

ΤΟΥ ΑΥΤΟΥ

-
- Ἡ Ἐπιστήμη τῆς φύσεως παρ' Ὀμήρου..... 1891
Ueber die elektromotorischen Kräfte unlöslicher
und komplexer Salze (Separat-Abdruck aus
«Zeitsch. für phys. Chemie» XII, 3. 289... 1893
Ueber Tetrahydronaphtalsäure (Separat-Ab-
druck aus «Berichte der deut. chem. Ge-
sellschaft») XXVII, 15, 2694..... 1894

Ἡλδζεται ἀντὶ δραχ. 4.

Διὰ τοῦς κκ. ἑοικετίας δραχ. 2.

ΠΕΡΙ
ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑΣ

ΥΠΟ

ΚΩΝΣΤΑΝ. Δ. ΖΕΓΓΕΛΗ

Διὰ τῶν φυσικῶν Ἐπιστημῶν, χημικοῦ.

«Πάντα γίνονται κατ' ὁμοίωσιν»
(Ἡράκλειτος παρὰ Δ.Δ.Ι.Χ. 3).



ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ

ΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΟΝ «ΠΑΛΙΓΓΕΝΕΣΙΑΣ»

ΙΩΑΝ. ΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΥ

14— ΟΔΟΥ ΒΟΥΡΑΣ—14

1896

ΠΕΡΙ
ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑΣ

ΕΠΙ ΥΦΗΓΗΣΙΑ, ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΥΠΟ

ΚΩΝΣΤΑΝ. Δ. ΖΕΓΓΕΛΗ

Δι τῶν Φυσικῶν Ἐπιστημῶν, χημικοῦ.

Ἡ δόξα γίνεσθαι κατ' ἐκτίμησιν.
(Ἡράκλειτος κατὰ Δ.Δ.Ι.Χ. θ')



ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ

ΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΟΝ «ΠΑΛΙΤΤΕΡΕΙΑΣ»

ΙΣΑΝ. ΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΥ

44-- ΟΔΟΥ ΒΟΡΡΑ--14

—
1896

ΤΗ: ΙΕΡΑ: ΜΟΙ

ΤΟΥ ΠΑΤΡΟΣ ΜΝΗΜΗ:

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τὴν ὑποβολὴν τῆς παρουσίης ἐργασίας, ὡς ἐπὶ ὑψηλῆς διατριβῆς τοῦ μαθήματος τῆς γενικῆς χημείας, καθῆκον ἡγοῦμαι ἐπιβαλλόμενον νὰ συνοδεύσω δι' ἐπεξηγηματικῶν τιῶν, ἀφορώντων τὴν τε ἐκλογὴν τοῦ θέματος καὶ τὸν τρόπον καθ' ὃν τοῦτο ἐπραγματεύθην.

Ἐίνε ἀληθὲς ὅτι ἐν τῇ παρουσίᾳ πολὺ ὑπερέβην τὸν ὑπὸ τοῦ κανονισμοῦ ἀπαιτούμενον τυπογραφικὸν χῶρον, διότι καίτοι κατ' ἀρχὰς ἐσκέφθην νὰ ὑποβάλλω σύντομόν τινα πρωτότυπον ἐργασίαν, ἐπὶ εἰδικοῦ τινος θέματος, οἷας ἐν ἀλλογλώσσοις περιοδικοῖς μέχρι τοῦδε ἐδημοσίευσα, βραδύτερον ὅμως μετέβαλον γνώμην σκεψθεῖς, ὅτι διὰ τῆς ἐπὶ ὑψηλῆς διατριβῆς, οὐ μόνον ἡ ἐπὶ τὴν ἐπιστήμην ἐπίδοσις τοῦ ὑποψηφίου ζητεῖται νὰ πιστωθῆ, ἀλλὰ καὶ ἂν οὗτος τῶν ἀναγκασιούτων τῶν διδάξοντι ἐφοδίων συστηματικῆς καὶ μεθοδικότητος εὐμοιρῆ.

Ἐκ τούτων τῶν σκέψεων ὀρμώμενος, ἔλαβον ὡς θέμα τὸ τῆς «χημικῆς συγγενείας», οὐ μόνον διὰ τὴν μεγίστην σπουδαιότητα αὐτοῦ ἐν τῇ χημείᾳ κατάλληλον πρὸς εὐρύτεραν μελέτην καὶ ἀνάπτυξιν, ἀλλὰ καὶ διὰ τὴν σπανιότητα τῆς σχετικῆς βιβλιογραφίας, καθ' ὅσον, ὅσον ἡμεῖς τοῦλάχιστον γνωρίζομεν, ἀπὸ τοῦ 1867, ὅτε ἐδημοσιεύθη ἡ κλασικὴ τῶν δύο τῆς Σουηδίας σο-

φῶν καθηγητῶν Guldberg καὶ Waage ἔργασια, (Etudes sur les affinités chimiques, Christiania 1867) δι' ἧς νέα ἀσφαλῆς ἐδόθη διεύθυνσις εἰς τὰς εἰκῆ διαπορευομένης διαφόρους σχετικὰς θεωρίας, οὐδεμία αὐτοτελῆς πραγματεία περὶ χημικῆς συγγενείας ἐν ταῖς γνωστοτέραις τῶν εὐρωπαϊκῶν διαλέκτων ἔχει γραφῆ· ἐνῶ, τὸ μὲν διὰ τῶν νεωστῶ ἀναπτυχθειῶν σπουδαιωτάτων θεωριῶν, τῆς θεωρίας τῶν διαλύσεων τοῦ Van't Hoff (1887) καὶ τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ Arrhenius (1887) καὶ τῶν προόδων ἃς ἡ θερμοχημεία καὶ ἡ ἠλεκτροχημεία ἐπ' ἐσχάτους ἐπετέλεσαν, τὸ δὲ διὰ τῆς συσσωρεύσεως πολυτίμου πειραματικοῦ ὕλικου, τοσοῦτον ἐπεχύθη φῶς εἰς τὸ τέως ἐν σκοτίᾳ παρηκκλισμένον, ἕνεκα τῆς ἐπ' ἄλλα τροπῆς τοῦ χημικοῦ κόσμου, σπουδαιωτάτου τοῦτο ζήτημα, καὶ τοσοῦτον ἐπλουτίσθη τοῦτο διὰ πολυπληθῶν παρατηρήσεων, ὥστε ἡ συγγραφή αὐτοτελοῦς ἔργον, τὴν χημικὴν συγγένειαν πραγματευομένου καὶ ἐδραζομένου ἐπὶ τῶν τοιούτων προόδων τῆς χημείας, περὶ ὧν ἀνεφέρομεν, θὰ ἦτο οὐ μόνον εὐκαταία ἀλλ' ἴσως οὐδὲ ἀχρηστος.

Ἐν τῇ παρουσίᾳ μελέτῃ ἐλήφθη ὑπ' ὄψει ἅπανα ἡ νεωτέρα βιβλιογραφία, μέχρι τῶν ἔρχων τοῦ μηνὸς Ὀκτωβρίου ἔ. ἔ. καὶ δὴ αἱ νεώταται σχετικαὶ ἔργασια αἱ ἐν τοῖς διαφόροις χημ. περιοδικοῖς κατὰ τὸ διάστημα τοῦτο δημοσιευθεῖσαι, εἰς ἃς ἐκάστοτε παραπέμπομεν· ἐκ τούτων ἰδιαίτατα ἀναφέρομεν τὰς δημοσιευθείσας ἐν τῷ γνωστῷ, τῶν δύο περιπτώσεων χημικῶν Van't Hoff καὶ Ostwald, περιοδικῶν, Zeitschrift für physikalische Chemie, ὅπερ πύτυχσε νὰ φιλοξενήσῃ ἐν αὐτῷ τὰς σπουδαιωτάτας τῶν νεωτάτων θεωριῶν καὶ παρατηρήσεων, δι' ὧν τοσοῦτον διελευκάνθη τὸ περὶ χημ. συγγενείας ζήτημα.

Τὸ ἱστορικὸν μέρος διεξήχθη ἐν πάσῃ δυνατῇ συντομίᾳ, ἐν αὐτῇ γενομένου λόγου μόνον περὶ τῶν θεω-

ριῶν δεῖσαι ἤσκησαν ἐπιρροήν τινα ἀξίαν λόγου ἐπὶ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν κατὰ τὴν χημ. συγγενείαν.

Μετὰ τὸ ἱστορικὸν μέρος, ἔπεται ἡ συστηματικὴ ἀνάπτυξις τῶν διαφόρων θεωριῶν καὶ πειραματικῶν ἐρευνῶν καὶ ἡ κατὰ ταύτας ἐξηγήσις τῶν πολυπλόκων τῆς χημ. συγγενείας φαινομένων, μεθ' ὧν ἐν τέλει ἀπὸ γενικωτέρας ἀπόψεως ἐξετάζεται ἡ σχέση τῆς χημικῆς συγγενείας πρὸς τὴν ἐνέργειαν ἐν γένει καὶ τὰς διαφόρους ταύτης μεταβολάς.

Πλὴν τῆς ἐκ τῶν πηγῶν συλλογῆς καὶ ἐπεξεργασίας τῆς ὕλης, καθ' ὃν ἐνομίσαμεν προσφορότερον τρόπον, καὶ τῆς κριτικῆς διασκοπήσεως τῶν σχετικῶν θεωριῶν, ἡ παρούσα περιεχίει ἴδιαν πρωτότυπον ἔργασίαν πλὴν ἄλλων τὰ ἐπόμενα, ἔξ ὧν τινα μὲν ἐν γερμανικοῖς περιοδικοῖς ἔχουσιν ἥδη δημοσιευθῆ, ὡς ἡ ἀνάπτυξις τῆς στενῆς σχέσεως τῆς χημ. συγγενείας πρὸς τὰ φαινόμενα τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως καὶ ἡ πειραματικὴ ἐφαρμογὴ τῶν μετρήσεων τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως, πρὸς εὔρεσιν τῶν κατὰ τὸν σχηματισμὸν ἀδιαλύτων καὶ πολυπλόκων ἀλάτων χωροσῶν ἀντιδράσεων (σελ. 136—140), βλῆτε Zeitschrift für phys. Chemie 12, 298—313, 1893· ὁμοίως Berichte der d. Ch. Gesellschaft 27, N° 11, 381—382, 1894, καὶ ἄλλα ἅπανα τὸ πρῶτον ἥδη δημοσιεύονται, ὡς τὰ ἐξῆς.

Θεωρία καὶ ἐξηγήσις τῶν καταλυτικῶν φαινομένων τῶν ὀξέων καὶ βάσεων, ἐπὶ τῆς θεωρίας τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τῶν διαλύσεων εἰρηδομένη καὶ ἐπάγουσα τὰ ρηθέντα φαινόμενα εἰς τοὺς γνωστοὺς τύπους τῆς χημ. ἰσορροπίας κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν ἀλάτων (σελ. 115—120).

Ἀνάπτυξις τῆς βαθυτέρας σχέσεως τῆς χημ. συγγενείας πρὸς τὴν ἔλκν, χαρακτηρισμὸς τοῦ μέρους ὅπερ διαδραματίζει ἡ ἔλκν ὡς χημικὸς παράγων (σελ. 123—124), καὶ θεωρία τοῦ τρόπου

καθ' ὃν αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις χωροῦσθε (Σελ. 124—125).

Πειραματικὴ ἐφαρμογὴ τῶν μετρήσεων τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως καὶ ἀναλυτικὴ ἐκ παραλλήλου ἔρευνα, πρὸς ἐξήγησιν διαφόρων ἀνωμαλιῶν παρατηρηθεισῶν ἐπὶ τινῶν ἀλάτων τοῦ ψευδαργύρου, δι' ὧν ἐνδείκνυται ἔτι μᾶλλον ἡ σχέσις τῶν φαινομένων τῆς χημ. συγγενείας πρὸς τὰ τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως, περὶ ἧς ἀνωτέρω εἴπομεν (Σελ. 140—143).

Ἀνάπτυξις νέας μεθόδου ποσοτικῆς ἀναλύσεως διὰ τῶν μετρήσεων τῆς ἠλεκτρογενετικῆς τῶν στοιχείων δυνάμεως (Σελ. 143—144) κτλ.

Ἐγράφον μὲν τὸ Ὀκτωβρίῳ 1895.

ΚΩΝΣΤ. Δ. ΖΕΓΓΕΛΗΣ.

ΜΕΡΟΣ Α΄.

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΚΑΙ ΚΡΙΤΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΙΣ
ΤΩΝ ΠΕΡΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑΣ ΘΕΩΡΙΩΝ

I

ΠΕΡΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑΣ ΕΝ ΓΕΝΕΙ

Χημικὴν συγγένειαν ἐκάλεσαν τὴν αἰτίαν τῶν χημικῶν φαινομένων. Ὁ σίδηρος, ὁ χαλκὸς καὶ τὰ πλεῖστα τῶν μετάλλων, ἐν ταπεινῇ ἢ ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ, ἐνοῦνται μετὰ τοῦ ὀξυγόνου τῆς ἀτμοσφαιρας σχηματίζοντα νέα σώματα, σύνθετα, τὰ ὀξειδια· ὁμοίως ἐνοῦνται μετὰ χλωρίου, βρωμίου, ἰωδίου σχηματίζοντα χλωριούχους, βρωμιούχους κτλ. ἐνώσεις, ἅτινα εἶνε νέα ὅλως σώματα δι' ἐπικολαίᾳς ἐξετάσεως οὐδέτερον τῶν ἀρχικῶν ὑπενθυμίζοντα.

Τὸ κάλιον, τὸ νάτριον καὶ ἕτερα τῶν μετάλλων, ἐν ἐπαφῇ ἐρχόμενα μετὰ τοῦ ὕδατος, ἐνοῦνται μετὰ τοῦ ὕδροξυλίου αὐτοῦ καὶ σχηματίζουσι τὸ ὕδροξείδιον τοῦ καλίου κτλ., τοῦτο πάλιν ἐνοῦται μετὰ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος σχηματίζον ἐκ τῶν δύο ἀνομοειδῶν τούτων συστατικῶν, τῆς μὲν βίαςως, τοῦ δὲ ὀξέος, οὐδέτερον σῶμα, τὸ γνωστὸν ἄλας ἀνθρακικῶν κάλιον· τὸ τελευταῖον τοῦτο πάλιν, μεταβάλλεται εἰς ὕδροχλωρικόν,θεικόν κτλ. ὅταν ἐπιδράσῃ ἐπ' αὐτὸ τὸ ἀντίστοιχον ὀξύ, ἐκδιωκόμενον τοῦ ἀσθενέστερον πρὸς τὸ κάλιον ἔχοντος, ἀνθρακικοῦ ὀξέος, ὑπὸ τοῦ ἰσχυροτέρου, ὕδροχλωρικοῦ, θεικοῦ κτλ. Τοιαῦτα καὶ ὀ-

μοια φαινόμενα αποδιδόμεν εις ιδιαίτεραν τινά δύναμιν τὴν *χημικὴν συγγένειαν*, δύναμιν ἐκλεκτικὴν, ἥτις κατὰ τὴν σύμφυρον τῶν στοιχείων τῆς ὕλης φέρει τὰ μὲν ἐπὶ τὰ ἕτερα καὶ ταῦτα πάλιν ἐπ' ἄλλα, ἀπεργαζομένη εἰδὸς τι ἰσορροπίας ἐν τῇ ὕλῃ, χημικῆς ταύτης, ἧς συνέπεια αἰ πολυμοικίαι καὶ ἄπειροι μορφαὶ ἅς αὐτὴ λαμβάνει, ἐξ ἐλαχίστου ἀριθμοῦ στοιχείων ἀποτελουμένη καὶ δι' αὐτῶν πληροῦσα τὸ σύμπα.

Ἄποια τις ἡ φύσις τῆς δυνάμεως ταύτης, ὅμοιοι οἱ τρόποι καθ' οὓς αὕτη δρᾷ, ὅποια αἱ μορφαὶ ὑφ' οὓς ἐμφανίζεται ἡμῖν, τὸ μέγεθος αὐτῆς, ἡ ἐπίδρασις ἐπ' αὐτῆς τῶν λοιπῶν ἐξωτερικῶν ὄρων, ἦτοι τῆς μάζης, τῆς θερμοκρασίας, τῆς ἠλεκτρικῆς, τῆς πίεσιος κτλ. εἶνε τὰ ζητήματα περὶ ἅτινα θὰ ἐνδιατρίψωμεν ἐν τῇ παρούσῃ πραγματείᾳ.

Καὶ ὅσον μὲν ἀφορᾷ τὸ μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας καὶ τὰς μορφὰς καὶ τοὺς ὄρους ὑφ' οὓς ἐμφανίζεται καὶ δρᾷ, ἡ ἐπιστήμη πολλὰ δύναται νὰ διαλευκάνῃ ἡμῖν, ἰδίως διὰ τῶν ἑρευῶν τῶν νεωτέρων καὶ νεωτάτων χρόνων ὅσον ὁμως ἀφορᾷ τὴν φύσιν αὐτῆς, ἡ ἐπιστήμη εὐρίσκειται εἰσέτι πρὸ αἰνίγματος οὐτινος τὴν λύσιν δὲν εὖρον εἰσέτι τελείως σαφῆ, αἱ κατὰ καιροὺς προταθεῖσαι γνώμαι καὶ εἰκασίαι καὶ αἱ μέχρι τοῦ νῦν καταβληθεῖσαι προσπάθειαι. Οὕτε τῶν ἀρχαίων Ἑλλήνων φιλοσόφων τὸ μέγα πνεῦμα, οὔτε τοῦ Νεύτωνος τὸ βαθύ βλέμμα, οὔτε τοῦ Berthollet ἡ ὀξεῖα διάνοια, οὔτε τῶν μεγίστων ἰσροφανῶν τῆς χημείας ἡ ἐνδείλχης ἑρευνα καὶ ἡ βαθεῖα μελέτη, κατῴρθωσαν νὰ σαφηνίσωσιν ἐπαρκῶς τὸ σκοτικὸ περιβεβλημένον πρόβλημα τοῦτο· πάντες οἱ ἐπιχειρήσαντες νὰ ἐξηγήσωσιν αὐτὸ ἠστόχησαν, εὐφραντάσθους μόνον ἀλλὰ μὴ πείθουσας ἐξηγήσεις δόσαντες. Οὐχ ἥττον ἀν δὲν ἠδυνήθη ἡ ἐπιστήμη ν' ἀνεύρῃ τὸ ἀπόκρυφον αἶτιον τῶν χημικῶν φαινομένων, ὅποῖόν τι εἶνε, δι' ἐπιμελοῦς ὁμως ἐργασίας ἀνεκαλύψεν ἡμῖν πεδῖον πᾶμπλουτον πολυτίμων παρατηρήσεων συλλεγεῖσάν διὰ τῶν πολυμέσων κόπων μεγάλων χημικῶν, οἵτινες οὐδένος φαινομένου τὴν ἑρευναν ἠμέλησαν δυναμένου καὶ ἐλαχιστόν τι νὰ εἰσφέρῃ εἰς τὴν γνῶσιν, ἀνμὴ τῆς φύσεως αὐτῆς ταύτης τῆς χημ. συγγενείας, τῆς φύσεως τοῦλάχιστον τῶν δυνάμεων δι' ἧν αὕτη ἐκδηλοῦται,

κατὰ τὰς διαφόρους χημικὰς μεταβολάς, καὶ τοῦ τρόπου καθ' ὃν αὕτη κατὰ ποσὸν καὶ ποῖον ἐκδηλοῦται.

Εἶνε δὲ καὶ τοῦτό τι καὶ οὐ σμικρὸν, οὐδὲ δύναται τοῦ φυσικοῦ διφροῦ ὁ ὀφθαλμὸς νὰ διελᾷ διὰ μᾶς τὴν μακρὰν καὶ ἀνόμαλον τῆς ἀληθείας ὁδὸν καὶ νὰ φθάσῃ ἀμέσως δι' ἑνὸς γιγαντίου ἄλματος εἰς τὴν πρώτην τῶν γεγονότων αἰτίαν· τοῦτο ἐν οὐδεμίᾳ ἐπιστήμῃ κατῴρθωθη, διότι καὶ ἡ ἀστρονομία ἂν ἀνεκαλύψῃ τοὺς θεωματικούς νόμους τῆς ἀρμονικῆς λειτουργίας τῆς τοῦ σύμπαντος μηχανῆς, καὶ τὴν κινητήριον δύναμιν ταύτης, τὴν τῆς ὕλης ἔλξιν, ἂν ἡ φυσικὴ ἱστορία κατῴρθωσεν ν' ἀνεύρῃ τοὺς τρόπους τοῦ μετασηματισμοῦ τῶν ἐνοργάνων ὄντων, οὐδὲν τι πλέον κατῴρθωσαν τῆς χημείας, ἥτις ἤδη γνωρίζει ὑπὸ ποίους ὄρους λαμβάνουσι χώραν τὰ φαινόμενα τῆς χημικῆς συγγενείας, ὅποια αἱ ἰδιότητες ταύτης, πότε, πῶς καὶ κατὰ πόσον ἐνεργεῖ αὕτη κατὰ τὴν μίξιν τῶν διαφόρων σωμάτων μετ' ἀλλήλων· διότι ναὶ μὲν ἡ τελευταία αὕτη ἀδυνατεῖ νὰ μᾶς εἴπῃ ὅποια τις ἡ τῆς χημικῆς συγγενείας τῆς ἀπεργαζομένης πάντα τὰ χημικὰ φαινόμενα, μυχία φύσις καὶ πῶθεν αὕτη προέρχεται, ἀλλὰ καὶ ἡ ἀστρονομία δὲν δύναται νὰ μᾶς ἐξηγήσῃ τὴν φύσιν τῆς ἔλξεως καὶ ἡ φυσικὴ ἱστορία πολὺ ὀλιγώτερον δύναται νὰ μᾶς διαφωτίσῃ περὶ τοῦ αἰτίου τῆς ζωῆς τῶν ὄντων.

Ἄποσδῆποτε εἶνε ἡ *χημικὴ συγγένεια* ἡ ἐν τῇ ὕλῃ φερομένη ἐκίνη δύναμις, ἥτις κατ' ἐξοχὴν ἰσπτάται τὸ διαφερὸν τῆς χημείας, ἡ δύναμις ἧς μόνον ἡ τελεία μελέτη καὶ ἑρευνα δύναται ἀσφαλῶς νὰ κατατάξωσι τὴν χημείαν ἐν τῇ χορείᾳ τῶν θετικῶν ἐπιστημῶν, διότι διὰ τῆς γνώσεως ταύτης μόνον ὁ χημικός θὰ δυνήθῃ νὰ ὄρσῃ σαφῶς καὶ νὰ προὐθῇ μάλιστα ὅλας τὰς δυνατάς μεταμορφώσεις τῆς ὕλης ὑπὸ τῶν ἐκάστοτε περιστοιχοῦντων αὐτῇ χημικῶν καὶ φυσικῶν ὄρων.

II

ΠΡΩΤΑΙ ΕΡΕΥΝΑΙ ΠΕΡΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑΣ

Bergmann—Berthollet.

Ἡ λέξις *χημικὴ συγγένεια* (affinitas) εἰσῆχθη ἐν τῇ χημείᾳ τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Ἀλβέρτου Μάγνου, ὅστις θεωρεῖ χημικὰ συγγενῆ τὰ ὁμοίως φύσεως καὶ ἰδιοτήτων σώματα· ἀμείως ὁμοῦ κατόπιν παρατηρήθη, ὅτι οὐχὶ τὰ ὁμοίως ἀλλὰ τ' ἀνομοιοτάτης φύσεως σώματα ἔχουσι τάσιν πρὸς τὸ ἐνοσθαι μετ' ἀλλήλων· ἡ λέξις οὐχ ἦντον διευτηρήθη· Ἐπὶ τῆς φλογιστικῆς ἤδη ἐποχῆς πλείστοι χημικοὶ ἐσπούδασαν καὶ ἐγνώρισαν τὰ φαινόμενα τῆς ἀντιδράσεως τῶν ὀξέων καὶ βάσεων ἐπ' ἀλλήλα. τῆς σχέσεως τῶν μετάλλων πρὸς τὰ ἅλατα αὐτῶν καὶ καθιζῆς, καὶ ἐζήτησαν νὰ καταλιζῶσι τὰ διαφορά σώματα ἀναλόγως τῆς χημικῆς συγγενείας ἐκάστου, καὶ πίνακας ὑπὸ τοιοῦτον πνεῦμα ἐνώρις συνετάχθησαν, ὡς οἱ τοῦ Geoffroy (1718) ὑπὸ τῆς γαλλικῆς ἀκαδημίας δημοσιευθέντες· ἐν τοῖς πίναξι τοῦτοις, ἐφέροντο τὰ σώματα ὑπὲρ ἀλλήλα κατὰ λόγον τῆς μείζονος ἐνωτικῆς τάσεως τοῦ μὲν πρὸς τὸ δέ, τοῦ σφαιστεύρου δ' ἕνεκα παραβίτονεν τοιοῦτον τινὰ (1).

Θεικὸν ὀξύ	Στερεὸν ἀλκαλι
Στερεὸν ἀλκαλι	Θεικὸν ὀξύ
Ἰγρὸν ἀλκαλι	Νιτρικὸν ὀξύ
Ἀπορροφητικὴ γῆ	Ἰθροχλωρικὸν ὀξύ
Σιδηρός	
Καλκός	Ὄξος
Ἄργυρος	Θεῖον

Ἐπὶ μακρὸν ἡ χημεία ἠρκέσθη εἰς τοὺς ἀτελεῖς τοιοῦτους πίνακας συμπληρωθέντας καὶ ἐρμηνευθέντας ἐκάστοτε ὑπὸ τῶν δο-

κιωτέρων τῆς τότε ἐποχῆς χημικῶν, οἵτινες ἰδίᾳ ἐζήτησαν νὰ ἐισδύσωσιν εἰς τὴν φύσιν αὐτῆν τῆς μυστηριώδους δυνάμεως πολλὰ παράτολμα ἢ εὐφυῆ εἰκάζματα ἐξενεγκόντες.

Ὁ Boyle ἀπέδωκε τὴν χημικὴν συγγένειαν εἰς ἔξι μιν ματαξὺ τῶν μοριδίων τῆς ὕλης, ἔξι μιν ἐξαρτωμένῃν τὸ μέγεθος, ἐκ τῆς μορφῆς καὶ θέσεως τῶν μοριδίων τούτων· αἰσθητοτέραν ἀπαρέσταν τῆς χημ. συγγενείας ἐφαντάσθη ὁ Lemoiry· οὗτος ἀπέδωκε τῇ ἐπι ὄψατι ἔξι μιν καὶ μετ' ἀλλήλων ἔνωσιν τῶν ἀντιθέτων στοιχείων εἰς τὴν διάφορον μορφήν αὐτῶν, φαντασθεὶς ἐπὶ τὸ φυσικώτερον, τὰ μὲν ὀξέα τὰ δὲ κοίλα καὶ τὰ ὀξέα πρὸς πλείωσιν τῶν κοιλοτήτων τῶν ἑτέρων φερόμενα καὶ μετ' αὐτῶν συσφηνούμενα εἰς νέας ἐνώσεις.

Ἐτεροι, καὶ οὗτοι σφράτατοι, δὲν ὠκνησαν νὰ ταυτίσωσι τὴν χημ. συγγένειαν αὐτὸ τοῦτο μὲ τὴν βαρύτητα ὡς ὁ Buffon καὶ αὐτὸς ὁ Bergmann, ὅστις τὴν διαφορὰν τῆς ἐκφάνσεως τῶν χημικῶν φαινομένων ἀπὸ τῆς τῶν φαινομένων τῆς βαρύτητος, ἐζήτησε νὰ κολάσῃ ἀποδώσας αὐτῆν εἰς τὸ ἐλάχιστον τῆς ἀπ' ἀλλήλων ἀποστάσεως καὶ τὴν διάφορον μορφήν τῶν μοριδίων τῆς ὕλης. Μεθ' ὅλον τὸ σφαιρὸν τῆς βάσεως τῆς θεωρίας αὐτοῦ, ὁ Bergmann καὶ μετ' αὐτὸν ὁ πολὺς Berthollet, πλείστα ὅσα σκοτεινὰ σημεῖα τοῦ προκειμένου θέματος καθύλασαν διὰ τῆς διαγωγῆς αὐτῶν διανοίας καὶ τῶν ἐξῶν ἐργασιῶν των. Παράδοξον φανταί ἡμῖν τοῦτο, πῶς ἐνφ' ὁ Bergmann ἐταύτισεν, ἰσραλμῆως, τὴν χημικὴν συγγένειαν πρὸς τὴν παρακώσμιον ἔξι μιν, δὲν ἤχθη τοῦλάχιστον εἰς τὸ ἄμισον συμπέρασμα, ὅτι ἡ χημικὴ συγγένεια ὡς καὶ ἡ ἔξι μιν ἐξαρτάται καὶ αὐτὴ ἐκ τῆς μάξης τῶν δρώντων σωμάτων, ἀλλὰ τὸναντίον ὡς κυρίαν ἀρχὴν τοῦ συστήματος αὐτοῦ ἔθετο τὴν ἀνεξαρτησίαν τῆς χημικῆς συγγενείας ἀπὸ τῆς μάξης· καὶ εἰς ἕτερον οὐσιώδες ὑπέπεσε σφάλμα ὁ Bergmann, ἕνεκα ἰδίως τοῦ ἀτελοῦς τῆς περὶ συστάσεως τῶν ἁλάτων κρυσταλλοῦσθαι θεωρίας· ἐρευνῶν δὲ τῆς σχέσεως τῶν ὀξέων καὶ βάσεων πρὸς ἀλλήλα καὶ τὰ τὸ σχηματισμοῦ τῶν ἁλάτων, ἤχθη εἰς τὸ συμπέρασμα τοῦ ὅτι, ὀξύ τι τοσοῦτω ἰσχυροτέραν κέκτηται τὴν χημικὴν συγγένειαν πρὸς τινα βάσιν, ὅση μείζον ποσὸν τῆς

(1) Geoffroy, tables des rapports. Paris 1718.

τελευταίας δύναται νὰ κρίσῃ πρὸς σχηματισμὸν οὐδετέρου ἄλλως· ὁ Bergmann πρῶτος ἀνεγνώρισεν ὅτι δὲν ἦτο δυνατόν νὰ ὀρισθῇ ἀπόλυτος ἀξία τῆς χημικῆς συγγενείας δι' ἕκαστον σῶμα, ἀλλὰ σχετικὴ μόνον, ὑπὸ τοιοῦτον δι' πνεῦμα καθήρτισε κατόπιν πολλῶν καὶ ἀξίων λόγου πειραμάτων καὶ πίνακα τῆς σχετικῆς χημ. συγγενείας τῶν σωματίων.

Πολὺ σαφέστερον καὶ ἀκριβέστερον διηρμήνησεν τὸ ζήτημα ὁ Berthollet. Ὁ Berthollet διὰ τοῦ ἔργου αὐτοῦ *Essai d'une statique chimique* (1803) ἐξήνεγκε τὰς πρῶτας ἀσφαλεῖς καὶ ἐπιστημονικὰς ἰδέας, συλλέξας ἐπιμελῶς πάσας τὰς πρὸ αὐτοῦ γενομένας ἰρεύναις καὶ σχηματίσας πλήρη θεωρίαν τῆς χημ. συγγενείας, ἐν ἣ διαπρέπει ἡ ἀρχή, τῆς ὁποίας, ἐπι μακρῶν χρόνων εἰς λήθην περιπεσοῦσης, ἐπέπρωτο βραδύτερον πολὺ ἐκ νέου νὰ κυρωθῇ ἡ ἀλήθεια, δηλαδὴ ὅτι κατὰ πάσαν χημικὴν ἀντιδράσιν· ἡ ἐνέργεια τῆς χημικῆς συγγενείας εἶναι ἀνάλογος τῆς μάζης τοῦ θε χημικῶν ἔργων σώματός τεως εἶνε τὸ γινόμενον τῆς μάζης. ἐπὶ σταθερῶν ἔστω διὰ πᾶν εἶδος ἕλης ποσότητα, τὴν χημικὴν συγγένειαν, τῶν ἐξωτερικῶν ὄρων, ὅλα ἡ θερμοκρασία, ἡ πίεσις, ἡ διαλυτότης κτλ. μενόντων τῶν αὐτῶν. Τὴν ἀρχὴν τῆς ἐξαρτήσεως τῆς χημ. συγγενείας ἀπὸ τῆς μάζης, ἥτις ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς περὶ χημ. συγγενείας ἰρεύνης, πρῶτος κυρίως ἐξήνεγκεν ὁ Wenzel τῷ 1777, περὶ τῶν ἔργασίων τοῦ ὁποίου βραδύτερον ἐν τῷ οἴκῳ μέρει γενήσεται λόγος. Ἀνεξαρτήτως ὅλων τοῦ Wenzel, ἐξήνεγκε μετέπειτα τὴν αὐτὴν ἀρχὴν καὶ ὁ Berthollet, ὅστις τοὺς νόμους τῆς χημ. συγγενείας καθώρισεν μόνον ἐπὶ τῶν ἐν διαλύσει διατελουσῶν οὐσιῶν· ὅταν τὰ σῶματα μετεβαίνω· εἰς τὴν στέρεάν καὶ αἴριον κατάστασιν ἔπανον ὑπακούοντα εἰς αὐτοὺς· καὶ ὁ Berthollet, ὡς ὁ Bergmann, ἀπισθῆνατο, ὅτι ἀδύνατον ἦτο νὰ ὀρισθῇ ἡ ἀπόλυτος ἀξία τῆς χημ. συγγενείας, διότι κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις σπουδαῖον μέρος λαμβάνουσι καὶ αἱ φυσικαὶ ιδιότητες τῶν μεταβαλλομένων ἢ σχηματιζομένων οὐσιῶν, αἵτινες ἐπιδρῶσιν ἐπὶ τὸ ἀποτέλεσμα τῆς χημικῆς συγγενείας. Καίτοι ἐξ εὐπαγοῦς εἶχετο ἀρχῆς, ὁ Berthollet, τῆς ἐξαρτήσεως τῆς χημ. συγγενείας ἀπὸ τῆς μάζης, θελήσας νὰ ἐπακταθῇ

ὑπὲρ τὸ δέον, ἤχθη εἰς τὸ τομηρὸν συμπέρασμα, ὅτι τὰ διάφορα σῶματα δὲν ἔχουσι σταθερὰν τὴν σύστασιν, ἀλλ' ἑκάστοτε παραλλάσσουσιν, ἀναλόγως τῶν ἐξωτερικῶν ὄρων· ἡ κατὰ τῆς γνώμης ταύτης πολεμικὴ ἤγαιε τὸν Proust εἰς τὸν περιελάλητον νόμον τῶν σταθερῶν ἀναλογιών, ὅστις τέλος μετὰ ὀκταετῆ ἐπιστημονικῶν πόλεμον κατάρθρωσε νὰ ἄρῃ τὴν νίκην, ἀποτελέσας ἐν τῶν ἐδραιοτάτων θεμεθλων τῆς νέας χημείας.

Τούτου ὅμως ἐνεκα οὐδαμῶς πρέπει νὰ ὑποτιμηθῇ τοῦ ὄξυνοστάτου ἀνδρὸς τὸ ἔργον, διότι εἰ που ἐπλανήθη, τὸ πλείστον ὅμως μέγα κέρδος καὶ θετικὸν προσεκόρισε τῇ ἐπιστῇ, πολλὰς πλάνας τοῦ παρελθόντος διαλύσας καὶ νέας ταμὴν ὁδοῦς, ἐφ' ἧς καὶ κἄν μετὰ μακρὰς περιπλανήσεως ἐπανέφερον εὐθὺς τὸ βῆμα ἢ ἐπιστήμη.

Ὁυχ ἦτον ἀποῦ ἀπαξ ἀπεδείχθη ἰσραμμένη ἡ θεωρία περὶ τοῦ ἀσταθοῦς καὶ μεταβλητοῦ τῶν χημικῶν ἐνώσεων, κατέπεσε πολεμηθεῖσα καὶ ἄσπασα ἡ περὶ χημικῆς συγγενείας θεωρία αὐτοῦ, διότι πλὴν ἄλλων συνέχευε τὴν χημ. συγγένειαν πρὸς τὴν πρὸς κῶρον ἰκανότητα (Sättigungscapazität), σύγχυσιν, λίαν εὐλογον, λαμβανομένην ὑπ' ὄψει τῶν περὶ συστάσεως τῆς ὕλης τότε κρατούντων. Τὰς θεωρίας του ταύτας ἰδίως ἐπολέμησεν ὁ Berzelius ἐπιφειληθεὶς ὅλων τῶν ἐπιχειρημάτων ὅσα τῷ παρεῖοναι κατ' ἐκείνου τοὺς χρόνους ἀναπτυσθεῖσαι γνωσταὶ τοῦ Dalton καὶ Richter θεωρίας περὶ ἀτόμων καὶ μορίων· ἦν δὲ ἡ πολεμικὴ αὐτῆ τοῦ Berzelius, ὡς καὶ πᾶσα ἡ πολεμικὴ αὐτοῦ. ὑπῆρξε, σφοδρὰ καὶ ἀποτελεσματικὴ, οὐδ' ὑπελείφθη τι τῆς θεωρίας τοῦ Berthollet, παρὰ τοῖς συγχρόνοις τοῦ Berzelius, ἀλλ' αὐτὴ ὑπέκυψε τελείως εἰς τὴν ηλεκτροχημικὴν τοῦ τελευταίου θεωρίαν.

III

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ

Davy—Berzelius

Προτού αναπτύξωμεν τὰς ἠλεκτροχημικὰς θεωρίας τοῦ Berzelius, ἀνάγκη νὰ εἰπωμέν τινα καὶ περὶ τῶν ἠλεκτροχημικῶν τοῦ Davy ἔργασιών, αἵτινες οὐκ ὀλίγον ἐχρησίμευσαν εἰς τὸν Berzelius πρὸς ἀνάπτυσιν τῆς ἰδίας αὐτοῦ θεωρίας.

Ἐκ τῶν ἔργασιῶν αὐτοῦ ἐξῆγγαγον ὁ Davy τὸ συμπέρασμα ὅτι, ἵνα ἀναπτυχθῇ ἠλεκτρικὴ, ἀνάγκη νὰ προῦπάρξῃ χημικὴ τις δράσις. Παρεδέχθη δηλαδὴ ὅτι κατὰ τὴν ἐπιέργειαν τῶν σωμάτων ἐπ' ἄλληλα ἀναπτύσσεται ἠλεκτρικὴ, καὶ ἀναπτύσσεται τότε ὅταν τὰ σώματα ταῦτα ἐπιδρῶσιν ἐπ' ἄλληλα, ἔχουσι τάσιν πρὸς ἑναὶσιν μετ' ἄλλήλων, ἐν ἄλλοις λόγοις ἔχουσι χημ. συγγένειαν. Ὅσον δὲ ἡ πρὸς ἄλληλα χημ. συγγένεια εἶνε μείζων, ἐπὶ τοσοῦτον καὶ ἡ ἀναπτυσσομένη ἠλεκτρικὴ εἶνε μείζων· τὰ σώματα ταῦτα, τὰ διὰ τῆς ἐξουδετέρωσως δύο ἀντιθέτων ἠλεκτρικῶν ἐνωθέντα, δύνανται καὶ πάλιν ν' ἀποχωρισθῶσιν ὑπὸ καταλλήλους περιστάσεις, ὅταν πλησιάζωμεν εἰς αὐτὰ ἄλλας ἐπερωνώμευς πηγὰς ἠλεκτρικῆς· οὕτω λ. χ. ὅταν ἐν διαλύματι θυμαδικοῦ τινος σώματος πλησιάζωμεν τοὺς δύο πόλους ἠλεκτρικοῦ στοιχείου, τὰ ἠλεκτροθετικὰ στοιχεῖα τοῦ σώματος τούτου φέρονται πρὸς τὸν ἠλεκτροαρνητικὸν πόλον τοῦ στοιχείου, ἐλκόμενα διὰ τὸ ἀντίθετον τῆς ἠλεκτρικῆς, καὶ ἀποβέτουσι τὸ ἠλεκτρικὸν αὐτῶν φορτίον, ἐξουδετερούμενον δι' ἴσης ποσότητος ἀντιθέτου ἠλεκτρικῆς τοῦ ἀρνητικοῦ πόλου, μεθ' ὃ ἐπανέρχονται εἰς τὴν πρώτην αὐτῶν κατάστασιν τὴν ἀνηλεκτρικὴν, εἰς ἣν πρὸ τῆς ἐνώσεως αὐτῶν εὐρίσκοντο· τὰ ὅμοια ἀντιστρόφως λεκτέον καὶ περὶ τῶν ἠλεκτροαρνητικῶν στοιχείων.

Ἡ θεωρία τοῦ Davy ἐπολεμήθη ὑπὸ τοῦ Berzelius καὶ περιέπεσον εἰς λήθην, οὐχ ἦττον διὰ νεωτέρων ἔργασιῶν ἐπιστάθῃ ἤδη τὸ κατ' ἀρχὴν ὕγιες τῶν ἀρχῶν τοῦ Davy, αἱ δὲ νῦν κρατοῦσαι ἠλεκτροχημικαὶ θεωρίαι συμπεράττουσιν ἐν τοῖς πλείστοις

ταῖς ὑπὸ τοῦ Davy ἐξενηχθείαις. Ἐνθ' ὃ Davy τὰ σώματα θεωρήσαν ὡς ἀνηλεκτρικὰ καὶ μόνον κατὰ τὴν τριβὴν ἢ τὴν χημικὴν δράσιν ἀναπτύσσοντα ἠλεκτρικὴν, ὑπέλαβε τούναντιον ὁ Berzelius τὴν ἠλεκτρικὴν ὡς τῆς ὕλης, ἥτοι τῶν ἀτόμων, ἀναφαίρετον κτῆμα, καὶ οὕτως αἰ ἤχθη τρόπον τινὰ εἰς τὸν ταυτισμὸν τῆς ἠλεκτρικῆς μετὰ τῆς χημικῆς συγγένειας.

Ὁ πολυπραγμονέστατος οὗτος χημικὸς, ὁ μετ' ἐξοχου ἀκριβείας μελετήσας καὶ σταθμίσας τὴν ὕλην καὶ πλουτίσας ὅλους τοὺς κλάδους τῆς χημικῆς ἐπιστήμης διὰ τιμηωτάτου καὶ ἀφρονωτάτου ὕλικου, εἶγεν ἑκακτον τὴν ἰκανότητα πρὸς τὸ συστηματοποιεῖν τὰ ἐπιστημονικὰ του ἐξογόμενα ἢ τάσις ὅμως αὕτη τὸν παρέφερε μέχρι τοῦ νὰ προκαταλαμβάνηται καὶ ἀπορρίπτῃ πᾶν δεῖ, ἢ δύνάτο νὰ παραβιάξῃ τὸ σύστημα αὐτοῦ ἢ δὲν συνεφώνει πρὸς τὰς ἀρχὰς του· τὰ πάντα εἰς τὴν συστηματικὴν αὐτοῦ θύων, ὠμοίαιζεν τὸν καλλαισθητον ἐκείνον ἀρχιτέκτονα, ὅστις, ἐν πρὸ παντός θέμενος ὑπ' ὄψει κατὰ τὴν κατασκευὴν τοῦ οἰκοδομήματος αὐτοῦ, τὸ ἐναρμόνιον καὶ σύμμετρον τοῦ ὅλου, ἐπιλανθάνεται πολλάκις καὶ αὐτὸν τῶν τῆς ἰσοροπίας ὄρων καὶ δὲν θέλει νὰ μεταβάλλῃ τὸ ἔργον του οὐδ' εἰς ἐκεῖνο τὸ μέρος εἰς ὃ τοῦτο φέινεται ἀνίσοροπον μὴ δυνάμενον νὰ συγκρατηθῇ ἐν ἡ τάκαται θέσει· συνέπεια τῆς τοιαύτης τακτικῆς εἶνε ἡ προσεχὴς πτώσις μετὰ τοῦ μέρους καὶ τοῦ ὅλου οἰκοδομήματος· οὕτω καὶ ὁ Berzelius, περὶ τὸ τέλος τοῦ φαινοῦ του βίου, εἶδε τὸ σύστημα αὐτοῦ καταρρεῖον ὑπὸ τὰ νέα παρίσματα καὶ τὰς νέας ἀρχὰς τῆς χημείας καὶ ἰδίως τῆς ὀργανικῆς χημείας, ὑπὸ τὴν ἀλήθη αὐτῆς μορφήν τοὺς χρόνους ἐκείνους σπουδαίως ἀναπτυχθείσας.

Ὁ Berzelius νεώτατος ἐσπούδασε μετὰ μεγάλῃς ἀκριβείας τὰ φαινόμενα τῆς ἠλεκτρολύσεως τῶν ἀλάτων εἰς ὀξεία καὶ βάσεις, καὶ ἤχθη εἰς σπουδαιότατας παρατηρήσεις καὶ ἐξαγόμενα, εὖρε δηλαδὴ, ὅτι ἄλλα μὲν τῶν στοιχείων καὶ ριζῶν, ἰαδιῆπου τὰ ἀμέταλλα, τὰ ὀξεία καὶ αἱ ὀξυῤῥιζαί, φέρονται πρὸς τὸν θετικὸν πόλον, ἄλλα δὲ οἷα τὰ μέταλλα, πρὸς τὸν ἀρνητικόν, ὅτι ἡ διάσπασις τῶν σωμάτων εἰς ἀπλὰ στοιχεῖα καὶ ρίζας, εἶνε ἀνάλογος τῆς ποσότητος

της ηλεκτρικής και ανάλογος επίσης της ηλεκτρικής αγωγιμότητος των σωμάτων αὐτῶν· ὅτι αἱ χημικαὶ δράσεις, αἰτίνες λαμβάνουσι χώραν κατὰ τὴν διάσπαριν ταύτην ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς χημ. συγγένειας τῶν διασπαιμένων μερῶν πρὸς ἄλληλα καὶ πρὸς τὰ ηλεκτρόδια καὶ τῆς συνοχῆς (cohesion, kohäsion) τῶν παραγομένων ἐνώσεων.

Τὴν χημικὴν συγγένειαν ὡς συνέπειαν τῆς ἰδίας τῶν ἀτόμων ηλεκτρικῆς ἐξηγεῖ ὡς ἐξῆς. Ἐκαστὸν ἄτομον ἐγκλείει ἐν ἐαυτῷ ποσὸν τῆς ηλεκτρικῆς, ἐκ τῆς ἰδίας αὐτοῦ φύσεως ἐξαρτώμενον, εἶνε δὲ ἡ ηλεκτρικὴ αὕτη δύο εἰδῶν, θετικὴ καὶ ἀρνητικὴ, ἐξ ὧν ὑπερπερεῖ ἢ ἐν μείζονι ποσότητι ὑπὸ τοῦ ἀτόμου φερομένη. Τὰ οὕτω δι' ἡλεκτρικῆς πεφορτισμένα ἄτομα τῶν σωμάτων ἔλκονται πρὸς ἄλληλα ὡςάκις τύχῳσιν ἀντιθέτου ηλεκτρικῆς καὶ συνενούνται πρὸς νέας ἐνώσεις, ἐπερχομένης τοιοιτοτρόπως ἡλεκτρικῆς τινας ἰσορροπίας. Πρὸς τελείαν παράστασιν τῆς θεωρίας αὐτοῦ κατέστρωσεν ὁ Berzelius πίνακα ὧων τῶν στοιχείων, τεταγμένων ἀναλόγως τῶν ηλεκτρικῶν ἐκάστου ἰδιότητων, θίσεις ὡς δύο πόλους τοῦ πίνακος τὰ μέλλον ηλεκτρικῶς ἀφιστάμενα τῶν στοιχείων, τὸ ὄξυγόνον ἀρ' ἐνὸς ὧ τὸ ἡλεκτραρνητικώτατον πάντων καὶ τὸ κάλιον ἀρ' ἐτέρου, ὡς τὸ πάντων ἡλεκτροθετικώτατον· ὁ πίναξ οὗτος εἶνε ὁ ἐξῆς.

Ὁξυγόνον.—Θεῖον.—Σελήνιον.—Ἄζωτον.—Φθόριον.—Χλώριον.—Βρωμῖον.—Ἰώδιον.—Φοσφόρος.—Ἀρσενικόν.—Χρῶμιον.—Βανάδιον.—Μολυβδαίνιον.—Βολφράμιον.—Βήριον.—Ἀνθραξ.—Ἀντιμόνιον.—Τελλούριον.—Γανάλιον.—Πυρίτιον.—Γεοργόνον.—Χρυσοῦς.—Ὄσμιον.—Ἰρίδιον.—Λευκόχρυσος.—Καίσιον.—Παλλάδιον.—Ἰθόρυγγρος.—Ἄργυρος.—Χαλκός.—Βισμύθιον.—Ἰνδιον.—Μόλυβδος.—Κόβδιον.—Κοβάλτιον.—Νικέλιον.—Σίδηρος.—Ψευδάργυρος.—Μαγγάνιον.—Οὐράνιον.—Διμύριον.—Ζηρκόιον.—Ἀργύλλιον.—Γεργιον.—Βαρυλλιον.—Μαγνήσιον.—Ἀσβέστιον.—Στρόντιον.—Βήριον.—Λίθιον.—Νάτριον.—Κάλιον (?).

Ὡς ἐκ τοῦ πίνακος καθίσταται ὀθλον ἡ θετικότης ἢ ἀρνητι-

(1) Τοῦ Κάλιου ἡλεκτροθετικώτερα εἶνε τὰ μετέπειτα ἀνακαλυφθέντα Ρουβίδιον καὶ Καίσιον.

κότης τῶν στοιχείων εἶνε σχετικὴ μόνον· οὕτω λ. χ. τὸ χλώριον καίτοι εἶνε καθ' ἐξοχὴν ἡλεκτραρνητικόν στοιχείον εἶνε ὡς πρὸς τὸ ὄξυγόνον ἡλεκτροθετικόν.

Κατὰ τὴν ἡλεκτροχημικὴν ταύτην θεωρίαν στοιχείον τὴν φέρεται μετὰ τοσοῦτον μείζονος ὀρηκῆς πρὸς ἕτερον ἢ ὡς συνήθως λέγομεν, ἔχει τοσοῦτον μείζονα χημ. συγγένειαν, ὅση μᾶλλον ἀφίσταται αὐτοῦ κατὰ τὴν ἐν τῷ ἀνθ πίνακι θέσιν· οὕτω τὴν μείζονα τάσιν πρὸς ἕνωσιν ἔχουσιν οἱ δύο πόλοι τοῦ συστήματος αὐτοῦ, τὸ ὄξυγόνον καὶ τὸ κάλιον· μετὰ τὸ ὄξυγόνον τὴν μείζονα τάσιν πρὸς ἕνωσιν μετὰ τοῦ κάλιου ἔχει τὸ θεῖον, εἴτα κατὰ σειράν τὸ σελήνιον, τὸ ἄζωτον (!) καὶ καθεξῆς· ὁμοίως πρὸς τὸ ὄξυγόνον τὴν μείζονα τάσιν πρὸς ἕνωσιν μετὰ τὸ κάλιον ἔχει τὸ νάτριον, εἴτα τὸ λίθιον, τὸ βήριον κτλ. Κατὰ τὸν πίνακα τοῦτον ἐξηγῶνται αἱ ἀπλαῖ καὶ διπλαῖ ἀντικαταστάσεις ὡς ἐξῆς.

Ἐστω ἡλεκτροθετικόν τι στοιχείον $\overset{+}{A}$ καὶ σῶμά τι $(\overset{+}{B} + \overset{-}{\Gamma})$

ἂν τὸ $\overset{+}{A}$ κείται ἐν τῷ πίνακι πρὸς τὸ $\overset{-}{\Gamma}$ ἀπώτερον τοῦ $\overset{+}{B}$, ἦτοι ἂν εἶνε ἡλεκτροθετικώτερον τοῦτοῦ, τοῦ τότε θέλει ἀντικαταστήσει αὐτὸ εἰς εἰς τὴν θέσιν τοῦ $\overset{+}{A} + (\overset{+}{B} + \overset{-}{\Gamma}) = \overset{+}{A} + \overset{+}{B} + \overset{-}{\Gamma}$ ἂν τούναντιον οὐδέμια θέλει ἐπιθεῖ μεταβολὴ παράδειγμα τοῦ πρώτου εἶδους ἔστω χλώριον καὶ βρωμιοῦχοι κάλιον, τοῦ δευτέρου, ἰωδῖον καὶ βρωμιοῦχοι κάλιον. Καὶ ἡ διπλῆ ἀντικατάστασις καθ' ὅμοιον τρόπον ἐξηγεῖται. Ἐστῶσιν δύο σῶματα $(\overset{+}{A} + \overset{+}{B})$ καὶ $(\overset{-}{\Gamma} + \overset{-}{\Delta})$ ἂν ταῦτα ἔχωσι τὴν μορφήν $(\overset{+}{A} + \overset{+}{B})$, $(\overset{-}{\Gamma} + \overset{-}{\Delta})$ ἦτοι ἂν τὰ δύο στοιχεῖα τὰ μέλλον ἀλλήλων ἐν τῷ πίνακι ἀφεστώτα εὐρίσκωνται μετ' ἀλλήλων ἠνωμένα, τότε οὐδαμῶς θέλει διαπραχθῆ ἡ ἰσορροπία αὐτῶν, τούναντιον θέλουσι λάβει τὴν μορφήν αὐτὴν καθ' ἣν τὸ μέλλον ἡλεκτροθετικόν εὐρίσκειται ἠνωμένον μετὰ τοῦ μέλλον ἡλεκτραρνητικῶ στοιχείου, ἂν δὲν ἔχωσιν αὐτὴν, ὅτι.

$$(\overset{+}{A} + \overset{-}{\Gamma}) + (\overset{+}{B} + \overset{-}{\Delta}) = (\overset{+}{A} + \overset{-}{\Delta}) + (\overset{+}{B} + \overset{-}{\Gamma})$$

Συμφώνως πρὸς τὸν πίνακα τοῦτον, ἐξήγησεν ὁ Berzelius, κατὰ τὸ διαδικῶν κλοῦμενον σύστημα αὐτοῦ τὴν σύστασιν τῶν διαφόρων σωμάτων, καὶ δὴ τῶν βάσεων, τῶν ὀξέων καὶ τῶν

άλατων — εν μιᾷ λέξει τῶν ηλεκτρολυτῶν — ἐκ δύο πάντοτε στοιχείων ἢ συμπλεγμάτων ἀντιθέτου ἡλεκτρικῆς· οὕτω τὰ ὀξειδια τῶν μετάλλων ἐξηγεῖ ὡς ἐνώσεις τοῦ ἡλεκτροθετικοῦ μετάλλου μετὰ τοῦ ἡλεκτραρνητικοῦ ὀξυγόνου ὡς LaO , FeO κτλ. τὰ ὀξεα ὡς ἐνώσεις τοῦ ὀξυγόνου ὁμοίως μετὰ μεταλλοειδῶν ὡς $\overset{+}{\text{SO}}_2$, $\overset{+}{\text{CO}}_2$ · τὰ ὕδωρ περιέχοντα ὀξεα, ὡς ἐνώσεις τοῦ ἀνύδρου ἡλεκτραρνητικοῦ ὀξέος μετὰ ὕδατος, ὅπερ ἰσθῆρσι ὡς ἡλεκτροθετικῶν $\overset{+}{\text{H}}_2\text{O}$, $\overset{+}{\text{SO}}_2$. Τὰ ἄλατα πάλιν ἐξηγεῖ ὡς ἐνώσεις καὶ πάλιν τοῦ ἡλεκτραρνητικοῦ ὀξέος, μετὰ τῆς ἡλεκτροθετικῆς ἀνύδρου βάσεως, ὡς λ. γ. $\overset{+}{\text{CaO}}$, $\overset{+}{\text{SO}}_2$, καὶ τὰ διπλά δι' ἀκόμη ἄλατα ὡς ἐνώσεις ἡλεκτροθετικοῦ ἄλατος μετ' ἡλεκτραρνητικοῦ π. γ. $\overset{+}{\text{K}}_2\text{SO}_4$, $\overset{-}{\text{Al}}_2(\text{SO}_4)_3$.

Τοιοῦτον τὸ σύστημα τοῦ Berzelius εὐφραίνεται ἀληθῶς ὁ ὀφθαλμὸς τοῦ χημικοῦ ἐν οὕτωσι θαυμαστῇ τάξει ἀθροίζοντος τὰ διάφορα ἀνόμοια στοιχεία καὶ μετὰ μαθηματικῆς ἀκριβείας καθορίζοντος τὴν θέσιν ἑκάστου ὡς πρὸς τὴν χημ. συγγένειαν ἢ κέκτηται, καὶ εἰς τοῦτο τὸ εὐτακτον καὶ συστηματικὸν ὀφείλει μᾶλλον ἢ θεωρία τοῦ Berzelius τὴν ἐπικράτησιν αὐτῆς ἐπιμακρῶν χρόνον, καὶ δὴ καὶ μέχρι σήμερον παρά τισιν, ἢ εἰς τὸ πειστικὸν καὶ ἀκριβεῖς αὐτῆς· ἄλλως καὶ ὁ ἀνωτέρω πίναξ καὶ ἡ τοιαύτη ἐξήγησις τῶν φαινομένων τῆς χημ. συγγενείας πολὺ ἀπέχουσι τοῦ νὰ εἶνε πλήρη καὶ ἐπαρκῆ· διότι πολλαὶ μὲν ἀντιδράσεις δὲν λαμβάνουσι χώραν συμφῶνως πρὸς τὸν ἀνω πίνακα, πλεῖστοι δὲ δὲν δύνανται νὰ ἐξηγηθῶσι δι' αὐτοῦ· καὶ ἵνα φέρωμεν προχείρως ἐν ἐκ τῶν πολλῶν τοιούτων παραδειγμάτων τὸ χλώριον κατὰ τὸν πίνακα τοῦ Berzelius ἔχει πολὺ μικρότερον συγγένειαν πρὸς τὰ μέταλλα ἢ τὸ ὀξυγόνον, ἐνῶ ὡς γνωστὸν τὸ χλώριον πολὺ ὀρμητικώτερον ἐνοῦται μετὰ τῶν μετάλλων, ἐνότι μάλιστα καὶ διὰ φωτεινῶν φαινομένων, ἢ τὸ ὀξυγόνον κτλ. Παρατηρητέον πρὸς τοῦτους ὅτι αἱ ἀρχαὶ αὗται οὐδόλως ἐφαρμόζονται ἐπὶ τῶν ἐν διαλύσει εὑρισκομένων σωμάτων, δηλαδὴ ἐπὶ τῶν κυριωτέρων καὶ συνήθων ἀντιδράσεων· διότι ἂν μὲν κατὰ

τὴν ἀντίδρασιν δύναται παραχθῆ ὁμᾶ τι ἀδιάλυτον ἢ αἴριον, τοῦτο παράγεται ὡς γνωστὸν ἀνεξαρτήτως τῶν ἡλεκτροχημικῶν αὐτοῦ ιδιοτήτων, συμφῶνως τοῖς νόμοις τοῦ Berthollet, ἂν δὲ τὰ παραγόμενα σώματα διατελοῦσι καὶ ταῦτα ἐν διαλύσει, τότε τὰ σώματα ταῦτα οὐδεμίαν ὕφιστασαν μεταβολὴν ἢ τοῦλάχιστον ἢ νέα κατάστασις (1) ἢν λαμβάνουσι δὲν εἶνε εἰς ἕμεις αἰσθητῆ.

