη διαφορά δυναμικοῦ εἶναι μικροτέρα, καὶ συνεπῶς ἡ ἀνάλυσις τῶν δυναμικῶν ἀναγωγῆς γίνεται λεπτομερῆς καὶ ἀποφεύγονται συμπτώσεις δυναμικῶν ἀναγωγῆς.

Μία ἐκ τῶν κυριωτέρων προϋποθέσεων διὰ τὸν ἀκριβῆ ποιοτικὸν προσδιορισμὸν διὰ του ἰοντογράφου εἶναι ὁ ἔλεγχος τῆς σταθερότητος τῆς τάσεως ἐπὶ του σύρματος δι' ἑνὸς βολταμέτρου. Ἐάν π.χ. ἡ τάσις του σύρματος μεταβληθῇ ἀπὸ 4 εἰς 3,9 βόλτ, τότε θὰ ἐλάμβανε χώραν φαινομενικὴ μετατόπισις τῶν δυναμικῶν ἀναγωγῆς τῶν ἰόντων, οὕτως ὥστε θὰ ἐξελαμβάνετο π.χ. τὸ κοβάλτιον ὡς ψευδάργυρος. Ἐπὶ πλέον πρέπει τὰ ἐξεταζόμενα διαλύματα νὰ εἶναι ἀρκετὰ ἀραιὰ, διότι εἰς περίπτωσιν πολὺ πυκνῶν διαλυμάτων, παρ' ὅτι γίνεται συνεχῆς ἀνανέωσις του υδραργύρου διὰ τῆς πτώσεως τῶν σταγόνων, ἐν τούτοις ἡ ἐπιφάνεια του υδραργύρου ἔχει ἀρκετὸν χρόνον νὰ ἀμαλγαμωθῇ. Ἴνα ἀποφύγωμεν τὰς ἀνωτέρω ἀβεβαιότητας ὡς πρὸς τὴν πραγματικὴν τιμὴν τῶν δυναμικῶν ἀναγωγῆς, προσθέτομεν εἰς τὸ ὑπὸ ἐξέ-

τασιν διάλυμα τούς λεγομένους οδηγούς, δηλαδή ιόντα γνωστού δυναμικού αναγωγής υπό τας έξεταζόμενας συνθήκας, ούτως ώστε να δυνάμεθα διά τόν προσδιορισμόν τών υπολοίπων να αναφερώμεθα εις τὰ δυναμικά τών οδηγών ως άφετηρίαν. Προκειμένου περι τοῦ ποσοτικού προσδιορισμοῦ τών έν διαλύσει εύρισκομένων μετάλλων παρίσταται πάντοτε ανάγκη νά λάβωμεν μίαν ρυθμιστικήν καμπύλην μέ διαλύματα γνωστής περιεκτικότητος, ούτως ώστε τὸ άγνωστον διάλυμα νά περιλαμβάνεται μεταξύ τών ύψων τών ρυθμιστικῶν αὐτῶν διαλυμάτων.

Ἐκ τῶν άνωτέρω λεχθέντων καθίσταται προφανές ὅτι τὸ πεδίου εφαρμογῆς τοῦ Ιοντογράφου περιορίζεται εις διαλύματα Ιόντων, τινά τῶν ὁποίων εἶναι γνωστά. Τὸ μειονέκτημα τοῦτο άντισταθμίζεται ἴσως τελείως διὰ τοῦ πλεονεκτήματος ὅτι ἡ διεξαγωγή μίαις Ιοντογραφικῆς ἀναλύσεως δέν συνεπάγεται ἀλλοίωσιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος, διότι τὰ τὸ διάλυμα διαρρέοντα ἠλεκτρολυτικά ρεύματα ἔχουσιν ἐλάχιστην τιμήν, ούτως ώστε μέ τὸ αὐτὸ διάλυμα νά εἶναι δυνατόν νά ἐπαναλάβωμεν πλείστας ὄσας μετρήσεις.