Ἐκ τῶν ἐξόχων ἡλεκτροχημικῶν ἐργασιῶν τοῦ Berzelius τοῦτο τὸ συμπέρασμα ἐξάγεται, ὅτι τὰ ἡλεκτροχημικὰ φαινόμενα ἀναποσπαστως συνδέονται μετὰ τῶν τῆς χημ. συγγενείας, ἐνεκα ὁμῶς τῆς μεγάλης σχέσεως τῶν δύο φαινομένων δὲν πρέπει καὶ νὰ ταυτίσωμεν ταῦτα· ὅποιοι τις εἶνε ὁ πραγματικὸς σύνδεσμος αὐτῶν αἰ νεώτατοι ἐρευνᾶσι διεκρίνησαν καθ' ὅλοκληρίαν, ἀλλὰ περὶ τούτου βραδύτερον θέλει γίνεαι λόγος εἰς τὸ οἰκτεῖον μέρος. Κυρίως εἶπεν καὶ αὐτὸς ὁ Berzelius καίτοι ζῶπρότατα ὑπεστήριξε τὸ κύρος τῆς ἡλεκτροχημικῆς τῆς θεωρίας, οὐδαμοῦ ἐκφέρει πλήρη καὶ αὐτοτελῆ τὴν θεωρίαν τοῦ ταύτην ἐν τοῖς πολυαριθμοῖς συγγράμμασί του καὶ διατριβαίς.

Μεθ' οὗου δὲ ζήλου ὑπεστήριξε τὸ ὄρθον τῶν θεωριῶν τοῦ δεικνύει ἢ σφοδρὰ φιλονεικία αὐτοῦ πρὸς τὸν Davy, ἀποφανθέντα ὅτι τὸ χλώριον δὲν εἶνε πρῶτον ἢ ὀξειδιώσεως τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ὡς ἐνομίζετο τότε, ἀλλὰ στοιχεῖον, καὶ ὅτι οὐχὶ τὸ ὀξυγόνον ἀλλὰ τὸ ὑδρογόνον εἶνε τὸ ἀναπόσπαστον στοιχεῖον παντὸς ὀξέος, τοῦθ' ὅπερ ἀντιθεταῖς ἐντελῶς εἰς τὰς περὶ συστάσεως τῶν σωμάτων τοῦ Berzelius θεωρίας, καθ' ἃς τὸ ἡλεκτρανητικώτατον τῶν στοιχείων τὸ ὀξυγόνον, χαρακτηρίζει πᾶν ὀξὺ καὶ εἶνε τὸ κύριον αὐτοῦ συστατικόν. Ἐπι 16 ὀλόκληρα ἔτη ἀντίπερὸς ὁ Berzelius τὸν Davy ὑποστηρίζων τὴν ὑπαρξίν τοῦ ὀξυγόνου ἐν τῷ ὑδροχλωρικῷ καὶ τοῖς ὁμοίοις ὀξεσι, τέλος ὁμῶς (1826) ἀφ' οὗ ἐγένετο αὐτῷ κατάδηλος ἡ ἀναλογία τῶν ὀξέων τούτων πρὸς τὸ ὑδρόθειον, ἠναγκάσθη νὰ ὑποκλιθῆ ὁμοίως ἠγωνίσθη καὶ κατὰ τοῦ τότε ἀνακαλυφθέντος περιφύμου νόμου τοῦ Fara-

(1) Τὰ περὶ τῆς καταστάσεως τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων ἢ φυσικῆ χημείᾳ διελοῦνται τὰ τελευταῖα ἔτη τελείως, ὡς κατωτέρω δὲ ἴδωμεν.

day διὰ τοῦ ὁποίου οὐχὶ πλέον ποσοτικῶς μόνον ἐξητάζετο ἡ ἐνέργεια τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἐπὶ τῶν ἠλεκτρολυτῶν, ὡς κατὰ τὰς τοῦ Berzelius ἠλεκτροχημικὰς ἐργασίας, ἀλλὰ καὶ ποσοτικῶς· ἐπειδὴ ὁμως ἐν τοῖς οὕτω εὐρεθεῖσιν ἠλεκτροχημικοῖς ἰσοδυναμοῖς, διέβλεπεν ὁ Faraday ἀσφαλῆ μέθοδον πρὸς βέβαιον τῶν ὑπὸ ἀμφιβολίαν διατελούντων ἀτομικῶν βαρῶν, ἅπερ ἐν τοῖς πλείστοις εὕρισκε διάφορα τοῦ Berzelius, ἐπολεμήθη ἐκ παρανοήσεως ὑπὸ τοῦ Berzelius ἐξ ἀρχῆς μέχρι τέλους. (1)

Ἀλλὰ καὶ αὐτὴ ἡ μικρὰ ὑπολειπομένη ἀξία τῆς θεωρίας, ἡ ἐν τῇ συστηματικῇ ἐγκειμένη, ἀπόλετο, ἀπ' ἧς ἤρξατο ἀναθάλλουσα ἡ σπουδὴ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων· καὶ αὐτὰς ἐζήτησε κατ' ἀρχὰς ὁ Berzelius, οὐχὶ ἀνευ σχετικῆς τινοῦ ἐπιτυχίας, νὰ περιλάβῃ εἰς τὸ δυαδικὸν αὐτοῦ σύστημα, ἀλλὰ πρῶτοντος τοῦ χρόνου αἱ ἀκατάβλητοι ἐνέργειαι τῶν χημικῶν ἔφερον εἰς φῶς τηλοκοῦτον ἀριθμὸν νέων καὶ πολυσυνθετοτάτων ἐνώσεων, ὥστε ἡ συστηματικὴ τοῦ Berzelius ἀδυνατοῦσα τέλους νὰ τὰς συμπεριλάβῃ, περιέπιετο σχεδὸν εἰς λήθην καὶ ἀνυπαρξίαν.

Ἐτη πολλὰ ἐμεσολάβησαν μετὰ τοῦτο, καθ' ἃ τὸ ζήτημα τῆς χημικῆς συγγενείας ἔμενεν ἄθικτον, τοῦ κόσμου τῆς χημείας ἐγκύφαντος μετὰ πυρετώδους ζήλου εἰς τὴν σπουδὴν νέων ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ τὴν ἔρευναν τῆς διανομῆς τῶν ατόμων κατὰ τὸν σχηματισμὸν αὐτῶν, μέχρι οὗ ἕτερον φαινόμενον συνοδὸν πάντοτε τῶν ἐκφράσεων τῆς χημικῆς συγγενείας κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις, τὴν ἐκλυομένην λέγω θερμότητα, ἵσπετο κατὰ τὴν προσοχὴν τῆς ἐπιστήμης καὶ ἐχρησίμους ὡς κέντρον νέας θεωρίας περὶ τῆς χημικῆς συγγενείας.

I V

ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ

Ἀξίωμα τοῦ μεγίστου ἔργου.

Berthelot—Thomson.

Ἡ ἐξελίξις τῆς θεωρίας ταύτης ἀρχεται μετὰ τῆς ἐξελίξεως τῆς μηχανικῆς περὶ θερμότητος θεωρίας, τὴν ὅποιαν ἐξενηχέισαν ὑπὸ τοῦ Rumford καὶ ὑποστηρηχέισαν ὑπὸ τοῦ Davy, ἑθερμώσεως καὶ ἀνέπτυξεν ὁ Julius Robert Meyer.

Ἡ ἐν τῇ θεωρίᾳ ταύτῃ κρατοῦσα ἀρχὴ περὶ ἣν στρέφεται πᾶσα ἐξήγησις τῶν χημ. ἀντιδράσεων εἶνε ὅτι, ἡ κατὰ τὴν ἔκωσιν τῶν σωμάτων ἀναπυσομένη θερμότης (ἐνωτικὴ θερμότης, Bildungswärme) εἶνε αὐτὴ αὐτὴ ἡ χημικὴ συγγένεια μεταβαλλομένη εἰς κινήτικὴν ἐνέργειαν. Ἐθεώρησαν οὕτω τὴν χημικὴν συγγένειαν ἀνάλογον πῶς τῆς βαρύτητος· ὅπως δηλ. εἰς λίθος πίπτει, ἕνεκα τῆς μεταξὺ αὐτοῦ καὶ τῆς γῆς ὑπαρχούσης ἑλξέως, μετ' αὐξήσεως ταχύτητος καὶ μεταβάλλει τὴν δυνάμει ἐνέργειαν εἰς κινήτικὴν ἐνέργειαν, οὕτω καὶ κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις, σὺμὰ τι φέρεται ὡς ἐκ τῆς χημικῆς αὐτοῦ συγγενείας πρὸς ἕτερον, μεταβαλλομένης τῆς δυνάμει ἐνεργείας — τῆς χημικῆς συγγενείας ἐνταῦθα—εἰς κινήτικὴν ἐνέργειαν, ὡς θερμότητα ἐν τῇ περιστάσει ταύτῃ ἐμφανιζομένην. οὕτως αἱ ἀναπυσομένη θερμότης κατὰ πᾶσαν ἀντίδρασιν ἐκπροσωπεῖ ποσοτικῶς τὴν χημικὴν συγγένειαν. Κατὰ τὴν θεωρίαν ταύτην δέον νὰ παραδειχθῶμεν ὅτι κατὰ τὴν μεταβολὴν σώματος τινοῦ εἰς ἕτερον, ὁλόκληρος ἡ δυνάμει ἐνέργεια, ἣτις περιέχεται ἐν τοῖς στοιχείοις τῶν διαφόρων σωμάτων, καταναλισκομένη χάριν τῆς μεταβολῆς τῆς μιᾶς ἐνώσεως εἰς τὴν ἄλλην, ἐμφανίζεται ὡς θερμότης, καὶ ἐν ὅσῳ μὲν κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις λαμβάνουσι μέρος ἀπλὰ στοιχεία, οὐδὲν τὸ ἄτοπον θὰ παρεῖχε τοῦτο, ἐκ πρώτης τοῦλάχιστον ὕψεως, αἱ τοιαῦτα ὁμως ἀντιδράσεις ἀποτελοῦσι λίαν μεγάλην μειονότητα

(1) Jahr Berich. N. 45 f. 1834, Σελ. 30 ff.

ἀπέναντι τῶν συνήθων, αἰτinas λαμβάνουσι χώραν μεταξύ συνθέτων σωμάτων ἢ παραδοχῇ ὅμως τῆς ἀνω ἀρχῆς ἐπὶ τῶν τοιούτων ἀντιδράσεων ἀντιτάσκει ἀντικρυς πρὸς τὰς ἰδέας ἄστινας ἔχουσι περὶ τῆς σύστασως τῆς ὕλης· διότι δὲν δυνάμεθα νὰ παραδεχθῶμεν ὅτι ἄτομα μορίου τινὸς ἀποσπῶνται ἐκ τοῦ μορίου τοῦ ἀρχικοῦ σώματος καὶ ἀπομονοῦνται, μὴ ὁ συμπλέκονται μετ' ἄλλων εἰς νέα μόρια χωρὶς κατ' ἀμοιρῶτας τὰς περιπτώσεις οὐδεμία νὰ δράσῃ ἐνέργεια, οὐδεμίαν νὰ ὑποστῇ ὑπὸ οἰανδήποτε μορφήν ἢ ἐνέργειαν μεταβολῆν· ἀν τοῦτο οὕτως ἔχρη— καὶ δὲν δύναται νὰ ἔχη ἄλλως—ἢ ἐνωτικὴ θερμότης, ἧτοι ἡ τελικὴ ἢ ἀναπτυσσομένη κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, δὲν ἐκπροσωπεῖ ὀλόκληρον τὴν θερμότητα εἰς τὴν μεταβάλλεται ἢ δυνάμει ἐνέργεια κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, ἀλλ' ἐπιρραζέεται πολυτρόπως καὶ ἀπὸ τὴν θερμότητα, ἧτις ἀπορροφᾶται ἢ ἐκλύεται κατὰ τὸν ἀποχωρισμὸν καὶ ἐνωσιν τῶν διαφόρων ἀτόμων μετ' ἄλλήλων.

Ἡ θεωρία αὕτη ἐν πλείστοις παραδείγμασι, περὶ ὧν περαιτέρω γίνεταί λόγος διαψευδομένη, κρατεῖ οὐχ ἥττον παρὰ πολλοῖς εἰσὶτι (Γάλλοις ἰδίως) ὀφείλουσα τὴν διατήρησιν αὐτῆς εἰς τὸ κύρος ὅπερ ἐν Γαλλίᾳ ἔχει ἡ γνώμη τοῦ πολλοῦ Berthelot.

Πρὸ τοῦ Berthelot, τῷ 1833, ὁ Thomsen ἠθέλησε νὰ ἐφαρμόσῃ τὴν τότε θεμελιωθεῖσαν μηχανικὴν θεωρίαν τῆς θερμότητος εἰς τὴν θερμοχημειάν, διὰ σπράξ ἀξιολογώτατων μελετῶν (1), καὶ ἐξέφερον ἐν τῇ τελευταίᾳ αὐτοῦ ἐργασίᾳ τὴν ἀρχὴν ὅτι: *πάσα χημικὴ ἀντίδρασις συνοδεύεται ὑπὸ ἐκλύσεως θερμότητος*, θεωρῶν τὴν ἐκλυομένην θερμότητα ὡς τὸ μέτρον τῆς τὴν χημ. ἀντίδρασιν προκαλούσης χημικῆς ἐνέργειας· ἐπομένως συνεπέρανεν ὅτι ἵνα ἐνωσῆ τις μεταβληθῇ εἰς ἄλλην, πρέπει νὰ λάβῃ χώραν ἀντίδρασιν δυναμένη ν' ἀναπτύξῃ μείζονα θερμότητα τῆς πρὸς ἀποσύνθεσιν τῆς ἐνώσεως εἰς τὰ στοιχεῖα αὐτῆς ἀπαιτούμενης. οὕτω π. χ. τὰ μέταλλα τότε δύναται νὰ προσβληθῶσιν ὑπὸ ὕδρατος καὶ νὰ σχηματισθῶσιν ὀξειδια, ὅταν ἢ πρὸς παραγωγὴν

(1) Poggendorfs Annalen 88,349 (1853), 90, 261 (1853) 91, 83 (1854)—92, 34 (1854).

τῶν ὀξειθίων αὐτῶν ἀναγκαίουςα θερμότης εἶνε μείζον τῆς πρὸς παραγωγὴν τοῦ ὕδρατος ἀναγκαίουσς, ἧτοι ὅταν ἢ ἐνωτικὴ θερμότης τοῦ ὀξειδίου τοῦ μετάλλου εἶνε μείζον τῆς ἐνωτικῆς θερμότητος τοῦ ὕδρατος· ὁμοίως ἔκείνα τῶν μετάλλων, ὧν τὰ ὀξειδια ἔχουσι μείζονα ἐνωτικὴν θερμότητα τοῦ ὕδατος, θέλουσι προσβάλλει καὶ ἀποσυνθεῖσι τοῦτο. Οὐχ ἥττον εἶδον οὐκ ὀλίγας ἐξαιρέσεις τοῦ τοιούτου νόμου ἐν ταῖς ἐρίυνας αὐτοῦ ὁ Thomsen οὕτω λ. χ. ἢ ἐνωτικὴ θερμότης τῶν χλωριδίων τοῦ ἀργύρου καὶ τοῦ ὕδρατος, εἶνε μείζον τῆς τοῦ αερώδους ὕδρου χλωρίου τοιαύτης καὶ ὅμως τὸ τελευταῖον τοῦτο δὲν προσβάλλει τὰ πρῶτα.

Τὸ αὐτὸ ἀξίωμα ὑπὸ ἄλλον τύπον ἐξήφερε βραδύτερον καὶ ὁ Berthelot.

Ὁ πολυπλοκῶς οὗτος τῆς ἐπιστήμης ἄσκος ἐργάτης, διὰ τῶν πλουσιωτάτων αὐτοῦ θερμοχημικῶν παρατηρήσεων, κατέλαβε μίαν τῶν πρωτίτων θέσεων ἐν τῇ ἀναπτύξει τῆς θερμοχημείας. Πρὸς τὰς δύο κυρίας ἀρχαίς τῆς θερμοχημείας ἠθέλησε καὶ τρίτην νὰ παρενέηρ τὴν τοῦ μεγίστου ἔργου (principe du travail maximum), καθ' ἣν *πᾶσα χημικὴ μεταβολή, ἧτις λαμβάνει χώραν ἀνευ ἡμιλεγομένης ξένης ἐνέργειας, εἶνε πρὸς σχηματισμὸν ἐκείνου τοῦ σώματος ἢ τοῦ συστήματος, τοῦ ἀνατιθέσσοτος τὴν μείζονα θερμότητα* (1).

Τὸ ἀξίωμα τοῦτο εἰσῆγαγεν ὁ Berthelot ὡς τρίτον θεμελιώδες ἀξίωμα οὐ μόνον τῆς θερμοχημείας ἀλλὰ καὶ τῆς ὅλης χημικῆς μηχανικῆς (2)· τὸ μὴ ἀκριβὲς τοῦ ἀξιώματος τούτου ἀνῆρηθη

(1) Berthelot. Essai de mecanique chimique 1,421 (1878).

(2) Τὰ ἕτερα δύο ἀξιώματα τῆς ἐνέργειας ἐφαρμοσόμενα φυσικῶς καὶ ἐν τῇ θερμότητι, περὶ ὧν πολλάκις θέλομεν ποιῆσαι μνείαν, εἶνε τὰ εἰρηῖ (1). Ἡ ἐνέργεια ἐν τῷ κόσμῳ εἶνε σταθερά. 2ον) δύο ἐντάσεις ἐνέργειας ἴσαι τρίτη, εἶνε καὶ ἀλλήλας ἴσαι, ἧτοι ὅταν δύο σώματα ἢ συστήματα ἐμπίσσωται ὅσον ἀφορᾷ ἢ ἢ πλείονα εἶδη ἐνέργειας, ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς τρίτον, φέρουσινται ἐν ἰσορροπίᾳ καὶ μετὰ τῶν (ὅσον ἀφορᾷ τὸ αὐτὸ εἶδος ἐνέργειας). Τὸ δεύτερον τοῦτο ἀξίωμα ἐμφανίζεται ὑπὸ ποικίλας μορφαὶ καὶ τύπους ἔχει δὲ μεγίστην σημασίαν καὶ ἐφαρμογὴν ἰδίως εἰς τὸ ἡμέτερον ζήτημα τῆς χημικῆς συγγενείας.

ταίσις διὰ τῶν ἐργασιῶν τῶν Rathke, Helmholtz, Horts-
mann και ἄλλων, οὐχ ἦτον και νῦν ἐτι ὁ τῆς σχολῆς τοῦ
Berthelot, μικρὰν διδόντες προσοχὴν εἰς τὰς εἰνάς ἐργασίας, ἐξα-
κολουθοῦσαν ἐν-ταῖς ἐρεῦναις αὐτῶν νὰ τὸ θεωρῶσιν ὡς ἔγκυρον
και ἀνεπίδεικτον ἀμφοισθησῶς, διὰ τοῦτο ἐν ὀλίγοις θέλομεν
ὑποδειξίει ἐνταῦθα τὰ τρωτὰ μέρη τῆς ἐν λόγῳ ἀρχῆς ὡς και τὰ
ἐπισφαλῆ ὅλως ἐξαγόμενα εἰς ἃ μὲν φέροι ἡ παραδοχὴ αὐτῆς.

*Ἦνα ἡ ἀρχὴ τοῦ Berthelot ἡ ἀληθὴς, θεὸν γὰ παραδειχ-
θῶμεν ὅτι τὸ ὄλον τῆς ἀναπτωσομένης θερμότητος κατὰ πᾶσαν
χημικὴν ἀντίδρασιν εἶνε ἀνεξέμητον τῆς θερμοκρασίας, ἦτοι εἶνε
τὸ αὐτὸ ἐν οἰαδήποτε θερμοκρασίᾳ ἠθελε λάβει χώραν ἡ ἀντί-
δρασις*· εἶδομεν ἂν και κατὰ πόσον ὁ προϋποθετικὸς οὗτος ὅρος
δύναται νὰ ὑπάρχη.

ὑποθέσωμεν ὅτι τὴν αὐτὴν ἀντίδρασιν καθ' ἣν ἀπὸ τοῦ συ-
στήματος A μεταβαίνομεν εἰς τὸ σύστημα B, ἀφίνομεν νὰ λάβη
χώραν ὑπὸ δύο διαφόρους θερμοκρασίας Θ_1 και Θ_2 . Ἐστω κατ' ἀρ-
χὰς ὅτι ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ὑπὸ τὴν θερμοκρασίαν Θ_1 και
ἔστω ἡ ἀναπτωσομένη θερμότης K, ἵνα φέρομεν τὸ νέον σύστημα
(B) ὑπὸ τὴν θερμοκρασίαν Θ_2 , θέλομεν δαπανῆσαι $(\Theta_2 - \Theta_1) \epsilon_2$
γραμ. θερμίδας (G. Kalorien = μονάδας εἰδικῆς θερμότητος,
θερμοκρασίας), ἔνθα ϵ_2 δηλοῖ τὴν εἰδικὴν θερμότητα τῶν κατὰ τὸ
σύστημα B σχηματισθεισῶν οὐσιῶν.

Ἐὰν ἦδη ἀφίσωμεν τὴν ἀντίδρασιν νὰ λάβη χώραν ὑπὸ τὴν θερ-
μοκρασίαν Θ_2 , κατ' ἀντίστρ. διέθουσι, ἵνα μεταβῶμεν ἐκ τοῦ συ-
στήματος B εἰς τὸ A, θέλομεν δαπανῆσαι ποσὸν τι θερμότητος ἴσον
τῷ K, κατὰ τὸν Berthelot. Κατὰ δὲ τὴν ψῆξιν τῶν οὕτω σχημα-
τισθεισῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν ἀπὸ Θ_2 εἰς Θ_1 , θὰ ἐκλυθῶσι $(\Theta_2 - \Theta_1) \epsilon_1$
 γ -θερμίδες, ἔνθα ϵ_1 = εἰδικὴ θερμότητος τῶν σωμάτων τοῦ ἀρχικοῦ
συστήματος A. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐξεκινήσωμεν ἐκ τοῦ συ-
στήματος A ὑπὸ θερμοκρασίαν Θ_1 , μεταβάλλομεν αὐτὸ εἰς τὸ B
και ὑψώσωμεν τὴν θερμοκρασίαν εἰς Θ_2 , ἐκ τοῦ B ἐπανήλομεν
ἀντιστρόφως εἰς τὸ σύστημα A ὑπὸ θερμοκρασίαν Θ_2 και ἐψύ-
ξαμεν αὐτὸ εἰς τὴν θερμοκρασίαν Θ_1 , ἐπανελθόντες ἀκριβῶς εἰς τὰς
αὐτὰς συνθήκας ὡς ἂν ἐξεκινήσωμεν κατὰ τοὺς νόμους τῆς διατηρή-

σεως τῆς ἐνεργείας ἡ δαπανηθεῖσα ἐνέργεια κατ' ἀμφοτέρας τὰς
περιστάσεις εἶνε ἡ αὐτὴ, ἰσομείνας

$$K + (\Theta_2 - \Theta_1) \epsilon_2 = K + (\Theta_2 - \Theta_1) \epsilon_1 \text{ ἢ εὖ ὡς } \epsilon_2 = \epsilon_1$$

ἦτοι ἡ εἰδικὴ θερμότης τῶν τε ἀρχικῶν σωμάτων και τῶν μετὰ
τὴν ἀντίδρασιν σχηματισθέντων, εἶνε ἡ ἀεὶ ἰδοῦ τὸ συμ-
πέραςμα εἰς ὃ μὲς ἔφραεν ἡ παραδόχη τοῦ ἀξιωματικῶς τοῦ
Berthelot διὰ τῶν ἄνω ὑπολογισμῶν και τοῦτο μὲν πράγ-
ματι συμβαίνει· ὅταν τὰ ἀντιπρόθετα και σχηματιζόμενα σώματα
εἶνε στερεά, διότι ἡ θερμότης τῶν στερεῶν σωμάτων εἶνε ἰδιότης
φύσεως ἀθροιστικῆς; (1) ἦτοι ἡ ε. θερμότης σώματος στερεοῦ συνθέ-
του ἰσοῦται τῷ ἀθροισματι τῶν ε. θερμοτήτων τῶν συστασάντων
στοιχείων, ἰσομείνας ἂν τὸ σύστημα A ἀπέστειλον τὰ στερεὰ σώ-
ματα $(\alpha + \beta)$ και $(\gamma + \delta)$, τὸ δὲ σύστημα B, ὁμοίως τὰ στερεὰ
σώματα $(\alpha + \gamma)$ και $(\beta + \delta)$, ἐπειδὴ τὰ σώματα μένουσι ὑπὸ
τὴν αὐτὴν ἀθροιστικὴν μορφήν ἦτοι τὴν στερεάν, ἡ ε.
θερμότης τῶν ἀποτελούντων ἐκάτερον τῶν συστημάτων σω-
μάτων μένει ἐν συνόλῳ ἡ αὐτὴ, ἰσομείνας ἡ ἄνω ἐξίσωσις κα-
ταντᾶ ταυτότης, ὃ ἐστι, ὅταν τὰ λαμβάνοντα μέρος εἰς τὴν ἀν-
τίδρασιν σώματα εἶνε στερεά, τὸ ποσὸν τῆς ἀναπτωσομένης θερ-
μότητος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν εἶνε ἀνεξέμητον τῆς θερμοκρασίας
ὡς ἢ ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν.

Συνελόντι εἰπέιν διὰ τὰ στερεὰ σώματα δύναται νὰ ἰσχύῃ ἡ
ἀρχὴ τοῦ Berthelot, καθ' ὅσον τοῦλάχιστον ἐξαρτᾶται ἐκ
μόνου τοῦ ὅρου τῆς θερμοκρασίας· ἄλλως ὅμως ἔχει τὸ πρᾶγμα

(1) Τὰς διαφόρους ἰδιότητας τῶν σωμάτων διήρτησεν ὁ Ostwald εἰς
τρεις κατηγορίας. 1ον) εἰς ἀθροιστικὰς (additiven), τὰς ἐξαρτωμένας
ἐκ τῶν ἰδιοτήτων τῶν συστασάντων συνθετῶν τινα ἔνσωσι ἀπλῶν ἢ συν-
θετων σωμάτων και οὕτως τὸ ἀριθμητικὸν ἀθροισμα αὐτῶν. 2ον) εἰς
συστασιακὰς (constitutiven), τὰς ἐξαρτωμένας ἐκ τε τῶν κατ' ἴδιαν
ἰδιοτήτων ἐκάστου συστασάντος ἀπλοῦ ἢ συνθέτου σώματος και ἐκ τοῦ
τρόπου τῆς συναρμογῆς αὐτῶν εἰς σύστασιν τοῦ συνθέτου σώματος, τοιαύ-
τη τις εἶνε και ἡ χημικὴ συγγένεια, και 3ον) εἰς συνδετικὰς (colliga-
tiven) ἐξαρτωμένας μόνον ἐκ τοῦ τρόπου τῆς συναρμογῆς τῶν ἀπλῶν ἢ
συνθετων συστασιακῶν μετ' ἑλλήλων ἐν τῷ μορίῳ τοῦ συνθέτου σώματος.

όταν κατά τὰς ἀντιδράσεις—καί οὗτος ὁ συνήθης τρόπος—έχουσι τὰ σώματα τὴν ὑγρὰν ἢ ἀέριον κατάστασιν, διότι ἐνταῦθα ὀφίσταται διαφορά, καὶ δὴ ἀξία λόγου τῆς ειδικῆς θερμότητος τῶν ἀρχικῶν καὶ τῶν τελικῶν οὐσιῶν· ἐπομένως ἐνταῦθα ὁ νόμος τοῦ Berthelot δὲν δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ.

Καὶ ἐν τῇ πειραματικῇ ἐφαρμογῇ τῆς ἀρχῆς αὐτῆς πλειστάκις διαψεύδεται· ὡς πολλακίς ἡ ἀντιδρασίς δὲν λαμβάνει χώραν καθ' ἣν διεύθυνσιν ἀναπτύσσεται θερμότης, ἀλλ' ἀντικρως κατὰ τὴν ἀντίστροφον γενομένην κρυψίθερμος, ἤτοι ὑπὸ ἀπορρόφησης θερμότητος, πλείστα καὶ ἄλλα συνθετάτα παραδείγματα δυνάμεθα νὰ ἀναφέρωμεν τοιούτων ἀσυμφωνιῶν· οὕτω λ. χ. κατὰ τὰς παρατηρήσεις τοῦ A. Colson (*) διάλυσις πιπεριδίνης καταβυθίζει ἐκ τῶν ἀλάτων τοῦ ἀσβεστίου ἀσβεστον, ἐνῶ ἡ θερμότης ἀντιδράσεως κατὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην εἶνε ἀρνητικῆ. Ὁμοίως ἡ ἐνωτικὴ θερμότης τοῦ χλωριδίου τῆς πιπεριδίνης εἶνε μικροτέρα τοῦ τῆς ἀμμωνίας, ἐπομένως ἡ πιπεριδίνη ἐπρεπε νὰ ἦτο ἀσθενεστέρα βάσις τῆς ἀμμωνίας, ἐνῶ συμβαίνει τὸναντίον, ὁμοίως καὶ τῆς χλωριούχου ἀνιλίνης ἡ ἐνωτικὴ θερμότης εἶνε μείζων τῆς τῆς πιπεριδίνης, καὶ ὁμοίως ἡ τελευταία εἶνε καὶ ταύτης ἰσχυροτέρα βάσις (**). Εἶνε δὲ ἡ περίπτωσις αὕτη συνθετάτη ἐφαρμοζομένη εἰς ὅλας τὰς ἀμφιδρόμους ἀντιδράσεις (***) (Umkehrbare Reactionen) ἤτοι τὰς ἀντιδράσεις ἐκείνας, αἰτινες δύνανται νὰ λάβωσι χώραν καθ' ἀμφοτέρως τὰς διευθύνσεις, ὡς κατὰ τὴν παραγωγὴν τῶν ἐστέριων ὑπὸ ὀξέων προσμιγνυμένων πνεύμασιν, ὡς λ. χ.



Οὕτω εἶτε αἰθύλιον καὶ ὀξέικόν ὀξύ λάβομεν, εἶτε ὀξέικόν αἰ-

(1) Comptes rendus. 111, 266—268 (1890).

(2) Βλέπε ειδικότερον Rathke Abhandl. der naturforschenden Gesellschaft zu Halle 15 (1881). Beibl. z. Wied Annalen 8. 183.

(3) Γενικῶς δυνάμεθα εἰπεῖν θεωρητικῶς, διότι εἰς ἐκτὸς ἀμφιβολίας ὅλας αἱ ἀντιδράσεις εἶνε ἀμφιδρόμοι, ἂν δὲ τοῦτο δὲν προσπίπτῃ πάντοτε εἰς τοὺς ἐμφελοῦς ἡμῶν τοσούτο συμβαίνει, διότι ὑπὸ τῆν ἐτέραν τῶν διευθύνσεων ἡ ἀντιδρασίς χωρεῖ ἐν λίαν μικρῇ ἀναλογίᾳ καὶ βραδύτατα.

θέρα καὶ ὕδωρ, τελικῶς θὰ ἔχωμεν πάντοτε — ἐν ὀρισμένῳ λόγῳ — καὶ τὰ τέσσαρα σώματα· κατὰ τὰς ἀμφιδρόμους λοιπὸν ἀντιδράσεις, ἴαν κατὰ τὴν μίαν διεύθυνσιν ἡ ἀντιδρασίς εἶνε φανερόθερμος, κατὰ τὴν ἀντίστροφον θέλει εἶσθαι κρυψίθερμος τὴν μέγαν ἀσυμφωνίαν ταύτην, μεταξὺ θεωρίας καὶ ἐφαρμογῆς, ὁ Berthelot ἐζήτησε νὰ κολάσῃ εἰσαγαγὼν ἐν τῇ ἀποφείξει τῆς ἀρχῆς αὐτοῦ τὸν ὅρον *aéne émpirioλογίας* εἰς τὴν ἐνεργείαν, ἐπιχειρῶν νὰ ἐξηγήσῃ ἐκάστην τῶν ἐξαιρέσεων, διὰ τῆς παραδοχῆς παρεμπιπτούσης ἔξῆς ἐνεργείας μὴ χημικῆς ταύτης, σκοτιζούσας τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως, καὶ τὸναντίον ἐποίησε ἵνα ἀληθῆ λέγων φανῆ, αὐτόχρομα μὴ χημικὴν ἐνεργείαν παραδεχόμενος ὡς τοιαύτην· οὕτω λ. χ. καταλογίζει τὴν θερμότητα τῆσεως καὶ ἐξατμίσεως εἰς τὰς χημικὰς ἐνεργείας· ἵνα αὐτήν τὸ πραγματικὸν ποσὸν τῆς ἐκλυομένης θερμότητος ἐπὶ τῶν κρυψίθερων ἀντιδράσεων, ὁμοίως καὶ τὴν θερμότητα τὴν κατὰ τὴν μεταβολὴν εἰς ἐτέραν ἀλλοτροπικὴν κατάστασιν σώματος τινος ἐκλυομένην, οἶον τοῦ θείου, ἐνῶ εἶνε γνωστόν, ὅτι αὐτὰς εἶνε ἔξῃς τῆς χημικῆς ἐνεργείας, διότι τὰ τοιαῦτα σώματα εἶτε ἐν τῇ μῆξ εἶτε ἐν τῇ ἄλλῃ καταστάσει ἐμπεριέχουσι τὸ αὐτὸ ποσὸν χημ. ἐνεργείας, ὡς δηλοῦται ἐκ τῆς ἐντελῶς ὁμοίας δράσεως αὐτῶν εἰς ἀμφοτέρως τὰς περιπτώσεις κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις.

Ἐναντίον τῆς ἀρχῆς ταύτης δυνάμεθα νὰ ἐπικαλεσθῶμεν τὰς ἐπὶ τῆς ἐξουδερευτικῆς θερμότητος ἐν σχέσει πρὸς τὴν χημικὴν συγγένειαν τῶν ὀξέων καὶ βάσεων, μετρήσεις τοῦ Thomsen, τοῦ ἑτέρου τῶν κορυφαίων ἐκ τῶν ὀπαδῶν τῆς θεωρίας ταύτης· ὁ Thomsen ἐκ τῆς ἀρχῆς ἀγόμενος ὅτι ἡ ἀναπτυσσομένη θερμότης κατὰ τὰς ἀντιδράσεις δύναται νὰ χρησιμοῦσθαι ὡς μέτρον τῆς χημικῆς τῶν ἀντιδρώντων μερῶν συγγένειας, κατέγειναι εἰς μετρήσεις τῆς ἐκλυομένης θερμότητος κατὰ τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων ὀξέων ἐπὶ διαφόρων βάσεων· εὐρήθη ὁμοίως πρὸ νέου ἀδελφοῦ, καθ' ὅσον πλείστα τοιαῦτα παράτηρήσεις ἔφερον εἰς ἐντελῶς ἀντιθετὰ ἐξαγόμενα τῶν προσδοκωμένων· οὕτω λ. χ. ἐκ τῶν ἐξερευνηθέντων κυριωτέρων ὀξέων τὸ νιτρικὸν ὀξύ φέρεται δέκατον ἔννατον ἐν τῇ σειρῇ τῆς ἀναπτυσσομένης κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν

θερμοτήτος, ενώ είναι, ως γνωστόν, ισχυρότερον, τοῦ ὑδροφθορικοῦ ὀξέος κατέχοντος τὴν πρώτην θέσιν καὶ πολλὴ ἀθενεστέρου ἐντος τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, καθ' ὅσον ὅταν ἐνεργήσουν ἰσομοριακαὶ ποσότητες τῶν δύο τούτων ὀξέων ἐπὶ βάσεως τινος, μάλιστα κατὰ τὸ εἰκοστὸν μέρος τὸ ὑδροφθορικὸν ὀξὺ ἰκπροσωπεῖται ἐν τῷ ἄλλῳ· ὁμοίως τὸ θεικὸν ὀξὺ ἐν ἀρχῇ διαλύσει ἀναπτύσσει κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν 3000 θερμίδας πλείον ἰσοδυναμίου ποσότητος νιτρικοῦ ἢ ὑδροφθορικοῦ ὀξέος, ἐνθ' ἂν ἀναμείζωμεν ἀνὰ ἓν ἰσοδυναμὸν θεικοῦ ὀξέος, νιτρικοῦ ὀξέος καὶ καυστικοῦ νατρίου, τὸ θεικὸν ὀξὺ τὸ τρίτον μόνον τοῦ καυστικοῦ νατρίου ἐξουδετεροῖ, τῶν ἑτέρων δύο ἐξουδετερουμένων ὑπὸ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, ἐπομένως τὸ θεικὸν ὀξὺ ἐνεργεῖ πολὺ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἀθενεστέρον. Καὶ δι' ἄλλων παραδειγμάτων ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ *ἐξουδετερωτικὴ θερμότης*, (*Neutralisationswärme*) ἦτοι ἡ θερμότης ἢ ἀναπτυσσομένη κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν βάσεως τινος ὑπὸ ὀξέος, εἰς οὐδεμίαν ἄμεσον σχέσιν εὑρίσκεται πρὸς τὴν δύναμιν τῶν ὀξέων, τοῦτο συμβαίνει ἰδίως διότι ἢ κατὰ τὸν *σηματισμὸν τῶν ἀλάτων ἀναπτυσσομένη ἐξουδετερωτικὴ θερμότης ἐξαρτᾶται*, ὡς νωτάτα ἔργασια ἀπέδειξαν, ἐκ τῆς *θερμότητος διαστάσεως* (*Dissociationswärme*), δηλαδὴ τῆς διαπανομένης πρὸς διάστασιν τῶν ὀξέων καὶ βάσεων εἰς ἀπλούστερα συστατικά, περὶ ἧς κατωτέρω θὰ ὁμιλήσωμεν· ἦτις εἰς οὐδεμίαν εὑρίσκεται σχέσιν μὲ τὴν χημικὴν συγγένειαν. Ὁ πραγματικὸς οὗτος λόγος τῶν ρηθειῶν ἀσυμφωνιῶν, δὲν ἦτο δυνατόν νὰ κατανοηθῆ πρὸ τῆς ἀναπτύξεως τῆς θεωρίας τῆς διαστάσεως, θεωρίας νωτάτης περὶ ἧς κατωτέρω πλείονα ρηθῆσονται, διὰ τοῦτο ὁ Thomsen προσπαθῶν νὰ κολάσῃ τὰ ἐξαγόμενα τῶν πειραμάτων του, παρεστήγαγε νέον ὄρον τὴν πρὸς κόρον τάσιν (*Avidität, avidité*) τῶν ὀξέων καὶ βάσεων, καλίσας οὕτω τὴν τάσιν τῶν ὀξέων καὶ βάσεων πρὸς σχηματισμὸν ἀλάτων, εἶνε ὅμως φανερόν ὅτι ἢ πρὸς κόρον τάσιν αὐτὴ οὐδὲν ἄλλο εἶνε ἢ αὐτὴ αὐτὴ ἢ χημικὴ συγγένεια τῶν ὀξέων πρὸς τὰς βάσεις, μεθ' ὅσα δὲ εἶπομεν οὐδεμίαν ὑπολείπεται ἀμφιβολίαν περὶ τοῦ αἰτίου τῆς ἀσυμφωνίας τοῦ πειράματος πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ Thomsen, ἰγμεμένου ἐν τῷ σφαλερῷ τῆς θεωρίας.

Κατόπιν τοσούτων ἀτόπων καὶ περιπλοκῶν, εἰς τὰς ὁποίας ἡ παραδοχὴ τῆς ἀρχῆς τοῦ Berthelot θὰ μᾶς ἐφερε, καὶ τῶσαν ἐξαιρέσεων, αἰτίνας κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν αὐτῆς παρουσιάζονται, δικαίως ἐγείρεται ἡ ἀπορία, πῶς εἶνε δυνατόν τοσούτον σφαλερᾶς ἀρχῆς νὰ ὑπερμαχῆ χημικὸς τῆς περιωπῆς τοῦ Berthelot; Τοῦτο συμβαίνει διότι ἂν ἡ ἀρχὴ αὕτη δὲν εἶνε νόμος οὐχ ἦττον εἰς τὰς πλείστας τῶν περιστάσεων ἐφαρμόζεται, κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦττον, διότι αἱ πλείστα τῶν ἀντιδράσεων εἶνε φανερόθερμοι, ἦτοι λαμβάνουσι χώραν καθ' ἣν διέθουσι δύναται νὰ ἐκλυθῆ θερμότης, ὅσον δὲ ἀφορᾷ τὰ στερεὰ σώματα, ἡ ἀρχὴ αὕτη εἶτι μείζονα ἔχει ἐφαρμογὴν εἰς ὀδομεν, μακρὰν ὅμως πρέπει τις ν' ἀπέχη τοῦ νὰ παραδεχθῆ τὸ ἐν ταῖς πλείσταις τῶν περιστάσεων συμβαίνον ὡς ἀρχὴν ἢ ἀξίωμα, διότι εἰς τὰ ἐπισηφαιστάτα ἤθελεν ἐξωθηθῆ, ὡς ἀνωτέρω εἰδείξαμεν.

Ἐνταῦθα ὀφειλομεν νὰ σημειώσωμεν, ὅτι ἐν νωτάτῃ τινι διατριβῇ αὐτοῦ ὁ Berthelot (*), καταλείπει τὴν τῆς ταφύσεως ταύτης τῆς χημικῆς συγγενείας πρὸς τὴν ἀναπτυσσομένην θερμότητα θεωρίαν, διὰ τῆς θερμοδυναμικῆς ἐξηγῶν συμφώνως πρὸς τὰς παρούσας προόδους τῶν περὶ ἐνέργειας ἐν γένει θεωριῶν, τὰ θερμοδυναμικὰ φαινόμενα τῆς χημικῆς συγγενείας, ἦτοι τὴν ἀνάπτυξιν ἢ ἀπορρόφησιν θερμότητος κατὰ τὰς διαφόρους ἀντιδράσεις.

(1) Comptes Rendus #18, 1318 (1849).



ΕΡΕΥΝΑΙ ΤΩΝ GULDBERG ΚΑΙ WAAGE

ΕΠΙ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑΣ

Μεθ' ἔλην τὴν ἐπιμελειαν καὶ τὴν δοκιμότητα τῶν ἐγκυφάντων εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς θερμοχημείας, ἡ ἐπιστήμη αὕτη διέψευσε τὰς ἐλπίδας ὅσας κατ' ἀρχὰς ὁ ἐπιστημονικὸς κόσμος τῆ ἀφίερως τὰ βέλτιστα προωκιώσθεις ἐκ τῆς προόδου αὐτῆς· καὶ ἐπροώδευσε μὲν ἡ θερμοχημεία τὰ μέγιστα διὰ τῶν ἐργασίων τῶν Hess, Favre καὶ Silberman, Thomsen, Berthelot, Stohmann καὶ λοιπῶν τῆς θερμοχημείας σοφῶν διηρητόρων, ἀλλ' οὔτε αἱ εὐφυεῖς τούτων θεωρίαι, οὔτε τὸ μέγα πειραματικὸν ὄψιόν ὅπερ συνελέγη, παρέσχον τὸν ἀνάλογον καρπὸν εἰς τὴν ἀναπτύξιν διψῶσαν σπουδῆν τῆς χημικῆς συγγενείας· κατὰ τὰς ἀρχὰς δὲ τῆς ἀναπτύξεως τῆς θερμοχημείας, ἐδημοσιεύθη ἕτερον ἔργον τὴν ἐπίλυσιν τοῦ προβλήματος τῆς χημικῆς συγγενείας ἐπιδιῶνον, ἐπ' ἄλλης ὁμῶς βάσεως ἐριδιόμοιμον, ἐνοουθῶν τὴν περισπούδαστον διατριβὴν τῶν δύο Σουηδῶν χημικῶν Guldberg καὶ Waage περὶ χημικῆς συγγενείας, τὴν κατὰ τὸ ἔτος 1867 δημοσιευσίσαν (1).

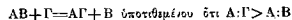
Οἱ δύο οὗτοι καθηγήται ἐπιστρέψαντες εἰς τὰς μεθόδους τῶν Bergmann καὶ Berthelot, ἐσκήρηνσαν μετὰ πολλῆς διαυγείας, θεωρητικῶς καὶ πειραματικῶς, πλείστα τῶν κυριωτέρων ἀντιδράσεων θέσαντες τὰς ἰδρῆαίς βάσεις τῆς χημικῆς στατικῆς καὶ κινήσεως.

Ἐξήτησαν δηλονότι ν' ἀναγκάσει τὰς ἀντιδράσεις εἰς μηχανικὰς ἐξιώσεις μετρῶντες καὶ παριστῶντες τὰς δυνάμεις, αἰτινες κατὰ τὴν ἀντίδρασιν λαμβάνουσι χώραν, δι' ἀριθμῶν,

(1) Etudes sur les affinités chimiques. Christiania 1867 par C. M. Guldberg et P. Waage,

οὓς εὗρισκον ἐρευνητῶντες τὰ ἀποτελέσματα αὐτῶν· διότι καὶ ἐν τῇ χημείᾳ ὡς καὶ ἐν τῇ μηχανικῇ αἱ δυνάμεις σπουδαζονται διὰ τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν· ἀποῦ δὲ καὶ ἡ χημικὴ συγγένεια οὐδὲν ἄλλο εἶναι ἢ ἑλξίς τις μεταξὺ τῶν διαφόρων ἀτόμων τῆς ὕλης, ἡ σπουδὴ αὐτῆς ὡς δυνάμειος θά εἴναι ἀνάλογος τῆς σπουδῆς τῆς ἑλξέως· ὑπάρχει ὁμῶς καὶ οὐσιωδῆς διαφορὰ μεταξὺ χημικῆς καὶ μηχανικῆς ἑλξέως· ἡ χημικὴ ἑλξίς εἶναι ἐκλεκτικὴ μὴ ἐνεργοῦσα ἀδιακρίτως ἐπὶ παντός εἶδους ὕλης, καὶ δὲν συνιπάγεται τὴν συσώρευσιν τῆς ὕλης ἐπ' αὐτῆς εἰκῇ ἀλλὰ συνήθως καθ' ὠριωμένην γεωμετρικὴν διάταξιν, πρὸς δὲ ἡ ἐνέργεια αὐτῆς δὲν ἐπεκτείνεται πέραν ἐλαχίστων ἀποστάσεων· τὸ μέγεθος τούτου τῆς σφαιρας τῆς ἐνεργείας τῆς χημ. συγγενείας δὲν δυνάμειθα β' ὀρίωμεν ἀκριβῶς, δὲν ἔχει ὁμῶς καὶ μεγάλην εὐτυχῶς σημασίαν.

Εἶδομεν ὅτι αἱ ὑπὸ τοῦ Bergmann καὶ Berthelot δοθεῖσαι ἐξηγήσεις τῶν διαφόρων ἀντιδράσεων, καίτοι οὐσιωδῶς κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦττον διστάμεναι, οὐχ ἦττον ἀμφοτέραι διετηρήθησαν· διότι ἕτερα μὲν φαινόμενα κἀλλιον ἐξηγοῦντο διὰ τῆς πρώτης, ἕτερα δὲ διὰ τῆς δευτέρας, πλείστα ὁμῶς ἄλλα δι' οὐδεμίαν τῶν δύο θεωριῶν ἠδύναντο νὰ ἐξηγηθῶσι, ἕνεκα τοῦ ἀνεπαρκούς αὐτῶν· οὕτω ὁ Bergmann εἶχε τὴν ἀρχὴν ὅτι τὸ ἀσθενέστερον σῶμα ἐν τινι ἐνώσει ἐκδιώκεται ὑπὸ τοῦ ἰσχυροτέρου κατὰ τὸ σχῆμα



Τὴν ἀντίδρασιν ταύτην ἐξήρτει ὁ Bergmann ἐκ μόνης τῆς πρὸς τὸ A χημικῆς συγγενείας τῶν B καὶ Γ. Οἱ Guldberg καὶ Waage παρετήρησαν ὀρθῶς ὅτι τὸ τελικὸν ἀποτέλεσμα ἐξαρτάται ἐκ τῆς χημικῆς συγγενείας ὅλων τῶν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἀρχικῶν ἢ τελικῶν σωμάτων μεταξὺ ἀλλήλων, ἰσομείως ἐκ τῆς χημικῆς συγγενείας τοῦ B πρὸς τὸ Γ καὶ τὸ AΓ, καὶ τοῦ Γ πρὸς τὸ AB, καὶ οὕτω τὸ πρόβλημα κλιθίσταται πολλῶν πολυπλοκότερον ἀπ' ὅσον ὁ Bergmann καὶ ὁ Berthelot ἐξελάθον. Τὴν δυνάμειν αὐτῆς φέρει τὴν τελικὴν ἀντίδρασιν, συνισταμένη οὐσα ὅλων τῶν μεταξὺ τῶν ἀντιδρώντων καὶ σχηματιζομένων σωμάτων δυνά-

μωσ, εκάλεσαν οι δύο ούτοι χημικοί, *συντελεστήν χημικήσ συγγενείας*; και παρίστησαν διά του στοιχείου K, ίνα δε εξηγήσωσι τὰ κατὰ τὰς *αντικαταστάσεις* λαμβάνοντα χώραν, ἐκείφθησαν ὡς ἐξῆσ.

Ἐστῶσαν δύο σώματα A₀, B₀, ἄτινα μεταβάλλονται εἰς τὰ A' B', ἐνῶ ταυτοχρόνως και ὑπὸ τοὺσ αὐτοὺσ ἔρουσ τὰ A' B' και B' δύνανται νὰ μεταβληθῶσιν εἰς τὰ ἀρχικὰ A₀ και B₀ (ἀμφιδρόμουσ ἀντιδράσεισ). Ἡ μεταβολὴ τῶν δύο σωμάτων A₀ και B₀ εἰς τὰ A' και B' *λαμβάνει χώραν ὑπο τοῦτω μείζονα κλμκακα, ὁποῦ ὁ συντελεστήσ τῆσ χημικήσ συγγενείασ μείζον τυγχάνει, ἢ δὲ δύναμισ ἢ παράγουσα τὴν ἀντίδρασειν ταύτην ἰσοῦται, ὡσ διά πειραμάτων ἐδείχθη, μὲ τὸ γινόμενον τῶν κατῶν A, B τῶν σωμάτων A₀, B₀ ἐπὶ τὸν συντελεστήν τῆσ χημ. συγγενείασ κ' ἦτοι*

$$\Delta = A \cdot B \cdot \kappa$$

τὸ αὐτὸ ἀφ' ἑτέρου θέλει συμβῆ και κατὰ τὴν ἀντίστροφον πορείαν τῆσ ἀντιδράσειωσ και ἐκαὶ θὰ ἔχωμεν

$$\Delta' = A' \cdot B' \cdot \kappa'$$

ἐπειδὴ ὁμοσ αἱ δυνάμεισ αὐταὶ Δ' και Δ εὐρίσκονται, σταματώσει τῆσ ἀντιδράσειωσ πάντοτε εἰς ἓν σημεῖον, ὅτε ἰσοροποῦσιν ἀλλήλαισ ἴσαι οὔσαι, ἔπειτα ἔτι

$$A \cdot B \cdot \kappa = A' \cdot B' \cdot \kappa' \quad \text{ἢ} \quad \frac{\kappa}{\kappa'} = \frac{A' \cdot B'}{A \cdot B} \quad (1)$$

Ἐκ τούτου βλέπομεν ὅτι ὅταν γνωρίζωμεν τὰ ποσὰ τῶν ἀρχικῶν και τῶν τελικῶν σωμάτων, δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὸν λόγον τῶν συντελεστῶν τῆσ χημικήσ συγγενείασ. Ἀντιστροφῶσ ἦδη, ἀφοῦ εὔρομεν τὸν λόγον τῶν δύο συντελεστῶν, δυνάμεθα νὰ εὔρωμεν τὰ ποσὰ δι' ὧν θ' ἀντιπροσωπεύονται μετὰ τὸ πέρασ τῆσ ἀντιδράσειωσ τὰ τε ἀρχικὰ και τὰ τελικὰ σώματα, ἐπὶ οἰωνδήποτε ποσῶν τῶν ἀρχικῶν σωμάτων.

Ἐστῶσαν A, B, A', B', αἱ ποσότητες τῶν τεσσάρων σωμάτων πρὸ τῆσ ἀντιδράσειωσ, και ἔστω χ ὁ ἀριθμὸσ τῶν ἀτόμων τῶν ἀρχικῶν σωμάτων A, B, ἄτινα μετεβλήθησαν κατὰ τὴν ἀντίδρασειν εἰς τὰ A', B', μετὰ τοῦ π.ε.α.σ τῆσ ἀντιδράσειωσ θὰ ἔχωμεν τὰς ἐξῆσ ποσότητεςσ ἐκ τῶν τεσσάρων τούτων σωμάτων A—χ, B—χ

A'+χ, B'+χ, αἱ δὲ μάζαι αὐτῶν, ἂσ καλοῦμεν α, β, α', β', ἂν ὑποθέσωμεν, ὅτι ὁ ὀλικὸσ ὄγκοσ μῆνει ὁ αὐτὸσ καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆσ ἀντιδράσειωσ, ἔστω O, εὐρίσκονται ἂν διαμέσωμεν τὰσ διαφόρουσ ποσότητεςσ διά τοῦ ὄγκου τούτου, ἰομοίωσιν

$$\alpha = \frac{A - \chi}{O}, \beta = \frac{B - \chi}{O}, \alpha' = \frac{A' + \chi}{O}, \beta' = \frac{B' + \chi}{O}$$

ἀντικαθιστώντες τὰσ τιμάσ τῶν α, β, α', β' ἐν τῇ ἐξίσωσει (1) ἔ-

$$\chi \mu \omega \nu = \frac{\alpha \cdot (A' + \chi) (B' + \chi)}{\alpha' \cdot (A - \chi) (B - \chi)} \quad (2),$$

ἐξ οὗ εὐρίσκομεν τὴν τιμὴν τοῦ χ εὐκόλως· ὅταν ἐν ταῖσ ἀντιδράσειωσ ὑπάρχουσι σώματα στερεὰ τότε αἱ δρῶσαι μάζαι αὐτῶν δύνανται νὰ θεωρηθῶσι σταθεραὶ, ἰομοίωσιν A=A' και ἢ ἐξίσωσισ (2) λαμβάνει τὴν μορφήν $\frac{\chi}{\chi} = \frac{B' + \chi}{B - \chi}$ ἂν καλέσωμεν

τὸν λόγον $\frac{\chi}{\chi} = K$, λύοντες τὴν ἐξίσωσιν ἔχομεν.

$$\chi = \frac{BK - B'}{1 + K} \quad (3)$$

Τοιαύτη τις περίπτωσισ παρουσιάζεται λ. χ. κατὰ τὴν ἀντίδρασειν τοῦ (ἀδιάλυτου) θεικοῦ βαρίου και τοῦ ἀνθρακικοῦ καλίου, ὅτῃ παράγεται ἐπὶ μέρος θεικὸν κάλιον και (ἀδιάλυτον) ἀνθρακικὸν βῆριον· ὅταν ἡ ποσότησ τοῦ θεικοῦ καλίου εἶνε κατ'

ἀρχὰσ O, ἦτοι B'=O τότε $\chi = \frac{B}{5}$, τοῦ συντελεστοῦ K, εὔρεθέντοσ διά πειραμάτων ἴσου μὲ 4, ἦτοι τὸ ἐν πέμπτον τοῦ θεικοῦ βαρίου πρέπει νὰ μεταβληθῆ κατὰ τὸν ἄνω τύπον, ἰομοίωσιν ὅταν B=200, 250, 350 $\chi=40, 50, 70$, πειραματικῶσ εὔριθη $\chi=39.5, 50, 71.9$,

Ἐὶν ὁμοίωσ 30, ὅταν B=200 και B'=50, τότε οὐδεμία πρέπει νὰ ἐπέλθῃ μεταβολή· τὸ πείραμα εἰδείξεν ἔχην μόνον μεταβολῆσ.