Ἄκριβῶς εις τὸ γεγονός τοῦτο, ὅτι ἡ ποσότης τῆς πρὸς ἀνάλυσιν οὐσίας δέν εἶναι ἀνάγκη νά εἶναι μεγάλη καί ὅτι δέν καταναλίσκεται, ὀφείλει ἡ Ιοντογραφία τὴν μεγάλην αὐτῆς εφαρμογὴν εις τὴν βιολογικὴν ἔρευναν. Ἐκ τῶν πολλῶν ἐργασιῶν, αἵτινες κατὰ τὰ τελευταία ἔτη ἐδημοσιεύθησαν ἐπὶ τοῦ πεδίου τούτου θά

ἀναφέρω μόνον μίαν πρόσφατον ἀνακοίνωσιν τοῦ Waldschmidt-Leitz, μαθητοῦ τοῦ Willstätter, ὅστις εὔρεν ὅτι τὰ Ιοντογραφήματα παθολογικῶν ὄρων καρκινωμάτων διαφέρουσι ριζικῶς τῶν φυσιολογικῶν ὄρων. Ἴσως ἐπὶ τῇ βάσει μίαις ἀπλής Ιοντογραφίσεως νά κατορθωθῇ ἡ ἔγκαιρος διάγνωσις τῆς ἀσθενείας αὐτῆς.

Παρατήρησις Κ. Δοσίου

Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ Ιοντογράφου ὡς μέσου ἐκκινήσεως διὰ ποιοτικὴν ἀνάλυσιν δέν εἶναι ἐπὶ τοῦ παρόντος ἐφικτή· δύνανται ὅμως οὗτος νά χρησιμοποιηθῇ ὡς ταχὺ καί ἀποτελεσματικόν μέσον εις βιομηχανικὰς ἀναλύσεις έν σειρᾷ, ὁπότε εἶναι ἕκ τῶν προτέρων γνωστά τὰ ἀνιχνευτέα καί προσδιοριστέα στοιχεία.

Ἡ μέθοδος, καίτοι ἄρκετά νέα, φαίνεται νά παρουσιάζῃ ἄρκετά εὐρὸ πεδίου δράσεως καί διῆ εις ἀπρόοπτους περιπτώσεις.

Τοιοῦτοτρόπως τελευταίως ὁ R. Brdicka (Συλλογὴ Τσεχοσλοβακικῶν Ἀνακοινώσεων 9, 76-80, 1937) παρουσιάζει ταχέϊαν μέθοδον ἀνιχνεύσεως καί προσδιορισμοῦ τοῦ ὑπερίτου ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$).

Ὁ ὑπερίτης δέν εἶναι ἀπ' εὐθείας Ιοντογραφικῶς ἐνεργός. Ἐάν μικρὰ ποσότης ζεσθῇ μετὰ NH_3 καί τὸ διάλυμα προστεθῇ εις ἀμμωνιακόν διάλυμα CO^{++} ρυθμισθὲν διὰ NH_4Cl , σαφές καταλυτικόν φαινόμενον σημειοῦται εις τὰς Ιοντογραφικὰς καμπύλας. Τὸ φαινόμενον συνίσταται εις τὴν πτώσιν τοῦ δυναμικοῦ ἀποθέσεως τοῦ H_2 καί προκαλεῖ ἐπὶ τῆς καμπύλης τὸ αὐτὸ κῆμα, ὅπως τὰ ὄργανικά ὀξέα, τὰ περιέχοντα τὴν ομάδα SH . Παρόμοιον ἀποτέλεσμα ἐπιτυγχάνεται μέ CO^{+++} (κοβαλταμίνη). Ἡ ἀντίδρασις ἡ ὀφειλομένη εις τὸν ὑπερίτην διαφέρει ἀπὸ τῆς τῶν ἀπλῶν θειοξέων, ὁμοιάζουσα περισσότερο εις τὴν τῶν πρωτεϊνῶν. Τὸ καταλυτικόν ἀποτέλεσμα παρουσιάζεται μέ ἐλάχιστας ποσότητας (2-3γ) τοῦ ὑπερίτου καί ἀδξάνει μέ τὴν συμπίκνωσιν. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου δύναται ἐμπειρικῶς νά προσδιορισθῇ. Συζητεῖται ἡ φύσις τοῦ προϊόντος ἀντιδράσεως μετὰ τῆς ἀμμωνίας.

C. A. 4906 (1937).