Οὕτω δυνάμεθα νὰ εὔρωμεν τοὺσ συντελεστήσ τῆσ χημικήσ συγγενείασ ὅταν αἱ ἀντιδράσεισ εἶνε ἀμφιδρόμουσ φύσειωσ, εἰς τὰσ

πλείστας ὁμως τῶν περιπτώσεων. αἱ ἀντιδράσεις κατὰ μίαν μόνην διεύθυνσιν λαμβάνουσι χώραν, κατὰ τὸ μέγα τοῦλάχιστον καὶ αἰσθητῶν μέρους, ἐν τῇ περιστάσει ταύτῃ ἀλλάχου δέον νὰ ζητήσωμεν τὴν ἀρωγὴν πρὸς ἐπίλυσιν τοῦ προβλήματος· αἱ διαφοροὶ ἀντιδράσεις συνήθως δὲν χωροῦσιν ἀκαριαίως, ἀλλὰ πρὸς τελείωσιν αὐτῶν διαφέρει κατὰ τὸ μάλλον ἢ ἕττον ἰκανόν, ὅπως μελετήσωμεν τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως, διάστημα χρόνου, τοῦτο δὲ εἶνε τοσούτῳ μικρότερον ὅση ἢ τὴν ἀντίδρασιν προκαλοῦσα χημικὴ δύναμις μείζων ἐστί. Ἐκ τούτου ἐπιτεταί, ὅτι ἡ ταχύτης μετ' ἧς χωρεῖ ἡ ἀντίδρασις δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ἡμῖν ὡς μέτρον τῆς ἐντάσεως τῆς τὴν ἀντίδρασιν προκαλοῦσας δυνάμεως. Ἡ μέθοδος δὲ αὕτη δύναται ἐπὶ πολλῶν βραδείως χωροῦσῶν ἀντιδράσεων νὰ ἐφαρμοσθῇ, ὀριζομένης τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως, ἥτοι τῆς ἐν τῇ μονάδι τοῦ χρόνου μεταβαλλομένης ποσότητος, ἥτις εἶνε ἀνάλογος πρὸς τὴν ὀλικὴν δύναμιν τὴν παράγουσαν τὴν ἀντίδρασιν, τὴν χημικὴν συγγένειαν ἐπομένως

$$v = \phi \Delta \dots (4)$$

ἐνθα v = ταχύτης ἀντιδράσεως

Δ = ἡ ὀλικὴ δύναμις ἢ ἐνεργεῖσα μεταξὺ τῶν δύο ἀντιδρώντων σωμάτων

καὶ ϕ = συντελεστὴς τῆς κληθείς συντελεστῆς ταχύτητος.

Ἐπομένως εἰς ἀπάτας τὰς περιπτώσεις ὅπου εἶναι δυνατὸν νὰ ὀρισθῇ ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως, ἡ εὐρεσις ταύτης δύναται νὰ μᾶς δώσῃ τὴν ἐντασιν τῆς χημικῆς συγγενείας.

Ὁ τρόπος οὗτος δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ καὶ ἐπὶ τῶν ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων, ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἡ τελικὴ δύναμις ἰσοῦται· τῇ διαφορᾷ τῆς κατὰ τὴν μίαν φορὰν καὶ τῆς κατὰ τὴν ἀντίθετον ἐνεργούσας ὀλικῆς δυνάμεως καὶ ὁ τύπος (4) λαμβάνει τὴν μορφήν

$$v = \phi (\Delta - \Delta') \dots (5)$$

καλοῦντες χ τὰς μεταβαλλομένας ποσότητας ἐν χρόνῳ τινὶ t ἐ-
χωμεν

$$v = \frac{d\chi}{dt}$$

ἐξ οὗ δι' ὀλοκληρώσεως δυνάμεθα νὰ ὀρίσωμεν τὸν χ ὡς συνάρτησιν τοῦ χρόνου t , ἀλλὰ περὶ τούτων θὰ ἐπανέλθωμεν εἰς τὸ οἰκτεῖον κεφάλαιον.

Τὰς θεωρίας αὐτῶν οἱ δύο Σουηδοὶ καθηγηταὶ ὑπεστήριξαν καὶ διὰ σειρὰς ἀκριβεστάτων πειραμάτων, δι' ὧν πιστοῦται ἡ ἐξάρτησις τῶν φαινομένων τῆς χημικῆς συγγενείας ἐκ τῆς μάζης, τοῦ χρόνου, τῆς θερμοκρασίας, τῶν ἐνυπαρχόντων ξένων σωμάτων κτλ· Οὕτως ἐπιεράθησαν ἐπὶ τῆς προκνημνευθείσας ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως μεταξὺ τοῦ θεικοῦ βαρίου, ἀνθρακικοῦ καλίου, θεικοῦ καλίου καὶ ἀνθρακικοῦ βαρίου, ζυγίζοντας κατὰ διαφόρους χρόνους τὰ σχηματισθέντα ἀδιάλυτα ἔλαττα καὶ καθεξῆς, ὁμοίως ἐπιεράθησαν ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως διαφόρων ὀξέων ὑδροχλωρικοῦ, θεικοῦ, ὀξείκου, ἐπὶ διαφόρων μετάλλων, εὐρίσκοντες τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως διὰ τῆς μετρήσεως τοῦ ὄγκου τοῦ ἐκλυομένου ὑδρογόνου, ἐπὶ τῆς μεταβολῆς τοῦ οἰσνευμάτος τῆς ἐπιδράσει ὀξείκου ὀξέος εἰς ὀξείκον αἰθέρα καὶ ὕδωρ κτλ.

Τοιαῦτα τινὰ ἐφερεν εἰς φῶς ἡ ἐργασία τῶν δύο διαπρεπῶν χημικῶν πολλὰ τὰ νέα εἰς τὴν πτωχὴν φιλολογίαν τῆς χημικῆς συγγενείας εἰσενεγκούσα· οὐχ ἕττον πλείεστα ὅσα φαινόμενα δὲν ἠδυνήθησαν οὗτοι νὰ ἐξηγήσωσιν, ἰδίως ὡς ἐκ τῆς ἀγνοίας τῆς καταστάσεως τῶν σωμάτων ἐν διαλύσει, οὔτε κατάρθρωσαν διὰ τῶν πειραμάτων αὐτῶν νὰ προσδιορίσωσιν ὀρισμένως τοὺς συντελεστὰς τῆς σχετικῆς χημικῆς συγγενείας τῶν ὀξέων λ. χ., πρόβλημα δέξιμον πολὺ μείζονος ὕλικου, οὐχ ἕττον διὰ τῆς ἐπιμελεστάτης αὐτῶν ἐργασίας ἐνεπίδωσαν νέαν ἀσφαλῆ θεωρίαν, ἧς τὴν ἀνάπτυξιν καὶ τελειοποίησιν βραδύτεραι ἐργασίαι, καὶ δὴ τοῦ Ostwald αἰ κλασσικαὶ ἔρευναὶ κατάρθρωσαν, θεωρίαν οὕτως εἰσπίν μηχανικὴν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ἀναγομένην τούτων εἰς καταστάσεις ἰσορροπίας ἀντιθετὰ δρωσῶν δυνάμειν.

Ἡ ἐργασία τῶν δύο καθηγητῶν παρήλθεν ἀφανής, ὡς μὴ ὤφειλε, διὰ τοῦτο συνέβη ὅστε ὁ Jellet (1873) καὶ ὁ Van't Hoff, (1871), ἀνεξαρτήτως ὁλως δι' ἰδίωιν ἔρευνῶν ἐφθασαν μετὰ τινα ἔτη εἰς ὅμοια ἐντέλως συμπεράσματα.

Τὰς μετὰ ταῦτα ἐργασίας ὅσαι ἐπλούτισαν τὸ θέμα τῆς χημ-

κῆς συγγενείας δι' ἀξιολόγων πειραμάτων καὶ θεωριῶν, νω-
τάτας καὶ συγχρόνους σχεδὸν οὐσας, δὲν θέλομεν πλέον καθ' ἱστο-
ρικὴν σειρὰν ἐκθέσει ἀλλὰ συστηματικῶς ἐν τοῖς ἐπομένοις κεφα-
λαίοις θέλομεν ἐρμηνεύσει.

ΜΕΡΟΣ Β'.

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ
ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑΣ ΕΡΕΥΝΑ

I

ΧΗΜΙΚΗ ΣΤΑΤΙΚΗ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Ὁμογενῆ σώματα καλοῦνται τὰ ἔχοντα τὴν αὐτὴν χη-
μικὴν καὶ φυσικὴν σύστασιν, *συστήματα δὲ ὁμογενῆ*, ἀβροίσματα
σωμάτων ἔχοντα καθ' ὅλα αὐτῶν τὰ σημεῖα τὴν αὐτὴν χημι-
κὴν καὶ φυσικὴν σύστασιν, ὡς διαλύσεις, μίγματα ἀερίων κτλ,
τὰ ἀντίθετα τῶν ὁμογενῶν καλοῦνται *ἑτερογενῆ*.

Ἐν τοῖς ἐξῆς θέλομεν ἐρευνᾶσαι τὰς διαφόρους περιπτώσεις χημ.
συγγενείας, αἰτινες παρουσιάζονται ἡμῖν μεταξὺ ὁμογενῶν ἢ ἑτε-
ρογενῶν συστημάτων, θέλομεν δὲ προβῆ εἰς τοῦτο διὰ δύο μεθό-
δων, τῆς *στατικῆς* καὶ τῆς *κινητικῆς*· αἱ μέθοδοι αὗται εἰνε ἀνά-
λόγοι τῶν τῆς μηχανικῆς· καὶ ἐκεῖ πρὸς εὐρεσιν τοῦ μεγέθους μιᾶς
δυνάμεως δύο φέρουσιν ὁδοί, ἥτοι 1ον). Ἡ *στατικὴ*· ἥτοι ἡ εὐρεσις
τῆς δυνάμεως ἐκείνης, ἥτις ἐπὶ τὰ ἐναντία δρῶσα ἤθελε φέρι
τὸ σύστημα ἐν ἰσορροπίᾳ, ἥτοι ἡ εὐρεσις δυνάμεως ἴσης καὶ
ἀντιθέτου τῆς ἐρευνωμένης. 2ον) Ἡ *κινητικὴ*, ἥτοι ἡ εὐρεσις
τῆς ταχύτητος, ἣν ἡ δύναμις αὐτὴ μεταδίδει ἐν ὀρισμένῳ χρόνῳ
εἰς ὀρισμένον μᾶζης ποσόν, ἐπειδὴ δὲ καὶ ἐνταῦθα τὰ φαινόμενα
τῆς χημικῆς συγγενείας προκαλεῖ ἰδιαιτέρως τὴν δύναμιν (i) ἢ χη-
μικῆ ἐνέργεια δυνάμεθα καθ' ὅμοιον τρόπον νὰ ἐφαρμόσωμεν τὰς τῆς

μηχανικής μεθόδους και ένταθα, προσέχοντες όμως όπως μη ταυ-
 τίσωμεν τὰς δύο δυνάμεις, διότι τὴν εἰς τελείας ταυτώσημοι, καθ'
 ὅσον χημικὴ ταχύτης δὲν εἶνε ὡς ἐν τῇ μηχανικῇ ὁ λόγος
 διαστήματος πρὸς τὸν πρὸς ἑαδρὸν τούτου δαπανώμενον χρό-
 νον, ἀλλ' ὁ λόγος τοῦ καὶ τὴν ἀντίδρασιν μεταβαλλομένου ποσοῦ
 ἕλης πρὸς τὸν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως καταναλισκομέ-
 νου χρόνον. Χημικὴ δὲ δύναμις δὲν εἶνε ἡ δύναμις ἥτις μεταδίδει
 τῇ ὕλῃ ὠρισμένην ταχύτητα ἐν τῷ διαστήματι, ἀλλ' ἥτις μετα-
 δίδει αὐτῇ ταχύτητα ἀντιδράσεως χημικῆς διαρῆσαι ὅσον μό-
 ρον ὄσον καὶ ἡ ἀντίδρασις, οὐχ ἥτιον ἔχοντες πάντοτε ὑπ' ὅψει
 τὴν διάφορον φύσιν τῶν δύο δυνάμεων, δυνάμει καὶ ἐν τῇ χημικῇ
 ἐνεργείᾳ νὰ ἐφαρμόσωμεν τὰς ἀναλόγους ἐν τῇ μηχανικῇ μεθό-
 δους ἢ στατικὴ μέθοδος ἐφαρμόζεται μετρουμένης τῆς δυνάμεως
 ἐκείνης, ἥτις ἐκ τῶν τελικῶν σωμάτων κατὰ τινα ἀντίδρασιν, δύ-
 ναται ν' ἀνασυστήσῃ τὰ ἀρχικὰ, τοῦτο δὲ κατορθοῦται εἴτε διὰ
 φυσικῶν μεθόδων, στηριζομένων εἰς τὴν σπουδὴν τῶν φυσικῶν ἐκεί-
 νων δυνάμεων ὅσαι ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς χημικῆς συστάσεως τῶν σω-
 μάτων, εἴτε διὰ χημικῶν, δι' ἀποχωρισμοῦ τῶν κατὰ τὴν ἀντί-
 δρασιν σχηματιζομένων νέων σωμάτων ὡς καὶ τῶν ἀρχικῶν ἢ
 πρῶτῃ τῶν μεθόδων ἐφαρμόζεται ἰδίως ἐπὶ ὁμογενῶν συστημάτων,
 ἐνθα ὁ ἀποχωρισμὸς τῶν διαφόρων σωμάτων δὲν εἶνε κατορθωτός,
 ἐνεκα τοῦ ὁμοφυοῦς αὐτῶν, ἢ δευτέρᾳ ἐπὶ ἑτερογενῶν τοιούτων,
 ἐνθα τὸυναντίον εὐχερῶς δυνάμει κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, διά-
 φορα ἀνεμοφυῆ σώματα νὰ χωρισθῶν ἀλλήλων.

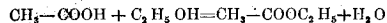
1ον. Ὑγρὰ. Ἐκ τῶν τριῶν ἀρροισματικῶν μορφῶν ὑπ' ἃς
 ὁμογενῆ συστήματα παρορσιάζονται, ἡ τῆς ὑγρᾶς εἶνε σπορδοαι-
 τέρα δι' ἡμᾶς, καθ' ὅσον τὸ μέγιστον μέρος τῶν ἀντιδράσεων ἐν
 τοιαύτῃ μορφῇ συμβαίνει· φυσικῶ τῷ λόγῳ ἢ ἀρχῇ τῆς ἀπὸ τῆς
 μάζης ἐξαρτήσεως τῆς ἀντιδράσεως διέπει ὡς παντοῦ καὶ ένταθα
 τὰ κατὰ τὰς ἀντιδράσεις. Τὴν ἀρχὴν ταύτην οἱ Guldberg καὶ
 Waage ἐξέφρασαν διὰ τοῦ πρῶτον μνησθέντος τύπου.

$$\frac{x}{x'} = \frac{A \cdot B'}{A' \cdot B}$$

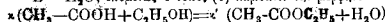
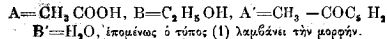
Ἐνθα x καὶ x' παριστάσι τοὺς συντελεστὰς τῆς χημ. συγγι-

νίας, οὐς μετὰ τοῦ Ostwald ἐν τοῖς ἐξῆς θέλομεν καλεῖ
 ἀνωτατοῦς ταχύτητος (ἐνοεῖται ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως),
 A, B, A', B' τὰς μάζας τῶν ἀρχικῶν καὶ τελικῶν τῆς ἀντιδρά-
 σεως σωμάτων· αἱ μάζαι, ἦτοι αἱ πυκνότητες τῶν ἀντιδρώντων
 σωμάτων, παριστάνται συνθέως διὰ τοῦ ἐν ἐνὶ λίτρῳ περιεχομένου
 ἀριθμοῦ γραμμῶν-μορίων (Grammolekeln) ἥτοι ποσότητος ἴσης
 πρὸς τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ σώματος εἰς γράμμα ἐκπαρασθένον.

Παράδειγμα ὠραῖον παρέχει ἡ εἰς ἀντίδρασιν τῶν ὀξέων ἐπὶ
 τῶν πνευμάτων, περὶ ἧς ἔγένετο ἡδη λόγος, καθ' ἣν παράγονται
 ἢ ἀντίστοιχος ἐσθῆρ καὶ ὕδωρ· κατὰ τὴν ἐξίσωσιν.



Ἐνταθα



Τὴν ἀντίδρασιν ταύτην πρῶτον ἠρέυσσαν οἱ Guldberg καὶ
 Waage (1). Ἡ ἀντίδρασις παύει λαμβάνουσα χώραν ὅταν φθάσῃ
 ὀρίσ τι τὸ τῆς ἰσορροπίας ἀπαξ ἐπιβλοῦσης τῆς καταστάσεως
 τῆς ἰσορροπίας, τὰ τίσασα σώματα τὰ παριστάμενα ἐν τῇ ἀνω-
 τέρῳ ἐξίσωσι εὐρίσκονται πάντοτε ἐν ποσότητι ἔχουσαις ὠρισμέ-
 νον καὶ σταθερὸν λόγον πρὸς ἀλλήλας· καὶ καὶ μὲν οὐτε ἐκ τοῦ ἐνός
 οὔτε ἐκ τοῦ ἑτέρου σώματος φαίνεται λαμβάνουσα χώραν μεταβολῆ
 τις, κυρίως ὁμως ἀμοτέρωθεν ἐξακολουθεῖ ἡ μεταβολὴ λαμβάνουσα
 χώραν, ἀλλὰ συμβαίνει ἐν τῇ καταστάσει τῆς ἰσορροπίας τοσαύτη
 ποσότης ἐκ τῶν δύο σωμάτων, τοῦ ὀξέος καὶ τοῦ πνεύματος, νὰ
 μεταβάλληται εἰς ἐσθῆρα καὶ ὕδωρ, ὅση ἐσθῆρος καὶ ὕδατος μετα-
 βάλλεται ἀντιστρόφως εἰς τὰ πρῶτα σώματα, ἐν ἄλλαις ἐξέσει ἡ
 ἐπιρχομένη ἰσορροπία δὲν εἶνε στατικὴ ἀλλὰ δυναμικὴ, εἰδομεν δὲ
 ὅτι ἐπὶ τοιαύτης ἀμυδροῦ ἀντιδράσεως ὁ τύπος (1) λαμβάνει
 τὴν μορφήν (2).

(1) Etudes des af. chim. 1867 σελ. 53.

$$x(A-\gamma)(B-\chi) = x'(A'+\gamma)(B'+\gamma)$$

Ἐνθα χ παριστᾷ τὸ ποσὸν τοῦ μεταβαλλομένου σώματος ἢ ἀντιδρασεῖς αὐτῆ λαμβάνει χρώραν λίαν βραδείας ἐν ταπεινῇ ἤδη θερμοκρασίᾳ, πολὺ δὲ ταχύτερον ἐν ὑψηλῇ ἢ βραδύτες αὐτῆ τῆς ἀντιδράσεως μᾶς βοθηεὶ πολὺ, καθ' ὅσον δυνάμεια νὰ ἐφαρμόσωμεν, καίτοι τὸ εὐσθημα εἶνε ἁμογενεῖς, χημικᾶς μεθόδου πρὸς εὐρεῖαν τῶν μεταβαλλομένων ποσῶν, δι' ὀγκομετρήσεως τοῦ ἐκάστοτι ὑπάρχοντος ποσοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος· διότι ναι μὲν καὶ κατὰ τὸν χρόνον τῆς ὀγκομετρήσεως ἐξακολουθεῖ χωροῦσα ἡ ἀντιδρασια, ἐπειδὴ ὁμως αὐτῆ χωρεῖ λίαν βραδείως, τὰ μεταβαλλόμενα ἐν τῷ μεταξὺ ποσά εἶνε ἐλάχιστα, μὴ ἐπιδρῶντα ἐπὶ τῆς ὀρθότητος τοῦ πειράματος· ἐκιν καλίσωμεν ξ τὴν τελικὴν μεταβληθεῖσαν ποσότητα μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως καὶ τὴν ἐπίτευξιν τῆς ἰσορροπίας, ὁ ἀνωτέρω τύπος (2) λαμβάνει τὴν μορφήν.

$$x(A-\xi)(B-\xi) = x'(A'+\xi)(B'+\xi) \quad (6)$$

Ἐκιν λάβωμεν ἰσοδύναμους ποσότητες ὀξεικοῦ ὀξέος (60μ.), οἶνοπνεύματος (46μ.), ὀξεικοῦ αἰθυλίου (88μ.) καὶ ὕδατος (18μ.) μετὰ τὴν ἐπίτευξιν τῆς ἰσορροπίας θὰ ἔχωμεν ὡς τὸ πείραμα εἰδειξε.

$$\frac{\mu}{3} 60 \text{ ὀξεικοῦ ὀξέος, } \frac{\mu}{3} 46 \text{ οἶνοπνεύματος } \frac{2\mu}{3} 88 \text{ ὀξεικοῦ αἰθυλίου}$$

$\frac{2\mu}{3} 18$ ὕδατος, ἐξ οὗ δῆλον γίνεταί ὅτι τὰ ἀρχικὰ προϊόντα μεταβάλλονται κατὰ τὰ $\frac{2}{3}$ εἰς τὰ τελικὰ, ἤτοι $\xi = \frac{2}{3}$

Ἡδὴ ἂν ἀντικαταστήσωμεν ἐν τῷ ἄνω τύπῳ τὸ ξ διὰ τῆς εὐρεθείσης τιμῆς αὐτοῦ, λάβωμεν δι' ἀνά ἐν μόνιον ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ αἰθυλίου καὶ ἀφίσωμεν αὐτὰ νὰ ἐπιδράσωσιν, ὅτε ἐν τῷ ἄνω τύπῳ

$$A=1, B=1, A'=0, B'=0, \text{ θέλομεν ἔχει} \quad (v)$$

$$\frac{x}{x'} = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} = 4 \quad (7)$$

Ὁ ἴσκι ὁ λόγος τῶν συντελεστῶν τῆς ταχύτητος $\frac{x}{x'} = K$, ὅν ἐκαλίσωμεν *συντελεστὴν ταχύτητος*, ἰσοῦται τῷ 4· πειράματα ἄντι πρὸς ἐλεγχον τοῦ τύπου τούτου ἐν τῇ ἐφαρμογῇ ἐξέτελεσαν οἱ Guldberg καὶ Waage εἰδωσαν εὐχάριστα ἐξαγόμενα· παραθέτομιν τινὰς ἀριθμοὺς ἐκ τῆς κλασικῆς ταύτης ἐργασίας (1).

Στοιχὰ ἀρ. 1.

1 μόνιον ὀξεικοῦ ὀξέος + B μορίοις οἶνοπνεύματος.

	Τιμὴ τοῦ ξ		
B.	Παρατηρηθεῖσα	Υπολογισθεῖσα	
1	0,665	0,668	
1.5	0,779	0,772	
2	0,828	0,870	
2.8	0,850	0,878	
3	0,882	0,878	
4	0,902	0,899	
5.4	0,920	0,910	
12	0,932	0,930	
19	0,950	0,947	
500	1,000	1,000	

Στοιχὰ ἀρ. 2.

1 μόνιον οἶνοπνεύματος + A μορίοις ὀξεικοῦ ὀξέος.

	Τιμὴ τοῦ ξ		
A.	Παρατηρηθεῖσα	Υπολογισθεῖσα	
1	0,665	0,660	
1.5	0,819	0,796	
2.2	0,858	0,856	
2,24	0,876	0,895	
5	0,966	0,972	

1) Etudes etc. σελ. 54

Στοιχὸν ἄρ. 5.

1 μόριον ὀξέως + 3 μόριας οὐνοπνεύματος + B' μόριας ὕδατος.

	Τιμὴ τοῦ ξ	
B'	Παρατηρηθεῖσα	Υπολογισθεῖσα.
0	0,882	0,878
1	0,809	0,803
2	0,739	0,744
2.5	0,684	0,717
8	0,468	0,512

κτλ.

Ἡ πληρεστάτη συμφωνία τῶν δι' ὑπολογισμοῦ εὐρεθέντων ἀριθμῶν πρὸς τοὺς ἐκ τοῦ πειράματος προκύπτοντας εἶνε κατά-δηλος.

Τὰ ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως ταύτης πειράματα ἐπιζήτησε καὶ συνεπλήρωσε κατόπιν ὁ Van't Hoff (*).

Κυρίως εἶπεν πρῶτοι ἐσπούδασαν τὴν ἑστεροποίησην τῶν πνευμάτων ὑπὸ τῶν ὀξέων ὁ Berthelot καὶ ὁ Pean de St. Gilles: (1882), ἀλλ' οὗτοι μὴ ἀγθέντες, ἐκ θεωρητικῆς βάσεως, ἔδημοσιυσαν τοὺς ἐκ τῶν πειραμάτων εὐρεθέντας ἀριθμοὺς, χωρὶς νὰ δώσωσιν ἐξήγησιν τοῦ ἐκ πρώτης ὄψεως πολυπλοκωτάτου φαινομένου, εἰς ὅπερ τοσοῦτον ἀπλή ἐίδθη μορφή διὰ τοῦ τύπου τῶν δύο καθηγητῶν τῆς Χριστιανίας.

Ἐπερον κῦρος ἠρύσθη ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἐπὶ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας ὁμογενῶν ὑγρῶν, διὰ τῶν θερμοχημικῶν ἐργασιῶν τοῦ Thomsen. Ἡ μέθοδος τούτου εἶναι φυσικὴ καὶ στηρίζεται ἐπὶ τῆς ἰσοδευρωτικῆς θερμότητος τῶν ὀξέων καὶ βάσεων κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν ἀλάτων, ἔχει δὲ οὕτω.

Ἐστω T ἡ ὅλη ἐνέργεια ἡ προκαλοῦσα τὴν ἀντίδρασιν, δι' ἧς αἱ ποσότητες A, B μεταβάλλονται εἰς τὰς A' καὶ B', καὶ ἔστω—

τῶν α, β, α', β', συντελεσταί, οἵτινες παριστάνουσι (1) τὰ μερικὰ ποσὰ τῆς ἐνεργείας, ἢν ἕκαστον τῶν ἀντιστοιχῶν σωμάτων A, B, A', B', κατὰ τὴν ἀντίδρασιν παρέχει, ἡ ὅλη ἐνέργεια προφανῶς ἰσοῦται τῷ ἀθροίσματι τῶν μερικῶν ἐπομένων

$$T = \alpha A + \beta B + \alpha' A' + \beta' B' \quad (8)$$

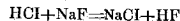
Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως μεταβαλλομένου ποσοῦ ξ ἐκ τῶν ἀρχικῶν σωμάτων A, B, εἰς τὰ A' B' ἡ τελικὴ δύναμις λαμβάνει ἄλλην τινὰ τιμὴν T' κατὰ τὸν τύπον

$$T' = \alpha(A - \xi) + \beta(B - \xi) + \alpha'(A' + \xi) + \beta'(B' + \xi) \quad (9)$$

ἀφαιρούντες ἐκ τῆς ἐξίσωσεως ταύτης (9) τὴν προηγουμένην (8) καὶ ἐξάγοντες τὴν τιμὴν τοῦ ξ ἔχομεν

$$\xi = \frac{T - T'}{\alpha + \beta - (\alpha' + \beta')} \quad (10)$$

Ὁ Thomsen ἐφήρμοσε τὴν ἀρχὴν ταύτην (2) κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων, μετρῶν τὴν ἐκλυομένην θερμότητα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν· ἔστω ὡς παράδειγμα ἡ κάτωθι ἀντίδρασις.



Ἐνταῦθα T—T' εἶνε ἡ διαφορὰ τῶν δύο ὀλικῶν ἐνεργειῶν, τῆς ἐν ἀρχῇ τῆς ἀντιδράσεως καὶ τῆς μετὰ τὴν ἐπέλευσιν τῆς ἰσορροπίας, ἥτις κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην εἶνε τὸ ποσὸν τῆς κατ' αὐτὴν ἐκλυομένης θερμότητος, α, β, α', β' εἶναι αἱ ἐνέργειαι ἐνὸς ἰσοδύναμου HCl, NaF, NaCl, HF, ἐπομένως ὁ παρονομαστής (α + β) — (α' + β') ἰσοῦται τῇ διαφορᾷ τοῦ ἀθροίσματος τῆς ἐνεργείας τοῦ χλωρίου καὶ νατρίου σὺν τῇ τοῦ ὑδροφθορίου, ἀπὸ τοῦ ἀθροίσματος τῆς τοῦ φθορίου καὶ νατρίου σὺν τῇ τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέως, ἀλλ' ἡ διαφορὰ αὕτη οὐδὲν ἄλλο ἐστίν, ὡς ἡ θερμοχημεία διδάσκει, ἢ ἡ ἐξουδερωτικὴ τῶν δύο ὀξέων θερμότης. Οὕτω κατὰ τὴν ἀνω ἀντίδρασιν ἀπεροφήθη θερμότης 23,6Θ ἔνθα Θ = ἰκατὸν θερμί-

(1) Τοὺς συντελεστὰς αὐτοὺς καλοῦσιν εἰ κ. κ. Guldberg καὶ Waage coefficients d'action, ὁ Ostwald, Proportionalitätskoeffizienten.

(2) Pogg. Annalen 138, 65 (1884).

(1) Berichte der d. chem. Gesellschaft 10, 669 (1877).

δες, ὁ ἔστι $T - T' = -23,6\Theta$, ἐξ ἄλλου δὲ ἡ ἐξουδετερωτικῆς θερμότης τοῦ ὕδροχλωρίου ἰσοῦται μὲ 137,4Θ τοῦ δὲ ὕδροφθορίου μὲ 162,7Θ ἰσομένως, ἡ διαφορά αὐτῶν εἶνε $-25,3\Theta$ ὅθεν

$$\xi = \frac{-23,6}{-25,7} = 0,933$$

ὁ ἔστι κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην 93,3 % μέρη ὕδροφθορικοῦ ὕξεως θὰ ἀντικατασταθῶσιν ὑπὸ ἰσοδυνάμου ποσότητος ὕδροχλωρικοῦ.

Κατ' αὐτὸν λοιπὸν τὸν τρόπον εὐρίσκομεν τὴν τιμὴν τοῦ ξ , ἢν εἰσάγομεν ἐν τῷ τύπῳ (7)

$$k = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2}$$

ἰσχύοντι, ὡς ἔβρισθεν διὰ τὰς ἀντιδράσεις ἐν αἷς $A=B=1$ καὶ $A'=B'=0$.

Τὴν περίπτωσιν ταύτην διερεύνησεν ὁ Thomsen ποικίλων παντοιοτρόπως τοῦς ὅρους τῶν πειραμάτων αὐτοῦ καὶ ὄριζεν ἐκάστοτε τὴν τιμὴν τοῦ ξ , τὰ δὲ πειραματικά αὐτοῦ ἐξαγόμενα συμφωνοῦσι πληρόστατα μὲ τὰ δὲ ὑπολογισμοῦ ἐκ τοῦ τύπου προκύπτοντα.

Ἀνάλογα πειράματα ἐξέτελλε καὶ ὁ Ostwald (1) προσδιορίζων τὴν τιμὴν τοῦ ξ οὐχὶ διὰ θερμοχημικῆς μεθόδου, ἀλλὰ διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς μεταβολῆς τοῦ μολριακοῦ ὄγκου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἴμοιως δύο ὕξεων πρὸς δύο βάσεις· καὶ κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ὁ αὐτὸς τύπος (10) ἰσχύει μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι $T - T'$ σημαίνει τὴν διαφορὰν τοῦ ὄγκου, ἥτις συμβαίνει κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἑτέρου τῶν ὕξεων ἐπὶ τοῦ οὐδετέρου ἄλατος, καὶ $a + \beta$, $a' + \beta'$, εἶνε αἱ διαφοραὶ τῶν ὄγκων κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τοῦ a ὑπὸ τοῦ β καὶ τοῦ a' ὑπὸ τοῦ β' .

Ὁ Ostwald προσδιώρισε τὰς μεταβολὰς τῶν ὄγκων πλείστον διεκλύσεων κατὰ τὴν μεταξὺ αὐτῶν ἀντιδρασιν, ἀνάλογα δὲ τῶν τοῦ Thomsen πειραθῆς τὰ αὐτὰ ἐξήγαγεν ἐξαγόμενα κυροῦντα τὴν θεωρίαν.

(1) Journal für praktische Chemie 48, 353 (1878).

2ον. Ἀέρια.

Καὶ ἐν τοῖς αἰερίοις ἡ αὐτὴ τῆς ἀπὸ τῆς μάζης ἐξαρτήσεως ἀρχὴ ἐφαρμόζεται καὶ ἐκεῖ ἰσχύει ὁ τύπος.

$$x(A, B) = x'(A', B')$$

Ἐνθα A, B, A', B' παριστῶσι τὰς μάζας τῶν ἀρχικῶν σωμάτων. Ἐνταῦθα ὡς δρωσά μάζα τοῦ σώματος λαμβάνεται ὁ ἔριθμος τῶν γραμμομορίων ὁ ἐν ἐνὶ λίτρῳ περιεχόμενος, ἀλλ' ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων τῶν ἐν ὄρισμένῳ ὄγκῳ περιεχομένων, ἐξαρτᾶται ἡ πίεσις τοῦ αἰερίου, ἡ μᾶλλον ὁ ἀριθμὸς αὐτῶν ἐπιπροσπεῖ τὴν πίεσιν, ἰσομένως ἀντὶ τῆς μάζης ἑκάστου αἰερίου, ἐνταῦθα δυνάμεθα νὰ λήθωμεν τὴν μερικὴν τοῦ αἰερίου πίεσιν καὶ ἀντὶ A, B , θέλομεν ἔχει π_1, π_2 ἐνθα π_1, π_2 παριστῶσι τὰς μερικὰς πιέσεις τῶν μαζῶν A, B , τῶν αἰερίων, ἰσομένως·

$$x(\pi_1, \pi_2) = x'(\pi'_1, \pi'_2)$$

Τοιαῦται ἀντιδράσεις παρουσιάζονται κυρίως ἐπὶ φαινόμενον διαστάσεως περὶ ὅν κατωτέρως θέλομεν διαλέξει.

3ον) Στερεά.

Διὰ τῶν ἀξιολόγων πειραμάτων αὐτοῦ ὁ Spring (1) ἰδέει τὴν μεγάλην ἀναλογίαν φαινομένων τινῶν παρὰ τοῖς στερεοῖς μετὰ τῶν ἐν διαλύσει οὐσιῶν. Συμψιφάζει ὑπὸ πίεσιν ἰσομετρικὰ μέρη θεικοῦ βαρίου καὶ ἀνθρακικοῦ νατρίου, κηρίτηρσεν ὅτι ἐπήρχετο ἀντιδράσει χημικῆ σχηματιζομένου θεικοῦ νατρίου καὶ ἀνθρακικοῦ βαρίου, διὰ διακλύσεως εἰς ὕδωρ καὶ ἀποχωρισμοῦ τῶν διπλυτῶν μερῶν ἀπὸ τῶν ἀδιαλυτῶν εὕρισκε τὰ ποσὰ τῶν μεταβληθέντων σωμάτων εὔρε δὲ μετὰ τὴν ἄριστὴν τῆς πίεσεως ἐπὶ εἶχεν ἐπέλθει διπλῆ ἀντικατάστασις μέχρι 73 % . Ἐὶ ποσὸν τοῦτο, — τοῦθ' ὅπερ εἶτι περιεργότερον — ἠῦξανε καὶ μετὰ ταῦτα καὶ ἐφθανε μέχρι τῶν 80 % κατ' ἀντίστροφον διεύθυνσιν 20 % . Οὕτω πῶς πλήρως ἀναλογία ὑφίσταται μεταξὺ τοῦ φαινομένου τούτου ἐπὶ τῶν στερεῶν καὶ τοῦ ὁμοίου ἐπὶ τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων.

Ὅτι δὲ καὶ εἰς πολλὰς ἄλλας περιπτώσεις τὰ στερεὰ σώματα.

(1) Bulletin de la Société Chimique 44, 166, 229.

ἀντιδράσει πρὸς ἄλλα κτλ. πλείστα ὅσα ἔχομεν παραδείγματα. Ἰδιαίτερος ὁ van't Hoff θέλων νὰ ἐξηγήσῃ ἀνωμαλίαν τινὰς κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους στερεῶν σωμάτων παρεδέχθη τὴν ὑπαρξίν διαλύσεων στερεῶν. (1) Ἐκ τῶν χαρακτηριστικωτέρων φαινομένων τοιούτων στερεῶν διαλύσεων εἶνε αἱ ἰσόμορφοι καλούμεναι παραμίξεις, ὡς περὰ ταῖς στυπτηρίας συμβαίνουσιν, ἐνθα ὑπὸ πᾶσαν ἀναλογίαν λαμβάνουσι χῶραν παραμίξεις στυπτηριῶν μὲ διάφορον μεταλλικῆς βάσιν. οἱ ὑπὸ τοῦ Lehmann ὁμοίως ἐξερευνηθέντες μίξοκρυσταλλοὶ (Mischkrystallen), ἧτοι σώματα τοῦτ' αὐτὸ ὁμογενῆ ἀποτελούμενα ἐκ συστατικῶν ὅλων διαφόρου κρυσταλλικῆς μορφῆς καὶ χημικῆς συστάσεως, ὡς λ. χ. τὸ χλωριόχον ἀμμώνιον, ὅπερ σχηματίζει μίξοκρυστάλλους μετὰ τῶν χλωριδίων τοῦ σιδήρου, τοῦ μαγγανίου, τοῦ νικελίου, τοῦ κοβαλτίου κτλ. ὅμοιον ἐπίσης χαρακτηριστικὸν παράδειγμα παρέχουσι καὶ κρυστάλλοι αὐτοὶ καθ' ἑαυτοὺ ἀχροεῖς, διὰ παραμίξεως δὲ ἄλλου τινὸς σώματος, οὔτε τὴν κρυσταλλικὴν μορφήν οὐδὲ τὴν χημικὴν σύστασιν συγγενῆ ἔχοντος, ἐγγχροὶ καθιστάμενοι· τοιοῦτοι εἶνε ἰδίῃ πλείστα χαλαζίου κτλ. κτλ.

Καὶ ἡ διαπίδῳσις δὲ εἶνε φαινόμενον πολλὰκις παρατηρούμενον εἰς στερεὰ σώματα· οὕτω διαπίδῳει π. χ. ὁ ἄνθραξ ἐντὸς σιδήρου μέχρι $\frac{5}{10}$, ὅταν ράβδοι σιδήρου θερμανθῶσιν ἐντὸς ἄνθρακος, ὁ Colson μάλιστα παρετήρησε καὶ τὸ ἀντίστροφον τοῦτου φαινομένου καθ' ὃ ὁ σίδηρος διαπίδῳει ὡσαύτως ἐντὸς ἄνθρακος (2) καὶ ἄλλα ὅμοια τοῦτους φαινόμενα διαπίδῳσεως παρατηρήθησαν ἐξ ὧν ἀναφέρονται ἐν περιεργότατον ὑπὸ τοῦ Violle παρατηρηθῆν (3) καθ' ὃ ὁ ἄνθραξ διαπίδῳει ἐντὸς σκευῶν ἐκ πορσελλάνης ἐπὶ κόμηνεω γραφίτου θερμαινομένων· ὁ οὕτω διαπίδῳων ἄνθραξ δύναται νὰ διαπεράσῃ τελείως τὰ τοιχώματα τοῦ ἀγγείου καὶ δι' ἀναλύσεως νὰ προσδιορισθῇ. Ὁμοίως ἡ ἀπορρόφησις αἰρίου ὑπὸ λευκο-

χρῶσου ἢ παλλαδίου κτλ. εἰς διαπίδῳσιν ὀφείλεται· καὶ οὐ μόνον αἲρια ὑπὸ τῶν ρηθέντων μετὰλλων δύναται ν' ἀπορροφηθῶσιν ἀλλὰ καὶ στερεὰ σώματα· οὕτω εὗρεν ὁ Colson ὅτι ὁ λευκόχρυσος καλυπτόμενος διὰ στρώματος ἄνθρακος καὶ θερμαινόμενος ἐντὸς χωνευτηρίου, ἀπερρόφα ἐξ αὐτοῦ πυρίτιον, διὰ μέσου τοῦ στρώματος τοῦ ἄνθρακος διαπίδῳον.

Ἐτερον πειστικώτατον φαινόμενον εἶνε ἡ ὑπὸ τοῦ Helmholtz παρατηρηθεῖσα ἀγωγικότης τῆς ἀμόρφου ὑάλου, ἀγούσης τὴν ἡλεκτρικὴν ὡσπερ ἡλεκτρολύτης. Ὁ Warburg μάλιστα (4) εὗρεν· ὅτι κατὰ τὴν ἡλεκτρολύσιν ταύτην τὸ νάτριον πορεύεται πρὸς τὸν θετικὸν πόλον μετὰ μεγίστης ταχύτητος.

Ἀλλὰ καὶ ἄλλα πλείστα παραδείγματα ἔχομεν στερεῶν σωμάτων ἀναλόγως τῶν ἰγρῶν καὶ αἰρίων χημικῶς ἀντιδρώντων. Καὶ ἡ μετὰλλεῖσι σώματων τινῶν διὰ τοῦ χρόνου ἀπὸ τῆς ἀμόρφου εἰς τὴν κρυσταλλικὴν μορφήν, τὸ αὐτομάτως διὰ τοῦ χρόνου καθίστασθαι εὐθραυστόν τινον μετὰλλων, τὰ μεταλλοκράματα κτλ., δύναται νὰ θεωρηθῶσιν ὡς χημικαὶ ἀντιδράσεις διὰ λίαν βραδύως χρόνου χωρούσαι, καὶ ἐπομένως τὰ στερεὰ ταῦτα σώματα ὡς ὁμογενεῖς διαλύσεις.

Δυστυχῶς ἐνεκα τῆς μεγίστης βραδύτητος μετ' ἧς χωροῦσιν αἱ ἀντιδράσεις αὗται, δὲν εἶνε εὐκόλοι αἱ μετρήσεις τῆς ταχύτητος αὐτῶν, ἀναμφιβόλως ὅμως καὶ αὗται ἀκολουθῶσι τὴν ἀρχὴν τῆς τῆς μέγισ ἐπιδράσεως, καὶ τοὺς τύπους τῆς χημικῆς ἰσοροπίας τῶν ὁμογενῶν συστημάτων.

(2) Zeitschrift für Physik. Chemie 3, 322 1898. Molekularphysik 1, 437, 658, 765 κτλ.

(1) Comptes rendus 93, 1074.

(2) Compt. rend. 94, 27.

(1) Wiedemanns Annalen 38, 396.

II

ΧΗΜΙΚΗ ΣΤΑΤΙΚΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Μίγματα δύο ή πλειοτέρων όμογενών σωμάτων καλούμεν *ετερογενή μίγματα*, τὰ διάφορα όρογενή σώματα ή συμπλέγματα τ' *απειριζόμενα* ετερογενείς, τὸ σύστημα καλούμεν μετὰ τοῦ Gibbs *φάσεις* τοῦ συστήματος αὐτοῦ.

Διακρίνομεν δύο εἶδη ετερογενῶν συστημάτων, τὰ *φυσικῶς ετερογενή*, ἥτοι τὰ συστήματα ἐκεῖνα ὧν αἱ ποικιλαι φάσεις φυσικῶς μόνον εἰσὶ διάφοροι οὐχὶ δὲ καὶ χημικῶς (ὕδωρ, ἀτμός, πάχος κτλ.) καὶ τὰ *χημικῶς ετερογενή* συστήματα ὧν αἱ φάσεις ἔχουσι καὶ χημικῶς διάφορον σύστασιν.

1ον) **Φυσικῶς ετερογενῆ συστήματα.** Ἴνα ἐνοήσωμεν ἀπενώτερον τὰ κατ' αὐτὰ, παρακολούθησωμεν τὴν ἐξελίξιν μιξτοειάτης ἀντιδράσεως, τοῦ συστήματος τούτου, ἔστω τῆς μεταξὺ ὕδατος καὶ ὕδατος. Τὸ ὕδωρ ἐν πάθῃ θερμοκρασίᾳ παράγει ἀτμούς, ἡ ποσότης τῶν ὁποίων αὐξάνει, αὐξανούσης τῆς θερμοκρασίας, μέχρι τοῦ ὅριου τῶν 100. βαθμῶν, ὑπὸ κανονικὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν, ὅτε ὀλόκληρος ἡ ποσότης τοῦ ὕδατος μεταβάλλεται εἰς ἀτμούς, οἱ ἀτμοὶ τοῦναντίον ὕφιστανται μόνον εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 100 βαθμῶν, κάτωθεν τῆς ὁποίας μεταβάλλονται εἰς ὕδωρ ὥστε τῇ ὁριακῇ θερμοκρασίᾳ τῶν 100 βαθμῶν, ἢν καλούμεν *θερμοκρασίαν μετατροπῆς* (Umwandlungstemperatur, point de transition), ἐνθα ὑπάρχει ἰσορροπία, τὸ τε ὑγρὸν ὕδωρ λαμβάνει τὴν ἀέριον μορφήν καὶ τὸ ἀέριον τὴν ὑγρὰν, ἐπομένως καὶ ἐνταῦθα, ὡς καὶ ἐν τῷ ἀνωτέρῳ ἀναπτυχθέντι παραδείγματι τῆς ἰσοτροποιήσεως τῶν πνευμάτων ὑπὸ τῶν ὀξέων, ἡ ἰσορροπία εἶνε δυναμικῇ. Ἡ κατάσταση δὲ αὐτῆ τῆς ὑπὸ δύο ἀθροισματικῆς μορφῆς συνυπάρξεως τῆς ὕλης, μόνον ἐν ὠρισμένῃ θερμοκρασίᾳ καὶ πίεσει δύναται νὰ συμβαίῃ· συμβαίνει δὲ, φυσικῶς τῷ λόγῳ, ἡ μεταβολὴ τῆς μιξς εἰς τὴν ἄλλην, κατάστασιν μόνον, κατὰ τὴν με-

ταξὺ ἀέριου καὶ ὑγροῦ χωριστικὴν ἐπιφάνειαν, καὶ ἡ σφαῖρα τῆς ἐνεργείας περιορίζεται εἰς λίαν μικρὸν σημεῖον *δὲν ἐξαρτῆται διποσῶς ἐκ τῆς λοιπῆς μάξης τοῦ ἀέριου καὶ τοῦ ὑγροῦ*· ἐκ τούτου προήλλομεν εἰς τὸ ἀξιολογιώτατον συμπέρασμα ὅτι ἐπὶ τοιούτων συστημάτων: *φυσικῶς ετερογενῶν ἢ κατὰστασὶ τῆς ἰσορροπίας εἶνε ἀνεξάρτητος τῆς μάξης τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων.*

Εἰς τὴν κατηγορίαν τοιούτων φαινομένων οἷα ἡ μνημονευθεῖσα περίπτωση· τῆς ἀπὸ τῆς ὑγρῆς εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν μεταβάσεως, ἀνάγονται καὶ πλείστα ἄλλα ὅμοια φαινόμενα, ὧν ἰδίως σημασίας χεῖρουν συστήματα τινα καθ' ἃ αἱ διάφοροι φάσεις αὐτῶν παρουσιάζονται ὑπὸ στερεῆν ἢ ὑγρὰν μόνον μορφήν, οὐχὶ δὲ καὶ ὑπὸ ἀέριον ἢ ἐν διαλύσει, τοιαύτην· τὰ τοιαῦτα συστήματα ὁ van t'Hoff ἐκάλεσε *συμπυκνωθέντα* (*).

Τοιαῦτα τινα φαινόμενα εἶνε τὰ τῆς τήξεως καὶ πήξεως τῶν σωμάτων· καὶ ἐνταῦθα ὑπάρχει *μετατροπῆς θερμοκρασία*, καθ' ἣν αἱ δύο φάσεις τοῦ συστήματος, ὑγρὰ καὶ στερεά, δύνανται νὰ συνυπάρξωσι, εἶνε δὲ αὐτῇ αὐτὸ τοῦτο τὸ σημεῖον τήξεως καὶ πήξεως· καὶ ἐνταῦθα ἡ ἰσορροπία εἶνε *φυσικῶς ετερογενούς* συστήματος, καθ' ὅσον ὑπάρχει ὅριον θερμοκρασίας ἢ πίεσεως τῆς ἰτίρας μενουσῆς σταθερᾶς, κάτωθεν τοῦ ὁποίου τὸ σῶμα λαμβάνει τὴν στερεῆν μορφήν καὶ ἀνωθεν τὴν ὑγρὰν, ὁ κρῆπος τῆς ἐξαρτήσεως τῶν δύο τούτων μεταβλητῶν, πίεσεως καὶ θερμοκρασίας καθορίσθη ὑπὸ τοῦ Thomsen διὰ τοῦ τύπου

$$\frac{dT}{d\P} = \frac{T(v' - v)}{\theta}$$

ἐνθα dT εἶνε ἡ εἰς αὐξήσιν πίεσεως $d\P$ ἀντιστοιχοῦσα ὕψωσις θερμοκρασίας τήξεως, T , ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία τήξεως ἢ ἡ πίεσις V , ὁ εἰδικὸς ὄγκος τοῦ ὑγροῦ σώματος καὶ v' , ὁ τοῦ στερεοῦ, θ , ἡ θερμότης τήξεως. Τῶ φαινομένῳ τῆς τήξεως καταλέγονται καὶ μεγάλη τάξις φαινομένων τῶν εἰς ἄλλα μεταβαλλομένων διμόρφων σωμάτων· τὰ φαινόμενα ταῦτα ἐπευδόθησαν μετὰ μεγάλῃς ἐπιμελείας ἐπ' ἴσχυάτων (*).

(1) Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884 σελ. 139.

(2) Bléts Lehmans Zeitschrift für Krystallographie 1, 43.

Εύρεθη δὲ ὅτι κατὰ κανόνα ὑπάρχει ὄριον τι θερμοκρασίας, ὑπὸ τῆν ἄποϊαν καὶ ὑπὲρ τὴν ὀποϊαν, μόνον ἢ ἑτέρα τῶν δύο μορφῶν τοῦ διμέρους σώματος εἶναι δυνατὴ· ὡς τοιοῦτον παράδειγμα ἀναφέρονται τὸ γωστώτατον τοῦ θείου ὅπερ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 95° θ, ὑπὸ τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν, μεταβάλλει κρυσταλλικὴν μορφήν ἀπὸ προκλινικοῦ ρομβικῶν γινόμενον, οὕτως ὥστε κατωθὲν μὲν τῆς μετατροπῆς θερμοκρασίας μόνον ὑπὸ τὴν πρώτῃν μορφήν ὑφίσταται, ὑπέρβει δὲ ταύτης μόνον ὑπὸ τὴν δευτέραν. Ἡ θερμοκρασία μετατροπῆς ἢ ἐντελὸς ἀνάλογος τῷ σημείῳ τήξεως ἐν τῷ προηγουμένῳ φαινόμενῳ, δέον νὰ ὑπόκειται εἰς τὸν ρηθέντα τοῦ Thomson τύπον.

Ἐν τῇ παρούσῃ περιπτώσει T, παριστᾷ τὴν θερμοκρασίαν μετατροπῆς, ἥτις εἶναι 273+95.6=368.6 ν καὶ ν', τοὺς εἰδικούς γῆκους τοῦ προκλινικοῦ καὶ ρομβικοῦ θείου, ὧν ἡ διαφορά διὰ μέρησως εὑρέθη=0,000126, θ, τὴν θερμοκρασίαν ἥτις ἀπορροφᾶται κατὰ τὴν μεταβολὴν ταύτην καὶ ἥτις εὑρέθη οὖσα 2.52 γ—θερμίδες ἢ 2.52×42, γραμ. ἑκατ. ἂν θελήσωμεν νὰ μεταβάλλωμεν ταύτην εἰς ἔργον μηχανικόν ἴνα δὲ καὶ τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν, ἥτις ἐν τῷ τύπῳ τούτῳ δὲν φαίνεται, οὖσα ἴση τῇ μονάδι, ἀναγόμενον εἰς κυβικὰ ἑκατοστά, δέον νὰ πολλαπλασιασώμεν μὲ 1033,3 κατὰ τὰ γωστώτ' ἐπομένως

$$\theta = \frac{2.52 \times 42.4}{1033.3} \quad \text{εἰς } \sigma$$

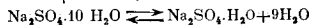
$$\frac{dT}{d\Pi} = 10333 \frac{368.6 \times 0,0000126}{2,52 \times 42.4} = 0,045$$

Ἡ ὀσιν, ἀξαναμίνης τῆς πίεσως κατὰ μίαν μονάδα (μίαν ἀτμοσφαιρικὴν ἐνταῦθα), ἡ θερμοκρασία μετατροπῆς αὐξάνει κατὰ 0,045°. Ὁ Reicher (1) διὰ πειραμάτων εὑρε ταύτην 0,05 ὅπερ ἐπρουσιῶδες μόνον ἀφίσταται τοῦ θεωρητικοῦ, κατὰ ποσότητα ἐντὸς τῶν ὁρίων τῶν ἀπὸ πειράματος λαθῶν περιλαμβανομένην τὰ

97, 627, 2,609, 6,48, 8,433. — Wiedemann. Wied. Annalen 10, 561 κτλ).

(1) Zeitschr für Krystal. 8,593, 1884.

φαινόμενα ταῦτα εἶναι μᾶλλον φυσικοῦ χαρακτήρος, διότι κατὰ τὴν μετάβασιν κρυσταλλικοῦ τινος σώματος ἀπὸ τοῦ ἐνὲς κρυσταλλικοῦ συστήματος εἰς ἕτερον, δὲν παρετηρήθη ἔτι χημικὴ τις μεταβολή· ὑπάρχουν ὅμως πολλὰ παραδείγματα ἐνθα παρετηρεῖται θερμοκρασία μετατροπῆς ὑπὸ χημικῆς συνοδουμένη μεταβολῆς, τοιαῦτα εἶναι τὸ γωστώτατον φαινόμενον τῆς τήξεως ἐνυδρῶν κρυστάλλων ἐν τῷ κρυσταλλικῷ αὐτῶν ὕδατι· οὕτω λ. χ. τὸ θεικὸν νάτριον (SO₄ Na₂+10H₂O), ὅπερ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 36° περίπου τήκεται ἐν τῷ ἰδίῳ ὕδατι· ἡ τήξις ὅμως αὕτη εἶναι φαινόμενον χημικόν, ὑπὲρ τὴν θερμοκρασίαν δηλοῦντος τῆς μετατροπῆς αὐτοῦ τὸ θεικὸν νάτριον, δὲν δύναται νὰ ὑφίσταται ὑπὸ τὴν μορφήν δεκαδρικῶν κρυστάλλων, ἀλλὰ μεταβάλλεται εἰς μόνουρον θ. νάτριον καὶ ὕδωρ κατὰ τὴν εἰζίσωσιν



τὴν ἀντίδρασιν ταύτην ἰδίως ἐσπούδασεν ὁ Lawel (1). Οὗτος ελαβε δύο κεκορεσμένας διαλύσεις θεικοῦ νατρίου καὶ ἄμα τῷ σχηματισμῷ κρυστάλλων περὶ τὴν θερμοκρασίαν μετατροπῆς, ἀπέχωρσεν ἐπιμελῶς τὸ ὕδωρ ἀπὸ τῶν κρυστάλλων καὶ εὑρε τὰς εἰς ποσότητας θεικοῦ νατρίου.

Εἰς 31°.84	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 40,	Na ₂ SO ₄ ·H ₂ O 50.37
33°.73	50,76	49.71

Μέσος ὁρος μεταβατικῆς θερμοκρασίας 32.°65

Καὶ ἐνταῦθα εἶναι φανερόν ὅτι ἔχομεν πρὸ ἡμῶν ἀντίδρασιν ἑτερογενεῶς συστήματος ἔχοντος ὀρισμένην θερμοκρασίαν μετατροπῆς καθ' ἣν μόνον εἶναι δυνατὴ ἡ συνυπαρξίς τῶν τριῶν φάσεων τοῦ συστήματος, ὅμοια φαινόμενα παρετηρήθησαν καὶ ἐσπούδασθησαν καὶ ἄλλοις πλείστοις, ὡς ἡ τοῦ ἐνυδρῶν θειοῦχος ἀνθρακός ὑπὸ τοῦ Duclaux (2), τοῦ ἐνυδρῶν φωσφοροῦχος ὕδρογόνου ὑπὸ τῶν Cailletet, Boret (3), τοῦ ἀνυδρῶν διοξειδίου τοῦ θείου, βρωμίου.

(1) Annales de chimie et physique 29, 62, 37, 157, 49, 32.

(2) Comptes rendus 44, 1099.

(3) Comptes rendus 98, 58.

χλωρίου, και υδροβρωμίου υπό του Roozeboom (1), ου τὰς επι-
μυλίας εργασίας ἐπὶ τοῦ κεφαλαίου τούτου ἐκθύμως συνιστῶμεν πρὸς
ἀνάγκωσιν, λυπούμενοι διότι διὰ τὸ στενὸν τῶν ὁρίων τῆς παρουσίας
διακριτικῆς δὲν δυνάμεθα νὰ ὀμιλήσωμεν λεπτομερῶς περὶ αὐτῶν.

Ἄν τὸ φαινόμενον τοῦτο δὲν ἔχη ἀκόμη προφανῆ τὸν χημι-
κὸν χαρακτήρα, ὑπάρχουν ὅμως ἕτερα φαινόμενα ὑπὸ τοῦ van t'
Hoff και Ch. M. van Deventer (2) σπουδασθέντα ἐν οἷς πολυ-
πλοκοὶ χημικαὶ καθαρῶς ἀντιδράσεις χωροῦσιν ἀκριβῶς ὁμοίως ὡς ἡ
τῆξις τῶν σωμάτων· τοιαῦτα εἶνε ὁ σχηματισμὸς διπλοῦν τιμῶν
ἑλάτων ὡς και φαινόμενά τινα διπλῆς ἀντικαταστάσεως.

Πρῶτον τοιοῦτον φαινόμενον παρετήρηθη κατὰ τὸν σχηματι-
σμὸν τοῦ διπλοῦ ἁλατος $Mg Na_2 (SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, τοῦ γνωστοῦ
ἐν τῇ φύσει ὀρυκτοῦ ὑπὸ τὸ ὄνομα ἀστρακανίτης.

Κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ἁλατος τούτου παρετήρησαν τὰ
ἐξῆς ἀνιμίξαν κατ' ἀρχῆς ὑπὸ τὴν θερμοκρασίαν 21° 5 λειοτριβη-
μένον ἀστρακανίτην (1 μόριον), μεθ' ὕδατος (13 μέρια)· ὁ κατ'
ἀρχῆς σχηματισθεὶς ὕψυρος· πῦλτος μετ' ὀλίγον σχηματικῆς στερεῶν
ξηρῶν σώμα, ὅπερ εἶνε μίγμα θεικοῦ νατρίου $Na_2 SO_4 \cdot 10H_2O$
και θεικοῦ μαγνησίου $Mg SO_4 \cdot 7H_2O$, εἶτα ἀνιμίξαν τὰ ἀνωτέρω
σώματα, ἀνα ἐν μέρϊον ὁμοίως, και ἐθέρμαναν ὑπὲρ τοὺς 21.5 βαθ-
μοὺς, ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ ταύτῃ μετεβλήθη ἡ κρυσταλλικὴ μάζα εἰς
ἀστρακανίτην ὑπὸ σύγχρονον ἔκλυσιν ὕδατος, ὡσαι τῆξις παρο-
χθίντος· σπουδαῖον φαινόμενον, συμπαρακολουθεῖν τὴν ἀντιδρασίαν
ταύτην, εἶνε ἡ τοῦ εἰδικοῦ ὄγκου μεταβολή, μαρτύριον τῆς χωρη-
σάσεως χημικῆς τοιαύτης· ὁ εἰδικὸς ὄγκος κατ' ἀμφοτέρως τὰς
περιπτώσεις εἶχεν οὕτω.

Μίγμα τῶν δύο ἁλάτων.

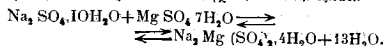
	Βάρος εἰς γραμ.	Εἰδ. βάρος	Εἰδ. ὄγκος
$Na_2 SO_4 \cdot 10H_2O$	322	1.48	217.6 κ. ε.
$Mg \cdot SO_4 \cdot 7 H_2O$	246	1.69	145.6
ἄθροισμα	568		363,2

(1) Recueil de travaux chimiques des Pays Bas 3, 4.
(2) Zeitschr. für phys. Chemie 4, 110 (1837).

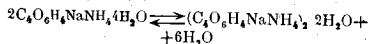
Μίγμα ἀστρακανίτου μεθ' ὕδατος.

$Na_2 Mg (SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	334	2.25	148.4
$13 H_2O$	234	1	234.0
	568		382.4

Και ἐνταῦθα ἔχουν ἀντιδρασίαν μεταξύ δύο ἑτερογενῶν συ-
στημάτων ἐκ τεσσάρων φάσεων, κατὰ τὴν θερμοκρασίαν μετα-
τροπῆς 21° 5 δυναμέναν νὰ συνυπάρχωσι, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν

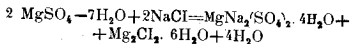


Ἀκριβῶς ἀνάλογα συμβαίνεισιν— και θεωροῦμεν περιττὸν ἐν
πρὸς ἐν λεπτομερῶς νὰ περιγράψωμεν—κατὰ τὸν σχηματισμὸν τρυ-
κικοῦ νατριομαγνηίου· ἡ κατὰ τὴν ἀντιδρασίαν ταύτην ἐπερχομένη
κατὰ τὴν θερμοκρασίαν μετατροπῆς τῶν 27° ἰσορροπία, παρί-
σταται διὰ τῆς ἐξῆς ἐξισώσεως.



ὡς και κατὰ τὸν σχηματισμὸν ὀξείκου ἀσβεστιοχαλκοῦ εἰς 75°
περίπου

Ὅμοιον φαινόμενον, πολλῶ δι περιεργότερον, συμβαίνει κατὰ
τὴν μίξιν ἀστρακανίτου μετὰ χλωριούχου μαγνησίου, ὅτα εἰς
τὴν θερμοκρασίαν 31° διὰ διπλῆς ἀντικαταστάσεως τὸ μαγνησίον
ἐκδιώκει τὸ νάτριον ἐκ τοῦ ἀστρακανίτου κατὰ τὴν ἐξῆς ἀντι-
δρασίαν.



Και κατὰ τὴν ἀντιδρασίαν ταύτην ὑπὸ τὴν θερμοκρασίαν 31°
ὁ ἀστρακανίτης δὲν ὀρίσεται, ἀλλὰ μεταβάλλεται εἰς θει-
κὸν μαγνησίον και χλωριούχον νάτριον, ἄτινα πάλιν ὑπὸ αἰ-
σθητὴν αὐξησιν τοῦ εἰδικοῦ ὄγκου, μεταβάλλονται εἰς ἀστρακ-
ανίτην, χλωριούχον μαγνησίον και ὕδωρ ὑπὲρ τὴν μεταβατικὴν θερ-
μοκρασίαν τῶν 31°.

δι' αλληλεπίδρασης αέρος και νεφ' (έξοχον ή τελευταία, φέρει εν-
ταύταις χημικόν παρατήρησιν, ουχ ήττον εινε τσπουτον ανέλογος προς
την φυσικόν μεταβολήν των αεραων εις ύγρόν (πύξιν), ώστε τα
της ισορροπίας αυτών κανονίανται εντελώς άνω και τα της των
φυσικων έτερογενων συστημάτων, διά τουτο συμπεριλήθη μετ'
αυτών.

Εν τοις έρευνήσεσι χημικόν συστήμασιν ή πείσις έρενε
απαθής, καθ' όλην την διάρκειαν της ακτινίσσεως, άφαιρου-
μενος και φαινόμενα καθ' ή ή πείσις μεταβάλλεται άπό σημείου
εις σημείον κατά την αντίδρασιν, και εις τοιαύτα δύνανται ν' ά-
ναχθώσι πιθανώτατά πολλά σπουδαίατα γεωλογικά φαινόμενα,
αλλά ό σχηματισμός πετρωμάτων εκ κοινομόρφων κρυστάλλοφω-
ν ήχημάτων ως λ. χ. ό σχηματισμός του πάγου των παγετώνων εκ
της χιόνος, των άβυσσολιθων και του μαρμάρου εκ κοινομόρφου
άποθέσεως άνθρακικού άβυσσίου και καβιζής, την περίπτωσην τοι-
αύτης χημικής ισορροπίας ήρσύνησεν έσχάτως ό Le Chatelier (1),
οστις έφηρμοσεν εν τή περιπτώσει ταύτη τύπον τινά, θερμοχημικ-
όν ύπ' αυτού επίσης διά την χημ. ισορροπίαν όμογενών συστη-
μάτων ευρεθέντα (2). Τά εκ του τυπου άπορρίοντα συμπεράσμα-
τα εινε, όσον άφορα τόν πάγον π. χ. εν συντόμω τάδε: αυξανο-
μένης της πίεσεως, καταβιβάζεται σηματοκινός ό τήξινόσος της
χιόνος ή του πάγου (και γενικώς) βαθμός, αυξάνει δε ή τάσις
των ατμών και ή διαλυτότης. Εάν λοιπόν θεωρησομεν φυσικόν τι-
μίγμα χιόνος ή πάγου μετά ύδατος, υπό μεγάλην πίεσιν διατελουόν,
εϋθις ως τουτο έλθη εις τα κανία μεταξύ των μορίων του πάγου
διασχημάτια, χάνει την υπερηχητικην ήν ειχε ιδιότητα, και με-
ταβάλλεται εις στερεά κατάστασιν πληρον τή διασχημάτια ταύ-
τα, ούτω δε, τότε μόνον παύει ό σχηματισμός τοιούτων παθηθέρ-
φων σώματων μεταξύ των πόρων του πάγου ή της χιόνος, όταν
τά ύψηρ. δυν δύνανται πλέον να κυκλοφορή, εν άλλαις λέξεσιν όταν
τά αυτηρήματα του πάγου ή της χιόνος, διά της πληρώσεως των

μεταξύ των μεριών αυτών πόρων, μεταβληθών εις όμοια πα-
τήμορφο άγκυρον: τά αυτά σηματοκινάτια δύνανται, φυσικά, να
εφαρμοσθώσι και επί των σχηματικων των άβυσσολιθικών πε-
τρωμάτων του μαρμάρου, των κοιτασμάτων ορυκτου άλατος κτλ.
ένθα άντι όδατος εν ύπερτάσει, θέλομεν φυσικώς έχει υπερκόρος
διαλύσεως.

Και πειραματικώς ό Le Chatelier απέδειξε, τό όρθόν των
θερμοκρασιών αυτού προημιότων, άρίστας επί όμοιας έκρουσιν
200 άμορφοφω-ν διάφορα άλατα έμπεποσισήματα, διά των ησκαρι-
σμένων αυτών διαλύσεων, παρατηρήσει ότι έσχηματίσθησεν του
χλωριούχου νατρίου π. χ. όγκοι τέλειως, την τε ύλην και θραύσειν,
τη όρυκτφ άλατι περιμεμφερίσ: εκ τουί νετρισου νατρίου, παρήχθη
όγκος τφ μαρμάρου τέλειως όμοιος: ει τουί οδακινού νατρίου φυσικί
κρυσταλλοι, δεν ύπερκορ: όμοιος πλέον εν τφ άβύρρω, όγκοι.

Η συμπίσις των αυτών σημάτων έσραφ, ουδαιμία σημασι-
κην μεταβλήν έπίφερε επί της κρυσταλλικής μορφης των άλατων.

2) Χημικώς έτερογενή συστήματα.

Πολυπλοκώτερα αλλά και συνθετώτερα εινε τά φαινόμενα της
χημικής ισορροπίας παρά καθέρος χημικώς έτερογενείσ συστήμα-
σιν: κατά τας τοιαύτας αντίδρασεις συμβαίνει ώστε, μεταβαλλο-
μένου τινός ούσας από της μιξ εις την έτέραν άθροισματικην
μορφήν, μεταβάλλεται και ή χημική σύστασις του σώματος του-
του. Η έξάτμισις διαλυτός τινος, καθ' ήν εκ του διαλυτός
παράγεται ό άτμός του διαλυτικού μόνου μείσου, έστω παράδειγμα
χημικώς έτερογενούς συστήματος: κατά την έξάτμισιν ταύτην, ή
μειώσις διαλύσεως έφ' όσον έξατμίζετασι, και ποσότησ ποικουσις,
πυκνωμένης όμως της διαλύσεως, ή έξάτμισις ίνα λάβη χώραν
άπαιτεί αυξήσιν της θερμοκρασίας ή: έλάττωσιν της πίεσεως, έπο-
μένως πάν άλλο ύπάρχει ένταυθα: ή μεταβατική θερμοκρασία άπο-
τύμως χωρίζουσα τας δύο φάσεις της έντεθρέσεως, τοναν-
τίον ή θερμοκρασία, ύφ' ήν γίνεται ή μεταβολή, άντι' πίεσιν
στυγνήν μεταβάλλεται: ούσα έξάρτησις της του διαλύματος πυ-
κνότητος, ήτοι της εν τφ διαλύματι ποσότητος άλατος, έπομένως

(1) Ztsch. für physik. Chem. 9, 335 1892.

(2) Ann. de Mines 13, 157.

ένταῦθα ἐπιναρχόμεθα εἰς τὸν ἀρχικὸν νόμον, καθ' ὃν ἡ ἐνέργεια τῆς χημικῆς συγγενείας εἶνε ἀνάλογος τῆς δραστικῆς μάζης ἢ πυκνότητος· ἂν ἤδη φαντασθῶμεν ἐξακολουθοῦσαν τὴν ἐξάτμισιν μέχρι κόρου τοῦ διαλύματος, ἢ τε θερμοκρασία καὶ ἡ πίεσις καθ' ἣν συμβαίνει ἡ ἐξάτμισις φθάνουσι ὄριόν τι, ὅπερ δὲν μεταβάλλεται προχωρούσης τῆς ἐξάτμισως καὶ ἀποβαλλομένου τοῦ πλεονεξίου ἐν τῷ διαλύματι ὑπὸ στερεῶν μορῶν, ὅ ἐστιν ὅταν ἐν τῷ συστήματι ὑπάρχῃ στερεὸν σῶμα, τότε ἡ χημικὴ ἰσορροπία *δὲ* ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς μάζης τὴν περίπτωσιν ταύτην ἀπαντήσαντων ἤδη κατὰ τὴν ὑπὸ τῶν Guldberg καὶ Waage μελετηθείσων ἀντιδράσεων τοῦ θεικοῦ βαρίου καὶ ἀνθρακικοῦ καλίου· ἐν τοῖς ἐξῆς θίλομεν ἐξετάσει τὰ τῆς ἰσορροπίας τῶν τοιούτων ἑτερογενῶν συστημάτων, διερευνῶντες καθ' ἑκάστην τὰς τρεῖς περιπτώσεις χημικῆς ἰσορροπίας 1) μεταξὺ στερεῶν καὶ ἀερίων, 2) μεταξὺ στερεῶν καὶ ὑγρῶν, 3) μεταξὺ ὑγρῶν καὶ ἀερίων.

1) Χημικὴ ἰσορροπία μεταξὺ στερεῶν καὶ ἀερίων.

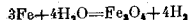
Προηγουμένως κατὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν ἐργασιῶν τῶν Guldberg καὶ Waage ἔσχονεν παραδειγμα ἀντιδράσεως μεταξὺ στερεοῦ καὶ ὑγροῦ σώματος (σελ. 27) τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, ἕνεκα τῆς σταθερᾶς ποσότητος ὑφ' ἣν εἰς ἰσχυρὰ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως τὰ στερεὰ σώματα, ἐπικραζομένης διὰ τῆς ἐξίσωσως.

$$\frac{x}{x} = \frac{B' + \gamma}{B - \chi}$$

Καὶ ἐνταῦθα προφανῶς πρὸ τῶν αὐτῶν ἢ μᾶλλον ἀναλόγων ὄρων εὐρισκόμεθα, ἡ μόνη διαφορά εἶναι ὅτι προκειμένου περὶ ἀερίου, ἀντὶ τῶν μαζῶν ἢ πυκνοτήτων (B, B') θὰ λάβωμεν, κατὰ τὰ εἰρημίνα, τὰς μερικὰς πιέσεις.

Παράδειγμα τοιαύτης ἀντιδράσεως ἔστω ἡ ὑπὸ τοῦ Deville (1) ἐξερευνηθεῖσα περίπτωσις τῆς ἀντιδράσεως ὑπερθέρμου

ἀέριου ἐπὶ σιδήρου, ὅστις ὀξειδοῦται δαπάναις τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ὕδατος, ἐκλυομένου ὕδρογόνου, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν

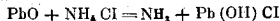


συγχρόνως ὁμοῦ ὀξειδοῦται τὸ ὕδρογόνον ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ κατ' ἀρχὰς σχηματιζομένου ὑπεροξειδίου τοῦ σιδήρου· κατὰ τὸν αὐτὸν τύπον, ἡ ἀντίδρασις δὲν ἐξαρτᾶται οὔτε ἐκ τοῦ σιδήρου οὔτε ἐκ τοῦ ἐπιτεταροξειδίου αὐτοῦ, ἀλλὰ ἐξ ὀρισμένης τῶν δύο ἀερίων, ὕδρατμου καὶ ὕδρογόνου σχέσεως, ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν. Τῆς θερμοκρατικῆς μινούσης σταθερᾶς ὁ λόγος τῶν πιέσεων τῶν δύο ἀερίων μένει ὁ αὐτός· οὕτω λ.χ. εὔρεν ὁ Deville ὑπὸ θερμοκρασίαν 440° παραθεῖς, ὅτι εἰς πίεσιν 4,8 χημ. τοῦ ὕδρατμου ἀντιστοιχοῦσι 25,8 χημ. ὕδρογόνου ἢ 178 : 1000, εἰς πίεσιν 10,1, 57,9 ἢ 174 : 1000· οἱ εὐρισθέντες ἀριθμοὶ ἐν σχέσει μάλιστα πρὸς τὸ ὅμοιον τοῦ πειράματος, κυροῦν τὴν θεωρίαν τῆς θερμοκρασίας μεταβαλλομένης, μεταβάλλεται καὶ ἡ σχέση αὕτη, καὶ δὴ ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία αὐξάνει, ἐπι τοσοῦτον ὁ λόγος τοῦ ἐκλυομένου ὕδρογόνου ὡς πρὸς τὸν ὕδρατμὸν σμικρύνεται.

Ἐν τῷ παραδείγματι τούτῳ, δύο τῶν τεσσάρων φάσεων τῆς ἀντιδράσεως ἦσαν στερεὰ, ἐπομένως σταθερὰ, ὑπάρχον ὁμοῦ καὶ περιπτώσεως, καθ' ἣς αἱ τρεῖς ἐκ τῶν τεσσάρων φάσεων εἶναι σταθερὰ, τότε ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις τοῦ B γενομένου σταθεροῦ καὶ ἔσου ἐπομένως τοῖς A καὶ A' λαμβάνει τὴν μορφήν

$$\frac{x}{x} = B' + \chi$$

Τοιαύτη τις εἶνε ἡ ὑπὸ τοῦ Isambert ἐξερευνηθεῖσα περίπτωσις καθ' ἣν τῇ ἐπιδράσει στερεοῦ χλωριούχου ἀμμωνίου ἐπὶ ὀξειδίου τοῦ μολύβδου, σχηματίζεται ὀξυχλωριδίου μολύβδου καὶ ἀέριος ἀμμωνία.



Ἐνταῦθα αἱ μάζαι τῶν τριῶν στερεῶν σωμάτων εἶνε σταθερὰ, μόνον δὲ ἡ τῆς ἀμμωνίας εἶνε μεταβλητὴ, ἐπομένως ἰσορροπία ἐπιέρχεται λαμβανούσης τῆς πυκνότητος τῆς ἀμμωνίας ἢ μᾶλλον

(1) Liebigs Annalen 187 76 (1870).

της πίεσως, ὠρισμένην τιμὴν δι' ἐλάχιστην θερμοκρασίαν· ὁ Isambert εὔρε τὰς κάτωθι μεγίστας πίσεις,

Θερμοκρασία	ἀντιστοιχοῦσα πίσις
17.5	196 χλμ.
27.0	220 »
36.3	599 »
48.9	929 »

2) Χημικὴ ἰσορροπία μετὰξὶ στερεῶν καὶ ὑγρῶν

Τὴν τοιαύτην περίπτωσιν ἐζητήσαμεν ἔδῃ ἐν τῷ παραδείγματι τῆς μετὰξὺ θεικοῦ βαρίου καὶ ἀνθρακικοῦ καλίου ἀντιδράσεως· μεθ' ὅσα ἀνωτέρω εἰπομέν, οὐδὲν ὑπολείπεται νὰ προσέξωμεν, εἰμὴν ὅτι ἡ μετὰξὺ ὑγροῦ καὶ σώματος διαλελυμένου ἐν κτύφῳ χημικῆ ἰσορροπία εἶνε αὐτόχρῳμα ἀνάλογος τῆς μετὰξὺ στερεοῦ καὶ ἀερίου, διότι καὶ ἐκεῖ τὸ εἰς ἀέριον μεταβάλλοντιν σῶμα, ἐξασκεῖ ἐπὶ τοῦ στερεοῦ πίσιν, ὡς ἐξασκεῖ καὶ τὸ ἐν διαλύσει σῶμα ἐπὶ τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ· ἡ τελευταία αὕτη πίσις εἶνε ἡ γνωστὴ ὑπὸ τὸ ὄνομα *ὁσμωτικῆ πίσεως*.

Ἐστραὶ περιπτώσεσι ὁμοίαι ἰσορροπίας ἐξετάσθησαν πολλὰ ἐκ τῶν ἐπιφανεστέρων ἀναφέρονται τὰς ἐσχάτως δημοσιευθείσας ἐργασίας τῶν Roozeboom καὶ Schreinemaker (1)· οὗτοι ἐξήγησαν ἐπισταμένως τὰ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας μετὰξὺ ὕδατος, ὑδροχλωρίου καὶ χλωριούχου σιδήρου· ἐπειδὴ τὰ δύο τελευταία σῶματα παρέχουσι διαφόρους ἐνώσεις μετὰ τοῦ ὕδατος ἰδιαίτερον ἐχούσας σημεῖον τήξεως (2), τὸ πρόβλημα καθίσταται πολυπλοκώτατον· τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐρευνῶν αὐτῶν παρέστησαν τούτου ἐνεκεν οἱ δύο προμνησθέντες χημικοὶ γραφικῶς διὰ καμπύλων· διὰ λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς τὴν ἰδίαν τούτων διατριβήν.

3) Χημικὴ ἰσορροπία μετὰξὺ ὑγρῶν καὶ ἀερίων.

Ἐστω διαλύσις τις ἐξ ἧς ἐξατμίζεται τὸ διαλελυμένον σῶμα· τοῦτο ὡς γνωστὸν ἐν τῇ διαλύσει εὐρίσκειται ὡσεὶ εὐρίσκειτο ἐν ἀερίῳ καταστάσει, ἧτοι ἐξασκεῖ καθ' ὅλας τὰς διευθύνσεις ἐν τῷ διαλυτικῷ μίσθῳ πίσιν, τὴν ὁσμωτικὴν πίσιν· ἤδη καθ' ὅσον συμβαίνει ἐξατμίσει, γεννᾶται καὶ ἡ πίσις τοῦ ἀτμοῦ, ἡ δὲ χημικὴ ἰσορροπία, κατὰ τὰ γνωστά, ἐπέρχεται ὅποτεν ἐκ τῆς διαλύσεως τόσα μόρια μεταβάλλονται εἰς ἀέριον μορφήν, ὅσα ἐκ τοῦ ἀτμοῦ λαμβάνουσι τὴν ὑγρὴν τοιαύτην· ἀλλ' ἡ ποσότης, τῶν τε ἐξασκουμένων καὶ τῶν ὑγροποιουμένων μορίων, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ποσότητος ἐκεῖ μὲν τῶν ἐν διαλύσει μορίων, ἐδῶ τῶν ἐν τῷ ἀτμῷ τοιούτων. Ἐπομένως ὅταν ἐπιέλθῃ χημικὴ ἰσορροπία, καὶ ἴνα ἐπιέλθῃ τοιαύτη, ἐπρέπει ἡ πυκνότης τῶν ἐν διαλύσει μορίων, ἧτοι ἡ ὁσμωτικὴ πίσις, νὰ ἦ ἀνάλογος τῇ πυκνότητι τῶν ἐν ἀερίῳ μορφῇ τοιούτων, ἧτοι τῇ πίσει τοῦ ἀτμοῦ, ἧτοι

$$O = \Delta \Pi.$$

ἔνθα $O = \text{ὁσμωτικῆ πίσις}$, $\Pi = \text{πίσις τοῦ ἀτμοῦ καὶ } \Delta \text{ συντελεστής τις, ὁ καλούμενος συντελεστὴς διαλυτότητος: } \text{ἂν ἐν τῷ διαλύματι ὑπάρχωσι καὶ ἄλλα σῶματα διαλελυμένα, τότε ἕκαστον ἐνεργεῖ ἐν τε τῷ διαλύματι καὶ ἐν τῷ ἀτμῷ διὰ τῆς ἰδίας αὐτοῦ πίσεως, ἀνεξαρτήτως τῶν ἄλλων, συμφῶνως τῷ νόμῳ τοῦ Δάλτωνος:}$

(1) Zeitschrift für, physik. Chemie 18, 4, 1894.

(2) Étude Roozeboom Requeil trav. chim. Pays—Bas 3, 48
Zeitschrift für phys. Chemie. 23, 459 1888, Pickering, 26, Berichte 26, 280 Zeitschrift für phys. Chem. 10, 477.

III

ΠΕΡΙ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Χημική ισορροπία των εν διαστάσει αερίων.

Υπό την επίδρασιν ύψηλης θερμοκρασίας, σύνθετα μόρια διάσπασται εἰς ἀπλούστερα ταυῦτα. Αἲρια συνήθως, ἄνια καὶ πάλιν ταπεινωμένης τῆς θερμοκρασίας ἐνοῦνται καὶ ἀνασυνιστῶσε τὸ ἀρχικὸν αἶμα. Τὸ φαινόμενον τοῦτο, παρατηρήθη καὶ μετ' ἰδίας τέρως ἐπιμελείας ἐξερευνήθη ὑπὸ τοῦ Saint Claire Deville, ὀνομάσθη ὑπ' αὐτοῦ *διάστασις* (dissociation). Πλὴν τοῦ Deville, καὶ πλείστοι ἄλλοι ἐσπούδασαν. ὡς ὁ Kopp, ὁ Troost, ὁ Würtz', ὁ Rebal, ὁ Than, οἱ Wanklyn καὶ Robinson, ὁ Cahours, ὁ Naumam, ὁ Berthelot κτλ. τὰ φαινόμενα τῆς διαστάσεως διαφόρων σωμάτων, οἰονδήποτε τοῦ χλωριούχου, τοῦ κυανιοῦ, τοῦ θειοῦ καὶ ὑδροθειοῦ αἰμμωνίου, τοῦ πενταχλωροῦ φωσφόρου, τῆς ἐνύδρου χλωριῶδης κτλ. καὶ καθόρθωσαν τὰ συλλάβωσι καὶ ἀποχωρίσωσι τὰ προϊόντα τῆς διαστάσεως, ἀποδείξαντες οὕτω ὅτι ἡ διάστασις δὲν ἦτο θεωρία τις μόνον, ἀλλὰ πραγματικὸν γεγονός.

Εἶνε λοιπὸν ἡ διάστασις ἀνάλογον τι τῆς ἐξαιτίας, καθ' ὅσον καὶ ἐνταῦθα διὰ τῆς θερμότητος, αἶμα τι ὑφίσταται χημικὴν τινὰ ἀποσύνθεσιν ἀποχωριζομένου ἐνὸς ἢ πλείονων προϊόντων αἰριωδῶν, ὧν ἡ παραγωγή ἐξακολουθεῖ μέχρι οὐ ἀποκτήσωσι ταῦτα ὀρισμένην πίεσιν, ὅτε ἐπέχεται ἡ ἰσορροπία· βλέπομεν λοιπὸν ὅτι καὶ ἐνταῦθα ἔχομεν περιπτώσεις ἰσορροπίας ἀνακλόγου πρὸς τὰς ρηθείσας, περὶ ὧν οὐχ ἤττον, διὰ τὸν ἰδιάζοντα ὅπως χαρακτηῖρα καὶ τὸ σύνθεσι ποῦ πράγματος, θέλομεν ἰδιαίτερως ἐν τῷ παρόντι κεραλαῖφ ὀφιλῆσαι.

Καὶ κατ' ἀρχὰς θέλομεν ἐξετάσει τὴν ἀπλουστάτην περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ διαστάμενον σῶμα εἶνε αἲριον, καὶ ἴστω ὅτι τοῦτο διαστάμενον παράγει δύο αἲρια προϊόντα.

Ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ ἔχομεν πρὸ ἡμῶν ὁμογενές σύστημα, ἰσομήκως ἐφαρμόζεται καὶ ἐνταῦθα ὁ νόμος τῆς ἐπίδρασεως τῆς μᾶζης κατὰ τὸν προσημνηθεῖντά τύπον

$$\frac{x}{x} = \frac{\pi_1 \pi_2'}{\pi_1 \pi_2} = K$$

Ἐστω παράδειγμα τοιαύτης διαστάσεως ἡ τοῦ ὑδροπυριδίου, καθ' ἣν δι' ἐντόνου θερμάνσεως, τοῦ ὑδροπυριδίου, εἰς 250°—350° μὲν βαθμούς, βραδέως λίαν, εἰς 440° ἐντὸς ὧρων τινων μόνον, διασπασται τοῦτο εἰς ὑδρογόνον καὶ ἰωδιόν.

Ἐν τῇ ἀνωτέρῳ τύπῳ $\pi_1 = \pi_2 =$ πίεσις τοῦ ὑδροπυριδίου, π_1' , π_2' πίεσις τοῦ ὑδρογόνου, π_2' πίεσις τοῦ ἰωδίου, ἐπομένως ὁ τύπος λαμβάνει τὴν μορφήν

$$K = \frac{\pi_1' \pi_2'}{\pi_1^2}$$

Ἄν ὑποθίσωμεν ὅτι ἐξ ἀρχῆς μόνον ὑδροπυριδίων εἰλάβομεν, ἐπειδὴ ἐν μέρει HJ διαστάμενον παράγει ἴσους ὄγκους H καὶ J, τότε

καὶ $\pi_1 = \pi_2'$ ἐπομένως $K = \frac{\pi_1'^2}{\pi_1^2}$ ἢ $\sqrt{K} = \frac{\pi_1'}{\pi_1}$. Τοῦτο δηλοῖ ὅτι ἐν

ὀρισμένη θερμοκρασίᾳ ὁ λόγος τοῦ ἐν διαστάσει πρὸς τὸ μὲν τοιοῦτον ὑδροπυριδίου εἶνε σταθερὸς καὶ ἀνεξάρτητος τῆς πίεσεως, διότι ἂν διπλασιάσωμεν τὴν πίεσιν τοῦ ὑδροπυριδίου, διπλασιάζεται καὶ ὁμοίως καὶ ἡ πίεσις τῶν προϊόντων τῆς διαστάσεως. Τὴν ἀπὸ τῆς πίεσεως ἀνεξαρτησίαν τὸν συστήματος ἀπέδειξε πειραματικῶς ὁ Lemoine (1) κατὰ τὸν παρατηρηθέντα πίνακα,

$$T = 440^\circ$$

Π	ξ
4.5 ἀτμ.	0.24
2.3	0.255
1.0	0.27
0.5	0.25
0.2	0.29

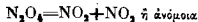
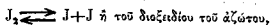
(1) Annales chim. 12, 145, (1877)

Π-δηλοι ανταθαι την ολικήν των αερίων πίεσιν, ήτις κατά τὰ γενεστά ίσούται τῷ ἀθροίσματι των μερικῶν, και ζ τὸν λόγον τοῦ ελευθέρου ἐν διαστάσει υδρογόνου, πρὸς τὸ ἕλον ποσὸν τοῦ περιχομένου ἐν τῷ συστήματι λαμβάνοντες τὸν μέσον ὄρον $\xi = 28$ εὐρισκομεν $K = O_2, 0375$ ήτοι ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ των 440°, τὰ μόρια τοῦ υδροξειδίου διέστανται εἰς ἰώδιον και υδρογόνον 0,0375 φαρὰς ταχύτερον, ἐφ' ὅτι τὰ τελευταία ταῦτα συνίστανται εἰς υδροϊώδιον. ἐὰν ἦδη αέριον τι ὑπάρχῃ πλησιάζον, εἰτε υδρογόνον εἰτε ἰώδιον, τότε π_1 δὲν ἰσούται τῷ π_2 και ὁ τύπος λαμβάνει τὴν μορφήν.

$$\frac{\pi_1 \pi_2}{\pi^2} = K$$

Κατὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην τὸ σύστημα ἡμῶν μεταβάλλεται μετὰ τῆς πίεσεως, τότε δὲ μόνον μένει ἀνεξάρτητον, ὅταν ἡ πίεσις τοῦ π κατὰ τὴν μεταβολήν, ἢ ἀνάλογος τοῦ γεωμετρικοῦ μέσου των δύο ἄλλων· αἱ ἄνω τύποι ἰσχύουσι ἐπὶ διαστάσεων ὧν τὰ προϊόντα ἔχουσι ἴσον και τὸ ἀρχικὸν αέριον ὄγκον· ἀλλάζουσι ὅμως τὰ πράγματα ὅταν ὁ ὄγκος των προϊόντων τῆς διαστάσεως εἶνε μείζων τοῦ τοῦ ἀρχικοῦ σώματος.

Συνήθης περίπτωσις εἶνε ἡ καθ' ἣν ἐκ τοῦ ἀρχικοῦ σώματος, παράγονται προϊόντα διπλασίου ὄγκου· τὰ προϊόντα ταῦτα δύνανται νὰ ὦσι ὅμοια, ὡς κατὰ τὴν διάστασιν τοῦ ἰωδίου



ὡς κατὰ τὴν διάστασιν τοῦ πενταχλωριούχου φωσφόρου



ἢ τοῦ βρωμιούχου ἀμυλενίου



τότε ὁ τύπος λαμβάνει τὴν μορφήν

$$\frac{\kappa}{\kappa} \rightleftharpoons \frac{\pi_1 \cdot \pi_1}{\pi} = \frac{\pi_1^2}{\pi} = K$$

ἀλλὰ και τοῦ διπλοῦ δύναται νὰ εἶνε μείζων ὁ ὄγκος των παράγομένων αερίων, ὡς συμβαίνει κατὰ τὴν διάστασιν τοῦ θείου.

Ὁ Biltz (1), ὅστις ἐξήτασε διὰ πολλῶν πειραμάτων τὰ τῆς διαστάσεως τοῦ θείου, διὰ τῆς μετρήσεως τῆς πυκνότητος αὐτοῦ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας, κατέληξεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ μέγεθος τοῦ μορίου αὐτοῦ, κατὰ ποικίλων τρόπων, μέχρι οὐ εἰς ἕλιαν ὑψηλὰς θερμοκρασίας, λαμβάνει τὴν τελικὴν μορφήν S_2 .

Ὁ Riecke (2) ἐξήτασε και θεμελίωσε τὴν θεωρίαν τῆς βαθμιαίας ταύτης διαστάσεως θεωρητικῶς, συμφωνῶς πρὸς τὸν Biltz περιείχθη ὅτι κατὰ τὴν ἐξάμειν τοῦ θείου σχηματίζονται κατ' ἀρχὰς μόρια τῆς μορφῆς S_8 , ὧν τὴν ὑπαρξιν ἀπέδειξαν και ὁ Beckmann (3) και ὁ Schwall (4), τοῦτο δὲ δίσταται κατόπιν εἰς S_6 και S_4 .

$$S_8 = S_6 + S_2$$

ἐφ' ἣς περιπτώσεως ἐφαρμόζεται ὁ τύπος $K = \frac{\pi_1^3 \cdot \pi_2}{\pi}$

κατόπιν δὲ ἡ διάστασις προχωρεῖ μεταβαλλομένου τοῦ ἐξαπλοῦ μορίου S_6 εἰς διπλὰ S_2

$$S_6 = 3S_2$$

ὅτε ὁ ἄνω τύπος γίνεται

$$K = \frac{\pi_1 \cdot \pi_1 \cdot \pi_1 \cdot \pi_1^3}{\pi} = \frac{\pi_1^4}{\pi}$$

ἢ ἵνα εἰς ἐν περιλάβομεν τὴν ἀντίδρασιν

$$S_8 = 4S_2 \text{ ἐνθα } K = \frac{\pi_1^4}{\pi}$$

Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἡ ἰσορροπία ἐξαρτῆται και ἐκ τῆς πίεσεως, διότι των πίεσεων π , π_1 κτλ. αὐξανουσῶν κατὰ τὸν αὐτὸν λόγον, αἱ δυνάμεις αὐτῶν π_1^2 , π_1^3 κτλ. αὐξάνουσι κατὰ πολὺ μεί-

1) Zeitschrift für physik. Chemie 2, 920 (1853).

2) Zeitschrift für physik. Chemie 6; 430 (1890).

3) Zeitschrift für physik. Chemie 3, 76 (1890).

4) Berichte 23.

ζωνα· ἐν γένει δὲ εἰς συστήματα καθ' ἃ ἡ διάστασις οὐδεμίαν ἐπιφέρει ἐπὶ τῆς πίεσεως μεταβολήν, καὶ αὕτη οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἔχει ἐπὶ τὴν διάστασιν, τοῦναντίον δὲ ἐν ἐναντίᾳ περιπτώσει, αὐξάνοντος τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως, αὐξάνει καὶ ἡ πίεσις, αὐξανούσης δὲ τῆς πίεσεως ἐλαττοῦται ἡ διαστατική ἰκανότης.

Ἦδη θέλομεν ἐξετάσει τὰς περιπτώσεις ἐκείνας καθ' ἃς τὸ διεσπασμένον σῶμα εἶνε στερεόν· κατὰ τὴν διάστασιν στερεῶν σωμάτων θύναται νὰ παραχθῶσιν ἐν ἡ πλείοτα ἀέρια· ἐξετάσωμεν τὸ πρῶτον τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ἐν μόνον ἀέριον παράγεται· εἶνε φανερόν ὅτι δι' ἐκάστην θερμοκρασίαν ὑπάρχει πίεσις τις ὀρισμένη τοῦ ἀερίου ἐν ἣ τούτο ἰσορροπεῖ μετὰ τοῦ στερεοῦ σώματος, ὅπερ ἀδιαφόρως ἔχον ὡς πρὸς τὴν πίεσιν τοῦ ἀερίου, μῆνι σταθερὸν κατὰ τὰ γινώσθ, τῆς χημ. ἰσορροπίας οὐδόλως ἐκαρτωμένης ἐκ τῆς μάλισ αὐτοῦ· ἐπομένως ὁ τύπος ἐνταῦθα ἔσται ἀπλοῦς λίαν, εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν ἀντιστοιχοῦσης ὀρισμένης πίεσεως κατὰ τὴν ἐξίσωσιν

$$\frac{x}{x} = p = K.$$

Παράδειγμα τοιοῦτον ἔχομεν τὴν διάστασιν τοῦ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, ὅπερ θερμαίνοντες εἰς 450 βαθμοὺς ἐκλύει διοξειδιον ἀνθρακος



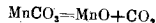
εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν ὑπάρχει ὀρισμένη πίεσις ὑφ' ἣν τὸ διοξειδιον τοῦ ἀνθρακος ἐπίσταται ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς τὸ τὸ ἀνθρακικόν ἀσβεστίον καὶ τὸ οξειδιον τοῦ ἀσβεστίου, μηδὲλως ἐκ τῆς ποσότητος αὐτῶν ἐκαρτωμένη· κατὰ τὰς μετρήσεις τοῦ Le Chatelier (1) αἱ πίεσις ἔχουσιν ὡς ἔπειτα δι' ἐκάστην θερμοκρασίαν.

Θερμοκρασία	Πίεσις
547	47 χστμ. ὕδραρ. στήλης
610	27 » »
635	57 » »

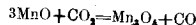
(1) Comp. Rendus 402, 1243 (1888).

Θερμοκρασία	Πίεσις
740	255 χστμ. ὕδραρ. στήλης
745	289 » »
810	678 » »
842	753 » »
865	1333 » »

Ὁ ἀνω ἀπλοῦς τύπος ἰσχύει μόνον ὅταν δὲν ἐπιφλοχευοῦσι δευτερεύουσι ἀντιδράσει, ἥτοι ὅταν τὰ διάφορα μέρη τοῦ συστήματος ἐν οἰκθῆποτε θερμοκρασίᾳ μένουσιν ἀναλλοίωτα· ἄμω ἔπιβη ἄλλοίωσις τις, παύει ἡ ἰσχύς τοῦ ἀνωτέρω τύπου. Οὕτω λ. χ. συμβαίνει κατὰ τὴν διάστασιν τοῦ ἀνθρακικοῦ μαγγανίου



ὅτε τὸ ἐκ τῆς διαστάσεως σχηματιζόμενον διοξειδιον τοῦ ἀνθρακος, ἐνεργοῦν ἐπὶ τοῦ οξειδίου τοῦ μαγγανίου, οξειδοῖ τούτο εἰς ἐπιτεταροξείδιον



κατὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην ἐν τῷ τύπῳ

$$\frac{x}{x} = p$$

x_1 ἥτοι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως, καθ' ἣν ἐκ τῶν προϊόντων τῆς διαστάσεως ἀναπαράγεται τὸ ἀρχικόν σῶμα MnCO_3 , ἰσῦται τῷ μηδενί, ἄτε μὴ χωρούσης τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἐξ οὗ

$$\frac{x}{x} = \infty$$

ὁ ἔστι ἡ διάστασις διαρκεῖ ἐπ' ἀπείρον, ἥτοι μέχρι συντελείας τοῦ ὑπάρχοντος ἀνθρακικοῦ μαγγανίου.

Ἐξετάσωμεν ἤδη τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν δύο ἀέρια παράγονται κατὰ τὴν διάστασιν στερεοῦ τινος· φυσικὰ καὶ ἐνταῦθα ἡ παρουσία στερεοῦ σώματος οὐδόλως ἐπίδραξ ἐπὶ τῆς ἰσορροπίας· ἡ ἐξίσωσις ἡ περιετώσα τὴν ἰσορροπίαν τοιοῦτου συστήματος ἔσται $K = p_1 \cdot p_2$, ἡ ἂν οἱ ὄγκοι, καὶ συνεπῶς αἱ πίεσις, τῶν δύο προϊόν-

των τῆς διαστάσεως εἶνε οἱ αὐτοί, τότε ἡ ἐξίσωσις λαμβάνει μορφήν ἑντελῶς τῆ προτέρα ὁμοίαν

$$K = \pi^2 \text{ ἢ } \sqrt{K = \pi}$$

Τοιοῦτον παράδειγμα παρέχει ἡμῖν ἡ διάστασις τοῦ ὑδροθειοῦ-χου ἀμμωνίου



Κατὰ τὰς μετρήσεις τοῦ Isambert (1) πειραματισθέντος ἐν τῷ κενῷ ὑπὸ θερμοκρασίαν 25. 1° ἡ ὀλικὴ πίσις ἀνήρχετο εἰς 591 χιλστ. ἐπομένως ἡ μερικὴ πίσις ἐκάστου ἀερίου εἰς 250·5 χιλ. εἰς οὗ $K = 250 \cdot 5$ χιλστ. = 62750. Ὁ αὐτὸς ἀριθμὸς εὐρίσκειται καὶ ὅταν τὸ πείραμα γείνηται οὐχὶ ἐν τῷ κενῷ ἀλλὰ παρουσιάζῃ ἄλλου ἀερίου ἀδιαφόρου· ἀλλὰσσον ὁμοίως οἱ ὅροι ὅταν προϋπάρχῃ πλεονάζον τὸ ἐν τῶν δύο ἀερίων, ὑδροθειοῦ ἢ ἀμμωνίας· ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἡ παραγωγή τοῦ ἑτέρου τῶν ἀερίων ἐξακολουθεῖ μέχρι οὗ τοῦτο ἀποκτήσῃ πίσιαν, ἧς τὸ γινόμενον ἐπὶ τὴν ὀλικὴν πίσιαν τοῦ συμπαραγομένου, σὺν τῇ τοῦ ὑπάρχοντος ἐν πλεονασμῷ ἑτέρου ἀερίου, ἀποκτήσῃ τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς, ἧτοι γίνοιε ἴσον τῷ $\pi_1 \pi_2$, ἐκ τούτου ἐκταί ὅτι ἐπ' ὅσον τὸ ἐν ἀέριον ὑπάρχει ἐν πλεονασμῷ, ἐπὶ τοσοῦτον δεσμεύεται ἡ παραγωγή τοῦ ἑτέρου, ἐπὶ τοσοῦτον ἄρα ἀσθενεστέρα εἶνε ἡ διάστασις.

Τὰ πειράματα τοῦ Isambert, γινόμενα ὑπὸ τοὺς ὅρους τοῦ πλεονασμοῦ ἑκατέρου τῶν ἀερίων, κυροῦσι τὸ γεγονός ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ κατωτέρω πίνακος.

NH ₃	H ₂ S	
π_1	π_2	$\pi_1 \pi_2$
208	294	60.700
138	458	63.200
417	146	60.800
453	143	64.800

τὸ γινόμενον $\pi_1 \pi_2$, ὡς βλέπομεν, δὲν διαφέρει ἐκάστοτε τῆς

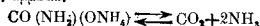
(1) Comptes rendus 92, 919 93, 731 (1881), 94, 958 (1882).

σταθερᾶς 62.700 πλίον τοῦ, ὑπὸ τῶν ἀναπορεύτων πειραματικῶν ἁλλοίψεων, προκαλουμένου λάθους.

Ἐν τῷ παραδείγματι τούτῳ, ὁ ὄγκος, ὡς εἶδομεν, ἑκατέρου τῶν προϊόντων τῆς διαστάσεως, ἧτοι ὁ αὐτὸς, δυνατόν ὁμοίως τὸ ἕτερον τῶν ἀερίων νὰ εὐρίσκηται εἰς διπλάσιον ὄγκον, ἢ τριπλάσιον καὶ καθεξῆς. Τότε ὁ τύπος λαμβάνει τὴν μορφήν

$$K = \pi_1 \cdot \pi_2 \text{ ἢ γενικῶς } K = \pi_1 \cdot \pi_2$$

παράδειγμα τοῦ πρώτου εἶδους ἔχομεν τὴν διάστασιν τοῦ οὐρικοῦ ἀμμωνίου· κατὰ ταύτην, ἐν μέρει οὐρικοῦ ἀμμωνίου, κατὰ τὴν θέρμανσιν, μεταβάλλεται εἰς ἕνα ὄγκον διοξειδίου τοῦ θνθρακος καὶ δύο ὄγκους ἀμμωνίας



ἐπειδὴ $\pi_1 = \pi_2$, ὁ ἀνωτέρω τύπος δύναται νὰ γραφῆ ἀπλούστερον $K = \pi^2$ · ὁ ὄγκος τοῦ διοξειδίου ἀποτελεῖ τὸ ἐν, ὁ τῆς ἀμμωνίας τὰ δύο τρίτα τῆς ὀλικῆς πίσεως Π. εἰς οὗ

$$K = \frac{\Pi}{3} \left(\frac{2 \cdot \Pi}{3} \right)^2 = \frac{4 \Pi^2}{27}$$

ὁ Hortsman (1), ἔστις τὸ πρῶτον ἐσπούδασε τὸ φαινόμενον τοῦτο, καὶ μετ' αὐτὸν ὁ Isambert (2), ἀπέδειξαν καὶ τὴν ἐν τῷ πράξει ἐρρημογὴν τοῦ ἀνωτέρω τύπου.

(1) Liebigs Annalen 187, 43 (1817).

(2) Com. rendus 93, 731 (1881).

IV

Θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως
τῶν διαλύσεων, τοῦ Swante Arrhenius

Ἄν ἡ τῶν ἀερίων διάστασις ἔχη μεγάλην σημασίαν προκειμένου περὶ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, ἡ τῶν ἐν διαλύσει εὐρισκομένων σωμάτων τοιαύτη ἔχει πολὺ μείζονα, ὅτι οὐ μόνον αἰσθηταί τῶν ἀντιδράσεων ἐν ὑγρῇ συμβαίνουναι καταστάσει, ἀλλὰ καὶ θύβι, ὡς θὰ ἴδωμεν, διὰ ταύτης ἠδυνήθησαν νὰ ἐξηγήσῃσι καὶ καθορίσῃσι τὴν σχετικὴν χημικὴν συγγένειαν τῶν ὀξέων καὶ βάσεων κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν ἀλάτων, ὡς καὶ πλείστα ἄλλα τῆς χημικῆς συγγενείας ζήτηματα.

Εἶνε μὲν καινοτόμος ἡ παραδοχὴ ἀναλόγου τῆς τῶν ἀερίων διαστάσεως καὶ ἐπὶ τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων, οὐχ ἥττον πλείστα ὅμοια φαινόμενα αὐτόματον φέρουσι τοιαύτην τινὰ ὑπόθεσιν τοιαύτην λ.χ. εἶνε αἱ ἀθροιστικαὶ ἐν πλείστοις ἰδιότητες τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων (ἠλεκτρολυτῶν), ἀθροιστικῆς φύσεως εἶνε ἡ ἐξουθεριωτικὴ θερμότης, ἡ κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν ἀλάτων ὑπὸ τῶν ὀξέων καὶ βάσεων ἀναπτυσσόμενη, ἥτις εἶνε τὸ ἄθροισμα τῶν ἐνωτικῶν θερμότητων ἐνὸς ἐκάστου τῶν ἀτόμων ἢ ἀτομικῶν συμπλεγμάτων (ὡς εἶνε SO_4 , OH κτλ.), ἐξ ὧν ἀποτελοῦνται τὰ ἀντιδρώντα σώματα, ὁμοίως ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης εἶνε τὸ ἄθροισμα τῆς ἠλεκτριστάτης, ἡ τοῦ ὄγκου μεταβολὴ κατὰ τὰς ἀντιδράσεις ταύτας κτλ. Τὰ ἀθροιστικῶν χαρακτηριστῶν φαινόμενα ταῦτα δὲν δύναται ἄλλως νὰ ἐξηγηθῶσι παρὰ ἂν παραδεχθῶμεν, ὅτι τὰ ἄτομα τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων εἰς τὰς τοιαύτας περιστάσεις εὐρίσκονται ὑπὸ τὴν αὐτὴν πάντοτε μορφήν· κατὰ τὴν ἐνωσιν π.χ. μεταλλοῦ τινός, οἷον τοῦ χαλκοῦ, μετὰ διαφόρων ὀξέων, ἐκλύεται θερμότης, ἥτις εἶνε τὸ ἄθροισμα τῆς ἐνωτικῆς θερμότητος ἐνὸς ἐκάστου τῶν ὀξέων καὶ τοῦ χαλκοῦ. Ὁ χαλκὸς ἄρα κατὰ τὰς ἐνώσεις αὐτοῦ ὡς χλωριούχου νιτρικοῦ, θεικοῦ, κτλ. τρεπὶ τὸν ἴδιον ἀτομικόν

χαρακτῆρα, ἀπόδειξις πρὸς τοῖς ἄλλοις ὅτι ὅλαι αἱ ἐνώσεις τοῦ χαλκοῦ τὸ αὐτὸ ἔχουσι χρῶμα, κυανῶν· τὸ κοινὸν τοῦτο χρῶμα ἀποδοτέον εἰς τὰ ἄτομα τοῦ χαλκοῦ αὐτὰ ταῦτα, καὶ οὐχί εἰς τὰς μετὰ τῶν ὀξέων ἐνώσεις αὐτοῦ ὡς ὑδροχλωρικοῦ, νιτρικοῦ κτλ. ἔτι πιστικώτερον παράδειγμα παρέχουσι ἡμῖν τὰ ἄλατα ἄλλων μετάλλων, ὑπὸ δύο ἀτομικότητας παρεγγόντων διαλυτὰ ἄλατα, ὡς π.χ. τοῦ σιδήρου· ὁ σίδηρος σχηματίζει ὡς γνωστὸν δύο σειρὰς ἀλάτων, ἐκείνας ἐν αἷς φέρεται διατομικός· καὶ ἐκείνας ἐν αἷς φέρεται τριατομικός· τὰ πρῶτα εἶνε πράσινα, τὰ δευτέρα εἶνε κίτρινα· μέχρι καφεχροῦ, τοῦθ' ὅπερ δεῖκνύει ὅτι τὸ μὲν διατομικὸν ἄτομον τοῦ σιδήρου ἀντανάκλῃ τὸ πράσινον, τὸ δὲ τριατομικὸν τὸ κίτρινον χρῶμα. Τὰ φαινόμενα ταῦτα, πλείστα δὲ καὶ ἄλλα ἄνω μπετεύειν θ' ἀναφερομέν, ἀδηγήσαν τῶν πολυνοῦστατον τῆς Στοκχόλμης χημικόν Swante Arrhenius (1) εἰς τὴν σύλληψιν τῆς ρηζικελεύου αὐτοῦ θεωρίας τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως.

Κατὰ ταύτην τὰ ὀξέα, αἱ βάσεις καὶ τὰ ἄλατα, ἐν μὲν λέξει οἱ ἠλεκτρολύται, εὐρίσκονται, ἐν τοῖς διαλύμασιν αὐτῶν, ἐν μαρικῇ διαστάσει παραπλησίως πως τῇ διαστάσει τῶν ἀερίων ἐν ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ· ἡ διάστασις αὕτη βαθμῶδὸν μετὰ τῆς ἀραιώσεως προχωροῦσα, εἶνε διαφοράς παρὰ τρις διαφόροι σώμασι, πολλάκις δὲ εἶνε τελεία σχεδὸν παρὰ τοῖς καλλίτοις· τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγῆς ἐν ἀραιώσει εὐρισκομένους· κατὰ ταῦτα ἀραιὰ διαλύσις χλωριούχου καλίου εὐρίσκεται τελείως σχεδὸν διεστηκνία εἰς ἀπομονωμέναι ἄτομα χλωρίου καὶ καλίου· ἡ θεωρία αὕτη βεβαίως ἀντικειται πολὺ εἰς τὰς ἡμετέρας ἀντιλήψεις ἅς μέχρι τοῦδε εἶχμεν περὶ τῆς συστάσεως τῶν σωμάτων τούτων καὶ πολλοὺς εὐρ τοὺς πολεμίους, ἐκ τῶν κακῶ πάντοτε προωιωνζομένων δὲ οἰανδήποτε διατάραξιν καθεστῶτος καλοῦ ἢ κακοῦ· τὰ τολμηρὸν ὅμως θεωρία τινὸς δὲν πρέπει νὰ ποθῇ τὸν ἐπιστότημον διψῶντα πάντοτε ν' ἀνεύρη τ' νὰ μαντεύσῃ, ὅταν δὲν δύναται ν' ἀνεύρη, τὰ αἷτια τῶν φαινομένων, διὰ τοῦτο πρέπει πάντοτε νὰ προσπαθῇ καὶ ἐπινοῇ

(1) Zeitschr. für phys. Chem 4, 631 (1887).

θεωρήσει τὴν ὕλην εὐρίσκειται πρὸ ἀνάτηρήτων γεγονότων, καὶ τὴν ἀνάτηρήσει δὲ ἔχει ἀπλῶς ὁσάκις ἐπιτρέπεται κρείττονος, ἀλλὰ τότε καὶ αὐτὴ ὡς μόνον τὰ δυνατὰ ἔργα ἐξήγησθαι, χωρὶς ἂν ἀντιφάσκει εἰς ἀποδοξισμὸν ἀρχῆς καὶ γένεσιν, ἄλλ' ἄρα καὶ εἰς ἁμαρτανόματα μία ἐκ τῶν ὑπερίων ἀκριβῆ, ἀποδοκωμένα τῶν προσόντων τούτων, εἴπερ τις καὶ ἄλλη, εὐμειροῖ ἢ τῆς Σουηδοῦ καθήγητος θεωρίαν, ἵνα δὲ μὴ, ὡς εἴρη κανὼν δαιμόνια περιτρέποντες θεωρηθώμεν, καὶ ἐπειδὴ ἡ θεωρία αὕτη ἄριστον παρέχει τὴν ἐπίγνωσιν πολλῶν προβλημάτων τοῦ ἡμετέρου ἡμέτερος, θελομεν ἐπισημάνει ἀναπτύξει τὰ κατ' αὐτήν, ἐνδεικνύοντες τὰ κυριώτερα σημεῖα, ἅτινα διακρίπτει καὶ τὰ τοιαῦτα δι' ὧν τὸ πρῶτος αὐτῆς ἐπαρῶνται, ὡς καὶ τὰς κυριωδέστατας τῶν κατ' αὐτῆς ἀντιρήσεων τοῦτο θέλομεν πράξει τοσοῦτον μᾶλλον εὐκράτως, καθ' ὅσον οὐδὲν τι περὶ τῆς θεωρίας ταύτης, τῆς τὸσον εὐρέως ἀναπτυχθείσης, καὶ πανδημει σκεδῶν ἀσπαστῆς, ὑπὸ τῶν ἀπανταχοῦ ἐπιτήρησιν μόνων γενομένης, μίμη τῆς περὶ τῆς σπουδῆς σιγῆς Ἑλληνιστὶ ἔχει γραφῆ.

Γνωστὸν ὅτι ἡ ἠλεκτρικὴ μεταβιβάζεται διὰ δύο εἰδῶν ἀγωγῶν· εἴτε δι' ἀγωγῶν δι' ὧν τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα μεταβιβάζεται ἄνευ μετακινήσεως συγχρόνου τῆς ὕλης, εἴτε διὰ τοιούτων δι' ὧν μεταβιβάζεται ὑπ' αὐτῆς ταύτης, μετακινουμένης ἀπὸ τοῦ ἐνὸς εἰς τὸν ἕτερον τῶν πόλων· οἱ πρῶτοι ἐκλήθησαν ἀγωγοὶ τοῦ πρῶτου εἴδους, οἱ δευτέροι τοῦ δευτέρου ἢ ἠλεκτρολύται τοῦ πρῶτου εἴδους ἀγωγοὶ εἶνε πάντα τὰ ἀπλᾶ σώματα, τὰ μέταλλα μετὰ τῶν κραμάτων, ὁ ἄνθρωπος καὶ ἄλλα τινὰ ζώματα, τοῦ δευτέρου δὲ ζῶματα, αἱ βλάστης καὶ τὰ ὄζια καὶ ἐν γένει· σώματα εὐδιάλυτα ἐν ὕδατι μόνον τοῦ δευτέρου εἴδους οἱ ἀγωγοὶ εἶνε εἰς κατάστασιν νηκτοχημικῆς ἰσότητος ρεῦμα ἠλεκτρικῶν.

Τὰ σώματα ταῦτα, οἱ ἠλεκτρολύται, μόνον ἐν διαλύσει εἶνε καλεῖται τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγῆς, ἐν ἀπλύτως καθαρῆ κατάστασι (ἀνευ ὕδατος) δὲν ἀγοῦσι καλῶς αὐτήν. Οὕτως καὶ χ. τὸ ἀνδρὸν ἠλεκτρικῶν ἢ θετικῶν ὄζων δὲν μεταβιβάζουσιν εὐκόλως τὴν ἠλεκτρικὴν τοῦναντίον εἶνε καλλίστοι ταύτης ἀγωγοὶ ἐν ποικίλται ἀραιώσει καὶ ἔρα ταῦτα συμβαίνει· μήπως διότι τὸ ὕδωρ χρη-

σημεῖα δὲ ἀγωγῆς τῆς ἠλεκτρικῆς ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ· Οὕτως βεβαίως διότι τὸ ὕδωρ, καὶ αὐτὸ τοῦτο ἐν καθαρῇ κατάστασι, ἀτελεστάτα μεταβιβάζει τὴν ἠλεκτρικὴν διὰ τὰ ἐνοησώμενα τι ποιεῖται, ὡς παρακλύθωσιν τὰ κατὰ τὴν διάθεσιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεῦματος διὰ τοιούτων σωμάτων, ἔστω δὲ ὑδροχλωρικοῦ ὄζου· κατὰ τὴν διάθεσιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεῦματος, τὸ ὄζον τοῦτο ἀποσπᾶται εἰς ὕδρογονον καὶ χλωρίον, καὶ εἰς μὲν τὴν ἄνοδον, ἴστω τὸν θετικὸν πόλον, ἐμφανίζεται τὸ χλωρίον, εἰς δὲ τὴν κάθοδον, τὸ ὕδρογονον, καὶ τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐξακολουθεῖ, ἐν ὅσῳ διεργεῖται τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, ὅπερ ἀποδεικνύει τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα μεταβιβάζεται, ἀπὸ τοῦ ἐνὸς πόλου εἰς τὸν ἕτερον, διὰ τῶν ἰδίων ἀτόμων, ἅτινα φορτίζονται δι' αὐτοῦ καὶ δεδιούσι πρὸς ἑατέρους τῶν πόλων, ὅπου καὶ ἀποθέτουν τὸ ἠλεκτρικὸν αὐτῶν φορτίον· τὸ αὐτὸ φαινόμενον παρατηρεῖται καὶ ἐπ' ὅλων τῶν ἄλλων ἠλεκτρολύτων· τοῦτο δηλοῖ ὅτι τὰ ζώματα ταῦτα, οἱ ἠλεκτρολύται, ὑπάρχουσιν ἐν τῇ διαλύσει διεστηκότα εἰς τὰ συστατικὰ αὐτῶν, ἅτινα ὑπὸ τοῦ Faraday ἐκλήθησαν ἰόντα, καὶ τὰ μὲν πρὸς τὸν ἀνήτηνον πόλον ὀδεύοντα, οἷον τὸ ὕδρογονον, τὰ μέταλλα, ἐκλήθησαν κατιόντα, τὰ δὲ πρὸς τὸν θετικόν, οἷα τὸ ὄζονον, τὸ ὕδροξυλίον, τὰ ἀμέταλλα, ἀνιόντα. Κατὰ τὴν μεταφορὰν ταύτην τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεῦματος, παρατηρήθη ὅτι ἡ αὐτὴ ποσότης ἠλεκτρικῆς παραλαμβάνεται ὑπ' ἑκάστου ἰόντος, τοῦτέστιν ὅτι τὰ ἰόντα εἶνε ἠλεκτρικῶς ἰσοδύναμα· ἀναστρέφοντες τὸ γεγονός τοῦτο διὰ μὲν τὰς συμπεράνωμεν ὅτι καὶ κατὰ τὴν διάσπασιν ἰόντος οἰοῦσθετες σώματος ἀπὸ τοῦτου, ἡ αὐτὴ ποσότης ἠλεκτρικῆς διαπανταται, ἐπομένως διὰ 2, 3 ἢ 4 οἰοῦσθετες ἰόντα, διαπανταται διπλασία, τριπλασία, τετραπλασία ποσότης ἠλεκτρικῆς· ὅθεν πᾶσι τὴν ἠλεκτρικῆς διαβιβαστικῶν διὰ διαφόρων ἠλεκτρολύτων, πρέπει νὰ θέτῃ εἰς κίνησιν, ἐπομένως εἰς δευτέραν κατάστασιν, τὴν αὐτὴν ἀριθμὸν ἀτόμων ἢ ἀτομικῶν συμπλεγμάτων, ἢ ὅπερ τὸ αὐτὸ, ἰσοδύναμους (χημικῶς) ποσότητας αὐτῶν· τούτῳ αὐτὸ συμβαίνει καὶ ἐν τῇ πράξει, διότι τὸ γεγονός τοῦτο οὐδὲν ἄλλο εἶνε ἢ ὁ περίφημος τοῦ Faraday νόμος, καθ' ὃν, ἴσται ἠλεκτρικῆς ἀπο-

ητές διαθέσιμα δια διαφόρων ηλεκτρολυτών, μεταφέρονται ισοδύναμος ποσότητας στοιχείων προς τους πόλους.

‘Αλλ’ εάν είναι αληθές, ότι τα σώματα εν τοις ηλεκτρολύταις εύρισκονται διεστηκότα εις *ιόντα* και ότι έχουσι ταύτα την αὐτήν πάντοτε ηλεκτροχωρηκότητα, τότε έπρεπε τὰ *ιόντα* ενός και του αυτού στοιχείου, υπό διαφόρους ατομικότητας άπαντώντος, νά μεταφέρωσι διάφορον, ήτοι την ανάλογον τής ατομικότητος αυτών ποσότητα ηλεκτρικής, ούτω λ. χ. τὰ άλατα του χαλκού έπρεπε υπό τους αυτούς όρους νά μεταφέρωσι διπλάσιαν ποσότητα ηλεκτρικής ή τὰ του υποχαλκού, τὰ του σιδήρου κατά τὸ ήμισον πλείονα των του υποσιδήρου (1) και καθιζήσ’ τουτο πράγματι και συμβαίνει ως τὸ πείραμα δεκνύει.

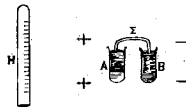
Εξ όλων τούτων τών φαινόμενων προκύπτει ή αναγκαία προ-
 υπόθεσις τής εις *ιόντα* διαστάσεως των σωμάτων, προς εξήγησιν
 τής πορείας του ηλεκτρικού ρεύματος δια των ηλεκτρολυτών,
 προϋπόθεσις εξενεχθεῖσα ήδη πρό αἰῶνος περίπου υπό του Faraday
 ειδικώς δια τὰ φαινόμενα τής ηλεκτρολύσεως, πριν ή και
 πλείστα άλλα φαινόμενα προκαλέσωσι δια νεωτέρων εργασιών
 έναργές τὸ κύρος ταύτης· δυνατόν τις όμως ν’ αντίστη ήμιν ἴστω
 δια τήν μεταβίβασιν του ηλεκτρικού ρεύματος πρέπει νά παρα-
 δεχθώμεν τήν εις *ιόντα* διάστασιν των σωμάτων, αλλά διατί νά
 μή δεχθώμεν ότι αὐτή τότε κατά τήν διόδον ταύτην λαμβάνει
 χώραν και ότι πρό τής διόδου του ρεύματος δεν ύφίστατο εν τῷ
 ηλεκτρολύτῳ ἄν οὕτως εἶχε τὸ πρᾶγμα, ήτοι ἄν πρό τής διό-
 δου του ρεύματος εν τινι διαλύματι οἱ ηλεκτρολύται εύρισκονται
 εν καταστάσει μορίων, έπρεπε ἵνα δια του ηλεκτρικού ρεύματος
 διαστώσι ταῦτα νά δαπανηθῇ έργον· άλλ’ έργον οὐδέν εμφανί-
 ζεται, δια των ηλεκτρολυτών διέρχεται τὸ ηλεκτρικόν ρεύμα εξ
 ἴσου άκωλύτως, ως δια των μεταλλικῶν άγωγῶν. Τήν ανάγκην

(1) Η ποσότης ηλεκτρικής ήτις μεταφέρεται υπό 1 γραμμαρίου υδρο-
 γόνου ή ισοδυνάμου βάρους άλλου στοιχείου, άνέρχεται κατά τὰς μετρή-
 σεσι του Kohlrausch και του λόδου Rayleigh εις 96.540 κουλόμ-
 βια, έπομένως εν κουλόμβιον ἵνα μεταβιβάσῃ έχει ανάγκην 0,00001036
 γρ. ισοδυνάμου στοιχείου τινός.

τῆς παραδοχῆς τής εις *ιόντα* διαστάσεως των ηλεκτρολυτών ἴδειξεν
 ήδη και ὁ Clausius (1) εξηγῶν οὕτω διατί τὸ ηλεκτρικόν ρεύμα
 οὐδέν έργον καταναλίσκεται ἵνα διασπᾶσθ τὸν ηλεκτρολύτην·
 ἐπί πόσον όμως ή διάστασις αὐτῆ χωρεῖ, δεν ήδύνατο νά απο-
 φανθῇ νεώτεροι, ως θά ἴδωμεν, εργασίαι συμπληροῦσαι και ποσο-
 τικῶς οὕτως εἰπεῖν τήν τής διαστάσεως θεωρίαν.

Ότι οἱ ηλεκτρολύται εύρισκονται εν διαστάσει δυνάμεθα ὀφθαλ-
 μοφανῶς νά ἴδωμεν πειραματιζόμενοι ως εξής.

Έστωσαν δύο άγγεῖα Α και Β συγκοινωνούντα δια του σω-
 λήνου Σ και περιέχον διαλύσιν ηλεκτρολύτου τινός ἴστω



KCl. Ἄν πλησιάζωμεν πηγήν τινά ηλεκτρικής ἀρνητικῆς Η, εις
 τὸ έτερον τούτων, αὐτὸ θά ηλεκτρισθῇ θετικῶς, ὅ ἐστι πρός
 τὸ μέρος τῆς ηλεκτρικῆς πηγῆς Α θά συσσωρευθῶσιν ἴοντα θετικά
 καλίου, ἐνθ' πρός τὸ έτερον μέρος Β θά πορευθῶσι τὰ ἀρνητικά
 του χλωρίου ἴοντα· ἄν αφαιρέσωμεν τὸ πρῶτον τὸν κοινῶν Σ,
 εἴτα δι' ἀπομακρύνωμεν τήν ηλεκτρικὴν πηγήν, τότε εν τῷ άγγε-
 ῖω Α θά ἴχωμεν πλεόνασμα κατιόντων, ήτοι ἰόντων καλίου,
 ἄτινα μετά τήν ἀπομακρύνσιν τῆς ηλεκτρικῆς πηγῆς Η θά
 μεταβῶσιν εις τήν ἀνηλεκτρικὴν κατάστασιν, ήτοι θά λάβωσι τήν
 μορφήν ὑφ' ἣν γνωρίζομεν τὸ κάλιον, και ἐπενεργούντα ἐπί
 του ὕδατος, θά σχηματίσωσι κρυστακίον κάλιον και υδρο-
 γόνον· καίτοι ή ποσότης των οὕτως ἀποχωριζόμενων ατό-
 μων καλίου εἶνε ἔλαχιστή, δυνάμεθα μετά προσοχῆς ἐκτελοῦν-
 τες τὸ πείραμα κα συλλάβωμεν τὰς ἀνεξεργασίμας του υδρογόνου

(1) Poggendorfs Annalen 101. 347 (1857).

φυσάλιδας. Τὸ πείραμα τοῦτο, οὐδεμίαν καταλείπει εὐλογον ἀμφιβολίαν εἰς τὸ πνεῦμα ἡμῶν περὶ τῆς ὑπάρξεως τῶν *ιόντων*, καὶ ἔνθα δ' ἔτι ὑπάρχει μικρὸς ἐπιστημονῶν ἀριθμὸς διατάζων περὶ τῆς ἀκριθείας τῆς θεωρίας ταύτης, τοῦτο συμβαίνει διότι πράγματι ἡ ὑπαρξίς τῶν *ιόντων* ἀντίκειται ἐκ πρώτης ὄψεως εἰς τὰς ἀντιλήψεις ἃς ἔχομεν περὶ τῶν στοιχείων· διότι ἡμεῖς γνωρίζομεν τὸ κάλιον ὡς τὸ στοιχεῖον ἐκεῖνο, ὅπερ ὀρυκτικῶς συνδέεται μετὰ τοῦ ὕδατος, καὶ οὐχὶ τὸ διαμείνον ἐν αὐτῷ τελείως ἀπρόσβλητον, ὡς παραδεχόμεθα διὰ τὸ ἐξιοισθῆναι ὑδρογόνον, διότι ἡμεῖς γνωρίζομεν ὡς χλωρίον, τὸ γνωστὸν χλωροπράσινον αἶριον, καὶ οὐχὶ ἄχρσα διαφανῆ ἰόντα, ἀλλ' ἂν μὴ γνωστῆς οὕσης τῆς ἀλλοτροπίας ἐνίων στοιχείων. διεισθετο τις ὅτι ἐπέτυχεν τὴν παρασκευὴν φωσφόρου ἔχοντος ἐρυθρὸν σκοτεινὸν χρῶμα, μὴ ἀναφλεγόμενον εἰς 75° ἀλλὰ εἰς 240°, ἀδιαφανοῦς τελείως καὶ ἀδιαλύτου εἰς θεοῦχος ἀνθρακα, βεβαίως θὰ τῷ ἀπνηθώμεν τὸ σῶμα ὅπερ διατείνεται ὅτι παρεσκευάσας πᾶν ἄλλο εἶνε ἢ φωσφόρος, καὶ ὅμως ἀρκεῖ νὰ θερμάσωμεν τὴν πρώτην μορφήν, διὰ νὰ τὴν μεταβάλλωμεν εἰς τὴν δευτέραν· οὕτω καὶ ἐνταῦθα τὰ διεστάσιμα ἄτομα, ὑπὸ τὴν ἐπιρρίαν τῆς ἠλεκτρικῆς αὐτῶν, μεταβάλλουσιν ἰδιότητας· καὶ μὲν τὸ κάλιον ἔχει μεγάλην χημ. συγγένειαν πρὸς τὸ ὕδωρ, ἀλλὰ τότε μόνον ὅταν ἐπ' αὐτοῦ δέν ἐπενεργῆ ἄλλη τῆ δύναμις· τὸ ἰόν ὅμως τοῦ καλίου, ὑπὸ τὸ κράτος ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας διατελοῦν, οὐδεμίαν πλέον πρὸς τὸ ὕδωρ ἔχει χημ. συγγένειαν, διότι ἡ ἐνέργεια μίᾳ μόνῃ εἶνε, ἡ δὲ χημικὴ ἐνέργεια, καὶ ἡ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια εἶνε ἄπλῶς μορφαὶ τῆς μιᾶς καὶ μόνης ἐνεργείας, ὅταν δὲ αἱ ἐνέργειαι αὐταὶ εἰς εἶδος τῆ ὕλης μεταβάλλουσιν μορφήν, μεταβάλλει τοιαύτην καὶ αὐτὴ αὕτη ἡ ὕλη, μεταβάλλουσα ἰδιότητας, καθ' ὅσον αἱ ἰδιότητες τῆς ὕλης οὐδὲν ἄλλο εἶνε ἢ ἀποτελεσμα ἐνεργείας, ἧς μεταβαλλομένης μεταβάλλονται· ἅμα δὲ αἱ ἰδιότητες αὐταὶ τῆς ὕλης ἀλλοιοθῶσιν, ἄλλαθα φυσικῶς θὰ εἶνε καὶ ἡ ἀντιλήψις τῆς ὕλης ὑφ' ἡμῶν· ὅταν σῶμά τι, ὡς τὸν αἰθρῶν αἰσθανόμεθα βαρύν, νομίζομεν ὅτι αἰσθανόμεθα αὐτὴν τὴν ὕλην, ἐξ ἧς τὸ σῶμα, τελείως ὑπὸ τοῦ βάρους αὐτῆς ὠρμηθῆναι, ἐν ᾧ οὐδὲν ἕτερον αἰσθανόμεθα ἢ τὴν ἔλξιν τῆς ὕλης ταύτης πρὸς μεζῶν ὕλης ποσάν, πρὸς

τὴν γῆν· πλησιάζομεν πρὸς τὸν αἰθρῶν μαγνητὴν, ἧτοι ἀφίσωμεν τὴν *ἐνέργειαν* νὰ ἐπενεργῆσιν ἐπὶ τοῦ σώματος τούτου καὶ ὑπὸ ἄλλην μορφήν, ἀμείσως ὁ αἰθρῶν φαίνεται ἡμῖν ἑλαφρῶς, δέν πιεζει πλέον τὴν χεῖρα ἡμῶν, δέν πίπτει ἐλεύθερος ἀφιέμενος· ἀφαιρέσωμεν τὴν μαγνητικὴν ἐνέργειαν· ὁ αἰθρῶς θέλει πείσει εὐθύς· ἐφαρμόσωμεν εἰς τὸ παράδειγμα τοῦτο τὸ τοῦ ἠλεκτρολύτου ἡμῶν, καὶ λάθωμεν ἀντὶ τῆς ἔλξεως, τὴν χημικὴν ἐνέργειαν, καὶ ἀντὶ τῆς μαγνητικῆς, τὴν ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν, εἰς τὸ αὐτὸ καταλήγονεν συμπέρασμα· ὑπὸ τὸ κράτος τῆς ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας διατελοῦν τὸ ἰόν, οὐδαμῶς ἐκφαίνει τὴν χημικὴν αὐτοῦ συγγένειαν πρὸς τὸ ὕδωρ· ἤραμεν τὴν ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν, ἀμείσως ἡ χημικὴ ἐνέργεια ἐμφανίζεται καὶ τὸ κάλιον δραστηρίως ἐκσπᾷ τὸ ὕδωρ τοῦ ὑδροζυλίου· λάθωμεν ἀντὶ τοῦ χλωριούχου καλίου ἕλας τι χαλκοῦ ἰδίου ὁ χαλκός· ἐν τῇ διαλύσει τοῦ ἄλατος τούτου ὡς ἰόν εἰς ὑγρὰν κατάστασιν, ἀν' ἡ ἐκφρασις ἐπιτρέπεται, κυανοῦς τὸ χρῶμα· αὐθὺς ὡς διαγετέσωμεν ρεῦμα ἠλεκτρικόν διὰ τοῦ ἄλατος τούτου, τὰ ἰόντα αὐτοῦ πορεύονται πρὸς τὸν ἀρνητικὸν πόλον, ὅπου μολίς φθάσωσιν ἀπαλλάσσονται τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου αὐτῶν, καὶ οὕτωσιν ἀντιλεκτρικῶς πίπτουσι τὰ ἄτομα τοῦ χαλκοῦ ὑπὸ τὴν ἐρυθρὰν μεταλλικὴν μορφήν των· ὡς βλέπομεν καὶ ἐνταῦθα ἡ χημ. ἐνέργεια, ἡ τείνουσα νὰ ἐνώσῃ τὸ κάλιον μετὰ τοῦ ὕδατος, ὑπάρχει ἐν τῷ ἰόντι, δέν δύναται ὅμως νὰ ἐνεργῆσῃ ἕνεκα τῆς ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας ἧτις ἐν τῇ περιστάσει ταύτῃ ἀντιδρᾷ, συνέχουσα τὸ ἠλεκτροδραστικὸν κάλιον παρὰ τὸ ἠλεκτραρνητικὸν χλωρίον, ἡ δὲ τάσις αὕτη εἶνε μεζῶν τῆς τάσεως ἣν εἶνε τὸ κάλιον πρὸς ἔνωσιν μετὰ τοῦ ὑδροζυλίου· τὸ φαινόμενον εἶνε ἀνάλογον πρὸς τὸ τῆς διαστάσεως τῶν αἰρίων· καὶ ἐκεῖ ἡ χημικὴ συγγένεια τοῦ ὑδροχλωρίου λ. χ. πρὸς τὴν ἀμμωνίαν εἶνε μεγάλη, καὶ ἐν τούτοις τὸ χλωριούχον ἀμμωνίων ἐν αἰρίῳ καταστάσει διεσπάζεται εἰς ἀμμωνίαν καὶ ὑδροχλωρίον καὶ ἡ διάστασις αὕτη χωρεῖ κατ' εὐθὺν λόγον μὲ τὴν θερμοκρασίαν· καὶ ἐκεῖ τὸ ὑδροχλωρίον ἔχει ἰσχυρὰν τάσιν νὰ ἐνωθῆ μὲ τὴν ἀμμωνίαν, ἀλλ' ἡ θερμότης ἀνενεργεῖ καὶ τὰ ἀποχωρίζει, εὐθύς ὡς ἡ θερμοκρασία ἐλαττωθῆ, τὸ ὑδροχλωρίον ἐνοῦται μετὰ τῆς ἀμμωνίας·



Συμπλήρωσις τῆς θεωρίας τῶν διαλύσεων
τοῦ **vant Hoff** διὰ τῆς θεωρίας τῆς
ἠλεκτρικῆς διαστάσεως.

Διὰ τῶν ἐξῶν τοῦ **vant Hoff** ἐργασιῶν ἀπεδείχθη, ὅτι καὶ τὰ ἐν διαλύσει σώματα διαμοιράζονται ἐν τῷ διαλυτικῷ μέσῳ δυνάμει ἰδιαίτερας πίεσεως ἢ ἀνοοῦσι ἐν αὐτῷ, ὅπως καὶ τὰ αἷρια τὰ διατενόμενα πρὸς πλήρωσιν τοῦ προσφερομένου αὐτοῖς ὄγκου. Ἐνταῦθα ὁ προσφερόμενος ὄγκος εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἢ οὕτως ἐν τοῖς διαλύμασιν ἀπουσμένη πίεσις ἐκλήθη *ὀσμωτικὴ πίεσις*, ἰσοῦται δὲ αὕτη, κατὰ τὸν ὑπὸ τοῦ **Van't Hoff** εὑρεθέντα νόμον, πρὸς τὴν πίεσιν ἣν θὰ ἐξέσκον τὰ μόρια τῆς αὐτῆς οὐσίας ἐν τῷ αὐτῷ ὄγκῳ καὶ ὑπὸ τοῖς αὐτοῖς ἔρως ἐν ἀερίῳ καταστάσει. Τοῦ νόμου τούτου τὸ κύριον ἐπιστάθη διὰ πολυαριθμῶν πειραμάτων, ὡς πρὸς τὰ πλεῖστα τῶν σωμάτων· τάξεις ὅμως τινὲς σωμάτων, τὰ ἄλατα καὶ τὰ ἰσχυρὰ ὀξέα καὶ οἱ βάσεις, ἐν ἄλλοις λόγοις οἱ ἠλεκτρολύται, δεικνύουσι ἐξαιρέσεις σημαντικὰς ἀπὸ τοῦ νόμου τούτου. Οὕτω λ. χ. ἡ ὀσμωτικὴ πίεσις πλείστων εὐδιαλύτων ἁλῶν ἐν ἀραιᾷ διαλύσει ἰδειχθῆ διὰ πειραμάτων σχεδὸν διπλάσια τῆς ὑπολογισθείσης, ὥστε τὰ μόρια τὰ ἐν διαλύσει ἦσαν διπλάσια τῶν πραγματικῶν ἢ ἐτηύθησαν δίχα.

Οἱ τοιαῦται ἐξαιρέσεις οὐδαμῶς ἐμείψαν τὴν εἰς τὸν ἄνω νόμον *πόστιν*, καθ' ὅσον καὶ παρὰ τοῖς ἀερίοις αἱ αὐταὶ παρατηροῦνται ἐξαιρέσεις· οὕτω συμβαίνει π. χ. εἰς τὸ ἰώδιον κτλ. ἐν ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ. Ἐνθα τὸ εὑρεθὲν μοριακὸν βάρους εἰς διπλάσιον τοῦ πραγματικοῦ· τοῦτο παρὰ τοῖς ἀερίοις ἐξηγήθη διὰ τῆς ὑποθέσεως ὅτι ταῦτα ἐν ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ *ῥεῖστανται* εἰς δύο ἢ πλεονα, ὡς εἶδομεν, ἄτομα· φυσικῶ τῷ λόγῳ, ῥεῖσται τις αὐτομάτως πρὸς ὁμοίαν ἐξήγησιν τοῦ ἀναλόγου παραμένου παρὰ τοῖς

ὑγροῖς, ὅτι ὅλων ὅτι καὶ ἐν τοῖς διαλύμασι τὰ τοιαῦτα σώματα — οἱ ἠλεκτρολύται — διίστανται εἰς τὰ συστατικὰ αὐτῶν, τὰ *ἰόντα*.

Ὁ **Van't Hoff**, πρὸ τῆς ἀναπτύξεως τῆς θεωρίας τῆς διαστάσεως, ἠναγκάσθη νὰ εἰσαγάγῃ διὰ τὰ σώματα ταῦτα συντελεστὴν *τινα* *ι*, περιεστώτα τὸν λόγον τῆς εὑρεθείσης ὀσμωτικῆς πίεσεως πρὸς τὴν ὑπολογισθεῖσαν ἤδη μετὰ τὴν ἐξήγησιν τῶν ἀνωμαλιῶν τούτων, διὰ τῆς θεωρίας τῶν ἰόντων, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν τιμὴν τοῦ συντελεστοῦ τούτου *ι* τοῦ **Van't Hoff**.

Ἐστωσαν *M* μόρια περιεχόμενα ἐν τινι διαλύσει καὶ ἔστω ὅτι τὸ *μ*^{ἰόν} μόνον αὐτῶν μέρος εὑρίσκεται διεστηκὸς εἰς ἰόντα, καὶ δὴ ἕκαστον μόριον εἰς *n* ἰόντα, ἔνθα *v* συνήθως ἰσοδυναμεῖ πρὸς 2, 3 ἢ 4· οὕτω λ. χ. προκείμενον περὶ χλωριούρου καλλίου, ἔνθα ἐν μέρει διίσταται εἰς ἐν ἰὸν καλλίου καὶ ἐν χλωρίῳ, τὸ *n* ἰσοῦται μὲ 2, εἰς τὸ θεικὸν καλλίον μὲ 3 καὶ καθιξῆς.

Οὕτω ἔχομεν ἐν τῇ διαλύσει *M*_{ἰόντα} ἰόντα ἐν διαστάσει καὶ *M*_μ—*M*_μ μόρια μὴ διεστηκὸτα· καθ' ὅν ὀρισμὸν ἐδώσαμεν εἰς τὸν συντελεστὴν *ι*

$$i = \frac{M(1-\mu) + M\mu n}{M} = 1 + (n-1)\mu$$

Ὁ **Van't Hoff** εἰσήγαγε τὸν συντελεστὴν *ι* ἐμπειρικῶς πρὶν ἢ ἢ περὶ διαστάσεως θεωρία τοῦ **Swante Arrhenius** ἀναπτύχθη, ἐφαρμόζεται δὲ ὁ συντελεστὴς οὗτος οὐ μόνον ἐπὶ τῶν ἠλεκτρολυτῶν, οὐ μόνον ἐπὶ ἐξαιρέσεων ἀπὸ νόμον τῆς ὀσμωτικῆς πίεσεως, ἀλλὰ καὶ ἐπὶ ἄλλων ἀναλόγων φαινομένων, ἥτοι ἐπὶ ὁμοίων ἐξαιρέσεων ἀπὸ τοῦ τύπου *de*· οὐ καθορίζεται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐν τινι διαλύματι μορίων ἢ κατάπτωσις τοῦ βαθμοῦ τῆς πίεσεως ἢ ἢ ὕψους τοῦ βαθμοῦ τῆς πίεσεως τοῦ διαλυτικοῦ τούτου μέσου, καὶ εἰς τὰ φαινόμενα ταῦτα ἰδίας τὸ πρῶτον εἰσήχθη καὶ πειραματικῶς ἐμετρήθη ὁ συντελεστὴς *ι* ὑπὸ τοῦ **Raoult** καὶ ἄλλων· παραθετόμεν κατωτέρω πίνακα συγκριτικῶν τῶν διὰ τὸν συντελεστὴν *ι* πειραματικῶς εὑρεθεισῶν τιμῶν ὑπὸ τοῦ

Raoult, και των υπό του Arrhenius διὰ τῆς θεωρίας αὐτοῦ ὑπολογισθῶσιν ἐν τῇ πρώτῃ στήλῃ ἀναγράφεται τὸ σῶμα, ἐν τῇ δευτέρῃ ἡ τιμὴ τοῦ i κατὰ τοῦ Raoult τὰ πειράματα καὶ ἐν τῇ τρίτῃ, ἡ αὐτὴ τιμὴ τοῦ i διὰ τῆς θεωρίας τῆς διστασεως ὑπολογιζομένη συμφώνως πρὸς τὸν ἄνω τύπον τοῦ van't Hoff.

Βάσεις (1)

Υδροξείδιον βαρίου	2.69	2.67
» στροντίου	2.61	2.72
» ασβεστίου	2.59	2.59
» λιθίου	2.02	1.83
» καλίου	1.96	1.88
» θαλίου	1.91	1.93
Ἀμμωνία	1.03	1.01
Μεθυλαμίνη	1.00	1.03
Τριμεθυλαμίνη	1.09	1.03
Διθυλαμίνη	1.00	1.04
Προπυλαμίνη	1.00	1.04
Ἀνιλίνη	0.83	1.00

Ὁξέα

Υδροχλωρίον	1.98	1.90
Υδροβρώμιον	2.03	1.94
Υδροϊώδιον	2.03	1.96
Πυριτιούδροφθόριον	2.46	1.75
Νιτρικόν ὄξυ	1.94	1.92
Χλωρικόν »	1.97	1.91
Υπερχλωρικόν »	2.09	1.94
Θεικόν »	2.06	2.19
Σεληνικόν »	2.10	2.31
Φωσφορικόν »	2.32	1.24

Θειώδες ὄξυ	1.03	1.28
Υδροθειον	1.84	1.00
Ίωδικόν ὄξυ	1.30	1.74
Μεταφωσφορικόν »	1.29	1.46
Βορικόν »	1.11	1.00
Υδροκυάνιον	1.05	1.00
Μυρμηκικόν ὄξυ	1.04	1.03
Ὁξικόν »	1.03	1.01
Βουτυρικόν »	1.01	1.01
Ὁξαλικόν »	1.25	1.49
Τρυγικόν »	1.05	1.11
Μηλικόν »	1.08	1.07
Γαλακτικόν »	1.01	1.13

Ἄλατα.

Χλωριούχον κάλιον	1.82	1.86
» νάτριον	1.90	1.82
» λίθιον	1.99	1.75
» ἀμμώνιον	1.88	1.84
Ίωδιούχον κάλιον	1.90	1.92
Βρωμιούχον »	1.90	1.92
Κυανιούχον »	1.74	1.88
Νιτρικόν »	1.67	1.81
» νάτριον	1.82	1.82
» ἀμμώνιον	1.73	1.81
Ὁξικόν κάλιον	1.86	1.83
» νάτριον	1.73	1.79
Μυρμηκικόν κάλιον	1.90	1.83
Νιτρικόν ἄργυρος	1.60	1.86
Χλωρικόν κάλιον	1.78	1.83
Ἀνθρακικόν »	2.26	2.38
» νάτριον	2.18	2.22
Θεικόν κάλιον	2.11	2.33

(1) Βλέπε Arrhenius. Zeitsch. für physik. Chem. 1, 634 (1887).

Θεικόν	νάτριο	1.91	2.24
»	άμμώνιο	2.00	2.17
Όξεικόν	κάλιο	2.43	2.32
Χλωριούχο	βάριο	2.63	2.54
»	στρόντιο	2.76	2.50
»	άσβέστιο	2.70	2.50
Νιτρικόν	βάριο	2.19	2.13
»	στρόντιο	2.23	2.23
»	άσβέστιο	2.02	2.33
Νιτρικός	μόλυβδος	2.02	2.08
Θεική	μαγνησία	1.04	1.40
Θεικός	σίδηρος	1.00	1.35
»	χαλκός	0.97	1.35
Όξεικός	»	1.68	1.66
Χλωριούχο	μαγνήσιο	2.64	2.40
Χλωριούχο	υδράργυρος	1.11	1.05
Ίωδιούχο	κάδιμο	0.94	1.56
Νιτρικόν	»	2.32	2.46
Θεικόν	»	0.75	1.35

Έκ του άνωτέρω πίνακος καθίσταται πρόδηλος ή συμφωνία μεταξύ πειράματος και της θεωρίας της διαστάσεως, μικράς τινος άσυμφωνίας άποδοτέον εις τὰ άει παραμαρτυούντα τῷ πειράματι λάθη, ὅμοια πειράματα ἔγένοντο πλείστα ἐν οἷς ἰδίως ἤρηνθησαν (1) αἱ μέλλοι πρὸς τὴν θεωρίαν ἀντιφάσκουσαι ἀρχαιότεροι παρατηρήσεις, ἐκ δὲ τῶν πειραμάτων ἰδίαιθη ἡ πλήρης συμφωνία μεταξύ τῶν διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Raoult καὶ τῆς θεωρίας τοῦ Arrhenius εὐρεθέντων ἀριθμῶν.

Ἐπι ἀκριβεστέρα μεθοδος πρὸς εὐρεσιν τοῦ ὑπὸ τοῦ van t'Hoff εἰσαχθέντος συντελεστοῦ i εἶνε ἡ διὰ τῆς μετρήσεως τῆς ηλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος. Κατὰ τὸν νόμον τοῦ Kohlrausch ἡ ηλεκτρικῆ ἀγωγιμότης ἡλεκτρολύτου τινός, εἶνε τὸ ἄθροισμα τῆς ηλεκτρικῆς

(1) Sw. Arrhenius Zeitsch. für physik. Chemie 2, 491, (1888).

ἀγωγιμότητος τῶν ἀποτελούντων τὸν ἡλεκτρολύτην ἀτόμων ἢ ἀτομικῶν συμπλεγμάτων, ἧτοι τῶν ἰόντων εἰς ἃ ὁ ἡλεκτρολύτης διίσταται ἧτοι

$$\mu = \alpha_1 + \alpha_2$$

ἐνθα μ παριστᾷ τὴν μοριακὴν ηλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα τοῦ ἡλεκτρολύτου, α_1 καὶ α_2 τὰς ἀγωγιμότητας τῶν ἰόντων εἰς ἃ ὁ ἡλεκτρολύτης δίσταται: οὐχ ἦττον τοῦτο συμβαίνει μόνον ἐν μεγάλῃ τοῦ ἡλεκτρολύτου ἀραιώσει, ὅτε ὁ ἡλεκτρολύτης εὐρίσκεται τελείως σχεδὸν εἰς τὰ ἰόντα αὐτοῦ διεστηκώς: καλίσωμεν τὴν ηλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα τοῦ ἡλεκτρολύτου ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ μ^∞ τότε ἔξομεν πράγματι

$$\mu^\infty = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (1)$$

ἐὰν ὅμως, ὡς συνήθως συμβαίνει, δὲν ἔχωμεν πρὸ ἡμῶν διαλύσεις λίαν ἀραιάς, τότε ἡ ηλεκτρικὴ ἀγωγιμότης δὲν παριστάται ὡς ἄθροισμα τῶν ἀγωγιμοτήτων τῶν συνιστῶντων τὸ μῆριον ἀτόμων, ἀλλὰ μόνον τῶν ἀτόμων ἐκείνων, ἅπαντα εὐρίσκονται ἐν διαστάσει, ἧτοι τῶν ἰόντων, καλίσωμεν χ τὸ ποσοστὸν μέρος τῶν ἐν διαστάσει εὐρισκομένων μορίων, καὶ μ τὴν ηλεκτρικὴν τοῦ μορίου ἀγωγιμότητα, ἔχομεν

$$\mu = \chi (\alpha_1 + \alpha_2) \quad (2)$$

ἐν διαιρέσωμεν τὰς ἐξισώσεις ταύτας (2 : 1) ἔχομεν

$$\frac{\mu}{\mu^\infty} = \frac{\chi (\alpha_1 + \alpha_2)}{\alpha_1 + \alpha_2} = \chi \quad (3)$$

γνωρίζομεν ἀπ' ἑτέρου ὅτι

$$i = 1 + (v-1) \chi$$

ἐκ τούτου βλέπομεν ὅτι διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ηλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος διαλύσεως τινος, δυνάμεθα νὰ εὐρωμεν τὸ μέρος καθ' ὃ εὐρίσκεται τὸ σῶμα τοῦτο ἐν διαστάσει καὶ ἐξ αὐτοῦ τὸν συντελεστὴν i , ὅστις ἐνταῦθα κατ' ἀναλογίαν παριστᾷ τὸν λόγον τῶν εὐρεθέντων μορίων ἐν τινι διαλύσει πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν διὰ τοῦ τύπου ὑπολογισθέντων τοιούτων, ἐν ἡ περιπτώσει: οὐδαμῶς ἤθελε συμβῆ διόστασις.

Ὁτ J. Van t'Hoff καὶ L. Reicher (1) ἔκαμαν πρῶτοι

(1) Zeitsch. f. phys. Chem. 3 198 (1889).

τοιούτης μετρήσεως και εύρον περίπου τούς αυτούς, ούς και ο Arrhenius διά τής μεθόδου αυτού αριθμούς, όμοίους και ο de Vries (1) τούς αυτούς εύρον αριθμούς μετρήσας τήν όσμωτικήν πίεσιν διαφόρων διαλύσεων.

Κατωτέρω παραθέτομεν συγκριτικόν πίνακα διαφόρων παρατηρήσεων· έν τή πρώτη στήλη αναγράφονται οι διαφοροι ήλεκτρολύται, έφ' ών αι παρατηρήσεις, έν τή δευτέρα ή πυκνότης των διαλυμάτων, ληφθείσας ως μονάδος τής διαλύσεως ενός ισουδύναμου εις έν λίτρον, έν τή τρίτη οι υπό του de Vries, διά τής μετρήσεως τής όσμωτικής πίεσεως εύρεθέντες αριθμοί, επί 100 πολλαπλασιασθέντες, έν τή τετάρτη οι υπό του Arrhenius εκ τής καταπτώσεως του πηξιγόνου βαθμού ύπολογισθέντες, έν τή πέμπτη οι υπό του Kohlrausch, και έν τή έκτη οι υπό των Van't Hoff και Reicher εκ τής ήλεκτρικής άγωγιμότητος εύρεθέντες· οι αριθμοί ούτοι δηλοϋσι τόν επί 100 μορίων ήλεκτρολύτου εύρεθέντα αριθμόν μορίων και ιόντων έν συνόλῳ.

Σώματα-Πυκνότης-deVries-Arrhenius-Kohlrausch-Van't Hoff-Reicher

KCl	0.14	181	—	185	186
NH ₄ Cl	0.148	182	—	184	189
Ca(NO ₃) ₂	0.18	248	247	—	246
FeCy ₂ K ₄	0.356	309	—	—	304
MgSO ₄	0.38	129	120	135	135
LiCl	0.43	192	194	179	184
SrCl ₂	0.13	269	252	—	251
MgCl ₂	0.19	279	268	—	248
CaCl ₂	0.184	278	267	—	242

Πειραματικώς δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν τήν τιμήν του χ, ήτοι τόν βαθμόν τής διαστάσεως, μετρώντας τήν πίεσιν των έν διαλύσει σωμάτων, ήτις άντιστοιχεί πρός τόν βαθμόν των έν διαλύσει μορίων, έπομένως τόν βαθμόν τής διαστάσεως· τό τοιούτον προσδιορίζεται παρά τοις άερίοις διά τής εύρίσεως του ειδικού βάρους των άτμών, έν ταύθα εύρίσκεται δι' άναλόγων μεθόδων στριζομένων

(1) Zeitsch. f. phys. Chem 2, 427 (1888). 3, 403 (1889).

επί τής πίεσεως ήν εξακολουσι τά έν διαλύσει σώματα, ήτοι διά του προσδιορισμού τής καταπτώσεως του πηξιγόνου βαθμού, τής ύψωσης του ζεσιγόνου, τής καταπτώσεως του βαθμού διαλυτότητος κτλ. και ιδίως τής ήλεκτρικής του διαλύματος άγωγιμότητος.

Ός γνωστόν όταν εις διαλυτόν τι μέσον προστεθή στερεόν σώμα, τό σώμα τότο καταβιβάζει τόν πηξιγόνον βαθμόν του διαλύματος και άνοψόν τόν ζεσιγόνον αυτού βαθμόν, ή κατάπτωσης και ή ύψωσις αύτη εις άνάλογον του αριθμού των έν διαλύσει μορίων του στερεού σώματος περισταται δι' διά του τύπου

$$\Delta = E \frac{1}{M}$$

Ένθα Δ παριστζ τήν κατάπτωσην του πηξιγόνου βαθμού, μ τό βάρος του εις 100 γραμμ. διαλυτικού μέσου διαλυμένου σώματος, Μ τό μοριακόν αυτού βάρος και Ε σταθεράν τινά ώρισμένην δι' εκατοντόν σωμά, υπό του Raoult *μοριακήν* κατάπτωσην κληθείσαν· άν τό έν διαλύσει σώμα εύρίσκηται έν τελεία διαστάσει, τότε τό Δ θέλει λάβει άλλην τινά τιμήν Δ', έν ύποστή μερικην διχόστησιν θέλει λάβει τιμήν τινά ένδειξυσσον Δ' έξαρτωμένην εκ του βαθμού τής διαστάσεως χ' του βαθμού τής διαστάσεως μεταβαλλομένου, μεταβιβάζεται άναλόγως, ώς εμφανίζεται εκ του άνωτέρω τύπου, και ή κατάπτωσης του πηξιγόνου βαθμού, έπομένως ό λόγος τής παρατηρηθείσης καταπτώσεως Δ' πρός τήν κανονικήν τοιαύτην Δ, ίσοϋται τῷ λόγῳ τῶν αριθμῶν τῶν έν τῇ διαλύσει μορίων έν διαστάσει και μη διατελούσων, πρός τόν αριθμόν τῶν μορίων οἷος θέ ήτο άν δέν έπήργετο διάστασις, ό λόγος δι' αύτός είδομεν άνωτέρω εις αύτός ό του Van't Hoff συντελεστής ή όστις ίσοϋται μί 1+(ν-1) χ έπομένως

$$\frac{\Delta'}{\Delta} = 1 + (\nu - 1) \chi$$

Κατά ταύθα γνωρίζοντες τόν βαθμόν τής διαστάσεως χ δυνάμεθα νά εύρωμεν τήν κατάπτωσην του βαθμού τής πηξίσεως και άντιστρόφως γνωρίζοντες ταύτην νά εύρωμεν τόν χ.

Πάν του ύδατος και άλλα διαλυτικά μέσα έχουν, εν μικροτέρω ὁμωσ βαθμῶ, τὴν ιδιότητα τοῦ προκαλεῖν διάστασιν τῶν ἐν αὐτοῖς διαλυμένων οὐσιῶν και ἰδίως τοιαῦτα κατὰ τὸν τύπον τοῦ ὕδατος συνισταγμένα, οἷον πνεύματα, αἰθέρες, ἑστέρες, φαινόλαια κτλ. τούναντίον ἕτερα οὐ μόνον γρηύτην δὴν προκαλοῦσιν, ἀλλὰ τοῦτ' αὐτὸ τὸν σχηματισμὸν πυκνωτέρων μορίων και ἰδίως διπλῶν, ὡς πλείστοι ὕδραγονάνθρακις, οἷον ἄηπου τί βενζελαιον, ἢ ναφθαλίνη, τὸ διφαινύλον και ἄλλα ὀργανικὰ σώματα, ὡς τὸ χλωροφόρμιον, ὁ θειούχος ἀνθραξ, τὸ βρωμιούχον αιθυλένιον κτλ. (1) Ἐκ τούτου προκύπτει τὸ σπουδαῖον γεγονός, ὅτι μία και ἡ αὐτὴ οὐσία ἀναλόγως τῶν ἑσωτερικῶν ὁμῶν δύναται γὰρ εἶναι διάφορον μοριακὸν μέγεθος και βάρος, γεγονός ὅπερ και κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ εἰδ. βάρους τῶν ἀερίων ὑπὸ καταλλήλους θερμοκρασίας και πίεσεως, ἐπιμαρτυρεῖται, ὡς κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ εἰδ. βάρους τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ἀζώτου, ὅπερ, εἰς ταπεινὴν θερμοκρασίαν και ἰσχυρὰν πίεσιν, δεικνύει μοριακὸν βᾶρος 92, ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὸν τύπον N_2O_4 , εἰς ὕψηλὴν δὲ θερμοκρασίαν και ταπεινὴν πίεσιν, τὸ ἥμισυ τούτου 46 ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὸν τύπον NO_2 , ὁμοίως συμβαίνει και εἰς ἄλλα σώματα τὸ ἰώδιον, τὸ θειον κτλ.

Εἰς ἀνάλογα ἐξαγόμενα ἤθη και ὁ Εἰθνος (2) προσδιορίζων τὸ μοριακὸν μέγεθος οὐσίας τινος ἐκ τῆς τάσεως τῆς ἐπιφανείας (Oberflächenspannung) διακλύσεων και εὐρών ὅτι τὸ ὀξεικὸν ὄξύ, τὸ αιθυλικὸν πνεῦμα και αὐτὸ τὸ ὕδωρ ἔχουσι μείζον μοριακὸν μέγεθος τοῦ ἐν χρήσει τοιοῦτου.

Ἐκ τῶν παρατηρήσεων τούτων ἀξιόλογα δυνάμεθα ν' ἀρυσθῶμεν πορίσματα περὶ τοῦ μοριακοῦ μεγέθους τῶν σωμάτων ἐν ἀκράτῳ καταστάσει, διότι τοῦτο δὴν εἶναι δυνατόν ἐν τοιαύτῃ καταστάσει νὰ ἦ μικρότερον ἢ ἐν οἰσθῆποτε διαλύματι, ἀλλὰ ἂν μὴ μείζον τοῦλάχιστον ἴσων οὐτῶ ἐκ τοῦ ὅτι τὸ ὀξεικὸν ὄξύ εὐρίθη ἐν τῷ ἐν βενζε-

λαίφω διαλύματι αὐτοῦ συνιστάμενον ἐκ διπλοῦ τοῦ ἐν χρήσει μοριακοῦ τύπου, ἦτοι ἔχον τὸν τύπον $2(C_2H_4O_2)$, ἐπειτα ὅτι και ἀνοδρον καθ' ὅμοιον τρόπον ἐκ διπλῶν τοῦλάχιστον μορίων ἀποτελεῖται τούναντίον δυνάμεθα νὰ εἰκόσωμεν διὰ τὰ σώματα ἐκεῖνα, ἅτινα ἐν οὐδενὶ διαλυτικῷ μέσῳ εἰδείξαν τὴν ὑπαρξίν ἐν αὐτοῖς πυκνωτέρων μορίων, ὡς π. χ. ὁ ὀξεικὸς αἰθήρ, ὅτι ταῦτα ἀποτελοῦνται και ἐν καθαρῷ κατάστασι εἰς ἀπλῶν μορίων.

Πόθεν ἡ ἱκανότης αὐτῆ τῶν διαφορῶν διαλυτικῶν μέσων, και δὴ τοῦ ὕδατος, τοῦ νὰ προκαλῶσι διάστασιν τῶν ἐν αὐτοῖς διαλυμένων σωμάτων και διατὶ ἄλλα μὲν τῶν σωμάτων ἐν τοιοῦτοις μέσοις τὸ πλείστον τηροῦσιν ἢν μοριακὴν εἶχον μορφήν, ἄλλα δὲ διαστάνται κατὰ τὸ μέλλον ἢ ἦττον εἰς ἰόντα, εἰς ζήτημα εἰς ὅπερ ἡ ἐπιστήμη δὴν δύναται τὸ γινε νῦν ν' ἀποφανθῇ; ὁ Nernst (3) πρῶτος ἔσχε τὴν εὐφυᾶ ἐπίνοιαν ν' ἀποδώσῃ τὴν διάστασιν εἰς τὸ εὐδιάλυτον ἢ μὴ τῶν ἰόντων ἐν τοῖς διαφοροῖς διαλυτικοῖς μέσοις. Ἡ θεωρία αὐτῆ δὴν ἔχει βεβαίως καμμίαν ἐδραίαν εἰσέτι πειραματικὴν βᾶσιν, οὐχ ἦττον ἐκ πρώτης τοῦλάχιστον ὑφῆως φαίνεται πιθανὴ λίαν.

(1) Βλέπε περὶ τούτων Beckmann Zeitsch. für phys. Ch. 2, 215 (1888), 417 (1890).

(2) Wiedemanns Annalen 27, 452 (1886).

(3) Zeitsch. für phys. Ch. 13, 531 (1891).

V I

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΣΕΩΝ

Γνωρίζοντας ήδη ότι εν τοις διαλύμασιν αὐτῶν οἱ ἠλεκτρόλυται εὐρίσκονται ἐν διαστάσει ἀναλόγῳ τῆς τῶν ἀερίων, εὐκόλως δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν τύπον τῆς χημικῆς ἰσορροπίας παρ' αὐτοῖς, μεταφέροντες καὶ ἐφαρμόζοντες τὰ ἐκεῖ λεγθέντα.

Καί πρῶτον ἐξετάσωμεν τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν ἐπὶ ἠλεκτρολύτου τινὸς διασταμένου ἐν μέρει εἰς δύο ἐν ἰσῃ ποσότητι περιεχόμενα ἰόντα· ἴστω χλωριούχου καλίου κτλ. ἂν ἡ διάστασις αὐτοῦ εἴη ἀνάλογος ἐντελῶς, ὡς διαχυρῶμεθα τῇ τῶν ἀερίων, ὁ αὐτὸς τύπος δέον νὰ ἐφαρμοσθῇ καὶ ἐνταῦθα, ἦτοι:

$$\frac{\pi_1^2}{\pi} = K$$

ἐνθα K ἡ σταθερὰ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας (ἡ κληθεῖσα σταθερὰ ταχύτητος ἢ ἐνταῦθα εἰδικώτερον, σταθερὰ διαστάσεως) π, ἡ πίεσις—ἐνταῦθα ἡ ὁσμωτικὴ πίεσις τοῦ ἐν τῷ διαλύματι μὴ διασταμένου μέρους—καὶ π₁ ἡ πίεσις ἑκατέρου τῶν προϊόντων τῆς διαστάσεως· ἀλλ' ἡ πίεσις εἶνε ἀνάλογος τῶν ποσοτήτων τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων υ καὶ υ₁, καὶ ἀντιστρόφως ἀνάλογος τοῦ ὄγκου, O, ἐν ᾧ ὑπάρχουσι διαλυμένα, ὅθεν

$$\pi_1 = \frac{v_1}{v} \pi \quad \eta \quad \frac{\pi_1^2}{\pi} = \frac{v_1^2}{v} = K \quad (1)$$

ὡς εἰδειξεν ὁμοίως ὁ Arrhenius (1) δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν τὸ ἐν διαστάσει μέρος τοῦ ἠλεκτρολύτου προσδιορίζοντες τὴν ἠλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα τοῦ διαλύματος, εἶνε δὲ οὗτος τὸ πηλικόν τῆς διαίρεσεως τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐν τῷ δια-

λύματι, διὰ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐν ἀπειρῷ ἀραιώσει, ἦτοι:

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu^\infty}$$

ἀφοῦ οὕτω προσδιορίσωμεν τὸ ἐν διαστάσει ποσοστὸν μέρος α, μένει ἡμῖν μέρος 'οὐσίας μήκῃ ἐν διαστάσει 1—α, ἐπομένως ἀντὶ υ₁ καὶ υ ἀντικαθιστάμεν εἰς τὸν τύπον (1) τὰς τιμὰς α καὶ 1—α ἐξ οὗ

$$(2) \quad K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{1}{O} \text{ ἐξ οὗ } \alpha = \frac{K}{2} O \left(\sqrt{1 + \frac{4}{KO}} - 1 \right)$$

Τὸν τύπον τοῦτον ἐφήρμοσεν ὁ Ostwald (4) ἐπὶ ὑπερεκατονθῆς ὀξείων καὶ βέβαιον, ἄτινα προηγουμένως πειραματικῶς εἶχε διερευνήσει, καὶ εὗρε τελείως τῇ ἐφαρμογῇ συμπεράσονται διὰ πολυμόχθου δι' ἐργασίας προσδιώρισε τὴν σταθερὰν K, ἣν καὶ ὠνόμασε *μέτρον χημ. συγγενείας* (Affinitätsgrösse), ἐπὶ μεγίστου ἀριθμοῦ ὀργανικῶν ὀξείων (1), παρασχῶν τῇ ἐπιστήμῃ διὰ μέγιστον ἀριθμὸν ὀξείων, ἀριθμοῦς παρέχοντας τὸ ἀκριβὲς μέτρον τῆς ὀξείου δυνάμεως ἑκάστου, ἦτοι τῆς σχετικῆς χημ. συγγενείας. Τὸ αὐτὸ ἔτος οἱ Van't Hoff καὶ Reicher (2) ἐξέτελεσαν εἰδικῶς τοιαῦτα πειράματα ἐπὶ διαφόρων σωμάτων παραθέτομεν κατωτέρω τινὰς τῶν μετρήσεων αὐτῶν. Ἐν τῇ πρώτῃ στήλῃ ἀναγράφεται ὁ ὄγκος εἰς λίτρα ἐν ᾧ ὑπάρχει ἕν γραμμῶριον τῆς οὐσίας, ἐν τῇ δευτέρῃ ἡ μοριακὴ ἀγωγιμότης, ἐν τῇ τρίτῃ ὁ βαθμῶς τῆς διαστάσεως ἐπὶ 100 πολλαπλασιασθεὶς καὶ εὐρεθεὶς διὰ διαίρεσεως τοῦ μ διὰ μ[∞] τὸ τελευταῖον τοῦτο προσδιορίσθη μετρηθεὶς τῆς ἠλ. ἀγωγιμότητος ἐκείνων τῶν διὰ νατρίου ἀλάτων τῶν ἐξερεινηθέντων ὀξείων, ἄτινα ἐν ἀραιᾷ διαλύσει εὐρίσκονται τελειῶν περιπτώσεων διαστακότη· ἐν τῇ τετάρτῃ ὁ αὐτὸς ἀριθμὸς ὑπολογισθεὶς ἐκ τοῦ ἄνω τύπου.

(1) Zeitsch. für phys. Chem. 3, 247 (1890).

(2) Zeitsch. für phys. Chem. 2, 779 (1888).

(1) Zeitsch. für ph. Chemie 2, 37 (1888).

Όξεικόν όξύ εις 14°1 μ[∞] = 316 ΛογK = 5.25—10

Ο	μ	100α	100α
0.994	1.27	0.402	0.42
2.02	1.94	0.614	0.6
15.9	5.26	1.66	1.67
18.1	5.63	1.78	1.76
1500.0	46.6	14.7	15.08
3010.0	64.8	20.5	20.2
7480.0	95.1	30.1	30.5
15000.0	129.0	40.8	40.1

Βουτυρικόν όξύ εις 14°1 μ[∞] = 305 ΛογK = 5.214—10

Ο	μ	100α	100α
9.06	3.63	1.19	1.21
86.4	11.4	3.74	3.69
858.0	33.5	11.0	11.2
1740.0	47.1	15.4	15.5
4290.0	70.7	23.2	23.2

Μυρμηκικόν όξύ εις 14.1 μ[∞] = 330 ΛογK = 6.296—10

Ο	μ	100α	100α
9.77	14.3	4.33	4.3
11.4	15.3	4.64	4.64
112.0	45.4	13.0	13.8
217.0	61.7	18.7	18.8
412.0	81.1	24.6	24.8
817.0	108.0	32.7	32.9
2650.0	154.0	46.7	46.5
4110.0	193.0	58.5	58.2
8160.0	231.0	70.0	69.8

Μονοχλωριοξεικόν όξύ εις 14.1 μ[∞] = 311 ΛογK = 7.2—10

Ο	μ	100α	100α
20	51.6	16.6	16.3
205	132.0	42.3	43.

Ο	μ	100α	100α
408	170.0	54.7	54.3
2060	251.0	80.6	80.1
4080	274.0	88.1	88.10
10100	295.0	94.8	94.4
20700	300.0	96.3	97.1

Εάν έχωμεν πρό ήμων ηλεκτρολύτας οίτινες διάστανται εις τρία εν ίση ποσότητι περιχόμενα ίοντα, ως συμβαίνει εις τὰ διαβατικά όξέα και τὰ άλατα αυτών, ή και πλειότερα, τότε, κατά τὰ περί-διαστάσεως των άερίων λεχθέντα, ή χημική ισορροπία τουούτου συστήματος θα εξαρράζετο δια του τύπου

$$\frac{\pi_1^3}{\pi} = K \quad \eta \quad K = \frac{\alpha^3}{1-\alpha} \frac{1}{O}$$

δεν έχει όμως ούτω εν τή εφαρμογή, διότι τὰ σώματα ταύτα δεν διάστανται άμίως εις τρία ή πλείονα ίοντα, κατά τὸ σχήμα H, H, SO_4 , αλλά πάσχει βραβμιαίαρ διάστασιν (Stufenweise-dissociation) ήτοι κατ' αρχάς διάστανται εις δύο ίοντα, H και HSO_4 εν τῷ ήμιστέρῳ παραδείγματι, εἴτα δέ, όταν ή κατά τόν τρόπον τούτον χωρούσα διάστασις προχωρήσει μέχρι τινός, άρχεται και τὸ δεύτερον ίόν HSO_4 να διάστανται εις H και SO_4 . Ο βαθμός τής πρώτης μορφής τής διαστάσεως, μεθ' ὃν άρχεται ή δεύτερα, εἶνε διάφορος εις τὰ διάφορα σώματα· ούτω ενῶ εις τινα ή περαιτέρω διάστασις άρχεται άφού ή πρώτη φθίση τὰ 50%, εις άλλα άρχεται μόλις όταν ή πρώτη φθίση τὰ 70—80% ως συμβαίνει εις πολλά όξέα. Τούτο προέρχεται, ως τό Ostwald εξηγεί (*), εκ τής απόστάσεως των ίόντων του H των όξέων λ. χ. από του διαθενοῦς ίόντος· ὅσοι π.η.σ.ά.τερον τὰ δύο ταύτα ίοντα εἰρρίσκονται πρὸς τούτο, τοσοῦτον σκοκολωτέρα εἶνε ή του δεύτερου ίόντος H διάστασις και τοιγαριτωρ

Δεύτερον εξετάσωμεν τήν περίπτωση καθ' ήν τὰ εν διαλύσει ίοντα δεν εἰρρίσκονται εν ίση έκαστον ποσότητι, ως συμβαίνει

(1) Zeitsch. für phys. Chem. 9, 562 (1882).

όταν εις διάλυμα αλατός τινος προσθέσωμεν έτερον άλας έχον κοινόν τι μετά του πρώτου-ιόν·

Έστω λ. χ. ότι εις διάλυμα χλωρικού καλίου προσθέτομεν χλωριούχον κάλι· τότε έν τω διαλύματι ήμών θα έχωμεν μόρια μή διασπώτα KCL και KClO₃ και ίοντα K—CL και ClO₃. Άν οι περί άερion τύποι έφαρμοζόνται και ένταύθα, ή περίπτωση εις ομοία τή κατά την διάστασιν σώματός τινος, καθ' ήν το έτερον των προϊόντων τής διαστάσεως προϋπάρχει έν περισσειά, οίον χλωριούχου άμμωνίου μετά περισσειάς ύδροχλωρίου έν τοιαύτῃ περιπτώσει έφαρμόζεται κατά τὰ εκεί ρηθέντα ό τύποι

$$K = \frac{\pi_1 \cdot \pi_2}{\pi}$$

ή κατ' αναλογίαν ένταύθα

$$K = \frac{\alpha' \cdot \alpha_1}{1 - \alpha'} \cdot \frac{1}{O} \quad (2)$$

Ένθα 1—α' παριστῆ την μή έν διαστάσει ποσότητα του KClO₃, α' την έν διαστάσει ποσότητα του μη κοινού ίόντος τής ούσιās ClO₃, α₁ την του κοινού ίόντος K και O τον όγκον, εις λίτρα, έν ψ τὰ άλατα είσι διαλυόμενα. Έπειδή και τὰ ίοντα καλίου θέλουν είσθαι ίσα τω άθροίσματι των ίόντων CL και ClO₃ έπεται ότι θα ώσι πλέοντα των ίόντων CL ήπομένως α' = α' + α'', έπειδή δέ το γινόμενον των δύο ίόντων δέον να ή πάντοτε σταθερόν, πρό και μετά την προσθήκην του νέου άλατος, έπεται

$$\alpha^2 = \alpha' (\alpha' + \alpha'')$$

έξ ούσωμπεριλαμβανέν ότι α < α' ήτοι τὰ έν διαστάσει ίοντα ClO₃ διά τής προσθήκης νέων ίόντων K ήμειώθησαν, μεταβάνα εις την κανονικήν μοριακήν κατάστασην και ήπαυξήσονται ήπομένως τό ποσόν του μή έν διαστάσει άλατος, του χλωρικού καλίου.

Ο νόμος ούτος άπείδειχθη πειραματικώς υπό του Arrhenius πειραματισθέντος επί άσθενών όξέων οίς προσέθετε ίσχυρό-

τερα, επί άμμωνίας έν ψ προσέθετε άμμωνιακών άλας (1) επί όξεικού όξέος ή τινι προσέθετε όξεικόν νάτριον (2) και καθέξῃς.

Έκ τούτου συνάγεται ότι ή διαλυτόση άλατός τινος έλαττοῦται προσθεθέντου γένος άλατος κοινόν τι έργοτος ίόν. Η αλήθεια αύτη έδείχθη και πειραματικώς υπό του Nernst (3) πειραματισθέντος επί χλωρικού καλίου έν ψ προσέθετο κατ' αρχάς άλας τι καλίου (KCL, KOH) ή χλωρικών νάτριον, ότε παρετήρησεν έν τε τῇ πρώτῃ και τῇ δευτέρῃ περιπτώσει άποβολήν στερεού χλωρικού καλίου· μετά μείζονος άκρυβείας ήπειραματίσθη επί διαλύματος όξεικού άργύρου έν ψ προσέθετο και όξεικόν νάτριον ή νιτρικόν άργυρον εις τό αυτό άχθείς εξαγόμενον παραθέτομεν κατωτέρω και πίνακας των μετρήσεων αύτου.

Έν ικατέρῃ των στήλων αναγράφεται ή έν λίτρα περιεχομένη ποσότης γραμμομορίων ούσιās εις τήν διάλυσιν.

Πίναξ I		Πίναξ II	
CH ₃ -COOAg	CH ₃ -COONa	CH ₃ COOAg	AgNO ₃
0,0603	0	0,0603	0
0,0392	0,061	0,0417	0,061
0,0280	0,119	0,0341	0,119
0,0208	0,230	0,0195	0,230

Έκ των πινάκων δήλον γίνεται ότι ή διαλυτότης του όξεικού άργύρου έλαττοῦται άντιστρόφως τής έν διαλύσει πότητος όξεικού νατρίου ή νιτρικού άργύρου.

Ότω έξηγούνται πλέοντα φαινόμενα, ώς λ. χ. ή διαλυτότης τής όξελικής άμμωνίας παρουσιάζ έλευθέρου όξελικού όξέος, των ένώσεων του χλωριού μετά καλίου, νατρίου, χαλκού, ψευδαργύρου κλ. παρουσιάζ του ύδροχλωρικού όξέος και καθέξῃς.

Τὰ πειράματα του Nernst επανάλαβή βραδύτερον ό Beh-

(1) Zeitsch. für phys. Ch. 2, 284, (1886)

(2) " " " 3, 3, (1889).

(3) " " " 4, 376 (1889).

rend (1) επί ὀργανικῶν ενώσεων, πειραθεὶς ἐπὶ τῶν ἀλάτων τῆς πυκρικοῦ-ὀξέως καὶ τῆς φαινανθρίνης καὶ εἰς ὅμοια κατέλη-
ξεν ἐξαγόμενα.

Ἐάν τὸ προστιθέμενον ζέον σῶμα οὐδὲν κοινὸν ἴον ἔχη μετὰ τοῦ ἀρχικοῦ, οὐδέπως ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς διαλυτότητος αὐτοῦ, ἀκριβῶς ὅπως ὅταν ἐν μίγματι ἀέριον ἐν διαστάσει τρίτον, διάφορον τρώτων, προσπάρχον αἴριον, οὐδεμίαν ἀσπί ἐπιδρασαν.

Ἐξετάσμεν ἤδη πότε δύο διαλύσεις περιέχουσαι κοινὸν τι ἰόν, συναναμιγνόμεναι, δὲν ἐπιδράσῃ ἡ μία εἰς τῆς ἄλλης, καὶ ἴστωσαν λ. χ. δύο διαλύσεις ὀξέων AH καὶ BH ἐνθα A καὶ B περι-
στῶσιν ὀξυρριζᾶς καὶ H ὑδρογόνου.

Κατὰ τὰ ρηθέντα πρὸ τῆς ἀναμίξεως αὐτῶν ἡ χημικὴ τῶν δύο διαλύσεων ἰσορροπία παρίσταται διὰ τῶν τύπων

$$K_1 = \frac{a_1^2}{1-a_1} \cdot \frac{1}{O_2} \quad \text{καὶ} \quad K_2 = \frac{a_2^2}{1-a_2} \cdot \frac{1}{O_2} \quad (3)$$

ἐνθα α δηλοῖ τὸ ἐν διαστάσει μέρος ἐκάστου ὀξέως καὶ O τὸν ὄγκον ἐν ᾧ ὑπάρχει διαλελυμένον.

Ἐάν ἀναμιξώμεν τὰς δύο διαλύσεις, ἵνα μὴ τὰ σώματα ἐπιδρά-
σωσι, δέον ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως πάντων τῶν ἰόντων φυσικὰ νὰ μὴ μεταβληθῇ· ἐπομένως ὁ μὲν βαθμὸς τῆς διαστάσεως τῶν ἰόντων A καὶ B μένει καὶ πάλιν a_1 καὶ a_2 , τοῦ H ὅμως ἰσού-
ται μὲ τὸ ἄθροισμα αὐτῶν $a_1 + a_2$, ἀφοῦ εἰς ἀμφοτέρας ἐμπερι-
χεται τὰς διαλύσεις, ἐπίσης καὶ ὁ ὄγκος θὰ ἰσούται μὲ $O_1 + O_2$, ἐπομένως μετὰ τὴν μίξιν δι' ἑκάστον ὄζυ θὰ ἰσχύουσιν ὡς τύποι.

$$K_1 = \frac{a_1 (a_1 + a_2)}{(1-a_1)} \cdot \frac{1}{O_1 + O_2} \quad \text{καὶ} \quad K_2 = \frac{a_2 (a_1 + a_2)}{1-a_2} \cdot \frac{1}{O_1 + O_2} \quad (4)$$

μετὰ τὴν διαίρεσιν ὑπ' ἐκάστου τούτων τῶν ἀνωτέρω ἀντιστοιχῶν (3) ἔχομεν τὴν εἰσῶσιν

$$\frac{a_1^2}{a_1 (a_1 + a_2)} \cdot \frac{O_1 + O_2}{O_1} = \frac{a_2^2}{a_2 (a_1 + a_2)} \cdot \frac{O_1 + O_2}{O_2} \cdot \gamma \cdot \frac{a_1}{O_1} = \frac{a_2}{O_2} \quad (5)$$

(1) Zeitsch. für physik. Chemie 10, 264. (1892).

ἥτοι ἵνα αἱ δύο διαλύσεις μὴ ἐπιδράσων ἐπ' ἀλλήλας, δέον ὁ ὄγκος τῆς διαστάσεως τῶν ἰόντων ἐν ἐκάστῳ, ὡς πρὸς τὸν ὄγκον ἐν ᾧ ὑπάρρουσι διαλελυμένα, νὰ ἦ ὁ αὐτός, ἥτοι ἐν τῇ μοιᾷ τῶ ὄγκου νὰ περιέχῃσι τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἰόντων. Αἱ διαλύ-
σεις αὗται ἐκλήθησαν ὑπὸ τοῦ Arrhenius ἰσοδρικαὶ (1) (iso-
hydrisch). Ἡδὴ ἐξετάσμεν τι θλασι ὁμοιβῇ ἐν συναναμίξωμεν
δύο μὴ ἰσοδρικὰς διαλύσεις· αὗται μετὰ τινα χρόνον βεβαίως
θέλουσιν ἰσορροπῆσαι, ἵνα δὲ ὑπάρξῃ ἰσορροπία δέον νὰ καταστῶ-
σιν ἰσοδρικαὶ, πρὸς τοῦτο πρέπει μέρος τοῦ ὕδατος τῆς ἀραι-
ότερας διαλύσεως νὰ προστιθῇ εἰς τὴν πυκνότεραν· διὰ τῆς
προσθήκης ὅμως τοῦ ὕδατος εἰς τὴν πυκνότεραν διάλυσιν αὐξάνει
ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως αὐτῆς, τὸναντίον ἐλλαττοῦται ὁ τῆς
ἀραιότερας διὰ τῆς ἀφαιρέσεως μέρους τοῦ ὕδατος αὐτῆς ἕως οὐ
ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων ἐκατέρας τῶν δύο διαλύσεων γείνη ὁ αὐτός.

Ἐν τῇ προηγουμένῃ περιπτώσει εἴχομεν δύο ἡλεκτρολύτας ἔχον-
τας κοινὸν τι ἰόν, ἥδη ἐρευνήσωμεν τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν δύο
ἡλεκτρολύται οὐδὲν κοινὸν ἴον ἔχουσι, ἥτις εἶνε καὶ ἡ γυνικὴ περί-
πτωσις τῆς χημικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ ἡλεκτρολυτῶν. Ἐστὼ ὅτι
ἔχομεν τοὺς δύο ἡλεκτρολύτας KCl καὶ HNO₃, ἀποτελουμένους
ἐκ τῶν δύο ἡλεκτροθετικῶν ἰόντων K καὶ H καὶ τῶν δύο ἡλεκ-
τροαρνητικῶν Cl καὶ NO₃, κατασκευασάμεν τέσσαρας ἰσοδρικὰς
τῶν ἀνωτέρω σωμάτων διαλύσεις,

KCl α	KNO ₃ ε
HCl γ	HNO ₃ δ

καὶ ἴστω ὅτι ἔχομεν αὐτὰς ἐντὸς ἀγγείου τινοῦ διὰ διατεταγμέ-
των κελωρισμάτων, ὡς τὸ ἀνωτέρω διάγραμμα, τὴν ὀριζόντιαν.

(1) Wiedem. Annalen 38, 54, (1887).

τομήν του άγγείου παριστών, εμφανίει μεταξύ των όγκων α, β, γ, δ των διαλύσεων έστω ύπάρχουσα ή σχεΐσι

$$\frac{a\delta = \beta\gamma}{(1)}$$

Παραστήσωμεν διά χ, ψ, ω, ζ τὸ μὴ ἐν διαστάσει μέρος των ζώω σωμάτων, τότε τὸ ἐν διαστάσει τοιοῦτον ἔσται ξα, ξεβ, ξεγ, ξεδ, ἔσθα ξ σταθερά τις, καθ' ὅσον ἐπὶ ἰσοϋδριαν διαλύσεων ἡ διάστασις εἶνε ἀνάλογος τοῦ ὅγκου ἢ τῆς ἰσορροπίας κατάστασις δι' ἕκαστον ἠλεκτρολύτην κατὰ τὸν γινωστὸν τύπον

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{\omega} \quad \text{ἔχει ὡς ἐπίτα}$$

$$K_x = \frac{(\xi\alpha)^2 \cdot 1}{\chi \cdot \alpha} \quad K_\beta = \frac{(\xi\beta)^2 \cdot 1}{\psi \cdot \beta} \quad K_\gamma = \frac{(\xi\gamma)^2 \cdot 1}{\omega \cdot \gamma} \quad K_\delta = \frac{(\xi\delta)^2 \cdot 1}{\zeta \cdot \delta} \quad (2)$$

$$\chi = K_x \cdot \xi^2 \alpha, \quad \psi = K_\beta \cdot \xi^2 \beta, \quad \omega = K_\gamma \cdot \xi^2 \gamma, \quad \zeta = K_\delta \cdot \xi^2 \delta \quad (3)$$

Ἐὰν ἤδη ἄραμεν τὰ διαχωρίσματα, τότε ἀλλάσσομεν οἱ ὅροι τῆς ἰσορροπίας. Οὕτω διὰ τὸ πρῶτον σῶμα, τὸ KCL, θὰ ἔχωμεν μέρος μὴ ἐν διαστάσει χ ἐν τῷ ὅγκῳ α+β+γ+δ, ἐν διαστάσει δὲ ἰόντα καλίου μὲν ἐκ τοῦ χλωριούχου καλίου

$$\frac{\xi\alpha}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} \quad \text{καὶ ἐκ τοῦ νιτρικοῦ καλίου} \quad \frac{\xi\beta}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} \quad \text{ἦτοι ἐν ὅλῳ}$$

$$\frac{\xi\alpha}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} \cdot \frac{\xi(\alpha+\beta)}{\alpha+\beta+\gamma+\delta}, \quad \text{χλωρίου δὲ ἐκ τοῦ χλωριούχου καλίου}$$

$$\frac{\xi\alpha}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} \quad \text{καὶ ἐκ τοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος} \quad \frac{\xi\gamma}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} \quad \text{ἦτοι ἐν ὅλῳ}$$

$$\frac{\xi(\alpha+\gamma)}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} \quad \text{ἰσομείκται ἢ ἐξίσωσις διὰ τὸ χλωριούχον κάλιον θέλει ἔχει}$$

$$\frac{\chi}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} = K_x \cdot \xi^2 \frac{(\alpha+\beta) \cdot (\alpha+\gamma)}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} \quad \text{ἢ} \quad \chi = K_x \cdot \xi^2 \frac{(\alpha+\beta) \cdot (\alpha+\gamma)}{\alpha+\beta+\gamma+\delta}$$

κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον εὐρίσκειμεν τὰς ἐξισώσεις καὶ τῶν λοιπῶν τριῶν σωμάτων, αἵτινες εἰσονται

$$\psi = K_\beta \cdot \xi^2 \frac{(\beta+\alpha) \cdot (\beta+\delta)}{\alpha+\beta+\gamma+\delta}, \quad \omega = K_\gamma \cdot \xi^2 \frac{(\gamma+\delta) \cdot (\alpha+\gamma)}{\alpha+\beta+\gamma+\delta}$$

$$\zeta = K_\delta \cdot \xi^2 \frac{(\gamma+\delta) \cdot (\beta+\delta)}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} \quad (4)$$

μετὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν οσημειωμένων πράξεων ἔχομεν

$$\chi(\alpha+\beta+\gamma+\delta) = K_x \cdot \xi^2 \cdot \alpha^2 + \alpha\beta + \alpha\gamma + \beta\gamma \quad \text{κτλ.}$$

Ἐκ τούτων (4) καὶ τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων (3) προκύπτει

$$\alpha = \frac{\alpha^2 + \alpha\beta + \alpha\gamma + \beta\gamma}{\alpha + \beta + \gamma + \delta} \quad \beta = \frac{\beta^2 + \alpha\beta + \beta\delta + \alpha\delta}{\alpha + \beta + \gamma + \delta} \quad \text{κτλ.} \quad (5)$$

ἐξ οὗ βγ=αδ, ἦτοι ἔσθα ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως μείνη ὁ αὐτὸς πρὸς τὸν ἰσὺδρην μετὰ τῶν ὀγκῶν τῶν διαλυμάτων ἢ σχεΐσι α.δ=β.γ.

Ἄλλ' οἱ ὅγκοι α,β,γ,δ εἰνε ἀνάλογοι τοῦ ἐν διαστάσει εὐρίσκόμενου μέρους τῶν ἠλεκτρολυτῶν, ὅπερ πάλιν ἰσοῦται μὲ τὸ γινόμενον τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως ἐπὶ τὴν ὅλην ποσότητα, ἀν καλέσωμεν λοιπὸν Α, Α', Β', Β τὸ ὅλον ποσὸν ἕκαστου ἄλατος, ὅπερ περιέχεται ἐν τῇ διαλύσει, καὶ χ, χ', ψ, ψ' τοὺς ἀντιστοίχους συντελεστὰς διαστάσεως, ὁ ἀνωτέρω τύπος μετασχηματίζεται εἰς τὸν κάτωθι

$$\chi A \cdot \psi B = \chi' A' \cdot \psi' B' \quad \text{ἢ} \quad \frac{\chi \cdot \psi}{\chi' \cdot \psi'} = \frac{A \cdot B}{A' \cdot B'}$$

ἢ ἐὰν καλέσωμεν τὰς σταθερὰς χ, ψ=κ καὶ χ', ψ'=κ'

$$\frac{\kappa}{\kappa'} = \frac{A \cdot B}{A' \cdot B'} \quad (6)$$

οὗτος ὁ τύπος εἶνε ὁ ἐν τῇ ἀρχῇ τῆς παρουσίας ἀναπτυχθεῖς θεμελιώδης τύπος τῆς χημικῆς συγγενείας τῶν Guldberg καὶ Waage ὁ τύπος ὅμως οὗτος, ὡς ἡ διασκόπησις αὐτοῦ δεικνύει, δὲν εἶνε εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην πάντοτε σταθερός, καθ' ὅσον αἱ σταθεραὶ κ καὶ κ' ἐξαρτῶνται οὐ μόνον ἐκ τῆς φύσεως τῶν σωμάτων, ἀλλὰ καὶ τῶν τυχόν συνυπαρχόντων τοιοῦτων, οἷον ἠλεκτρολυτῶν μὲ κανόν τι ἰόν ὡς εἶδομεν, δεικνύει δὲ καὶ τὸ γεγονός ὅτι, προκειμένου περὶ τῆς περιπτώσεως ταύτης, ἦτοι τῆς διπλῆς ἀντικατάστασεως, οἱ συντελεσταὶ τῆς χημικῆς συγγενείας, ὡς ὁ Ostwald πρῶτος ὑπέδειξεν, εἶνε γινόμενον δύο παραγόντων ἐξ ὧν ὁ εἰς (χ), ἐξαρτάται μόνον ἐκ τῆς φύσεως τῆς βόσεως, καὶ ὁ ἕτερος (ψ) μόνον ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ὀξέος· ἀλλ' ἐπὶ τούτου θὰ ἐπανέλθωμεν κατωτέρω ἐν ταῖς λεπτομερείαις.

VII

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Ἐν τῷ πέμπτῳ κεφαλαίῳ τοῦ πρώτου μέρους τῆς παρούσης μελέτης ἐγένετο λόγος περί τοῦ τρόπου καθ' ὃν, ἐκ τῆς ταχύτητος καθ' ἣς λαμβάνει χώραν ἀντιδράσις τις δυνάμεθα, κατὰ τὴν ὑπόθεσιν τῶν Guldberg καὶ Waage, νὰ ὀρίσωμεν τὸ μέγεθος τῆς παραγούσης τὴν ἀντίδρασιν δυνάμεως, ἐλέγχοντες οὕτω καὶ δυναμικῶς τὸ κύρος τῆς ἀρχῆς τῆς ἐπιδράσεως τῆς μάζης ἐπὶ τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων· ἡ σχέση τῆς ταχύτητος πρὸς τὰς χημικὰς δυνάμεις παρίσταται ἐν ταῖς ἀμφιδρόμοις ἀντιδράσεσι, κατὰ τὰ ἐκεῖ λεγόμενα, διὰ τοῦ τύπου

$$v = \phi (\Delta - \Delta')$$

ἐνθα v παριστᾷ τὴν τῆς ἀντιδράσεως ταχύτητα, Δ καὶ Δ' τὰς μεταξὺ τῶν ἀντιδρώντων μερῶν ἐνεργούσας κατ' ἀμοιβάρας τὰς διευθύνσεις δυνάμεις.

Πρῶτος ὁ Wenzel ἐπεχείρησε νὰ ἐκτελέσῃ τοιαῦτα πειράματα ἐπὶ τῆς ἐπιενεργείας τῶν ὀξείων ἐπὶ μετάλλων, πειρῶμενος διὰ μετάλλων ἴσης ἐπιφανείας· αἱ μετρήσεις αὐτοῦ ἐνεκὰ τοῦ πολυπλόκου τῆς φύσεως τῆς ἀντιδράσεως, μικρὰ ἔδωσαν ἀποτελέσματα· ἀπλούστερον βεβαίως ἦτο ν' ἀπαλλαγῇ τις τοῦ ὄρου τῆς ἴσης ἐπιφανείας, καὶ τοῦτο εἶνε πάντοτε δυνατόν ἐπὶ ὁμογενῶν συστημάτων ἐφ' ὧν καὶ κατὰ πρῶτον ἔσται ὁ λόγος. Ἐπὶ ὁμογενῶν συστημάτων, ἐπὶ ἀντιδράσεως μεταξὺ ὑγρῶν, ἐπειράθη τὸ πρῶτον ὁ Wilhelmy (1850)· ἡ θεωρία τῶν τοιούτων μετρήσεων ἔχει ὡς ἐξῆς· ἐάν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν μία μόνη οὐσία μεταβάλληται, τότε ἡ ταχύτης βραίνει ἐλλαττουμένη καθ' ὅσον ἡ ποσότης τῆς μεταβαλλομένης οὐσίας βραίνει ἀμικρυνομένη· οὕτω ἐάν λ , χ · ἐκ ποσότητός τινος, ἴσης θετικῆν τῇ μονάδι, μεταβάλληται εἰς $1 - \alpha$ δεύτερον λεπτόν ποσότητος α , τότε εἰς τὰς ἀρχὰς τοῦ δευτέρου δευτερολέπτου θὰ μενῆν ποσότης ἀμετάβλητος $1 - \alpha$, ἐξ ἧς πάλιν τὸ δεύτερον δευτερολέπτον θέλει μεταβληθῆ ποσότης $(1 - \alpha)\alpha$, μενούσης εἰς τὰς ἀρχὰς

τοῦ τρίτου δευτερολέπτου ποσότητος ἀμεταβλήτου $1 - \alpha$ — $(1 - \alpha)\alpha$ — $(1 - \alpha)^2$ καὶ μετὰ v δευτέρα λεπτά θὰ ὑφίσταται ἀκόμη ἀμετάβλητος ποσότης $(1 - \alpha)^3$ ἐν μὲν λέξει ἀδυναμομένου τοῦ χρόνου κατ' ἀριθμητικὴν ομοίαν, βραίνουσαν ἐλλαττουμένηαι αἱ περιεχόμεναι ποσότητες κατὰ γεωμετρικὴν· ἵνα αἱ ὑπολογισμοὶ ἡμῶν ὡσι πληρῆς, δίδον τὸ α νὰ λάθωμεν ὅσοι τὸ δυνατόν μικρότερον καὶ ἐλάχιστον τοῦ 0 διάφορον, ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ὅταν τὸ α ταίνει πρὸς τὸ μηδὲν καὶ τὸ v ταίνει νὰ γινήη ἀπείρους μέγας, τὸ ὁλοκλήρωμα τοῦ $(1 - \alpha)$ ἰσοῦται πρὸς $e^{-\alpha}$ · ἐνθα e εἶνε ὁ γνωστός ἀριθμὸς 2.71828, ἧτοι ἡ βῆσις τῶν φυσικῶν καλουμένων λογαριθμῶν· καλοῦντες τὴν μέχρι τοῦ χρόνου t μεταβληθεῖσαν ποσότητα οὐσίας χ ἔχομεν

$$1 - \chi = e^{-\alpha t}$$

ἢ ἐάν λάθωμεν ἀμωπότερον τῶν μελῶν τῆς ἐξισώσεως τοὺς φυσικοὺς λογαριθμοὺς

$$\lambda (1 - \chi) = -\alpha t \quad \eta \quad \lambda \frac{1}{1 - \chi} = -\alpha t$$

ἢ ἂν ἀντὶ τῶν φυσικῶν λογαριθμῶν θελήσωμεν νὰ εἰσαγάγωμεν τοὺς κοινούς χάριν τῆς εὐκολίας τοῦ ὑπολογισμοῦ, πολλαπλασιάζομεν ἀμωπότερα τὰ μέλη ἐπὶ 0.4343 καὶ ἔχομεν

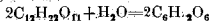
$$\log. \frac{1}{1 - \chi} = 0.4343 \alpha t$$

ἐν τῷ τύπῳ τούτῳ ὁ συντελεστὴς α παρίχει τὸ μέτρον τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως, συνεπῶς τὸ μέτρον τῆς χημικῆς δυνάμεως τοῦ τὴν ἀντίδρασιν προκαλοῦντος σώματος, καὶ καλεῖται συντελεστὴς ταχύτητος (ἐνωσιζαί τῆς ἀντιδράσεως).

Τὴν ἀλήθειαν τοῦ τύπου τούτου ὁ Wilhelmy ἀπέδειξε πειραματικῶς ἐπὶ τῆς ἐπιενεργείας τῶν ὀξείων ἐπὶ τὴν στροφήν τοῦ πολωτικοῦ ἐπιπέδου διαλύσεως καλαμοσακχαροῦ, ἀντιδράσεως κλωστικῆς πλέον δι' ὁμοίας ἐρέσεως καταστάσεως ὡς ἐκ τῶν πολλῶν ἐπ' αὐτῆς πειραματισθέντων (*).

(*). Löwenthal καὶ Lenssen (1862), Fleury (1876) Ostwald

ὕπὸ τὴν ἐπήρρειαν τῶν ὀξέων πάσχει τὴν καλουμένην μεταστροφὴν (inversion), μεταβαλλόμενον τῇ προσλήφει ὕδατος εἰς στυφυλοσάκχαρον καὶ ὀπωροσάκχαρον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν.



Τὸ κίλαμοσάκχαρον εἶναι σῶμα δεξιόστροφον, τὸναντίον τὸ μίγμα τῶν προϊόντων τῆς μεταστροφῆς εἶναι ἀκτιστόστροφον, εἶναι δὲ ἡ γωνία τῆς μεταστροφῆς φυσικὰ ἀνάλογος τοῦ ποσοῦ τῆς μεταστροφείσης οὐσίας· διότι ἔστω α, ἡ γωνία τῆς μεταστροφῆς πρὸ τῆς ἀντιδράσεως, α' ἡ αὐτὴ γωνία μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως ἢ ὅλην γωνίαν τῆς μεταστροφῆς, μετὰ τὴν μεταστροφήν ὁσκληρῶς τῆς οὐσίας, ἔσται α + α' = Α, ἐὰν δὲ εἰς χρόνον t τὸ ἐπίπεδον τῆς πολώσεως ἐστράφη κατὰ αὐτὸν ἄν μοίρας, τότε τὸ ποσοῦν χ

τῆς μεταστροφείσης οὐσίας θὰ ἰσοῦται τῷ λόγῳ $\frac{at}{A}$, τὸ δὲ τῆς μὲν μεταστροφείσης μὲ $\frac{A-at}{A}$, ἐπειδὴ ἡ στροφή αὕτη τοῦ πολωτικοῦ

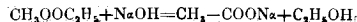
ἐπιπέδου γινώσκει μετὰ σχετικῆς βραδύτητος, δυνάμεθα ἀνὰ βραχεία χρονικὰ διαστήματα νὰ μετῶμεν αὐτὴν· αἱ μετρήσεις τοῦ Wilhelm ἔδωκαν τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα.

Χρόνος εἰς δευτέρα	Γωνίας	λογ $\frac{1}{1-\chi}$	0.4543α
λεπτά			
0	46.75	0.0204	0.00136
15	43.75	0.0399	0.00133
30	41.00	0.0605	0.00134
45	38.25	0.0799	0.00133
60	35.75	0.1003	0.00134
75	33.25	0.1217	0.00135
90	28.25	0.1441	0.00137
105	26.00	0.1655	0.00137
∞	—18.70		

(1884), Urech (1884), Spöhr (1885), (1886), (1888), Arrenius (1889) καὶ ἄλλοι.

Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου βλέπόμεν ὅτι ἡ ποσότης α εἶναι πράγματι σταθερὰ δι' ἐν: καὶ τὸ αὐτὸ ὄξύ επικυρῶσα τὴν ἀρχὴν ἐφ' ἧς ὁ τύπος ἐρσιδεῖται, ὅτι ἡ χημικὴ δράσις εἶναι ἀνάλογος τῆς μάζης· ὁμοίαι μετρήσεις ἐγένοντο πλείσται ὅσαι καὶ ἐπὶ ἄλλων ὁμοίων φαινομένων ὑπὸ τῆς παρουσίας ἀπλῶς ὀξέων ἢ βάσεων προκαλουμένων, ἀνευ γανθίς συμμετοχῆς τούτων εἰς τὴν ἀντίδρασιν. Τὰ αὐτὰ φαινόμενα εἶναι λ. χ. ὁ τῶν ἰστέρων διχασμὸς τῇ προσλήφει ἐνός μορίου ὕδατος εἰς τὰ ἀντίστοιχα πνεῦμα καὶ ὄξύ διὰ τῆς παρουσίας ὀξέων προκαλουμένων, ἀντιδράσεις περὶ ἧς ἀνωτέρω ἐπισημασμένα λόγον· ὁμοίαι ἡ μεταβολὴ τῆς ὑσκαυκμίνης ἐξ ἀτροπίνης τῇ παρουσίᾳ βάσεων προκαλουμένη — καὶ ἐνταῦθα τὴν μεταβολὴν ταύτην μετῶμεν διὰ πολωστικῆσεως τῆς ὑσκαυκμίνης οὐσης μάλλον ἀρσιτροστροφῆς τῆς ἀτροπίνης — ὁ σχηματισμὸς τοῦ ὀξέου ἀμυλνίου τῇ ἐπιδράσει ὀξέου ὀξέου ἐπὶ ἀμυλνίου παρόντος καὶ ὀξέου τινὸς ὕπερ ἐπιταχύνει τὴν ἀντίδρασιν ταύτην, σκουδάσθεῖς τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Konowalow (1), καὶ εἶτα ὑπὸ τῶν Nernst καὶ Hohmann (2), αἰτινες εὔρον τὴν ἀντίδρασιν τελείως εἰς τὸν ἀνω νόμον τῆς ἐπιδράσεως τῆς μάζης ἀκολουθοῦσαν κτλ.

Ἐν τοῖς ἀνωτέρω παραδείγμασι μίκα μόνη οὐσία ἔπασχε μεταβολὴν, δυνατόν ὅμως καὶ δύο ἢ πλείονες νὰ μεταβάλλωνται· παραδείγμα συνηθέστατον ἀντιδράσεως τοιαύτης, καθ' ἣν δύο εἶναι αἱ μεταβαλλόμεναι οὐσίαι, παρέχει ἡμῖν ἡ σαπωνοποίησις τῶν ἰστέρων τῇ ἐπιδράσει βάσεων, ὡς π. χ. τοῦ ὀξέου αἰθέρος, ὅστις τῇ ἐπιδράσει βάσεων μεταβάλλεται εἰς ὀξικὸν ἄλας καὶ οἶνοπνευμα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



τὴν πρόδον τῆς ἀντιδράσεως δυνάμεθα νὰ ἐλέγξωμεν δι' ἀλλοκλημάτας προσδιορίζοντες τὴν ἐλάχιστην ὑπερχοῦσαν ἐλευθέρην ποσότητα βάσεως.

(1) Zeits für phy. Ch. 1, 63 (1887), 2, 380, (1888);

(2) » » » » 11, 352 (1893).

Και ένταυθα, άν ή άρχή τής επιδράσεως τής μάζης ισχύουα ή μεταβαλλομένη ποσότης δέον να ή ανάλογος τής ύπαρχούσης, επειδή δι ένταυθα δύο ούσαι ύπάρχουσι, ή δράσις θα ή ανάλογος του γινόμενου των δύο τούτων ούσιων έπομένως ή εις κλειροστών χρόνον ν μεταβαλλομένη ποσότης χ παρίσταται διά του τύπου

$$\frac{dx}{dt} = a(A-x)(B-x)$$

ένθα Α και Β παριστώσι τās άρχικάς ποσότητας ούσιων και α σταθεράν τινα. Έάν έχωμεν ίσοδυνάμους ποσότητας ούσιων τότε Α=Β και ο άνω τύπος λαμβάνει τήν μορφήν

$$\frac{dx}{dt} = a(A-x)^2, \text{ ού τὸ ὀλοκλήρωμα ἰσοῦται μὲ}$$

$$\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A} = ax \quad \text{ἔξ οὗ} \quad a = \frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{x}$$

Έάν όμως αἱ ούσαι δέν περιέχονται κατ' ίσοδυνάμους ποσότητας δι' ὀλοκληρώσεως ὁμοίως και ἀπλουσταίσεως τοῦ τύπου, οὗτος λαμβάνει τήν μορφήν

$$\lambda \cdot \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = (A-B) \cdot x \quad \text{ἔξ οὗ}$$

$$a = \frac{1}{(A-B)} \cdot \lambda \cdot \frac{(A-x)B}{(B-x)A}$$

Έπί τής αντίδράσεως ταύτης πειράματα έγινόντο κατ' άρχάς υπό του Warder (1), και υπό άλλων μετά ταῦτα, ώς του Van't Hoff, Reicher, Arrhenius, Ostwald κτλ., άτινα ίδεωσαν εξαγόμενα τῆ θεωρίᾳ σύμφωνα.

Παραθέτομεν πίνακα τοιούτων μετρήσεων υπό του Arrhenius (2) επί ίσοδυνάμων ποσοτήτων γινόμενων εν τῆ πρώτῃ στήλῃ ἀναγράφεται ὁ χρόνος εις λεπτά πρώτα, εν τῆ δευτέρῃ ή μεταβαλλομένη ποσότης χ, ώς μογάδος λαμβανομένης διαλύσεως $\frac{1}{100}$ κανονικῆς, εν τῆ τρίτῃ τὸ γινόμενον Α.α.

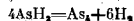
1) $\frac{1}{20}$ καν. διαλύσεως Na OH εις 24.97.

0	13.60	
2	9.46	0.219
4	7.10	0.230
6	5.62	0.225
8	4.76	0.232
10	4.08	0.233
12	3.55	0.236
14	3.11	0.241
16	2.77	0.244

2)

0,05 Καν.	NaOH =	6.76
0,025	» =	6.52
0,0125	» =	6.48
0,00625	» =	6.58
0,003125	» =	6.55

Βλέπομεν λοιπόν ότι και επί τοιούτων αντιδράσεων διατηρείται ή ισχύς τής άρχῆς τής επιδράσεως τής μάζης, και ότι και ένταυθα ύπάρχει δι' έκαστον σωμα σταθερά τις, ήτις όμως δι' άλλου συνδέεται τύπου μετά των λοιπών ὀρων από του επί αντίδράσεων, καθ' ἄς εν μόνον σωμα πάσχει τήν μεταβολήν, ισχύοντος. Τὸ γεγονός τούτο δύναται να μάς χρησιμεύσῃ ὅπως τανάκαλιον έκ του τρόπου καθ' ἄς εν αντίδρασίς τις χωρεῖ συμπεράνωμεν περί του ἀριθμοῦ των κατ' αὐτήν λαμβανόντων μέρος σωμάτων ὁ Van't Hoff ἐφήρησε τήν μεθοδον ταύτην πολλὰκις και εὔρη π. χ. ότι επί τής αντίδράσεως



ουχι τεσσαρα μόρια ώς εὐλόγως εἰκάζει τις, λαμβάνουσι μέρος, άλλα εν μόνον, καθ' ὅσον ή ληφθεῖσα σταθερά ἴπο ή επί των μονομοριακῶν αντιδράσεων ισχύουσα περί τούτων ὅμως, ώς και εν γένει περί των τῆς χημικῆς κινητικῆς περί ἣς συντομώματα εν-

(1) Berichte d. d. ch. Gesellschaft. 14, 1361 (1881).

(2) Zeitschs. für phys. Ch. 1, 113 (1887).

ταυθα ἐγένετο ὁ λόγος, παραπέμπομεν εἰς τὸ κλισακὸν τοῦ van't Hoff σύγγραμμα (1).

Καί ἐπί ἑτερογενῶν συστημάτων ἐγένοντο πειράματα πρὸς προσδιορισμὸν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἀνεμύνηθημεν ἤδη τῶν ἐργασιῶν τοῦ Wenzel πρὸς προσδιορισμὸν τῆς χημικῆς συγγενείας τῶν ὀξέων, διὰ τῆς μετρήσεως τῆς ταχύτητος μεθ' ἧς προσβάλλουσι τὰ μέταλλα· δυστυχῶς ἐπειδὴ αἱ τοιοῦτου εἴδους ἀντιδράσεις τὰ μάλιστα ἐξαρτῶνται ἐκ δευτερευόντων αἰτίων, ἡ ἔρευνα αὐτῶν δὲν εἶνε ἀπλή τις· οὕτω λ. χ. κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ψευδαργύρου ἐντὸς ὀξέος τινοῦ, καὶ ἐλαχίστης ποσότητος ἑτέρου τινοῦ μετάλλου ἢ παρούσης ἐπιφέρει ταχυτάτην τὴν διάβρωσιν τοῦ μετάλλου· κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ μετάλλου φυσικῶς ἢ ἀντιδρασίως ἐξαρτᾶται — καὶ δέον οὕτω νὰ ἦ συμφάνης τῷ νόμῳ τῆς ἐπιδράσεως τῆς μάζης — ἐκ τῆς ἐπιφανείας τοῦ μετάλλου ὡς ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς πυκνότητος τοῦ ὀξέος, ἐπομένως ἴαν εἰς χρόνον, τινὰ ἔ ποσότης χ ὀξέος κατανηλώθῃ, πρὸς ἕνωσιν αὐτοῦ μετ' ἰσοδύναμου ποσότητος μετάλλου, θὰ ἔχωμεν τὴν ἐξίσωσιν,

$$\frac{dx}{dt} = KE(1-x) \quad (1)$$

Ἐὰν καλέσωμεν Ε τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ μετάλλου καὶ λάβωμεν ὡς μόνον τὴν ἀρχικὴν ποσότητα τοῦ ὀξέος, δι' ὀλοκληρώσεως τοῦ τύπου τούτου λαμβάνομεν τὸν ἀκόλουθον

$$\lambda \frac{1}{1-x} = Kt \quad (2)$$

ὁ τύπος αὗτος ἠλέγχθη ἀκριβῶς ὑπὸ τοῦ Boguski (2), πειραθέντος ἐπὶ τῆς διαλύσεως τοῦ μαργαρίου ἐντὸς ὀξέων.

VIII

ΣΧΕΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ ΤΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΒΑΣΕΩΝ

Μεταξὺ πάντων τῶν τῆς χημικῆς συγγενείας διαφόρων φαινομένων ἐξοχώτερον ἐπισημαίνεται τὸ ἑνδιαφέρον ἡμῶν τὸ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἀλάτων τῆ ἐπινεργείας τῶν βάσεων ἐπὶ τὰ ὀξέα· τὰ διάφορα ὀξέα καὶ αἱ βάσεις, εἰς ἃς ἀντιδράσεις ἴδιαι ἐπινεργοῦσι διὰ τοῦ ὀξίνου αὐτῶν χαρακτήρος τὰ μὲν, διὰ τοῦ βασικοῦ τὰ ἕτερα, μετὰ διαφόρου διαμερίζονται ἑκάστον ἐντάσει ἢ ἰσχύος· ὅταν οὖν τι ἐνεργήσῃ ἐπὶ τινοῦ ἀλατος ἐκδιώκει ἐπὶ μέρος τὸ τοῦ ἀλατος οὗ, αὐτὸ τοῦτο ὑπεισερχόμενον εἰς τὴν θέσιν του, ἀναλόγως τῆς ποσότητος καὶ τῆς χημικῆς αὐτοῦ συγγενείας. Ἐὰν λάβωμεν τῶν ὀξέων ἰσοδύναμους ποσότητας, τότε τὸ μέτρον τῆς σχέσεως καθ' ἣν τὸ ἐν ἐκδιώκει τὸ ἕτερον, παρέχει ἡμῖν τὸ μέτρον τῆς σχετικῆς χημικῆς συγγενείας ἐκείνου, ἣν ὁ Thomsen ἐκάλεσε πρὸς κέρρον τάσιν (Avidität), θέλων νὰ θαυματολογήσῃ τὴν μεταξὺ τῶν ἐξουδετερωτικῶν θερμότητων καὶ τῆς σχετικῆς χημικῆς συγγενείας ἀσυμφωνίαν, ἥτις ὡς εἶδομεν ἀνῆρει τὴν περὶ χημικῆς συγγενείας θερμοχημικὴν θεωρίαν αὐτοῦ καθ' ἣν ἡ ἐκλυομένη θερμότης παριστᾷ τὸ μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας.

Ἐστῶσιν ἰσοδύναμοι ποσότητες δύο ὀξέων ἐπὶ τὴν αὐτὴν ἐπινεργῶντων βᾶσιν· τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν κατὰ τὴν ἀντιδράσιν ταύτην θηλοῖ, κατὰ τὰ εἰς τὸ οἰκίον κειράλων ἀναπτυχθέντα, (οἰλ.34) ὁ τύπος τῶν Waage καὶ Guldberg

$$\frac{x}{x'} = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} \quad \text{ἢ} \quad \xi \text{ οὖ} \cdot \frac{\xi}{1-\xi} = \sqrt{\frac{x}{x'}} = K$$

ἐνθα' x καὶ x', παραστῶσι τοὺς συντελεστάς τῆς ταχύτητος τῶν δύο ὀξέων, ξ καὶ 1-ξ, τὰ ἐπὶ ἑκατέρου τῶν ὀξέων ἐξουδετερωθέντα τῆς βάσεως ποσά· ὁ λόγος αὐτῶν παρέχει κατὰ τὸν ὀρισμὸν τὸ μέτρον τῆς σχετικῆς χημικῆς συγγενείας· ἠλεπίσθην εἰς

(1) Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884.

(2) Berichte der d. Ch. Ges. 9, 1646 (1876).

τὸν τύπον ὅτι ἡ σχετικὴ χημικὴ συγγένεια δύο ὀξέων ἐπὶ τινος βάσεως εἶνε σταθερά, ἰσομμένη, τῷ λόγῳ τῶν τετραγωνικῶν ριζῶν τῶν συντελεστῶν τῆς ταχύτητος τοιαύτας μετρήσεις— οὐχ ἴσως λίαν ἀκριβεῖς. Ἔνεκα τῆς κακῆς ἐκλογῆς τῶν ὀξέων— ἔκαμεν ὁ Thomsen καὶ κατὰ προσέγγισιν εὕρεν ὅτι πράγματι ἡ σχετικὴ χημικὴ συγγένεια τῶν ὀξέων ἢ ἡ δύναμις ἐκάστου ὀξέος κατὰ τινὰ ἀντίδρασιν εἶνε σταθερὰ τις ποσότης.

Ἐπειδὴ ὁμως αἱ ἀντιδράσεις αὐταὶ συμβαίνουσι μεταξὺ ἠλεκτρολυτῶν, ἵνα ἔχωμεν ἀκριθεῖ γινώσκων τῶν συμβαινόντων, πρέπει νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν καὶ τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως, διότι ὡς θὰ ἴδωμεν. ἂν οὗτος δὲν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν, ὁ τύπος τῶν Guldberg καὶ Waage δὲν ἐφαρμόζεται πάντοτε, ἀλλ' ἡ σταθερὰ τοῦτου μεταβάλλεται μετὰ τῆς πυκνότητος, διότι μετ' αὐτῆς μεταβάλλεται καὶ ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως.

Εἶδομεν ἐν προηγουμένῳ κεφαλαίῳ, ὅτι κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν ἀλάτων, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως, ἡ χημικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν τεσσαρῶν σωμάτων A, B, Γ, Δ, ἔχοντων βαθμοὺς διαστάσεως τοὺς α, β, γ, δ παρίσταται διὰ τοῦ τύπου

$$A\alpha \cdot \Delta\delta = B\beta \cdot \Gamma\gamma. \quad (1)$$

Ἐὰν λάβωμεν ἰσοδύναμους ποσότητες, ἦτοι θέσωμεν $A=B=C=D=1$, καὶ παραστήσωμεν διὰ χ τὰς ποσότητας τῶν B καὶ Γ αἵτινες μεταβάλλονται εἰς τὰ A καὶ Δ, θὰ ἔχωμεν

$$\begin{aligned} \beta\chi \cdot \gamma\chi &= \alpha(1-\chi)\delta(1-\chi) \quad \eta \\ \beta\gamma\chi^2 &= \alpha\delta(1-\chi)^2 \quad \epsilon\zeta \quad \theta\upsilon \\ \frac{\chi}{1-\chi} &= \sqrt{\frac{\beta \cdot \gamma}{\alpha \cdot \delta}} \quad (2) \end{aligned}$$

Ἐστω ἡδὴ ὅτι ἔχομεν δύο ἀσθενῆ ὀξέα, λ.χ. ὀξεικὸν καὶ μυρμηκικόν, ἄτινα ἐπιδρῶσιν ἐπὶ τινος βάσεως, οἷον νατρίου. Ἐστω A τὸ ὀξεικὸν ὄξύ, Γ τὸ μυρμηκικόν, B καὶ Δ τὰ τοῦ νατρίου ἄλατα αὐτῶν ἵνα εὕρωμεν τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως ἐκαστέρου τῶν ὀξέων, ἀρκεῖ νὰ ἐφαρμόσωμεν τοὺς ἐν τῷ οἰκίῳ μέρει ἀναπτυχθέντας τύπους.

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{K}{2} O \sqrt{1 + \frac{4}{KO}} - 1 \\ \gamma &= \frac{K_1}{2} O \sqrt{1 + \frac{4}{KO}} - 1 \quad (3) \end{aligned}$$

Ἐνθα K καὶ K_1 παρίστασι τὰς σταθερὰς διαστάσεως, O τὸν ὄγκον ἐν ᾧ ὑπάρχουσι ἐκάτερον τῶν ὀξέων διαλελυμένα καὶ ὅστις εἶνε ἐναυθα ὁ αὐτός· ἐπειδὴ ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως (β καὶ δ) τῶν μετ' ἐκτέρου τῶν ὀξέων ἀλάτων τοῦ νατρίου εἶνε σχεδὸν ὁ αὐτός, ἂν ἀντικαταστήσωμεν εἰς τὸν τύπον (2) τὰς εὐρεθείσας τιμὰς τῶν α, β, γ καὶ δ, ἔξομεν

$$\frac{\chi}{1-\chi} = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K_1}} \quad (4)$$

ἄλλ' ἐκ τοῦ τύπου (3) εὕρισκονται αἱ τιμαὶ τῶν K καὶ K_1

$$\begin{aligned} K &= \frac{\alpha^2}{\beta\gamma\chi} \cdot \frac{1}{O} \quad \text{καὶ} \\ K_1 &= \frac{\gamma^2}{1-\gamma} \cdot \frac{1}{O} \quad (5) \end{aligned}$$

Ἐπειδὴ δὲ τὰ ὀξέα εἶνε ἀσθενῆ, καὶ ἡ διάστασις ἔσται ἀσθενῆς, ἐπομένως α καὶ γ εἶνε ποσότητες μικραὶ λίαν πρὸ τοῦ 1 καὶ αἱ ἀνω ἐξισώσεις (5) λαμβάνουν τὴν μορφήν $K = \frac{\alpha^2}{O}$ καὶ $K_1 = \frac{\gamma^2}{O}$ ἀντικαθιστώντες ταῦτα· ἐν τῷ τύπῳ (4) ἔχομεν

$$\frac{\chi}{1-\chi} = \frac{\alpha}{\gamma} \quad (6)$$

ἦτοι ἐπὶ ἀσθενῶν ὀξέων αἱ σχετικαὶ χημικαὶ συγγένειαι ἔχουσι ὡς οἱ βαθμοὶ τῆς διαστάσεως αὐτῶν (σχεδὸν ἀκριβῶς) ὑπὸ τὴν αὐτὴν (οὐχὶ λίαν μεγάλην) ἀραίωσιν.

Διὰ τοῦ προχείρου τοῦτου ὑπολογισμοῦ δεδιξαμεν — ἐπὶ ἀσθενῶν τουλάχιστον ὀξέων — ὅτι αἱ σχετικαὶ αὐτῶν χημικαὶ συγγένειαι ἔχουσι οὐχὶ ὡς αἱ τετραγωνικαὶ ρίζαι τῶν συντελεστῶν τῶν ταχυτήτων, ἀλλ' ὡς οἱ βαθμοὶ τῆς διαστάσεως ὑπὸ τὴν αὐτὴν πάντοτε πεκνύσθητε· ἀλλ' ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως ἰσοῦται τῷ

τετραγωνική ρίζη των συντελεστών των ταχυτήτων, δεν είναι όμως σταθερά τις ως η θεωρία των δύο Σουηδών καθηγητών διδάσκει, αλλά μεταβάλλεται μετά της πυκνότητας, επειδή δε τα ισχυρά όξέα και έν μικρά άραιώσεις φθάνουσι τόν έσχατον βαθμόν της διαστάσεως, τούναντίον δε τά ασθενή μόνον έν μεγάλη άραιώσει εύρίσκονται έν άξία λόγου διαστάσει, έπειτα ότι οι ύπολογισμοί των Guldberg και Waage σημαίνουν καθύστερουσι του πραγματικού προκειμένου περί άσθενών όξέων, όλγώτερον προκειμένου περί ισχυρών· τούτο και υπό των πειραμάτων έβεβαιώθη· τοιαύτας μετρήσεις έκαμε τώ πρώτον ο Thomsen, επί του θεικού όξέος έν σχήσει προς τώ ύδροχλωρικό, εύρε δε, ως έφθηνεν είπόντες, κατά προσέγγισιν μόνον την προς κόρον τάσιν αυτού, ως ούτος έκάλει την σχετικήν χημικήν συγγένειαν, σταθεράν· άλλ' ως γνωστόν άμφοτέρα τά όξέα ταύτα είναι ισχυρά όξέα και έπομένως, ως είδομεν, όλγως άπομακρύνονται του τύπου των Guldberg και Waage. Άκριβεστάτας παρατηρήσεις έκαμεν ο πολύς Ostwald, του όποιου μακροχρόνιοι και άμμετροι παρατηρήσεις επί της ισχύος και της χημικής συγγενείας των όξέων, άειλαμπής κατηύγασαν φως επί του σπουδαιότατου τούτου της χημείας κεφαλαίου· ο Thomsen είχε πειραθή θερμοχημικά, διά μεθόδου τούτέστι εις σημαντικά λάθη ύποκειμένης, ο Ostwald έπιαθή διά της πολλή άκριβεστάτας όγκομετρικής αυτού μεθόδου· έλάμβανε τούτέστι κανονικάς διαλύσεις άμφοτέρων των υπό έρευναν όξέων ως και της βάσεως και συνανειμίγνυσι, έν του όλικου όγκου του μετά την ανάμειξιν, και όστις ήτο διάφορος καθ' όσον τώ έν ή τώ έτερον των άλλων έσχηματίζεται, ύπελόγιζε πόσον ποσόν έν τού ένός και πόσον έν τού έτέρου επήρχε.

Παραθέτομεν ώδε πίνακα των υπό τού Ostwald γενομένων τούτων μετρήσεων (1). Έν τή πρώτῃ στήλῃ περιλαμβάνονται τά επί της αύτης βάσεως δοκιμαθέντα όξέα, έν τή δευτέρῃ οι πειραματικάς και έν τή τρίτῃ οι δι' ύπολογισμού εύρεθέντες αριθμοί, έν τή τετάρτῃ τέλος οι κατά την θεωρίαν των Guldberg και Waage ύπολογισθέντες.

(1) Journal für prakt. Chemie 48, 328 (1878).

		Παρτ.	ύπολ.	κατά G και W	
Νιτρικόν	όξύ :	διχλωροξεικόν	όξύ 0,76	0,70	0,60
Υδροχλώριον	:	»	» 0,74	0,60	0,60
Τριχλωροξεικόν	όξύ :	»	» 0,71	0,70	0,60
Διχλωροξεικόν	» :	γαλακτικόν	» 0,97	0,95	0,81
Τριχλωροξεικόν	» :	μονοχλωροξεικόν	» 0,92	0,92	0,76
»	» :	μυρμηκικόν	» 0,97	0,96	0,85
Μυρμηκικόν	» :	γαλακτικόν	» 0,54	0,55	0,53
»	» :	όξικόν	» 0,76	0,77	0,63
»	» :	βουτυρικόν	» 0,80	0,79	0,66
»	» :	ισοβουτυρικόν	» 0,81	0,79	0,66
»	» :	προπιονικόν	» 0,79	0,80	0,64
»	» :	γλυκολικόν	» 0,44	0,54	0,52
Όξικόν	» :	βουτυρικόν	» 0,53	0,53	0,52
»	» :	ισοβουτυρικόν	» 0,53	0,53	0,52

Η έννοια του άνω πίνακος είναι τοιαύτη τις· εάν ισούναμι διαλύσεις νιτρικού όξέος, διχλωροξεικού όξέος και βάσεως τινος συναναμιγθώσι, τώ νιτρικόν όξύ καταλαμβάνει τώ 0.76 της βάσεως, των έτέρων 0.24 καταλαμβάνομένων υπό του διχλωροξεικού όξέος, ήτοι μετά την ανάμειξιν θά έχωμεν έν τώ μίγματι 0.24 έλευθέρου νιτρικού όξέος και 0.76 έλευθέρου διχλωροξεικού καικαθειζής.

Βλέπομεν έν τού πίνακος τούτου την τελείαν όμοφωνίαν του πειράματος προς την θεωρίαν ήμών, ως και την άπομάκρυνσιν κατά τι από των του πειράματος αριθμών των κατά την θεωρίαν των Guldberg και Waage ύπολογισθέντων.

Ο Thomsen έκήτησε περαιτέρω να εύρη άν ή σχετική χημική συγγένεια των όξέων έξαρτάται έν της φύσεως της βάσεως, ήτοι άν είναι διάφορος ως πρός έκάστην βάση, εύρε δε διαφοράς τινας ως προς τας διαφορεούς βάσεις· άκριβεστερον όμως ήρνήσας τώ ζήτημα· ο Ostwald διά της όγκοχημικής αυτού μεθόδου λαβών διαφόρους βάσεις και όξέα (1) παραθέτομεν ώδε πίνακα των μετρήσεων αυτού.

(1) Journal für prakt. Chemie 8, 330 (1878).

	Κάλιον	Νάτριον	Άμμωνία
Νιτρικών οξέων : Διχλωριοξικών οξέω	77	76	75
Υδροχλωρικών : » »	74	75	73
Τριχλωριοξικών : » »	70	71	70
» : » »	73	71	72
Γαλακτικών : » »	8	9	11
Τριχλωριοξικών : μονοχλωριώζ. »	92	92	92
» : μυρμηκικών »	97	96	97
Γαλακτικών : » »	43	46	48
Όξεικόν : » »	25	23	23
Βουτυρικών : » »	21	21	19
Ίσοβουτυρικών : » »	19	19	18
Όξεικόν : βουτυρικών »	54	52	53
Όξεικόν : ίσοβουτυρικών »	56	51	53
Μυρμηκικών : προπιονικών »	78	80	79
» : γλυκολικών »	43	44	45

Έκ του πίνακος τούτου δήλον καθίσταται ότι ή σχετική χημική συγγένεια των οξέων είνε ανεξάρτητος της φύσεως της βάσεως· όμοίως έχει κύρος και τό αντίστροφον, ότι ή σχετική χημ. συγγένεια των βάσεων είνε ανεξάρτητος της φύσεως του οξέος, διότι έστωσαν τά οξέα Α και Α₁ και αι βάσεις Β και Β₁· ή απόλυτος χημική συγγένεια του οξέος Α προς την βάση Β είνε συνάρτησις τις άμφοτέρων φ (Α, Β)· κατά την άνωτέρω πειραματικώς άποδειχθείσων άρχήν,

$$\frac{\varphi(A, B)}{\varphi(A_1, B)} = \frac{\varphi(A, B_1)}{\varphi(A_1, B_1)} \quad \text{εξ } \delta$$

$$\frac{\varphi(A, B)}{\varphi(A, B_1)} = \frac{\varphi(A_1, B)}{\varphi(A_1, B_1)} \quad \delta \text{ έστι ή σχετική χημ.}$$

μική συγγένεια δύο βάσεων είνε ανεξάρτητος του οξέος.

Πάν των δια της όγκοχημικής μεθόδου ό Ostwald έκαμη και άλλας μετρήσεις επί της σχετικής χημικής συγγενείας των οξέων, στηριζόμενος επί της έν οξείσι διαλύσεως έν ύδατι άδιάλυτων ελάτων· ούτω λ. χ. τό έν ύδατι άδιάλυτον όξαλικόν άσβε-

σπιον διαλύεται υπό του ύδροχλωρικού οξέος σχημακίζοντας γλωριούχον άσβεσίτιον και άπελαυνόμενον έλευθέρου όξαλικού οξέος, άμφοτέρων ύδατι διαλυτών· όμοίως συμβαίνει και παρά τοις θετικώς άλασι του βαρίου, στροντίου και άσβεστίου και επί άλλων ελάτων των ελάτων τούτων επί τοσούτων μείζων προσέχεται τή διαλύσει ποσότης, έφ' όσον ίσχυρότερον τό του άλατος οξέω εκδιώκεται υπό του έλευθέρου, ήτοι έφ' όσον τό τελευταίον τούτο είνε ίσχυρότερον· αι μετρήσεις αύται έδωκαν ανάλογα έντελώς άποτελέσματα των δια της όγκοχημικής μεθόδου, ού μόνον δι αι δια των δύο τούτων μεθόδων προσδιορίσθαι σχετικαί χημικαί συγγένειαι—διά του τετραγωνισμού των όποιων εύρίσκομεν τούς συντελεστάς των ταχυτήτων αυτών — αλλά και αι δια πασών των μεθόδων, ήτοι της έπενεργείας των οξέων και βάσεων επί της στροφής του πολωτικού έπιπέδου, της μεταβολής του όξεικού μεθυλίου εις όξεικόν οξέω και μεθυλικόν πνεύμα, κτλ. εύρθεντες αριθμοί των συντελεστών της ταχύτητος των οξέων, οίτινες έκπροσωποῦσι τό μέτρον της δυνάμεως αυτών τελείως συμπέκουσαι. Συλλέγοντες τοιαύτας μετρήσεις εκ των περιηρήων πειραμάτων του Ostwald (1878—1887) καταστρωθήσομεν ώδε πίνακα, έν ώ φαινεται ή πλήρης όμορφονία των δια των διαφόρων μεθόδων προσδιορισθέντων αριθμών.

Έν τη πρώτῃ στήλῃ αναγράφονται τά διάφορα οξέα, έν τη δευτέρῃ, οι δια της μεταστροφής του πολωτικού έπιπέδου διαλύσεων καλαμοσακχαρόου εύρθεντες συντελεσταί ταχύτητος, έν τη τρίτῃ στήλῃ, οι δια της μεθόδου του όξεικού μεθυλίου εύρθεντες τοιοῦτοι, έν τη τετάρτῃ, οι δια της μεθόδου της μεταβολής της ύδροϋλαμινιας, έν τη πέμπτῃ, ή ηλεκτρική άγωγιμότης αυτών, έν τη έκτῃ, αι τετραγωνικαί ρίζαι των της τετάρτης στήλης αριθμών, αίτινες ώτέρρηθη παριστώσι τάς σχετικὰς χημ. συγγενείας, — έν ταίς στήλαις ταύταις έτέθη ώς μάγας ή δια τό ύδροχλωριον τιμή—έν τη έβδομῃ, ή χημική συγγένεια εκάστου οξέος, της τοιαύτης του νιτρικού οξέος ληφθείσης ώς μονάδος, δια της όγκοχημικής μεθόδου· και έν τη όγδῃ τέλος ή αύτή δια της μεθόδου της διαλυτοποίησεως του όξαλικού άσβεστίου υπό των οξέων, προσδιορισθέντα.

Βλέπομεν ἐκ τούτου τοῦ πίνακος ὅτι δι' οἰασθήποτε τῶν ρηθεϊσῶν μεθόδων θελήσωμεν νὰ μετρήσωμεν τὴν δύναμιν ὕξιος τινός, εἴτε διὰ τῆς καταλυτικῆς ἢ προδιαθετικῆς ἐπιδράσεως τούτου ἐπὶ τινὰ ἀντίδρασιν, ἢ τοῦ σχηματισμοῦ ἀλάτων ἢ ἐκ τῆς μεταστροφῆς τοῦ πολωτικοῦ ἐπιπέδου ἢ τῆς τοῦ ὄγκου μεταβολῆς, κατὰ τὴν αὐτὴν τάξιν παραιοῦσζονται ἡμῖν ὡς πρὸς τὴν δύναμιν αὐτῶν τὰ ὕξια· εἶνε ἀληθῆς ὅτι τελεῖα συμφωνία μεταξὺ τῶν ἀριθμῶν δὲν ἀπαντᾷ πανταχοῦν ἐν τῷ ἄνω πίνακι· τοῦτο ὁμως προέρχεται ἐκ παραματικῶν ἀναπορεύτων ἐλλειψέων, καθ' ὅσον αἱ ἀντιδράσεις δὲν χωροῦσιν ἀκριβῶς ὡς ἡ θεωρία ἀπαιτεῖ. ἀλλὰ μεταβάλλονται ἐν μέρει ὑπὸ δευτερευουσῶν ἀντιδράσεων· πλὴν τοῦτου οἱ ἄνω ἀριθμοὶ δὲν εὐρέθησαν ὅλοι ἐπὶ τῆς αὐτῆς πυκνότητος τῶν διαλυμάτων, τοῦθ' ὅπερ μεταβάλλει τὸ ἀποτέλεσμα, ὡπωσδήποτε ὁμως ἡ συμφωνία εἶνε κατάδηλος καὶ πλέον ἢ ἀρκούσα ὅπως στηρίξῃ τὴν θεωρίαν. Ἐν τῇ τετάρτῃ στήλῃ παραθετομεν τὴν ἠλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα τῶν ὕξιων, εὐλόγως δὲ περιεργος φαίνεται ὅτι καὶ αὕτη περιέχει ἡμῖν κατὰ τὴν αὐτὴν σειρὰν τὰ διάφορα ὕξια καθ' ἣν καὶ ὡς πρὸς τὴν δύναμιν αὐτῶν εἰσι τεταγμένα. Τὸ γεγονός τοῦτο ὡς ὅπως εἶχε παρατηρήσει ὁ Hittorf, ὅστις ἀπέφηκετο ὅτι ἐκ τῶν ὕξιων τὰ ἰσχυρότερα ἄγουσι καὶ καλλίτερον τὴν ἠλεκτρικὴν· ἀλλὰ τινὰ σώματα ἐκ τῶν ἠλεκτρολυτῶν εἶνε καλοὶ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγῆς ἐμπίχθοντες ἤδη, ἐκείνα ὧν ἡ διάσπασις ἔχει χωρήσει· ὑπὸ μείζονα κλίμακα, ἐπομένως ἐκείνα τῶν ὕξιων εἶνε ἰσχυρότερα, αἴτια εὐρίσκειται ἐν μείζονα κλίμακα τῶν ἄλλων διεστηκῶν εἰς ἴσους.

Φυσικὴ τούτου συνέπεια ἦθελεν εἶσθαι, ἐπειδὴ ὁ βαθμὸς τῆς διασπάσεως αὐξάνει κατ' ἀντίστροφον τῆς πυκνότητος λόγον, ὅξυ τι ἐπὶ τοσοῦτον νὰ ἦ ἰσχυρότερον ἐφ' ὅσον εἶνε ἀραιότερον· τοῦτο καὶ συμβαίνει πράγματι ὡς δεῖκνυται καὶ ὁ κατωτέρω πίναξ τῶν ὑπὸ τοῦ Ostwald γενομένων μετρήσεων τῆς σχετικῆς χημ. συγγενείας ἐπὶ κανονικῶν καὶ 1/10 κανονικῶν διαλύσεων, διὰ τῆς γνωστῆς ἤδη μεθόδου τῆς διαλυτοποιήσεως τοῦ ὀξάλικοῦ ἀόμοσιου ὑπὸ διαφόρων ὕξιων.

	ΠΔ.	Ο.ΜΟ.	Οξ.	Η.Γ.	V ^{αξ} .	Ογκ.	ΟΑ.
1) Υδροχλωρῖνον	2) 1,000	1) 1,000	1) 1,000	1) 1,000	1) 1,000	2,0,980	2) 0,900
2) Υδροβρώμιον	4) 1,116	2) 980	2) 971	2) 1,000	2) 980	3) 530	3) 850
3) Νιτρικόν	5) 2) 1,000	3) 910	3) 959	3) 996	2) 970	4) 1,000	4) 1,000
4) Θεικόν	5) 782	4) 739	5) 482	4) 661	5) 654	5) 667	4) 616
5) Τριχλωροεικόν	4) 754	5) 682	4) 639	5) 623	4) 800	4) 800	5) 530
6) διχλωροεικόν	5) 671	6) 230	6) 166	6) 253	6) 400	6) 330	6) 465
7) Οξάλικόν	7) 186	8) 176	8) 150	7) 197	8) 226	—	—
8) Φωσφορῖκόν	8) 621	—	—	8) 727	14) 35	—	—
9) Ἀρσενικόν	9) 484	—	16) 15	9) 338	14) 33	—	—
10) Μονοχλωροεικόν	9) 484	10) 43	9) 10	10) 490	9) 130	10) 70	12) 46
11) Νιτρικόν	11) 30,8	11) 28,7	—	11) 31,0	—	—	—
12) Τριπνόν	12) —	12) 23,0	11) 5,6	12) 22,8	11) 73	12) 52	11) 58
13) Μορφικόν	13) 15,3	13) 13,1	12) 2,66	13) 16,8	12) 51,6	13) 39	13) 28,5
14) Κυρῖκόν	13) 17,3	15) 16,3	13) 1,61	14) 16,6	13) 4,0	—	15) 18,3
15) Φωσφορῖκόν	14) 17,2	—	—	15) 15,7	—	—	—
16) Οξικόν	14) 4,0	20) 3,4	28) 5,5	16) 14,2	20) 23,1	20) 12,3	19) 9,4
17) Γλυκόλικόν	16) 13,1	—	17) 17	13,4	—	—	—
18) Μελικόν	16) 16	—	17) 12,1	17) 11,8	7) 92	17) 28	15) 46
19) Ταρταρῖκόν	18) 10,7	18) 0,50	—	19) 10,4	—	—	—
20) Ἡλεκτρικόν	19) 5,5	19) 4,8	19) 0,65	20) 5,0	10) 93,5	19) 14,5	17) 13,5
21) Πρωσιανόν	—	21) 3,0	—	21) 3,2	—	—	—
22) Τετρωδικόν	22) 3,3	22) 3,3	—	22) 3,4	—	—	—

HNO ₃ = 4	Διάλυσις κανονική	Διάλ. $\frac{1}{10}$ κανονική
Νιτρικών όξυ	1.00	1.00
Υδροχλωρίδον	0.90	0.979
Υδροβρωμίον	0.854	0.990
Χλωρικών όξυ	0.932	0.998
Μυρμηκικών όξυ	0.0233	0.129
Όξικών όξυ	0.0094	0.735
Μονοχλωριοξείκον όξυ	0.046	0.213
Διχλωριοξείκον	» 0.165	0.488
Τριχλωριοξείκον	» 0.578	0.899
Γαλακτικών	» 0.037	0.133
Ήλεκτρικών	» 0.0185	0.093
Μηλικόν	» 0.0455	0.1205
Τρυμικόν	» 0.0578	0.1416
Κιτρικόν	» 0.0275	0.1444

Έκ του πίνακος τούτου βλέπομεν ότι ή χημ. συγγένεια των άσθενών ιδιχ όξείων, άτινα εν συνήθει άραιώσι εις μετρίαν υπόκεινται διάστασι, αύξάνει καταπληκτικώς μετά της άραιώσεως· ούτω ό συντελεστής της σχετικής χημ. συγγενείας του όξεικου όξέος έκταπλασιάζεται δεκαπλασιαζομένης της άραιώσεως αυτού, ό του μυρμηκικου όξέος εξαπλασιάζεται και καθιζή.

Και ή των βάσεων ταχύτης της αντίδράσεως εξηρευνήθη· ό Berhelot πρώτος αναφέρει ότι κατά την αντίδραση άμμωνίας και καυστικου νάτρου επί όξέος τινός, ή πρώτη έκδιώκεται επί μέρος υπό του δευτέρου· ό δε Menschutkin εύρει ότι ή άμμωνία εν ονοπνευματικώ διαλύσει διν χρώννυται υπό ραινολοφθελίνης ένφ κλί ή νάτρον χρώννυται άμείως· ό B. Warder (4) ήρευνησεν επί τούτω, ως προλαβόντες είπομεν, τά φαινόμενα της απωποποιήσεως διαφόρων βάσεων, την έργασίαν τούτου έπιζήτησεν Reicher (5) και είτα ό Ostwald (6). Η εξερεύνησις εν γένει της

ταχύτητος της αντίδράσεως των βάσεων προσκρούει εις πολλάς δυσχερείας, ιδίως ένεκα της δυσδιαλυτότητος των πλείστων άνοργάνων βάσεων· ό J. Walker (4) σπρηζόμενος επί της ιδιότητος άλλτων όργανικών βάσεων, να άποσυντίθενται δι' ύδατος εις όξυ και ύδωρ, εξηρεύησε την ταχύτητα αντίδράσεως διαφόρων όργανικών βάσεων, λαβών ως βάσιν προς σύγκρισιν την σταθεράν ποσότητα του ύδατος εν φ τα άλατα ύπάρχον εν διαλύσει, εύρει ότι άποσυντίθενται τά διάφορα του αυτού όξέος, άλατα, μετά ταχύτητος αντίστροφως αναλόγου της ισχύος του βασικου αυτών μέρους, τέλος ό Bredig διά της έξήσεως της ήλεκτρικής αγωγιμότητος προσδιώρισε την σταθεράν ταχύτητος διαφόρων βάσεων εις τον τύπον

$$\frac{\mu}{\mu^{\infty}} = K$$

Εύρει δι τού; εξής αριθμούς διά διαφόρους βάσεις

Άμμωνία	= 0.0023
Μαθυλαμίνη	= 0.0500
Αιθυλαμίνη	= 0.0560
Ίσοπροπυλαμίνη	= 0.0530
Ίσοβουτυλαμίνη	= 0.0310
Ίσοαμυλαμίνη	= 0.0500 κτλ.

εν γένει δι εύρει ότι και αι βάσεις τελείως άκολουθοῦσι τῆς νόμου; της χημ. Ισορροπίας και της διαστάσεως.

Ήδη γνωρίζοντες εις ποίαν ιδιότητα των όξείων και των βάσεων όφείλεται ή δύναμις αυτών, δυνάμεθα να αναζητήσωμεν και βαθύτερον τά αίτια εις τα όποια ταῦτα όφείλουσι τάς ιδιαιτούσας αυτοίς ιδιότητες, και να εύρωμεν εις τί όφείλονται αι κριναί ιδιότητες των όξείων άπάντων του να έχουσι γεῦσιν όξινον, να όσιν ήλεκτροθετικά και καθ'εξής, καθώς και αι των βάσεων, άς αντίθετοι των όξείων χαρακτηρίζουσι ιδιότητες, και τίς ό λόγος δι' εν αι δύο αύται των σωμάτων τείζει φέρονται μετά

(1) Berichte d. d. ch. Gesellschaft. 14, 1361 (1881).

(2) Annal Chem. Pharm. 228, 257.

(3) Journal f. pr. Chem. 33, 352 35, 112.

(1) Zeitsch. für phys. Ch. 4, 319 (1889).

τόσῃς ὁρμῆς πρὸς ἀλλήλας, ἀποτελοῦσαι νέας οὐδετέρας ἐνώσεις, τὰ ἅλατα :

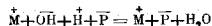
Φυσικώτατα προκειμένου περὶ κρῖνων ιδιοτήτων χημικῶν ἐνώσεων, τὸ βλέμμα ἡμῶν θὰ ριψώμεν ἐπὶ τοῦ κοινοῦ συστατικοῦ αὐτῶν— ἂν ὑπάρχη— πρὸς ἐξήγησιν ἔχουσι δὲ τὰ μὲν ὄξέα πάντα κοινὴν συστατικὴν τὸ ὑδρογόνον, αἱ δὲ βάσεις τὸ ὑδροξυλίον, εἰς τὸ ὑδρογόνον λοιπὸν ἀναζητητέον τὴν ὄξινον τῶν ὀξέων φύσιν, εἰς τὸ ὑδροξυλίον ἀναζητητέον τὸ βασικὸν τῶν βάσεων· ἀλλ' ἀφοῦ πάντα τὰ ὄξέα περιέχουσιν ὑδρογόνον, διατὶ νὰ μὴ εἶνε ἐξ ἑνὸς ἰσχυρὰ ἢ διατὶ τοῦλάχιστον τὰ διυδρογονικὰ ὄξέα νὰ μὴ εἶνε τῶν μονουδρογονικῶν διπλασίως ἰσχυρότερα, καὶ τὰ τρυδρογονικὰ τῶν διυδρογονικῶν; πῶς ἄλλως δύναται νὰ ἐξηγηθῇ τοῦτο ἢ διὰ τῆς παραδοχῆς τοῦ ὅτι οὐχὶ ὅλα τὰ άτομα τοῦ ὑδρογόνου ἐν τινὶ ὄξει, τοῦ ὑδροξυλίου ἐν τινὶ βάσει, λαμβάνουσι ἕναργον μέρος ἐν ταῖς ἀντιδράσεσιν· ἔπρεπεν ὅθεν ἐν τινὶ ὄξει λ. γ. νὰ ὑπάρχη ὑπὸ δύο μορφῶν τὸ ὑδρογόνον, ὡς ἐνεργὸν καὶ μὴ· ἀλλ' εἰς εἶσοδον ἀνωτέρω τῆς ὄντι τοῦτο οὕτως ἔχει· οὐχὶ καθ' ὅμοιον τρόπον εὐρίσκονται τὰ διάφορα ὄξέα καὶ αἱ διάφοροι βάσεις ἐν τοῖς διαλύμασιν αὐτῶν, ἀλλ' ἄλλα μὲν εὐρίσκονται ὑπὸ ἀρκούντως ἰσχυρὰν διάστασιν, ἄλλα δὲ οὐχὶ· καὶ δὴ τὰ μὲν ἰσχυρότερα τῶν ὀξέων καὶ ἐν μικρῇ ἀραιώσει εὐρίσκονται κατὰ μέγαν βαθμὸν ἐν διαστάσει, τὰ δὲ ἀσθενῆ κατὰ μικρὸν μόνον· εἰς τὰ διαστήματα λοιπὸν καὶ μόνον ἄτομα τοῦ ὑδρογόνου ἐν τοῖς ὄξει, τοῦ ὑδροξυλίου ἐν ταῖς βάσεσιν, ἢ τοι εἰς τὰ ἴδια, ὁμοίονται αἱ ὄξιναι, ἀραιαῖαι καὶ αἱ βασικαί, ἰδιότητες τῶν σωμάτων αὐτῶν· ἐπομένως ὅσον ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐν διαστάσει εὐρισκόμενων ἰσχυρῶν ὑδρογόνου ἢ ὑδροξυλίου ἐντε μείων, ἢ τοι ὅσον μείων εἶνε ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως αὐτῶν, τοσοῦτον ἰσχυρότερον εἶνε τὸ ὄξιν ἢ ἡ βάση, οἱ δὲ συντελεσταὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀνεπιδράσεως ἢ τῆς χημικῆς συγγενείας αὐτῶν οὐδὲν ἄλλο εἶνε ἢ οἱ συντελεσταὶ τῆς ηλεκτρολυτικῆς διαστάσεως αὐτῶν.

IX

Ἐξήγησις τῶν κυριωτέρων φαινομένων τῆς χημικῆς συγγενείας διὰ τῆς θεωρίας τῆς ηλεκτρολυτικῆς διαστάσεως.— Σχηματισμὸς ἁλμάτων.— Σχετικὴ χημικὴ συγγένεια.— Προδιαθετικαὶ καὶ καταλυτικαὶ ιδιότητες τῶν ὀξέων καὶ βάσεων.

Ὅτι τὰ ἀνωτέρω συμπεράσματα δὲν εἶνε μόνον τὰ λογικὰ καὶ φυσικὰ ἐκγόμενα ἰδρυκῆς θεωρίας, ἀλλ' αὐτὸ τοῦτο γεγονότα ὑπὸ πάντων τῶν σχετικῶν πειραμάτων μαθηματικῶς πιστωθέντα, ἰδαίχθη νομίζομεν πλέον ἢ ἐπαρκῶς ἐν τοῖς προηγουμένοις· γινώσκοντες λοιπὸν ἤδη σαφῶς τοῦ ἐγκαιτοῦ ἢ ὄξινου φύσεως τῶν ὀξέων καὶ ἡ βασικῆ τῶν βάσεων, δυνάμεθα νὰ ἐξηγήσωμεν ἅπαντα τὰ σπουδαιότατα φαινόμενα τὰ ἐκ τῆς χημικῆς συγγενείας τῶν δύο τούτων κυριωδεστάτων τάξεων τῶν χημικῶν ἐνώσεων προκαλούμενα.

Ὅτω ὁ σχηματισμὸς ἁλμάτων εἶνε διὰ τῆς ἐξουδετερώσεως βάσεων ἐπὶ ὀξέων, συνίσταται ἀπλοῦστα εἰς τὴν συνένωσιν τῶν ηλεκτροθετικῶν ἰσχυρῶν τοῦ ὑδρογόνου τῶν ὀξέων μετὰ τῶν ηλεκτροαρνητικῶν ὑδροξυλίων τῶν βάσεων πρὸς ἀποτίθειον ἁδιαστάτων μορῶν ὕδατος, ὅπερ, κατὰ τὰς γενομένας μετρήσεις ὑπὸ τῶν Arrhenius (1), Ostwald (2), J. Wijs (3), Bredig (4) κτλ. κατ' ἐλάχιστον μόνον διίσταται τὰ ἴδια τοῦ μετέλλου τῆς βάσεως καὶ τῆς ὀξυρρῆς τοῦ ὀξέου μένουσιν ἀκριβῶς ὡς εἶχεν καὶ πρότερον, ὡς ἐμφανίζεται ἐκ τῆς ἐξίσωσεως



Ἐνθα M παριστᾷ μέταλλον τι οἰοδηποτε καὶ P ὀξυρρῆσαν· ἐκ

(1) Zeits. für phys. Ch. 8 16 (1890), (2) ἴμ. 11 521 (1893),
(3) ἴμ. 11 493 (1893), (4) ἴμ. 11 830 (1893).

τούτου γίνεται δήλον, ότι ἡ δοξασία ἥτις συνήθως κρατεῖ ὅτι ἡ χημικὴ συγγένεια τῶν ὀξέων καὶ βάσεων εἶναι δύναμις τις ἥτις ἀναπτύσσεται μεταξύ τῶν δύο τούτων τάξεων τῶν σωμάτων καὶ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν πρὸς ἀλλήλα σχέσεων αὐτῶν εἰς ἐφαλμένη, καθ' ὅσον ἡ χημικὴ συγγένεια εἶδομεν ὅτι ἐξαρτᾶται ἐξ ἐνὸς ὄρου μόνον ὑπὸ τῆς φύσεως τοῦ ὀξέος ὀριζομένου, τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων H, καὶ ἐξ ἑτέρου μόνον ἐκ τῆς φύσεως τῆς βάσεως ἐκαρτωμένου, τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων OH, δὲν ἐξαρτᾶται δὲ οὔτε ἐκ τῆς φύσεως τῆς ὑπερξίτης, οὔτε ἐκ τῆς φύσεως τοῦ μεταλλοῦ τῆς βάσεως—ὡς πειραματικῶς ἐπιστάθη—ἀμείως, τοῦλάχιστον.

Ἡ μόνη σημασία, ἣν ταῦτα ἔχουσι ἐνταῦθα, εἶναι ὅτι συγκρατῶσι τὰ ἰόντα H καὶ OH, καὶ ἐκ τῆς φύσεως αὐτῶν ἐξαρτᾶται—ταῦθ' ὅπερ δὲν ἀναφέρεται παρ' οὐδενὸς τῶν ἐπὶ τοῦ θέματος αὐτοῦ ἀσχοληθέντων—ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως τοῦ ὑδρογόνου τῶν ὀξέων καὶ τοῦ ὑδροξυλίου τῶν βάσεων καὶ συνεπὸς ἐκείνης ἡ δύναμις αὐτῶν.

Ἦδη δυνάμεθα νὰ ἐξηγήσωμεν καὶ τὰ τῆς ἐξουδετερωτικῆς θερμότητος, ἥτις τοσοῦτον περιέπιλεξεν τὸν Thomsen θελήσαντα, ὡς ἐν τοῖς ἐμπροσθεν εἶδομεν, νὰ ἐλιέξῃ διὰ ταύτης τὴν δύναμιν τῶν διαφόρων ὀξέων καὶ βάσεων καὶ ἀχθέντα ἐκ τούτου εἰς πλείονας ἀντιτάσεις.

Παρατηρήθη δηλαδὴ ὅτι κατὰ τὴν ἐξουδετερωσιν ἰσοδυνάμων ποσοτήτων ἰσχυρῶν ὀξέων καὶ βάσεων, ἐξελέγτο τὸ αὐτὸ περίπου ποσὸν θερμότητος, περί τὰς 13700 θερμίδας, ὡς ἐμφαίνεται καὶ ὁ παρὰ πόδας πίναξ ἐνθα Θ=100 θερμίδες.

Ἵδροχλωρικὸν ὄξυ μετὰ νατρίου	=	137 Θ
Ἵδροβρωμικὸν » » »	=	137 »
Ἵδροϊωδικὸν » » »	=	137 »
Νιτρικὸν » » »	=	137 »
Χλωρικὸν » » »	=	138 »
Βρωμικὸν » » »	=	138 »
Ἰωδικὸν » » »	=	138 »
Ἵπερχλωρικὸν » » »	=	141 »
Λευκοχρυσουδροχλωρικὸν »	=	272 = 2×136 Θ

Ἵποθεωδίδες	=	271 = 2×135.5 Θ
Ἵδροχλωρίον μετὰ λίθιου	=	137 Θ
» » κλίωος	=	138 »
» » βαρειαίς	=	278 = 2×139 Θ
» » στρουτιανῆς	=	276 = 2×133 »
» » αὐστέατου	=	279 = 2×139.5 »

Τοῦ γεγονότος τούτου ἡ ἐξηγήσις, καίτοι ἐνωρὶς προσελκύσαντος τῶν θερμοχημικῶν τὴν προσοχὴν, δὲν ἦτο δυνατόν νὰ δοθῇ πρὸ τῆς ἀναπτύξεως τῆς θεωρίας τῆς διαστάσεως, δι' ἧς πληρέστερα ἐξηγῆται, διότι τὸν διαφόρων συστατικῶν τῶν ὀξέων καὶ βάσεων, πλὴν τοῦ ὕδατος, μενόντων καὶ μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν ἐν τῇ αὐτῇ καὶ πρότερον καταστάσει, ἡ ἐμφανιζομένη θερμότης εἶναι ἡ ἀναγκαίουςα πρὸς ἐνώσιν ἐνὸς ἰσοδυνάμου ὑδρογόνου μεθ' ἐνὸς ὑδροξυλίου, ἐπομένως ἡ αὐτὴ πάντοτε ἀνεξάρητος τῆς φύσεως τοῦ ὀξέος καὶ τῆς βάσεως. Τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος ταύτης ἀνέρχεται εἰς 137Θ, ὡς εἶδομεν δι' ἐν μέρτιον ὕδατος.

Ἐν τοῖς ἀνω ὑπεθέσωμεν τὰ σώματα ἐν τελείᾳ διατελούντα διαστάσει, τοῦτο ὅμως συμβαίνει κατὰ προσέγγισιν ἐπὶ τῶν ἰσχυρῶν μόνον ὀξέων καὶ βάσεων· ἄλλως ἔχει τὸ πρῆγμα προκειμένου περὶ ἀσθενῶν ὀξέων καὶ βάσεων· ἐπειδὴ τὰ σώματα ταῦτα κέκτληται μικρὸν βαθμὸν διαστάσεως, τὰ δὲ σχηματίζόμενα ἄλατα, ὡς ἐκ τῶν μετρήσεων τοῦ Ostwald προκύπτει ἀρκούντως μίγα, ἔπεται ὅτι κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν αὐτῶν διστανταὶ ἐπι μάλλον, πρὸς τοῦτο δὲ καταναλισκείται, ἔστιν δ' ὅτι καὶ ἀπορροφᾶται, θερμότης ὡςτε ἡ κατὰ τὴν ἐξουδετερωσιν τούτων ἐκλυομένη θερμότης εἶναι τὸ ἄθροισμα· α') τῆς ἀναγκαίας θερμότητος πρὸς παραγωγὴν ἐνὸς μορίου ὕδατος ἐξ ἐνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου καὶ ἐνὸς ὑδροξυλίου, ἥτις, ὡς εἶδομεν, ἰσοῦται μετὰ 137Θ (1), β') ἐκ τῆς θερμότητος διαστάσεως τοῦ ὀξέος, καὶ γ') ἐκ τῆς θερμότητος διαστάσεως τῆς βάσεως

(1) Ἡ πρὸς παραγωγὴν ἐνὸς μορίου ὕδατος ἐξ ἐνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου καὶ δύο ὑδρογόνου ἀναγκαία θερμότης εἶναι μετρίων κατὰ ἀναρχομένη εἰς 684Κ.

$$H = (137 + \alpha + 6) \Theta$$

ἐνθα α και β δύνανται νά ἔχωσι θετικὴν ἢ ἀρνητικὴν τιμὴν, ἢ ἔχουσι τὴν τιμὴν 0 ἐπὶ τελείως δεσποτικῶτων σωμάτων (ισχυρῶν ὀξέων ἢ βάσεων).

Ἐκ τούτου ἔπεται ὅτι ἡ ἐξουδετερωτικὴ θερμότης και κατὰ τὴν ἰσότην ἀσθενῶν βάσεων και ὀξέων θέλει παρακλίνει τοῦ ἀριθμοῦ 136Θ, οὔσα μείζων αὐτοῦ, ὅταν ἡ περαιτέρω διάστασις ἀσθενῶν βάσεων και ὀξέων συμβαίη ὑπὸ ἑλασίων θερμότητος, και τούναντι ἀρνητικὴ, ὅταν συμβαίη ὑπὸ ἀπορρόφησι τοιαύτης.

Τοῦτο και αἱ γενόμεναι πειραματικαὶ μετρήσεις προσοπικουροῦσαν ὁ κατωτέρω παρατιθέμενος πίναξ πείθει περὶ τῆς ἀκριβοείας τῆς θεωρίας.

Ἰπποφωσφορῶδες ὄξυ	μετὰ νατρίου	==	152 Θ
Μυρμηκικόν	»	»	== 134 »
Ὄξεικόν	»	»	== 133 »
Προπιονικόν	»	»	== 134 »
Βουτυρικόν	»	»	== 137 »
Βαλεριανικόν	»	»	== 140 »
Μονόχλωριόξεικόν	»	»	== 143 »
Διχλωροξεικόν	»	»	== 138 »
Τριχλωροξεικόν	»	»	== 139 »
Ἰθροσφορικόν	»	»	== 163 »
Ἡλεκτρικόν	»	»	== 124 »
Μαλικόν	»	»	== 131 »
Υδρογινόν	»	»	== 127 »
Θειώδες	»	»	== 145 »
Σιληνιῶδες	»	»	== 135 »
Ἀρασικικόν	»	»	== 120 »
Φωσφορικόν	»	»	== 114 »
Ἰθροχλωρικόν	ὄξυ μετ' ἀμμωνιάς	==	122 Θ
»	» αἰθυλαμίνης	==	135 »
»	» μεθυλαμίνης	==	131 »
»	» διμεθυλαμίνης	==	118 »

Ἰθροχλωρικόν	ὄξυ μετὰ τριμεθυλαμίνης	==	88 »
»	» » ὄξυδουλαμίνης	==	93 »
»	» » ἀνιλίνης	==	75 »
»	» » τοκουιδίνης	==	76 »

Ἀνάλογος εἶνε και ἡ ἐξήγησις τοῦ φαινομένου τῆς ἀναμίξεως διαλύσεων δύο ἀλάτων κατ' αὐτὴν, ὡς γνωστὸν, οὐδεμίαι συνήθως ἔκλυσι θερμότητος παρατηρεῖται· τοῦτο ἀπέρρει ὡς φυσικὴ συνέπεια ἐκ τῆς θεωρίας τῆς διαστάσεως· ἐπειδὴ τὰ δύο ἄλατα, ἴστω NaCl και K₂SO₄, εἰδρίσκονται τελείως σχεδὸν δεσποτικῶτα εἰς τὰ ἰόντα αὐτῶν Na, Cl, K, K, SO₄, ἡ δὲ διάστασις αὐτῶν και μετὰ τὴν ἀνάμιξιν δὲν μεταβάλλεται, ἔπεται ὅτι οὐδεμίαι συμβαινούσης μεταβολῆς εἰς τὰ σώματα ταῦτα κατὰ τὴν μίξιν, οὐδεμίαι μεταβολὴ ἐνεργείας θέλει παρατηρηθῆ, οὐδεμίαι ὅθεν ὕψους ἢ ἐλάττωσις θερμοκρασίας· ἄλλως θύως συμβαίνει παρὰ τοῖς ἄλασι ἐκείνοις ὅσα μικρὸν κέκτανται τῆς διαστάσεως· βαθμὸν, ὡς λ. χ. παρὰ τοῖς χλωριδίοις τοῦ καθμίου και τοῦ ὕδραργύρου, ἅτινα ὡς δηλοῦται και ἐκ τῆς μικρῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος αὐτῶν, και ἐκ τῶν ἀνωμαλιῶν, ἃς δεκνύουσι κατὰ τὴν ταπεινώσει τοῦ πηξυγόνου βαθμοῦ κρυτῶν κη. εὐρίσκονται ὑπὸ μικρῶν μόνον κλίμακα ἐν διαστάσει· κατὰ τὴν ἀνάμιξιν διαλύσειν νιτρικῶν κη. ἀλάτων τῶν τοσούτων μετὰ τῶν μετὰ χλωριδίων ἄλλων μετὰλλων, ἐπειδὴ παράγονται χλωριδια καθμίου και ὕδραργύρου, ἅτινα μικρὸν κέκτανται βαθμὸν διαστάσεως, ἵνα ταῦτα ἀποτελέσειν ἀδιάστατα μόρια, ἐκλύσει· θερμότητα· πρέπει, ὅθεν, κατὰ τὴν μίξιν τοιούτων ἀλάτων νά παρατηρηθῆ ὕψους θερμοκρασίας, τοῦθ' ὕπερ πρόγματι συμβαίνει· Καὶ ἐν γίνεαι ἀν κατὰ τὴν μίξιν δύο διαλύσεων ἀλάτων παρατῆρεῖται ὕψους θερμοκρασίας, τοῦτο συμβαίνει διότι τὸ ἐν τῶν ἀλάτων τούτων, ἢ και τὰ δύο, ἔχουσι μικρὸν βαθμὸν διαστάσεως, και τούναντιον· και διαλύσει τῶν ἀλάτων ἐκείνων, ὧν ἡ διάστασις δὲν εἶνε μεγάλη, μιν γινόμεναι ἐκλύουσι θερμότητα· Ὁ καθὼν αὐτός και ἐν τῇ ἐφαρμογῇ δεκνύεται ἀκριβῆς· Ὅμοια ἀκριβῆς ἐξήγησις χωρεῖ και διὰ τὰς ἀναλόγους μετα-

ἑολὰς τῶν ὄγκων τῶν διαλύσεων κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν ἀλάτων.

Ἡ δὲ σχετικὴ χημικὴ συγγένεια τῶν ὀξέων (ὁμοίως τῶν βάσεων) ἐξηγείται οὕτω. Ἐστω ἰσχυρόν τι ὄξύ τὸ ὑδροχλωρικόν, ἐπιδρῶν ἐπὶ τινος ἄλατος ἀσθενούς, τοῦ ὀξέου κατρίου· ἵνα ἡ ἰσορροπία ἐπέλθῃ, πρέπει αἱ διαλύσεις νὰ καταστάσῃν ἰσοδρικαί, ἥτοι νὰ ὑπάρχωσιν ἐν τῇ διαλύσει μόρια ἐν διαστάσει τόσα ὀξέου ὡς ὀξεία ὅσα καὶ ὑδροχλωρικῶ· ἀλλ' ἕνεκα τοῦ μικροῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως, ἐν κείνῃ τὸ ὀξέου ἐξῆ, τὰ ἐν διαστάσει ἴοντα ὑδρογόνου τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέου θέλουσιν ἐλλαττωθῆ σημαντικῶς, συνενόμενα μετὰ τοῦ ὀξυλίου τοῦ ὀξέου ὀξείας καὶ σχηματίζοντα μόρια ἀδιάστατα ὀξέου ὀξείας· τὸ κοπὸν τοῦ οὗτω ἄνω τῆς ἀντιδράσεως παραμεινόντος ὀξέου ὀξείας—ὡς θὰ ἐλεγόμεν τοῦ ἐκδιωκόμενου ὀξέου—εἶνε φυσικῶς τοσοῦτον μείζον ὅση μικρότερος ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως τοῦ ὀξέου, ἥτοι ὅση ἀσθενέστερον εἶνε τὸ ὄξύ τοῦτο· οὕτω λοιπὸν ἐξηγείται ποιοτικῶς τε καὶ ποσοτικῶς ἡ ὑπὸ τῶν ἰσχυροτέρων ὀξέων ἀπέλασις τῶν ἀσθενεστέρων.

Καὶ ὅσον μὲν ἀφορᾷ τὰ φαινόμενα ἐκεῖνα τῆς χημικῆς συγγενείας, ὧν τὰ σπουδαιότερα διεξήλωμεν, ἐν οἷς ἀμέσως συμμετέχουσι τὰ ὀξέα ἢ αἱ βάσεις τῆς ἀντιδράσεως, ἀπονοτάτην ἔχομεν οὕτω διὰ τῆς νέας θεωρίας τὴν ἐξήγησιν, ὅσον ὁμοίως ἀφορᾷ τὰ φαινόμενα ἐκεῖνα ἐν οἷς τὰ ρηθέντα σώματα ἐπιφέρουσι ἀντιδράσεις ἀπλῶς διὰ τῆς παρουσίας αὐτῶν, χωρὶς αὐτὰ ταῦτα νὰ λαμβάνωσι προφανές μέρος ἐν τῇ ἀντιδράσει, ἢ ἐξήγησις εἶνε δυσκολώτερά· τοιαῦτα φαινόμενα εἶνε λ. χ. τὰ τῆς μεταστροφῆς τοῦ καλαμοσακχάρου, τῆς μεταβολῆς τῶν ἐστέρων εἰς ὀξέα καὶ πνεύματα κτλ. τῆ ἀπλῆ παρουσίᾳ ὀξέων προκαλούμενα· παντὶ γενῶνται ἐν ταῖς περιπτώσει ταύταις τὸ ἐρώτημα, διατί τάχα ἕκαστον ὄξύ ὅση ἰσχυρότερον εἶνε τοσοῦτον τάχην μεταστροφῆς τῆς ἀντιδράσεως, χωρὶς αὐτὸ τοῦτο νὰ μεταβάλληται ποσῶς;

Τῶν φαινόμενων τούτων, οὐδεμίαν πεύθουσα, καθ' ἡμᾶς, ἐξήγησις ἐδόθη· ὁ Ostwald, ὅστις πλέον παντός ἄλλου ἐργάσθη ἐπὶ ὁμοίων φαινόμενων, ἀποδοιδεὶ τὸ φαινόμενον τῆς ὑπὸ τῶν ὀξέων

μεταβολῆς τοῦ ὀξέου μεθυσίου καὶ τῶν ὁμοίων σωμάτων, εἰς ἐξῆ καὶ πνεῦμα, ὡς ὑπὸ τῆς ἀπλῆς ἐνεργείας ἐπαφῆς (Kontaktwirkung) τοῦ ὀξέου προκαλουμένης τῇ ἀπλῇ αὐτῶν παρουσίᾳ, ἀνευ σταθερᾶς τινος συμμετοχῆς αὐτῶν, εἰς ὁμοίαν περίπτωσιν ἐνεργίαν ἀποδοιδεὶ καὶ τὸ φαινόμενον τῆς σχάσεως τοῦ καλαμοσακχάρου εἰς σταφυλοσάκχαρον καὶ ὕπεροσάκχαρον, καὶ ἐν γένει διὰ τὰ ὑπὸ τὸ ὄνομα «καταλυτικὰ» φαινόμενα τῶν ὀξέων, εἰς ἃ ὑπάγονται καὶ τὰ ἀνωτέρω δύο φαινόμενα, οὐδέποτε ἐξηγεῖ ὅσον ἀφορᾷ τὴν μεταβολὴν τῆς ὀξυλαμιθῆς εἰς ὀξέον ἀμύωνιον ὑπὸ τῶν ὀξέων ἐξηγεῖ αὐτὴν ὡς ἐξῆς (1)· τὰ μόρια τῆς ὀξυλαμιθῆς ἐν τῷ διαλύματι αὐτῶν εὐρίσκονται μετ' ἀλλήλων ἐν ποῖᾳ τινι περιπλακῇ, ἥτις ὅταν φθάσῃ εἰς σημείον· τι ὠρισμένον, καθίσταται τῆς χημικῆς συγγενείας τῶν συστατικῶν αὐτῆς CH_2COO καὶ NH_2 ἀρκούντως ἰσχυράν πρὸς ἑναὶν μετὰ τῶν συστατικῶν τοῦ ὕδατος H καὶ OH , καὶ οὕτω ἐπέργεται ἡ ἀντιδρασις· ἐὰν προσπαρήχῃ, καὶ σῶμά τι ὕπερ κείνηται χημικῆν συγγένειαν μεγάλην πρὸς τι συστατικὸν τῆς ὀξυλαμιθῆς, ὡς λ. χ. τὰ ὀξέα πρὸς τὸ NH_3 , τότε ἔλκομένου τοῦ συστατικοῦ τούτου πρὸς αὐτὰ, ἐπιταχύνεται ἡ ἀπόσπασις τῶν δύο συστατικῶν τῆς ὀξυλαμιθῆς καὶ ἡ συνένωσις αὐτῶν μετὰ τῶν τοῦ ὕδατος· εἶνε δὲ φυσικῶς, ἢ ἐπιτάχυνσις ἀνάλογος τῆς δυνάμεως τῶν ὀξέων ἐνεργούντων οὕτω προδιαθετικῶν (prädisponierend).

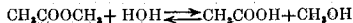
Ἡ ἐξήγησις αὕτη καίτοι εὐρύης καὶ φυσικῆ δὲν εἶνε σαφῆς· καὶ ἤδυνάτο μὲν νὰ ἢ ἐπαρκῆς πρὸ τῆς θεωρίας τῆς διαστάσεως, ὅταν τὰ τοιαῦτα φαινόμενα ἐν γένει δὲν εἶχον διαλευκανθῆ, ὅν ὁμοίως εἶναι γνωρίζομεν τὸν τρόπον τῆς ἀντιδράσεως τῶν ὀξέων, δὲν δυνάμεθα ν' ἀρκεσθῶμεν εἰς τὴν ἀνωτέρω ἐξήγησιν, διὰ ὡς γνωρίζομεν τὰ ἐν διαστάσει ἴοντα ὑδρογόνου τῶν ὀξέων ἔλκονται καὶ συγκατοῦνται τρόπον τινὰ ὑπὸ ἰσχυρίμων ἰόντων ὀξυρρικών, ἵνα δὲ ἐλθῶσι πρὸς ἑαυτὰ ἕτερα ἴοντα, ἀνάγκη μέρος τῶν ἰόντων τῆς ὀξυρρικών νὰ συγκαταθῆ ὑπὸ ἑτέρων, σχηματικῶς ἐπιτρέψας ἄλλης τινὸς ἐνώσεως, τοῦτο ὁμοίως ἐνταῦθα δὲν συμβαίνει

(1) Ostwald Grundriss der allg. Chemie 350 (1890).

του ὀξέος μένοντος τελείως ἀματαθλήτου· ἐκτός τούτου ἂν τὰ ἰόντα Η των ὀξέων ἔλκωσι τὰ NH_2 , τὰ ἔλκωσι βεβαίως πρὸς ἑαυτὰ καὶ οὐχ ὅπως τὰ παραδιδώσκει πρὸς ἔνωσην μετὰ τὸν τοῦ ὕδατος εὐστατικῶν· ὅπως ποτ' ἂν ἦ, ὁ ὅμοιος τρόπος καθ' ὃν τὰ ὀξέα ἐπιενεργοῦσι ἐπὶ τὸν τοιούτων μεταβολῶν, εἶνε σμῆτιν ὅτι ὅμοια τις ἐξήγησις θὰ ὑπάρχη δι' ὁλόκληρον τὴν τάξιν τῶν φαινομένων τούτων, τῶν καταλυτικῶν καλουμένων· ὅτι ὁμοίως αἱ καταλυτικαὶ ιδιότητες τῶν ὀξέων δὲν εἶνε ὅμοια πρὸς τὰς ἐν γένει ταυτάς. τὸν κατ' ἐξοχὴν καταλυτικῶν σωμάτων, οἷον τοῦ *melanos leucochlorosu*, αἵτινες μηχανικῶς ἢ φυσικῶς μόνον ἐνεργοῦσι ἐπὶ τῶν σωμάτων ἐπιφέρουσαι ἐν τοῖς μορίαις αὐτῶν μεταλλαγὰς, ἐπίσθημεν διὰ πειράματος ἡμεῖς αὐτοὶ· θέσαντες ἐντὸς ἀραιᾶς διαλύσεως ὀξέου· μεθυλίου προσφάτως παρασκευασθέντα *μέλανα λευκίχρσου* (Platinmohr, noir de platine) περτηρήσαμεν ὅτι καίτοι ἐπὶ ἡμέρας ἕμεις τούτο ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ ἐστέρος, οὐδὲνα ἐπίφερε διασμῶν εἰς ὄξυ καὶ πνεῦμα, ἐνθ' ὅς γνωστὸν μικρὰ ποσότης ὀξέος τίνος ἀρκεῖ, ἵνα ἐντὸς 24 ὥρων μεταβάλλῃ τελείως τὸ μὲν εἰς τὰ δεξ., ἄλλως τε καὶ τὸ γεγονός διὰ τὸ ισχυρότερα τῶν ὀξέων ἐπιδρῶσαν· ἀρεθῶς ἀνάλογως τῆς συνάγωγος αὐτῶν, δίδει ἡμῖν τὸ ἐνδόσημον· ὅτι ἡ ἐπίδρασις ὀφείλεται εἰς τὸ προκαλοῦν τὴν δύναμιν τῶν ὀξέων αἰτίων, ἧτοι τὰ ἰόντα τοῦ ὑδρογόνου.

Ἐκ τούτων τῶν σκέψεων ὀρυζόμενοι ἐπεξηγήσαμεν νὰ ἐξηγήτῃ σωμην καὶ τὰ φαινόμενα ταῦτα τῆς ἐπιενεργείας τῶν ὀξέων καθάπερ καὶ πάντα τὰ λοιπὰ, διὰ τῆς θεωρίας τῆς διαστάσεως.

Ἔστω τὸ παράδειγμα τῆς ἐπιενεργείας τῶν ὀξέων ἐπὶ τοῦ ὀξέου μεθυλίου· ἡ ἀντίδρασις κατὰ γνωστὰ εἶχει ὡς ἐξῆς:



Τὸ τε ὕδωρ καὶ ὁ ἐσθρ εἶνε σώματα κατ' ἐλάχιστον βαθμῶν διαστέμενα εἰς ἰόντα, ἀλλ' ὅσον ἐλάχιστος καὶ ἂν εἶνε ὁ βαθμὸς οὗτος οὐχ ἦττον ὑφίσταται καὶ λαμβάνεται μάλιστα ὑπ' ὄψιν ὅταν κατὰ τινα ἀντίδρασιν λαμβάνουσι μέρος σώματα μικρότερα βαθμῶν διαστάσεως. Οὕτω λ. χ. κατὰ τὰς μετρήσεις

αὐτοῦ ὁ J. Walker (1) ἐπὶ τῆς σχέσεως ὀξέων ἀσθενῶν βάσεων δι' ὕδατος· ἐλάμβανεν ὑπ' ὄψιν αὐτήν, πάντοτε δι, ὡς ἀπέδειξεν ὁ Arrhenius (2) δέον κατὰ τὰς ἐξισώσεις τῆς χημ. ἰσορροπίας τὸ ὕδωρ νὰ λαμβάνεται ὡς ἡλεκτρολύτης· οὕτω ἡ σχέση τούτων σωμάτων, ὡς π. χ. τῆς ὀξείκης ἀνιλιθῆς εἰς ὀξέον ὄξυ καὶ κατ' ἀνιλιθὴν ἐν ὕδατι, ἐξηγείται ὡς διπλῆ τις ἀντικατάστασις καθ' ἣν τὸ ὕδωρ ἐνεργεῖ διὰ μὲν τοῦ Η ἰόντος, ὡς ὄξυ, διὰ δὲ τοῦ OH, ὡς βάσις· οὕτω μάλιστα ὁ Arrhenius ἐν τῇ ρηθείσῃ διατριβῇ του, ἐρεϊδόμενος ἐπὶ τῶν ὑπὸ τοῦ J. Walker μετρήσεων τῆς ἡλ. ἀγωγιμότητος τῆς ὀξείκης ἀνιλιθῆς, προσδιώρισε τὸν λόγον τῆς σταθερᾶς τῆς διαστάσεως τοῦ ὕδατος ὡς πρὸς τὴν τῆς ἀνιλιθῆς $\frac{K}{K_1} = 28,500$, ἐξ οὗ ἀριθμῶς ὁ G. Bredig (3) προσδιώρισε τὴν ἡλ. ἀγωγιμότητα καὶ ἐπομένως τὴν σταθερὰν τῆς διαστάσεως τῆς ἀνιλιθῆς K_1 , εἶρε τὴν τοῦ ὕδατος ἰσὴν $0,6 \times 10^{-6}$ καὶ δι' ἄλλων διε μεθόδων προσδιώρισθ αὐτὴ ὑπὸ τοῦ Ostwald (4) ἐκ τῆς ἡλ. ἀγωγιμότητος τελείως καθαροῦ ὕδατος καὶ τῆς ἡλεκτρολυτικῆς δυνάμεως μεταξύ μεταλλῶν καὶ ἀερίων καὶ ὑπὸ τοῦ Wjjs (5) ἐκ τῆς καταλύσεως τοῦ ὀξέου μεθυλίου, πάντοτε δι εὐρέθη περίπου τὸ αὐτὸ ἐξαγόμενον. Ἐπειδὴ ἀφ' ἑτέρου τὸ ὀξέον ὄξυ, καίτοι ἀσθενές, ὑπάρχει ὅμως ἀρκούντως ἐν διαστάσει, καὶ ἀσυγκρίτως περισσότερο τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ ὀξέου μεθυλίου, τὸ διε μεθυλικὸν πνεῦμα εἶνε σῶμα ἐπίσης ἐλάχιστον βαθμῶν διαστάσεως ἔχον — καὶ δὴ μικρότερον τοῦ ὕδατος — διὰ τούτο, σχηματίζονται ἀδιάστατα μόρια CH_2OH καὶ ἐν διαστάσει τοιαῦτα CH_2COOH , ἧτοι εἶνε τὸ φαινόμενον ἐντελὸς ἀνάλογον τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἀλάτων· καὶ ἐκεῖ ἔχουμεν σώματα ἐν μεγάλῃ εὐρισκόμενα διαστάσει, ἐπειδὴ ὅμως κατὰ τὴν συνπαρῆξιν ἰόντων Η καὶ OH δύνανται νὰ σχηματισθῶσιν ἀδιάστατα μόρια

(1) Zeits. für phys. Chem. 4, 319 (1889).

(2) Zeits. f. ph. Ch. 8, 1 (1890).

(3) Zeits. f. ph. Ch. 11, 830 (1893).

(4) Zeit. für ph. Chem. 11, 251 (1893).

(5) Zeit. für ph. Chem. 11, 493 (1893).

ὕδατος, σχηματίζονται τοιαῦτα. Ἡ ἀντίδρασις ἐκεῖ εἶναι ζωνήρα· καθ' ὅσον τὰ ὀξέα καὶ αἱ βάσεις κείνηνται εἰς μέγιστον βαθμὴν τὴν διαστατικὴν ἰκανότητα καὶ ἰδίως σχετικῶς ὡς πρὸς τὸ ὕδωρ· ἴαν ὁμοίως ἔχωμεν πρὸ ἡμῶν ὀξέα λιαν ἀσθενῆ, ἐπειδὴ ὁ λόγος τῶν συντελεστῶν τῆς διαστάσεως αὐτῶν, ὡς πρὸς τὸ ὕδωρ, δὲν εἶνε τόσοσ μείγας ὅσον πρὶν ἐν τῇ ἀνωτέρω περιπτώσει, ἡ ἀντίδρασις δὲν εἶνε οὐδὼς ζωνήρα, ἀλλὰ ἡρέμα χωρεῖ. Ἐν τῷ παραδείγματι ἡμῶν τὸ ὄξύ ἀνικακιστὸ ἰσάτρ, τὴν βῆσιν τοῦ ὕδαρ, τὸ ὕδωρ τὸ μεθυλικὸν πνεῦμα, καὶ τὸ σχηματιζόμενον ἄλλας τὸ σχηματιζόμενον ὀξείκον ὄξύ· ἐπειδὴ τὸ μεθυλικὸν πνεῦμα ἔχει μικρότερον βαθμὴν διαστάσεως ἢ τὸ ὕδωρ, σχηματίζεται τοιοῦτον ἀραιουμένον τοῦ ἑτέρου τῶν συστατικῶν τοῦ ὕδατος, τοῦ ὑδροξυλλίου, καὶ μεταβαίνοντος μετὰ τοῦ μεθυλίου εἰς ἀδιάστατον κατάστασιν, τοῦ ἑτέρου, τοῦ ὑδρογόνου, μένοντος ἐν τῇ διαλύσει ὡς ἰόντος μετ' ἰσαριθμῶν ἰόντων ὀξυλλίου.

Εἶδομεν ἤδη τί θέλει συμβῆ ὅταν παρῆ καὶ ὄξύ τι τότε ἐν τῇ διαλύσει· θὰ ἔχωμεν — πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς ἀντιδράσεως — μέγαν ἀριθμὸν μορίων ἀδιαστάτων ὕδατος καὶ ἰσάτρως καὶ ἐλάχιστον ἀριθμὸν ἰόντων H, OH, CH₃COO, CH₃, προκυπόντων ἐκ τῆς διαστάσεως ἐν ἐλαχίστῳ τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ ὀξέικου μεθυλίου καὶ μέγαν ἀριθμὸν ἰόντων H καὶ ὀξυρρῆζης, ἴστω CL, τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέως· ἦτοι ὡς ἰόντα θέλομεν ἔχει ἐν τῇ διαλύσει τὰ ἐξῆς

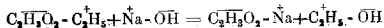


ἐνθα διὰ παχείων στοιχείων περιστώμεν τὰ ἐν μεγάλῳ πλήθει εὐρισκόμενα ἰόντα. Ἐνταῦθα ἔχομεν δύο ὁμοία ἰόντα· κατὰ τὰ γνωστά, ἵνα ὑπάρξῃ ἰσορροπία, θέλει ἐλαττωθῆ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἑτέρων ἀνομοίων ἰόντων, τῶν τοῦ CL ἢ OH, μεταβαίνοντων τῶν τελευταίων τούτων εἰς τὴν οὐδετέραν ἀδιάστατον κατὰστασιν· ἐπειδὴ τὸ μὲν CL δὲν δύναται νὰ μεταβῆ εἰς ἀδιάστατον κατὰστασιν μετὰ ἢ ἢ CH₃ ἐνούμενον, δύναται δὲ τὸ OH ἐνούμενον μετὰ τοῦ CH₃ καὶ σχηματίζον μεθυλικὸν πνεῦμα, μέρος τῶν ὑδροξυλλίων ἀπέρχεται μετ' ἰσαριθμοῦ μέρους CH₃, ἰσαριθμῶν

ἰόντων CH₃-COO νέων σχηματιζόμενων ὡς ἐκ τῆς ἀλξσεως τῶν H ἰόντων, καὶ μεταβαίνοντων εἰς τὴν διάλυσιν ὡς ὀξείκον ὄξύ· εἶνε προφανές ὅτι ὅσῳ μείζων ὁ ἀριθμὸς τῶν H ἰόντων τοῦ ὀξέως, ἦτοι ὅσον ἰσχυρότερον εἶνε τὸ ὄξύ, τοσούτῳ μείζων ἀριθμὸς ἰόντων OH ἐνούται μετὰ CH₃, ἦτοι τοσούτων ἐντοπιωτέρα ἡ ἀντιδράσις.

Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον δυνάμεθα ἀπλούστατα νὰ ἐξηγήσωμεν καὶ τὰ ἄλλα φαινόμενα τῆς ἀπροδιαλεκτικῆς ἐπιδράσεως τῶν ὀξέων, οἶον τῆς μεταβολῆς τοῦ καλαμοσακχάρου προσλήψει ὕδατος εἰς δύο ἄλλα εἶδη σακχάρου, τῆς ὀξυλαμιδης κτλ. διότι καὶ μετ' ὁμοία ἐντελῶς τελεῖται ἀντιδρασις, σχαζομένου τοῦ σώματος εἰς δύο ἑτερα, τῇ προσλήψει ὕδατος. Εἰς τὴν ὀξυλαμιδην ὑπάρχει διαφορά τις, καθ' ὅσον τὰ δύο σχηματιζόμενα σώματα CH₃-COOH καὶ NH₃ ἐνούται παραιτέρω διὰ νέας ἀντιδράσεως εἰς CH₃-COONH₄.

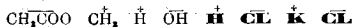
Ἐπίσης ὁμοία εἶνε ἡ ἐξήγησις ἐπι τῶν φαινόμενων τῆς ἐπιδράσεως τῶν βάσεων εἰς ὁμοίας ἀντιδράσεις· ἡ ὑπὸ τοῦ Warder ἐρευνηθείσα λ. χ. ἐπίδρασις τῶν βάσεων, κατὰ τὴν σαπωνοποίησιν τῶν ἰσάτρων, εἶνε ἀντιδρασις αὐτόχημα ὁμοία τῆς τοῦ σχηματισμοῦ ἄλατων, μετ' ἡμῶν διαφοράν ὅτι τὸ ὑδρογόνον τοῦ ὀξέως ἔχει ἀντικαταστήσει ἡ πολὺ ὀλιγώτερον ἠλεκτροθετικὴ καὶ ἦτον ἐν διαστάσει διατελοῦσα πνευματόρριζα, δι' ὃ καὶ ἡ ἀντιδρασις ἀσθενεστερα τυγχάνει



Οὕτω ἐξηγοῦνται κάλλιστα καὶ τὰ παρὰ τοῦ Arrhenius (4) σχετικῶς ὡς πρὸς τὴν ἐπίδρασιν ζέων σωμάτων ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως τῆς μεταστροφῆς τοῦ καλαμοσακχάρου παρατηρηθέντα, ἀκαλλάσσοντα ἡμῶς πολυπλόκων θεωριῶν καὶ ὑποθέσεων, ἄς πρὸς ἐξήγησιν τοῦ φαινομένου ὁ Arrhenius ἐξέφερε· κατὰ τὰς παρατηρήσεις αὐτοῦ εὐρίθη, ὅτι ἡ παρουσία μὴ ἠλεκτρολυτῶν, οἶον πνευμάτων, ὀξέων, χλωριόχου ὑδραργύρου.

(4) Zeitschrift für phys. Ch. 4, 247 (1889).

κτλ., οὐδὼς ἢ ἐλάχιστον ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως, τοῦθ' ὅπερ προβλέπεται διὰ τῆς ἡμετέρας ἐξηγήσεως ἀπάντων τῶν τοιούτων καταλυτικῶν φαινομένων, τουναντίον δὲ ἡ παρουσία οὐδετέρων ἀλάτων περιεχόντων τὴν αὐτὴν ὀξυρρίζαν ἐπιταχύνει τὰ μέγιστα τὴν ἀντίδρασιν. Ἐκ τούτου ὁ Arrhenius ἐπάγεται ὅτι, ἂν τὸ καταλυτικὸν φαινόμενον ὀφείλετο ἀποκλειστικῶς εἰς τὰ ἐν διαστάσει μέρη τοῦ ὀξέος, ἐκρεσην ἡ προσθήκη τοιούτου ἀλατος νὰ μειώσῃ τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, ἅτε τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως τοῦ ὀξέος μειουμένου διὰ τῆς προσθήκης τοιούτου ἀλατος κοινόν τι ἔχοντος πρὸς αὐτὸ ἰόν. Καὶ τοῦτο εἶνε μὲν ἀληθές, ἀλλ' ἡ παρουσία τοιούτου ἀλατος, ἔστω KCL εἰς HCL, δὲν προκαλεῖ μόνον τὸν σχηματισμὸν ἀδιαστατών μορίων HCL, ἀλλὰ καὶ τοιούτων σταφυλοσακχάρου καὶ ὑπεροσακχάρου, ἢ ἴνα εἰς τὴν ἡμετέραν ἀπλουτέραν, τελείως δὲ ἀνόλογον ἀντίδρασιν τοῦ ὀξέου μεθυλίου ἐλθωμεν, μεθυλικοῦ πνεύματος, καθ' ὅσον ἐν τῇ ἡμετέρᾳ, φέρ' εἰπεῖν, περιπτώσει ἔχομεν τὰ ἐξῆς ἰόντα



Ἡ προσθήκη KCL ἐνταῦθα θέλει ἐλαττώσει τὸν ἀριθμὸν τῶν πρὸ CL καὶ συνεπῶς H ἰόντων· ἀλλ' ἐκ τῶν τελευταίων ὑπάρχουσι ἐκ τε τοῦ HCL ὀξέος καὶ ἐκ τοῦ ὕδατος — ὅπερ ὁ Arrhenius δὲν λαμβάνει ὑπ' ὄψιν — ἐπομένως θέλει προκαλέσει ἀφ' ἑνὸς μὲν τὴν ἐλάττωσιν τῶν ἐν διαστάσει μορίων HCL, ἀφ' ἑτέρου δὲ, τῷ ὕδατος, ἢ ἐπειδὴ ὁ σχηματισμὸς ἀδιαστατών μορίων CH₃OH εἶνε ἐπιεὺς θέλει προκαλέσει τὸν σχηματισμὸν CH₃OH καὶ CH₃COOH, ἐν ἄλλοις λόγοις ἐπιταχύνει τὴν ἀντίδρασιν· ἴσως δὲ τῆς μεγαλύτερας ἐυκολίας μεθ' ἧς τὸ CH₃OH, ὡς ἥμισυ ἠλεκτρολυτικόν, δύναται νὰ μεταθῇ εἰς τὴν ἀδιαστατον μορφήν ἀπὸ τοῦ HCL, ὁ δεύτερος πρόπος τῆς ἐπιδράσεως τῆς παρουσίας τοῦ KCL εἶνε ἰσχυρότερος τοῦ πρώτου, ἐξ οὗ ἐπεται ὅτι ἡ παρουσία τοιούτων ἀλάτων ἐπιταχύνει τὴν ἀντίδρασιν.

ΜΕΡΟΣ Γ'.

Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ Η ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ

I

ΣΧΕΣΙΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΘΕΡΜΑΝΤΙΚΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΝ

Εἰς τὰ προηγουμένα κεφάλαια ἐσπουδάσαμεν καὶ ἐξηγήσαμεν ὅσον τῇ παρουσίᾳ τῆς ἐπιστήμης καταστάσει ἑκτόν, τὰς διαφόρους περιπτώσεις τῆς χημικῆς ἰσορροπίας μεταξύ δύο ἀντιδρώντων σωμάτων, ἤτοι μεταξύ δύο σωμάτων διάφορον ἔχόντων τὴν χημικὴν συγγένειαν· οὐχ ἥττον καίτοι κατὰ κράνον τῷ τῆς χημικῆς συγγενείας ὄρω ἐρησάμεθα, ὁ ἀπλὸς ὀρισμὸς ὃν ἐν ἀρχῇ ἰδῶσαμεν τῇ χημικῇ συγγένειᾳ, ὅτι εἶνε ἡ αἰτία τῶν χημικῶν μεταβολῶν, φαίνεται ἀνεπαρκὴς πρὸς βαθυτέραν ἀντίληψιν τῆς φύσεως ταύτης. Ὅποια τις εἶνε ἡ χημικὴ συγγένεια; Τοῦτο εἶνε ζήτημα εἰς ὅπερ, καίτοι ἡ ἔκφρασις εἶνε ἐκ τῶν κοινοτάτων ἐν τῇ χημίᾳ, δὲν δύναται πᾶς τις εὐκόλως ν' ἀπαντήσῃ· εἶνε τις ἰδιαιτέρα δύναμις, ἐκτικὴ μεταξύ τῶν μοριδίων τῆς ὕλης, εἶνε αὐτὴ αὐτὴ ἡ χημικὴ ἐνέργεια, εἶνε ἡ θερμότης μεταβαλλομένη εἰς κίνησιν, ὡς θέλει ὁ Berthelot, εἶνε ἡ ἐλευθέρη ἐνέργεια τοῦ Helmholtz, ἢ κατὰ τὰς τῆς χημ. ἀντιδράσεως ἐμφανιζομένη; Βεβαίως τὸ ζήτημα δὲν εἶνε ὅσον φαίνεται ἀπλόν, οὕτε τις ἐκ τῶν ἄνω ὀρισμῶν εἶνε ἀρκούντως σαφὴς καὶ αὐτάρκης· ἴνα ἐμβαθύνωμεν

πλειότερον εἰς τὸ πρῶτον, ἀνάγκη νὰ ἐξιστάσωμεν ἐν γενικαῖς γερμα-
μαῖς τὰ τῆς ἐνεργείας ἐν γένει καὶ δὴ τῆς χημικῆς ἐνεργείας.

Ἐάν σώμα δύναται ὑπὸ ὀριζόμενου ὁρους νὰ παραγάγῃ ἔργον,
ἢ ἰκανότης δὲ αὕτη τῶν σωμάτων ὀφείλεται εἰς ἰδιαιτέρου τὴν ἀνα-
πίσπαστον αὐτοῖς, ὅπου ἐκάλεισαν *ἐνέργειαν* (1). Ἡ ἐνέργεια εἶνε
σταθερὰ ἐν τῷ κόσμῳ καί, καθ' ὅλας τὰς μεταβολὰς ὡς ὀφίσταται,
διατηρεῖ πάντοτε τὴν αὐτὴν τιμὴν, μόνον τὴν μορφήν μετα-
βάλλουσα· αἱ διάφοροι αὐταὶ μορφαί, ὡς ἡ ἐνέργεια λαμβάνει, δύ-
ναιται νὰ συμπυκνωθῶσιν εἰς τὰς ἐξῆς πέντε.

α') τὴν μηχανικὴν

β') θερμαντικὴν (θερμαντικόν, θερμότης)

γ') ἠλεκτρικὴν (ἠλεκτρισμὸν)

δ') τὴν χημικὴν

ε') ἀκτινοβολίαν (φῶς)

Ἐἰς εἶδος τὴν ἐνεργείαν εὐρίσκειται ἐν ἰσορροπίᾳ μεταξὺ δύο συ-
στημάτων, δὲν εἶνε ἀνάγκη ἡ ὅλη ἐνέργεια τοῦ ἐνὸς συστήματος
νὰ ἰσοῦται τῇ τοῦ ἐτέρου, ἀλλ' εἰς μόνον παράγων, ἢ (κατὰ τὸν
Helm) *ἐντασις* ταύτης· ἴνα λ. χ. μεταξὺ δύο σωμάτων ὑπάρξῃ
ἰσορροπία ὡς πρὸς τὴν θερμαντικὴν ἐνέργειαν, δὲν εἶνε ἀνάγκη
ἕκαστον σῶμα νὰ ἔχῃ τὸ αὐτὸ ποσὸν θερμαντικῆς ἐνεργείας, ἦτοι
θερμότητος, ἀρκεῖ ἡ *ἐντασις* τῆς θερμότητος τῶν δύο σωμάτων,
τούτέστιν ἡ θερμοκρασία, νὰ εἶνε ἡ αὐτὴ· ἐκ τούτου γενέσεται ἄλλοι
ὅτι ἡ ὅλη θερμαντικὴ — ὡς καὶ πᾶσα ἐνέργεια — εἶνε γινόμενον
δύο παραγόντων, τῆς ἐντάσεως καὶ τοῦ ποσοῦ, ὅπου τὸν δει-
δομένην ἐντασιν περιέχει, ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ τῆς θερμοχω-
ρητικότητος· ὁμοίως ἡ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια δύναται νὰ ἀναλυθῇ εἰς
δύο παράγοντας ἐντάσεως, ἄλλως potential, δυναμικόν, καλου-
μένης καὶ χωρητικότητος, εἰς τὴν ἠλεκτρογενετικὴν δύναμιν τούτέστι
καὶ τὴν ποσότητα τῆς ἠλεκτρικῆς· κατ' ἀναλογίαν λοιπὸν πρέπει
καὶ τὴν χημικὴν ἐνέργειαν νὰ δύναται νὰ ἀναλυθῇ εἰς δύο παράγοντας,

(1) Ὁ ὅρος *ἐνέργεια* ἐπέθη τῇ προτάσει τοῦ W. Thomson. ὁ J.
Mayer ἐπέθηκε αὐτὴν *δύναμιν*, τοῦ ὅρου ὅμως τούτου εἶνε τῶν περιωρι-
σμένη ἢ σημασία· καὶ ἀπελθὼς διάφορος τοῦ τῆς ἐνεργείας.

χωρητικότητος καὶ ἐντάσεως· καὶ ὅσον μὲν ἀφορᾷ τὴν πρώτην, εἶνε
καταφανές ὅτι εἶνε ἡ μάζα, ἀφοῦ ἡ χημικὴ ἐνέργεια εἶνε ἀνά-
λογος αὐτῆς, ὡς εἶδομεν, διὰ τὸ αὐτὸ εἶδος ὕλης· εἰπομεν τὸ αὐτὸ
εἶδος ὕλης, ἐκ τούτου φαίνεται ὅτι ὁ παράγων οὗτος τῆς χημ-
ἐνεργείας δὲν εἶνε ἀνάλογος πρὸς ἄλλους παράγοντας ἐνεργείας ἀνα-
λόγους τῇ μάζῃ, π. χ. τῆς ἠλεκτρικῆς, ἢ κινητικῆς ἐνεργείας κτλ.
διότι ἐνθ' ἐκεῖ εἶνε δυνατόν, ἠανεξαρτήτως τοῦ εἶδους τῆς ὕλης, νὰ
ὀρίζωμεν δι' ἀριθμὸν τινας τὴν ἐν ποσῷ τινι μάζῃς ἐμπεριεχομένην
ἐνέργειαν καὶ νὰ συγκρίνωμεν αὐτὴν πρὸς ὁμοίαν ἐνέργειαν ἐν μάζῃ
ἄλλου εἶδους ὕλης περιεχομένην καὶ κατὰ ποσὸν μόνον διάφορον,
ἐνταῦθα, προκειμένου περὶ τῆς χημικῆς ἐνεργείας, δὲν δυνάμεθα νὰ
τὸ πράξωμεν, μὴ οὕσης συγκριτῆς τῆς ἐν τινι σώματι περιεχομένης
χημικῆς ἐνεργείας πρὸς τὴν ἐν ἐτέρῳ, ἀλλ' ἐχούσης ἴδιον χαρα-
κτῆρα δι' ἕκαστον τῆς ὕλης εἶδος. Ἐνθ' λ. χ. δυνάμεθα νὰ πα-
ραβάλλωμεν τὴν ἐν σφαίρᾳ τινι χαλκοῦ ἐγκλεισμένην ποσότητα
ἠλεκτρικῆς πρὸς τὴν ἐν ἄλλῃ τινι σφαίρᾳ ἐξ ὕαλου ἐγκλεισμένην
τοιαύτην, δὲν δυνάμεθα νὰ συγκρίνωμεν τὴν χημικὴν ἐνέργειαν τὴν
ἐγκλεισμένην ἐν τινι ὀξεῖ πρὸς τὴν τοῦ χαλκοῦ, φέρ' εἰπεῖν· ἐκ
τούτου ἔπεται ὅτι δι' ἕκαστον εἶδος ὕλης φέρεται ἡ χημικὴ ἐνέρ-
γεια ἴδιον τύπον, ἐπομένως ὑπάρχουσι τόσα εἶδη χημ. ἐνεργείας
ὅσα καὶ ὕλης εἶδη.

Τὸ γεγονός τοῦτο, ἡμῖς τοὐλάχιστον νομίζομεν, ὅτι δύναται τὰ
μέγιστα νὰ μᾶς βοηθήσῃ εἰς τὴν ἀντιλήψιν αὐτῆς τῆς ἐνόιας τῆς
ἐλέγ· διότι ἂν καὶ ἐξ ἴθους ἡ ἐνόια τῆς ὕλης φαίνεται ἡμῖν τι ἄ-
πτόν, οὕτως εἰπεῖν, καὶ πάγκοινον, παρίσταται ὁμως ἑωλὸς αὕτη
ὅταν ἀπὸ τῆς ὕλης χωρισώμεν τὴν ἐνέργειαν, ἦτοι ὅταν τὴν ὕλην
ἀπογυμνώσωμεν τῶν ἰδιοτήτων αὐτῆς, αἰτίας· εἶνε τῆς ἐνερ-
γείας διάφοροι ἐκφάνσεις ὅταν ἐπὶ παραδείγματι ἀπὸ τῆς ὕλης
ἀφαιρώσωμεν τὸ βῆρος, τὸ χρῶμα, τὴν θερμότητα, τὴν ἠλεκτρι-
κὴν, κτλ. Οὕτω πως αἱ τελευταῖαι φιλοσοφικαὶ ἀπόψεις τῆς ὕλης
τείνουσιν εἰς τὴν ἐξιδανικέυσιν, τρόπον τινά, ταύτης, εἰς τὴν ἐν-
τῇ ἐνεργείᾳ αὐτάρκειαν τῆς ἐπιστήμης νομίζομεν ὁμως ὅτι ἀκρι-
βῶς φανταῖται, περὶ τῆς χημικῆς ἐνεργείας προκειμένου, παρρησια-
καὶ ὑποβιβάζεται ἡ τῆς ὕλης ἐνόιας, διότι ἀφοῦ δι' ἕκαστον εἶδος

ὅλης ἀπέρχεται καὶ μεταβάλλει χαρακτῆρα ἢ χημικὴ ἐνέργεια, ἔπειτα οὐκ πρέπει νὰ ὑπάρχῃ τι μέσον (ἢ ὕλη) καὶ δι' ποικιλῆς μορφῆς καὶ ὑποστάσεως, ὅπερ δὲν χρησιμεύει ἀπλῶς ὡς εἰς τὰ ἄλλα τῆς ἐνεργείας εἶδη ἵνα ἐγκλιῆσθαι τὴν χημικὴν ἐνέργειαν, ἀλλὰ καὶ προσέδῃ εἰς αὐτὴν ἴδιον τύπον.

Ἐνταῦθεν ἡ χημικὴ ἐνέργεια καταβῆλος διαφέρει πολὺ τῶν ἄλλων εἰδῶν ἐνεργείας, διότι ἐνθ' ἑκείναι ἐν τῇ ὕλῃ κατὰ ποσὸν μόνον δύνανται νὰ διαφέρωσιν, αὕτη διαφέρει καὶ κατὰ ποσὸν ἐν ἑκάστῳ εἶδῳ ὕλης, ἥτις τοιοῦτοτρόπως ἐξαιρεῖται τῆς στενῆς ἢν εἶχει ἰσότητος, ὡς φορέως ἀπλῶς τῆς ἐνεργείας, οὕσα ἐν ἀναφορᾷ πρὸς τὴν χημικὴν ἐνέργειαν οὐ μόνον φορέως, ἀλλὰ καὶ μέσον μετασχηματισμοῦ ταύτης.

Ἡ τῆς ὕλης ἀμέσως ἐπίδρασις ἐπὶ τῆς χημικῆς ἐνεργείας ὑποδηλοῦστένωτέραν τὴν σχέσιν ἀμφοτέρων, καὶ ἀπομακρύνει τὴν χημικὴν τῶν ἄλλων εἰδῶν ἐνεργείας, τῆς θερμότητος, τῆς ἠλεκτρικῆς, τοῦ φωτός κτλ. Τὰ εἶδη ταῦτα, τὸ γε γυν, ἡ ἐπιστήμη θεωρεῖ ὡς κινήσεις διαφόρους ὑποθετικῶν τινος φορέως, τοῦ αἰθέρος· συμμαθαίνει ἄρα γε τὸ αὐτὸ καὶ διὰ τὴν χημικὴν ἐνέργειαν, εἶνε καὶ αὕτη εἶδος τι παλμικῆς τοῦ αἰθέρος κινήσεως, ὡς πολλοὶ εἰπον· ἔχθηθ' ἐλέγομεν ἡμεῖς· διότι τὴν ὑπαρξίν τοῦ αἰθέρος ἠναγκάσθησαν νὰ παραδεχθῶσι μόνον καὶ μόνον διὰ νὰ ἐξηγήσωσι τὴν ἄνευ διαμέσου ὕλικου σώματος ἐξ ἀποστάσεως μεταφορὰν τῆς ἐνεργείας· ἄλλ' ἡ χημικὴ ὁμοῦ ἐνέργεια οὐδῶως ὄρηξ' ἐξ ἀποστάσεως ἵνα δύο σώματα δράσωσι χημικῶς· δύν νὰ ἐλθωσιν εἰς ἐπαφὴν μετ' ἀλλήλων, καὶ καὶ μὲν δὲν ἠδυνήθησαν νὰ προσδιορίσωσιν εἰσέτι τὸ μέγεθος τῆς σφαίρας τῆς χημικῆς δράσεως (!) οὐχ' ἤττον τοῦτο δὲν δύναται νὰ υπερβαίῃ· πιθανώτατα τὸ μέγεθος τῆς σφαίρας ἐν ἡ ἑκάστον μῶριον ὕλικον περιδιένεται, διότι ἄλλως θὰ ἦτο δυνατόν· εἰς εὐνοϊκὰς περιστάσεις καὶ διὰ τοῦ ὀφθαλμοῦ νὰ μετρηθῇ ἡ ἀπόστασις αὕτη· ἐπομένως ἵνα δράσῃ ἡ

(1) O. J. Langley, ἐπὶ τινων φαινομένων τῆς ἠλεκτροδύσεως ἐρευνώμενος, ὑπολογίζει αὐτὴν διὰ μεταλλικὴν τινα πλάκα εἰς 0,00124 χλστμ., Zeitf. für phys. Chemie 2, 9 (1888).

χημ. ἐνέργεια, πρέπει τὰ σώματα νὰ ἐλθωσιν εἰς ἐπαφὴν· καὶ ἀλληλοσυγκρουσθῶσι. Ἐκ τούτου προκύπτει ὅτι ἡ παραδοχὴ τοῦ αἰθέρος διὰ τὴν ἐξηγήσιν τῆς ἐπίδρασεως τῆς χημ. ἐνεργείας παρελκεῖ ἐντελῶς· πλὴν τούτου, δὲ, καὶ ἐκ τῆς σχέσεως τῆς χημ. ἐνεργείας πρὸς τὴν ὕλην, ἦν κατεδείξαμεν ἄνωτέρω, ἀγόμεθα εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ὡς αἱ ἄλλα ἐνέργειαι μεταβιβάζονται καὶ μεταλλιοῦνται διὰ τῶν κραδασμῶν τοῦ αἰθέρος, οὕτω καὶ ἡ χημ. ἐνέργεια μεταβιβάζεται καὶ μεταλλιοῦται διὰ τῶν κραδασμῶν ὁμοῦ αὐτῶν τούτων τῆς ὕλης τῶν μοριῶν· ἐπειδὴ δὲ ἑκάστον εἶδος ὕλης καὶ σχῆμα ἀσφαλῶς καὶ πικνότητά ἔχει διάφορον, θὰ ἔχη καὶ διάφορον κίνησιν, ὡς ἐκ τῆς διαφόρου δὲ κινήσεως ἑκάστου ὕλης εἶδους, δίδεται ἰδιαιτέρος τύπος εἰς τὴν ἐν αὐτῷ ἐγκλεισμένῃ χημικῇ ἐνέργειᾳ, ὅπως ἐκ τῆς διαφόρου κινήσεως τοῦ αἰθέρος, ὡς παραδεχόμεθα, ἀμφοῖν, προέρχονται αἱ διάφοροι μορφαὶ δι' ὧν ἐξωτερικεύεται ἡ ἐνέργεια (θερμότης, ἠλεκτρικὴ, φῶς, ἔλξις (!) κτλ.

Ἐξετάσαντες τὸν ἕνα παράγοντα τῆς χημ. ἐνεργείας, τὸν παράγοντα τῆς χωρητικότητος, ἐρευνησάμεν ἤδη τὸν ἕτερον, τὸν τῆς ἐντάσεως· εἰπομεν ὅτι ὁ παράγων οὗτος εἰς ἰσορροποῦντα συστήματα ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν ὡς πρὸς τὴν ἐνέργειαν, ἥτις εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ, προκαλῶν μεταβάσιν ἐνεργείας ἀπὸ τοῦ ἐνκατικωτέρου (θερμωτέρου, ἔχοντος μείζον ἠλεκτρικὸν δυναμικὸν κτλ.) συστήματος εἰς τὸ ἀσθενέστερον, ἐν ἐναντίῳ περιπτώσει· ὅσον ἀφορᾷ τὴν χημ. ἰσορροπίαν δύο σωμάτων ἢ συστημάτων, αὕτη συμβαίνει ὅταν μεταξὺ τούτων δὲν ὑπάρχῃ χημ. συγγένεια, ἥτοι ἰσοῦται αὕτη τῷ Ο, διότι ὅταν ὑπάρχῃ τοιαύτη, ἀμέσως θίλει συμβῆ χημικὴ ἀντιδρασις μέχρι οὐ ἐπέλθῃ διὰ μετασχηματισμοῦ τῆς ὕλης χημικὴ ἰσορροπία· ὅθεν ἡ χημικὴ συγγένεια εὐρίσκεται ὡς πρὸς τὴν χημικὴν ἐνέργειαν· εἰς τὴν σχέσιν ἡ θερμοκρασία ὡς πρὸς τὴν θερμότητα, ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις ὡς πρὸς τὴν ἠλεκτρικὴν, ἐν ἐπὶ λόγῳ ἡ χημ. συγγένεια εἶνε ὁ ἕτερος τῶν παραγόντων τῆς χημ. ἐνεργείας, ὁ τῆς ἐντάσεως, εἶνε τὸ δυναμικὸν τῆς χημ. ἐνεργείας (!).

(1) Τὴν ἀνάλογον τῆς χημ. ἐνεργείας εἰς δύο παράγοντας· πρῶτος ἐκ-

Κατὰ τὴν ἔκφρασιν τῆς χημικῆς συγγενείας, ἥτοι κατὰ τὰς χημ. ἀντιδράσεις, ἡ ἐνέργεια ἐμφανίζεται ὑπὸ διαφόρους μορφαί, ὡς θερμότης, ἠλεκτρικὴ, ὄγκου μεταβολὴ καὶ καθέτης· ἀλλ' ὁμοί αὐταὶ αἱ μορφαὶ ἐνεργείας δὲν διαπανδῶνται ὁλόκληροι διὰ τὸν μετασχηματισμὸν τῶν σωμάτων ἐν παρεστώμενον τῇ χημικῇ ἀντιδράσει, ἰσομένως ἡ χημ. συγγένεια δὲν πρέπει νὰ θεωρηθῆ ὡς ἡ ἔντασις τῆς ὅλης ἐνεργείας (Wärmetönung), ἀλλὰ μόνον τῆς εἰς ἐξωθεριῶν ἔργον δυναμένης νὰ μεταβληθῆ, τὴν τοιαύτην δὲ ἐνέργειαν ἐκάλεισεν ὁ Helmholtz ἐλευθέραν ἐνέργειαν· ἡ ἐλευθέρα αὕτη ἐνέργεια εἶνε τὸ ἀληθὲς μέτρον τῆς χημ. συγγενείας.

Ἡ δυσκολία ὅμως εἰς τὴν μέτρησιν τῆς χημ. συγγενείας καὶ μετὰ τοῦτο δὲν αἰρεται· διότι ἵνα μετρήσωμεν οἰανδήποτε ποσότητα, ἀνάγκη νὰ τὴν ἀναγάγωμεν εἰς τὴν μονάδα, ὡς μονάδα δὲ ἐνταῦθα δὲν δυναμέθα νὰ λάβωμεν τὴν ἐν τῇ μονάδι τῆς μάζης περιεχομένην χημικὴν ἐνέργειαν γενικῶς, διότι εἶδομεν ὅτι ἡ χημ. ἐνέργεια δὲν εἶνε συγκριτὴ διὰ τὰ διάφορα σώματα, καὶ ἰσομένως δι' ἐκάστην χημ. οὐσίαν θέλομεν ἔχει ἴδιαν μονάδα χημικῆς συγγενείας, τὴν ἐν τῇ μονάδι τῆς μάζης τῆς οὐσίας ταύτης περιεχομένην ἐλευθέραν ἐνέργειαν. Ἐκ τούτου προκύπτει τὸ καὶ ἄλλως γνωστόν, ὅτι ἡ χημ. συγγένεια δὲν εἶνε δυνατόν νὰ ὀρίσθῃ ἀπολύτως ἀλλὰ σχετικῶς μόνον δι' ἕκαστον σῶμα· ἂν δὲ ὑπάρχωσι τάξεις τινὲς ἀναλόγου συστάσεως σωμάτων, ὧν ἡ σχετικὴ χημικὴ συγγένεια εἶνε συγκριτὴ, ὡς εἰς τὰ ὄξέα καὶ τὰς βάσεις, τοῦτο συμβαίνει διότι αἱ τάξεις αὐταὶ ἔχουσι κοινὸν τι συστατικόν, οὐτινος ἡ χημικὴ συγγένεια, ἀναλόγως τῆς μείζονος ποσότητος ἐν ᾧ τὸ συστατικόν τοῦτο ὑπάρχει ἐν τῇ οὐσίᾳ, εἶνε μείζων· οὕτω λ. χ. γνωρίζομεν ὅτι ἡ χημικὴ συγγένεια τῶν ὀξέων ἔξαρτᾶται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων ὑδρογόνου, τῶν βάσεων, ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων ὑδροξυλοῦ· ἕκαστον τῶν ἰόντων αὐτῶν ἐγκλείει χημικὴν ἐνέργειαν, ἥτις εἶνε ἀνάλογος τοῦ ἀριθμοῦ αὐτῶν.

Οὕτω δ' Ostwald πρῶτος, ὡς καὶ ἐν σελίδι 103 εἶπομεν, ἐξή-

τησεν ἐκ τῆς ἠλεκτρολυτικῆς ἀγωγιμότητος νὰ προσδιορίσῃ δι' ἕκαστον ὄξυ σταθεράν, ἥτις νὰ παριστᾷ καὶ τὸ μέγεθος τῆς χημικῆς συγγενείας ἐκάστου ὄξους· ἡ σταθερὰ αὕτη εἶνε ἡ γνωστὴ K ἐκ τοῦ τύπου

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = KO$$

ἐνθα α παριστᾷ τὸ εἰς ἰόντα διστοιχῆς μέρους καὶ O τὸν ὄγκον τοῦ διαλύματος (εἰς λίτρα) ἐν ᾧ ἐν γραμμομέριον τῆς οὐσίας εὐρίσκειται διαλυμένον.

Οὕτω λ. χ. διὰ τὸ ὄξεικόν ὄξυ ἐν 1/1000 κανονικῇ διαλύσει, ἐνθα 0=1000, εὐρέθη $\alpha=0.125$, ἐπόμενος

$$K = \frac{0.125^2}{1-0.125} = 0,000018$$

Διὰ πλῆθος ἐπίσης ἄλλων ὀξέων εὐρέθησαν ἀνάλογοι σταθεραὶ, δι' αἷς παραπέμπομεν εἰς τοιαῦ ἐν τῷ πρωτοτύπῳ ἐκτεθειμένους πίνακας (*), οἱ πίνακες οὗτοι οὐτωσί καταρτισθέντες διαχέουσι ἄπλετον φῶς ἐπὶ τῆς χημ. συγγενείας τῶν ὀργανικῶν ὀξέων, διότι ἐξ αὐτῶν ἐξάγονται χρησιμώτατα συμπεράσματα ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως ἐνὸς ἐκάστου στοιχείου ἢ ρίζης ἐπὶ τῆς χημικῆς συγγενείας τῶν ὀξέων, κατὰ τὴν ἀντικατάστασιν ἐνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου ὑπ' αὐτῶν· οὕτω λ. χ. εὐρέθη ὅτι ἡ εἰσαγωγὴ τοῦ Cl, Br, J, Cy, OH, αὐξάνει τὴν δύναμιν τοῦ ὀξέος· ἐκ τοῦ κατωτέρου πίνακος, ἐνθα K, πρὸς ἀποσφύγην πολλῶν μηθενικῶν ἐπιπλαπλασιάζθη ἐπὶ 1,000,000 γίνεται τοῦτο δῆλον.

Ὁξεικόν ὄξυ	CH ₃ COOH	=	18
Μονοβρωμιοξεικόν	ὄξυ CH ₂ BrCOOH	=	1380
Κυανοξεικόν	» CH ₂ (CN)COOH	=	3700
Θειοκυανοξεικόν	» CH ₂ (SCN)COOH	=	2650
Γλυκολικόν	CH ₂ (OH)COOH	=	0152

* Gibbs. Gibbs Thermodynamische Studien, deutsch von Ostwald. Leipzig (1892).

(1) Ostwald Zeits für ph. Ch. 3, 449 (1889).

Γλυκοξυλικόν	οξύ	$\text{CH}(\text{OH})_2\text{COOH}$	=	0474
Μονοχλωροξυλικόν	»	CH_2ClCOOH	=	1550
Διχλωροξυλικόν	»	CHCl_2COOH	=	51400
Τριχλωροξυλικόν	»	CCl_3COOH	=	1210000

και καθεξής.

Τούναντιόν η εισοδος CH_2 και άλλων άλκυλων έν τῷ οξέϊ κα-
ταβιβάζει τήν δύναμιν αυτού,

Μυρμηκικόν	οξύ	HCOOH	214.0
Όξυκόν	»	CH_3COOH	18.0
Προπιονικόν	»	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	13.4
Βουτυρικόν	»	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	14.9

είς περαιτέρω λεπτομερείας δέν είσερχόμεθα ίνα μή υπεράγαν μα-
κρηγορώμεν.

Ήδη όμως οτε εγνωρίσαμεν όποιον τὸ άληθές μέτρον τῆς χημ-
συγγενείας, όπερ είνε η̄ ελευθέρα ενέργεια έν άλλοις λόγοις τὸ έργον,
όπερ κατά τήν πάσαν χημ. αντίδρασιν παράγεται, δυνάμεθα νά
ύπολογίσωμεν αυτό είς καταλλήλους αντίδράσεις· πρὸς τούτο πρέ-
πει νά έχωμεν ύπ' όψει τήν άρχήν οτι η̄ ελευθέρα ενέργεια επί
ισοθέρμων και άναστρόφως γωρουσῶν αντίδράσεων είνε ανεξάρτη-
τος τοῦ όρμου, καθ' όν αι αντίδράσεις εγώρησαν και ίρίζεται
μόνον υπό τῆς άρχικῆς και τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος.

Έν άλλοις λόγοις όπωσδήποτε και άν εργασώμεν, δι' οιασδή-
ποτε όδοῦ, ίνα τὸ οξυκόν οξύ φέρ' είπειν μεταβάλλωμεν είς τριχλω-
ροξυκόν, η̄ όλική μεταβολή τῆς ελευθ. ενέργειας (τὸ δαπανηθη-
σόμενον έργον) είνε τὸ αυτό· διότι έστω οτι δέν έχει ούτω, άλλ'
οτι κατ' ένα μίν τρόπον η̄ μεταβαλλομένη ελευθέρα ενέργεια ίσοῦ-
ται μί Ε κατ' άλλον δέ είνε μείζων. Τότε θα ήδυνάμεθα επί άνα-
στρόφως αντίδράσεων νά μεταβάλλωμεν τήν άρχικην ουσίαν κατά
τὸν πρώτον τρόπον είς τήν Β, κατά τὸν δεύτερον τρόπον τήν Β είς
τήν Α κερδίζοντας ούτω έκάστοτε ποσόν ενεργείας ε, ούτο όμως
άντιστρατεύεται είς τήν έν άρχῇ (σελ. 17 σημ. 2) μνήμονευθεϊσαν
δευτέραν θεμελιώδη άρχήν τῆς ενεργείας, καθ' όσον ούτω θα.

η̄δυνάμεθα νά παράγωμεν ανεξάντητον ποσόν ενεργείας, τοῦτ'
αὐτὸ θα καταλήγομεν οὔτω είς τὸ άείκινητον.

Είς τήν άρχήν αὐτήν στροβιζόμενοι θα ήδυνάμεθα, επί άναστρό-
φου και ίσοθέρμου αντίδράσεως, άφίνοντες νά λάβη χώραν η̄ άν-
τιδράσις κατ' άμφοτέρως τὰς διευθύνσεις, όπως επανέλθωμεν είς τὸ
άρχικόν σύστημα, οτε η̄ ελευθέρα ενέργεια θα ίσοῦτο τῷ μηδενί, και
ύπολογίζοντας τὸ έργον, τὸ από τῆς μεταβολῆς τοῦ σώματος από
τῆς μιᾶς καταστάσεως είς τήν έτέραν παραγόμενον, νά εὔρωμεν τὸ
έργον, όπερ δύναται νά παραγάγῃ τὸ σῶμα τούτο, κατά τήν εκ-
δήλωσιν τῆς χημ. συγγενείας αὐτοῦ.

Ότω λ. χ. δυνάμεθα νά ύπολογίσωμεν τὸ έργον, όπερ δαπα-
νάται πρὸς σύνθεσιν ενός οξέος έκ τῶν δύο αὐτοῦ ίόντων έν κα-
νονική διαλύσει· καλέσωμεν αὐτὸ Α δι' έν γραμμομόριον ουσίας.

Τὸ έργον τούτο θα ίσοῦται μί τὸ αντίστροφον, ήτοι μί τὸ έργον,
όπερ θα καταναλωθῇ ίνα αντίστροφως τὸ οξύ διασπασθῇ, έν τῷ
αὐτῷ όγκῳ, είς τὰ ίόντα αὐτοῦ· έστω οτι η̄ ουσία άραιούται μέχρι
Ο λίτρων, η̄ δέ ποσότης τῶν έν διαστάσει ίόντων. ίσοῦται μί α'
επομένως 1—α μέρια μή διασπασθέντα ύπάρχουσι είς Ο λίτρα· ύδα-
τος, τούτέστιν η̄ πυκνότης τοῦ διαλύματος είνε $\frac{1-\alpha}{\text{O}}$ ίνα ὅμως

έκ κανονικῆς διαλύσεως η̄ ουσία άραιωθῇ μέχρι $\frac{1-\alpha}{\text{O}}$ πυκνότητος,
θα καταναλωθῇ έργον ίσον μί

$$P\Gamma\lambda\sigma\gamma \frac{\text{O}}{1-\alpha}$$

ένθα Ρ η̄ γνωστή σταθερά τῶν αέριων και Τ η̄ άπόλυτος θερμο-
κρασία.

Ήνα δέ πάλιν τὸ είς ίόντα διασπασθὸς μέρος, όπερ έχει τήν πυ-
κνότητα $\frac{\alpha}{\text{O}}$, επανέλθῃ είς τήν άρχικην πυκνότητα 1, θα δαπανηθῇ
έργον όμοίως ίσον μί

$$2P\Gamma\lambda\sigma\gamma \frac{\alpha}{\text{O}}$$

διά την εἰς ἰόντα διάστασιν ὡς γνωστὸν οὐδὲν δαπανᾶται ἔργον, τὸ ὅλον ἐπομένως τοῦ δαπανηθέντος ἔργου, ὅπερ ἰσοῦται μὲ τὸ ἔργον Δ εἶνε

$$P\Gamma\lambda\sigma\gamma \frac{O}{1-\alpha} + 2P\Gamma\lambda\sigma\gamma \frac{\alpha}{O} \text{ ἦτοι}$$

$$\Delta = P\Gamma\lambda\sigma\gamma \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)O}$$

ἐν τῷ τύπῳ τούτῳ βλέπομεν ὅτι ὑπάρχει ὁ παράγων $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)O}$, ὅστις οὐδὲν ἄλλο εἶνε ἢ ἡ σταθερὰ τοῦ Ostwald K , οἷτω λοιπὸν ἀπαγγόντες ταύτην εἰς τὸν ἄνω τύπον ἔχομεν

$$\Delta = P\Gamma\lambda\sigma\gamma \frac{1}{K} \text{ ἢ ἐκφράζοντες τὸ } P \text{ εἰς θερμίδας}$$

$$\Delta = 2\Gamma\lambda\sigma\gamma \frac{1}{K}$$

ἄλλ' ἡ σταθερὰ K προσδιορίσθη ὑπὸ τοῦ Ostwald διὰ μέγιστον ἀριθμὸν ὀξέων· δυνάμεθα ἤδη διὰ τοῦ ἄνω τύπου, ὃν εὗρεν ὁ Van't Hoff, (1) ἐκ τῶν σταθερῶν τούτων τοῦ Ostwald, νὰ εὗρωμεν τὸ δαπανώμενον ἔργον, ὅπερ ὀξὺ τι κατὰ τὰς ἀντιδράσεις δύναται νὰ παραγάγῃ. Παραθέτομεν καὶ παραδείγματα τινὰ ὑπολογισμοῦ τῆς ἄνω ποσότητος Δ ἐκ τῶν σταθερῶν K τοῦ Ostwald.

	1.000.000 K.	Δ
Μυρμηκικόν	ὀξὺ	214.0 2520
Ὁξεικόν	»	18.0 3260
Προπιονικόν	»	13.4 3340
α -Ὁξυπροπιονικόν	»	138.0 2650
β -»	»	31.1 3090
Γλυκερινικόν	»	228.0 2500
Βενζοϊκόν	»	60.0 2900

(1) Van't Hoff Kongl. Swenska Academiens Handl. 1886 σελ. 50, καὶ Van Laar Die Thermodynamik in der Chemie 1893 σελ. 145.

Υδροξυβενζοϊκόν	» OH	2	1020.0	2050
	»	3	87.0	2790
	»	4	28.6	3120
Διυδροξυβενζοϊκόν	» OH	2.3	1120.0	2020
	»	2.4	515.0	2250
	»	2.5	1080.0	2040
	»	2.6	5000.0	898
	»	3.4	33.0	3010
	»	3.5	91.0	2270
Τριυδροξυβενζοϊκόν	» OH	3.4.5	40.0	3000
	»	2.3.4	5500.0	1550
	»	2.4.6	21000.0	1150

II

ΕΚΧΕΙΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ
ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΝ

Πολύ περισσότερον από τα θερμοχημικά φαινόμενα, δύναται να μετρηθῆσιν καθοδηγήσασιν πρὸς διαλεύκανσιν τῶν φαινομένων τῆς χημικῆς συγγενείας καὶ πρὸς εὐρίσκειν τοῦ ἀληθοῦς μέτρου ταύτης, τὰ ἠλεκτροχημικά· τῶν ὄντων ἠλεκτροχημικῶν στοιχείων οὐδὲν ἄλλο εἶναι ἢ σύστημα χημικόν, ἐν ᾧ ἡ χημικὴ ἐνέργεια μετατρέπεται εἰς ἠλεκτρικὴν, ἐπομένως ἡ ἔρευνα τῆς τελευταίας δύναται να μετρηθῆσιν καθοδηγήσασιν ἀσφαλῶς πρὸς εὐρίσκειν τῆς πρώτης· γνωρίζοντες ὅτι ἡ ὅλη ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια ἰσοῦται τῶν γινομένων τῆς ἠλεκτροχημικῆς δυνάμεως ἐπὶ τὴν ποσότητα τῆς ἠλεκτρικῆς, ἥτοι

$$E = n \cdot x.$$

δυνάμεθα να εὐρωμεν τὴν ἠλεκτροχημικὴν δυνάμιν ἢλ. στοιχείου, διακρίνοντες τὴν χημ. ἐνέργειαν, ἐπὶ τῆς ἰσοθέρου ὅτι ἡ χημ. ἐνέργεια ἀλλοτρίως μεταβάλλεται εἰς ἠλεκτρικὴν, διὰ τῆς ποσότητος τῆς ἠλεκτρικῆς. Τὴν προῦπόθεσιν ταύτην, ἐπὶ τῶν περὶ «διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας» τοῦ Helmholtz ἐπιδομένως, λαβὼν ὡς βάσιν, ἐξέφερον ὁ W. Thomson (Lord Kelvin) τὸν κανόνα, ὅτι ἡ ἐνέργεια ἠλεκτροχημικῆς συσκευῆς ἐν ἀπολύτῳ μέτρῳ, ἰσοῦται τῶν μηχανικῶν ἰσοδυναμῶν τῶσαυτης χημικῆς δράσεως, ὅση ἐν τῇ μονάδῃ τοῦ χρόνου καὶ ἐπὶ τῇ μονάδῃ τῆς ἐντάσεως, χωρὶς κατὰ τὴν τοῦ ρεύματος διάβασιν (1).

Ἡ ἀρχὴ αὕτη εἶναι ἐντελῶς ἀνάλογος τῆς ἐν τῇ θερμοχημείᾳ ἀρχῆς τοῦ Berthelot, καὶ ἐξ ἴσου ἐφαρμόζομεν, καθόσον καὶ αὕτη προῦποθεῖται ὅτι ἡ ὅλη χημ. ἐνέργεια ἐν τινὶ ἢλ. στοιχείῳ μεταβάλλεται εἰς ἢλ. ἐνέργειαν, ὡς ἐν τῇ θερμοχημείᾳ ὁ Ber-

(1) Philosop. Mag. 2, 429 (1851).

thelot παρεδέχτο ὅτι ἡ ὅλη χημ. ἐνέργεια, κατὰ τινὰ ἀντίδρασιν, μεταβάλλεται εἰς θερμότητα· τοῦτο ὅμως δὲν ἔχει οὕτω, καί-τοι τὰ πειράματα τοῦ Thomson μικρὰν μόνον ἀσυμφωνίαν ἐδείξαν πρὸς τὴν θεωρίαν· οὕτω λ. χ. ἡ χημ. ἐνέργεια ἢ ἐν τινὶ στοιχείῳ Δαναίῳ ἐγκαλειομένη, ἰσοῦται πρὸς τὴν διαφορὰν τῆς ἐνωτικῆς θερμότητος ἐνὸς ἰσοδυναμοῦ διαλύσεως θετικοῦ ψευδαργύρου καὶ ἐνὸς ἰσοδυναμοῦ διαλύσεως θετικοῦ χαλκοῦ· ἥτοι

$$\frac{1}{2} (\text{Zn SO}_4 \text{ aq}) - \frac{1}{2} (\text{Cu SO}_4 \text{ aq}) \quad \eta$$

$$53.045 - 27.980 = 25.065 \text{ θερμίδες}$$

$$\eta \quad 25.065 \times 0,0000433 = 1.08 \text{ Volt.}$$

αἱ μετρήσεις ἐδώσαν 1.09.

Καὶ ἐπὶ ἄλλων παραδειγμάτων αἱ μετρήσεις προσήγγισαν τοὺς ὑπὸ τῆς θεωρίας ὑποτιμώμενους ἀριθμούς, τοῦτο ὅμως συνέβη διότι καίτοι ἡ ἠλεκτροχημικὴ δυνάμεις δὲν ἐκπροσωπεῖ πάντοτε τὴν ὅλην χημ. ἐνέργειαν, οὐχ ἥττον εἰς τὰς πλείστας τῶν περιστάσεων μικρὸν ταύτης ἀφίσταται.

Βραδύτεραι μετρήσεις ἀπέδειξαν τὸν κανόνα τοῦ Thomson ληλαθασμένον. Οὕτω ὁ Raoult ἐπειράθη μετρῶν ἀμέσως ἐν θερμομετρίῳ (calorimètre) τὴν θερμοκρατικὴν ἔντασιν τῶν ἠλεκτρ. στοιχείων αὐτοῦ καὶ εὐρε τοὺς ἐξῆς ἀριθμούς (1).

	Χημικὴ	—	ἢλ. θερμότης
'Αντικατάστασις Cu διὰ Zn εἰς H ₂ SO ₄	232		232
» ἐν Pb » Zn » C ₂ H ₂ O ₂	156		124
» Ag » Cu » HNO ₃	163		98
» Zn » H » H ₂ SO ₄	184		136
» Cu » Fe » »	191		146
Pt εἰς HNO ₃ — Zn εἰς H ₂ SO ₄	433		406
Pt » H ₂ SO ₄ — Zn » KOH	472		502
Cu » CuSO ₄ — » » »	302		323
CL » HCL — Cu » CuSO ₄	292		261

(1) Annales Chim. phys. 4, 392 (1865).

Βλέπομεν ὅτι πλὴν τοῦ πρώτου, ἅπαντες οἱ λοιποὶ ἀριθμοὶ παρέρχονται σημαντικῶς διαφορὰς, εἰς οὗ ἐλέγχεται ἡ ἀδυναμία τοῦ κανόνος τοῦ Thomson, ἐλεγχθεῖσα οὐ μόνον καὶ ὑπὸ ἄλλων πλείστων ὁμοίως πειραματισθέντων, ὡς τοῦ J. Thomsen, F. Braun, A. Wriggt κτλ. ἀλλ' ὑπ' αὐτοῦ τοῦ Helmholtz (†) ἀναπτύξαντος νέαν θεωρίαν περὶ τοῦ χημικοῦ ἔργου ἡλεκτρικοῦ τινος στοιχείου, διὰ τῆς εισαγωγῆς τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας, περὶ ἧς ἐν τῇ ἀναλόγῳ θερμοχημικῇ περιπτώσει (σελ. 126) ὠμιλήσαμεν· κατὰ τὴν θεωρίαν ταύτην

$$E_{\eta} = E_{\chi} + eT \frac{d\eta}{dT}$$

Ἐνθα E_{η} παριστᾷ τὴν ἡλεκτρικὴν, E_{χ} τὴν χημικὴν ἐνέργειαν, ε τὴν ἐν τῷ στοιχείῳ μεταδιεξιζομένην ποσότητα ἡλεκτρικῆς, T τὴν ἀπώλυτον θερμοκρασίαν καὶ η τὴν ἡλεκτρογενετικὴν τοῦ στοιχείου δύναμιν.

Ὅταν ἡ ποσότης E_{χ} ἀποκτήσῃ τὴν μεγίστην τιμὴν αὐτῆς, τότε τὸ δεύτερον μέρος τῆς ἐξισώσεως γίνεται ἴσον τῷ μηδενί, καὶ ἡ ἡλεκτρικὴ ἐνέργεια ἰσοῦται τῇ χημικῇ, ἐπειδὴ δὲ κατὰ τὰς ἐρεῖνας τοῦ Carnot (2), ἐν ἀμφιδρόμῳ τινὶ συστήματι ἡ ἐνέργεια λαμβάνει τὴν μεγίστην αὐτῆς τιμὴν, ἔπειτα ὅτι ἐν τοῖς ἀμφιδρόμοις ἡλεκτρ. στοιχείοις ἡ ἡλεκτρικὴ ἐνέργεια παρέχει τὸ μέτρον τῆς χημ. ἐνεργείας, ἥτις μεταβάλλεται ἐν αὐτοῖς εἰς ἡλεκτρικὴν ἥτοι

$$E_{\eta} = E_{\chi}$$

Ἐπειδὴ ἀφ' ἐτέρου ὁ τε παράγων χωρητικότητος τῆς ἡλεκτρικῆς ἐνεργείας καὶ ὁ τῆς χημικῆς εἶνε ἀνάλογοι τῆς μάζης (τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων), ἔπειτα ὅτι ἐν ταῦθα εἶνε ἴσοι, ἐπομένως, ἴσῃ οὕσης καὶ τῆς ὅλης ἐνεργείας, ἴσοι θέλουσιν εἶσθαι καὶ οἱ παράγοντες ἐντάσεως τῶν δύο ἐνεργειῶν, ἡ ἡλεκτρογενετικὴ δύνα-

(1) Mathemat. und naturw. Mittheilungen der Berl. Acad. 4, 7 (1882).

(2) Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris 1824

μις καὶ ἡ χημ. συγγενεία, ἐπομένως ἡ ἡλεκτρογενετικὴ δύναμις ἀμφιδρόμου ἡλεκτρ. στοιχείου παρέχει ἡμῖν τὸ μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας τῶν σωματίων, ἅπαντα συνιστῶσι τὸ ἡλεκτρ. στοιχείον.

Ἡ ἀρχὴ αὕτη ἐνῶ ἀφ' ἐνὸς παρέχει ἡμῖν τὸ μέτρον τῆς χημ. συγγενείας διὰ τῆς μετρήσεως τῆς ἡλεκτρογενετικῆς δυνάμεως ἐπὶ τῶν τοιούτων—οὐχὶ δυστυχῶς λίαν συγχῶν—ἀντιδράσεων, δύναται τανάπαυιν νὰ μὲν χρησιματικῶς πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς ἡλεκτρογενετικῆς δυνάμεως, διὰ τῆς μετρήσεως τῆς χημικῆς ἐνεργείας, ὅπου τοῦτο εἶνε κατορθωτόν.

Πρῶτος ὁ Helmholtz (†) τῷ 1877 ἐπεχείρησε ἐκ τῆς θεωρίας ταύτης ἀγόμενος ἐν εὐρῇ τὴν ἡλεκτρογενετικὴν δύναμιν ἡλεκτρικοῦ στοιχείου, διὰ τοῦ ὑπολογισμοῦ τῆς ἐντάσεως τῶν ἰόντων τῶν ἐν τῷ στοιχείῳ ἀνισοπέδικων διαλύσεων· βραδύτερον δὲ ὁ Nernst (3), ἐπὶ τῆς θεωρίας τῶν ἰόντων ἐρεθόμενος, ἐπέτυχε δι' ἐξόχου θεωρητικῆς καὶ πειραματικῆς ἐργασίας, ν' ἀποκαλύψῃ ἡμῖν πλήρως τὸ μυστήριον τοῦ ὑπολογισμοῦ τῆς σπουδαιότητος ταύτης ἐν τῇ φυσικῇ καὶ χημικῇ ποσότητος.

Ἐπειδὴ ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἡλεκτρογενετικῆς δυνάμεως ἀμφιδρόμου ἡλ. στοιχείου, δύναται εἰς πολλὰ νὰ διαφανίσῃ ἡμᾶς ἐπὶ τοῦ ἡμετέρου θέματος τῆς χημ. συγγενείας, θέλομεν δι' ὀλίγων ἐκθέσει τὴν θεωρίαν τῶν τοιούτων ἡλ. στοιχείων, συμφώνως πρὸς τὰς νεωτάτας τοῦ Nernst ἐργασίας, ὡς καὶ τὴν μέθοδον τοῦ ὑπολογισμοῦ τῆς δυνάμεως αὐτῶν· πρὸς τοῦτο θέλομεν λάβει ὡς πρότυπον ἡλεκτρικὸν τι στοιχείον ἀμφιδρόμον, τὸ τοῦ Δανιήλ.

Ἐν τῷ στοιχείῳ τοῦ Δανιήλ



ἡ χημικὴ ἀντίδρασις ἥτις προκαλεῖ τὸ ἡλ. ρεύμα παρίσταται διὰ τῆς ἐξισώσεως



Ὁ ἐστὶ ὁ ψευδάργυρος ἐκδιώκει τὸν χαλκὸν ἐκ τῆς διαλύσεως τοῦ θεικοῦ χαλκοῦ, ὅστις πορεύεται εἰς τὸν θετικὸν πόλον, ἀπο-

(1) Wiedem. Annal. 3, 201 (1878).

(2) Zeitsch. für phys. Ch. 4, 129 (1889).

ταλλα προσδιορισθῆ, μετρῶντες τὴν ἤλεκτρ. δύναμιν Η, δυνάμεθα ἀσφαλῶς νὰ εὐρωμεν τὰς ὁσμωτικὰς πιέσεις π_1 ἢ π_2 , αἰτίας ἐξαρτῶνται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐν τῇ διαλύσει ἰόντων, εἰς ἅτινα ὡς εἶδομεν, ἀποδίδονται αἱ πλείσταί καὶ κυριώταται τῶν ἀντιδράσεων.

Ἐντεῦθεν εἶνε προφανές ὅτι ἡ μέτρησις τῆς ἤλεκτρ. δυνάμεως στοιχείου τινὸς δύναται ἀπλετοῦ νὰ γύσῃ φῶς ἐπὶ τοῦ ζητήματος τῆς χημ. συγγενείας, διότι οὕτω δυνάμεθα νὰ εὐρωμεν, ὑπὸ μεγάλῃ τῆς μεθόδου εὐαισθησίᾳ, τὸν ἀριθμὸν τῶν ἐν τινι διαλύσει ὑπαρχόντων μεταλλικῶν ἰόντων, εἰς περιστάσεις καθ' ἃς ἕνεκα τοῦ ἐλαχίστου ἀριθμοῦ αὐτῶν, οὐδεμία ἄλλη χημικὴ μέθοδος δύναται νὰ δείξῃ τὴν ὑπαρξίν αὐτῶν· διότι τοῦ π_2 μένοντος τοῦ αὐτοῦ, ὅσον τὸ π_1 γίνεται μικρότερον, ἐπὶ τοσούτου ἡ ἤλεκτρ. δύναμις τοῦ στοιχείου αὐξάνει· εἶνε δὲ τὸ π_1 λίαν μικρὸν (1ον). Ἐπὶ τῶν δυσδιαλυτῶν ἀλάτων καὶ δὴ τῶν ἀδιαλύτων λεγομένων (2ον). Ἐπὶ τῶν διπλῶν καὶ ἐν γένει πολυπλόκων ἀλάτων ὡς π. χ. τοῦ διπλοῦ ἄλατος $KAgCy_2$, ὅπερ διίσταται κατ' ἀρχάς εἰς K καὶ $AgCy_2$ καὶ περαιτέρω κατ' ἐλάχιστον μόνον μέρος εἰς Ag καὶ Cy_2 . Ἐὰν ἐν στοιχείῳ τινι ἔχομεν ἰμβεβαπτισμένον Ag εἰς τοσούτον ἄλλας, ἡ ἤλεκτρ. δύναμις θὰ ἐξαρτῆται ἐκ τοῦ ἐλαχίστου ἀριθμοῦ caeteris paribus—τῶν ἐκ τῆς διαστάσεως $AgCy_2$ προσχομέων ἰόντων Ag.

Ἐκ τούτων ἴπεται, ὅτι ὅσον ἀδιαλυτώτερον ἔλας τι, ἐπὶ τοσούτον μειζων ἔσται ἡ ἤλεκτρ. δύναμις τοῦ στοιχείου, καὶ ὅταν ἀδιαλύτου τινὸς ἄλατος ἡ κεκορησμένη διάλυσις περιέχῃ ἀριθμὸν ἰόντων μειζονα ἢ πολυπλόκων τι ἄλλας τοῦ αὐτοῦ μετάλλου, τὸ πρῶτον πρέπει νὰ διαλυεταῖ ὑπὸ τοῦ δευτέρου, ἄτε μὴ δυναμένου νὰ ὑπάρξῃ ἐν τῇ διαλύσει ἀριθμοῦ ἰόντων μειζονος τῶν ὑπὸ τοῦ δευτέρου διασταμένων. Οὕτω λ. χ. ὁ χλωριούχος καὶ βρωμιούχος ἄργυρος διαλύονται ἐν τῷ ὑποθεϊδῷ νατρίῳ, μεθ' οὗ σχηματίζουσι διπλοῦν ἄλας, οὐχὶ δὲ καὶ ὁ ἰωδιούχος, ὅστις διαλύεται ἐν τῷ κυανίουχῳ κάλι, ἐν φῶ μείνει ἀδιάλυτος ὁ θειοῦχος, ἰσομένως ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων ἄργυρου καὶ συνεπῶς ἡ ἤλεκτρ. δύναμις τῶν ἀναλόγων στοιχείων, δέον νὰ αὐξάνῃ κατὰ τὴν σειράν, χλω-

ριούχος, βρωμιούχος, ὑποθεϊδης, ἰωδιούχος, κυανίουχος, θειοῦχος ἄργυρος· ἐπὶ τῶν ρηθέντων ἀλάτων ἱεραματιῖθη ὁ Ostwald (*) καὶ εὐρε τὴν ἤλεκτρογερτικὴν δύναμιν τοῦ ἄργυρου ἐν τοῖς ἄλλας τούτοις καθ' ἣν ἐγγράψαμεν σειράν πράγματι αὐξάνουσιν.

Βραδύτερον ἡμῆς (**) ποικιλαντες τὰ πειράματα ταῦτα καὶ ἐπεκτείναντες αὐτὰ ἐπὶ ὄλων τῶν ἀδιαλύτων καὶ πολυπλόκων ἀλάτων τοῦ ἄργυρου, τοῦ χαλκοῦ, ὑποχαλκοῦ, τοῦ μολύβδου, τοῦ νικελίου καὶ τοῦ κοβαλτίου κτλ. διὰ πολλῶν μετρήσεων, ἐν οἷς δι' ἰδίας μεθόδου προσδιορίζετο καὶ ἡ σχετικὴ δυσδιαλυτότης τῶν ἀλάτων αὐτῶν, ἀπειδείξαμεν πλήρως τὸ κύρος τῆς θεωρίας ταύτης· παραθέτομεν ὧδε καὶ πίνακα τῶν ἐπὶ τῶν ἀλάτων τοῦ ἄργυρου μετρήσεων ἡμῶν.

Διάταξις ἀλάτων ἂ- Διάταξις ἀλάτων Ἐλεκτρ. δυνάμεις Ἀραιώσεις εἰς λίτρα,
 ναιόγους τῆς ἤλεκτ. ἀναλόγους τῆς δυο- εἰς βόλτια τοῦ ἀργύ- ἐν ἡ θῆάνει εἰς τὸ
 δυνάμεως δαλυτότητος ρου ἐν ἑκάστῳ ἔλατι ὅταν δ' σχηματισθῇ
 ζήματος

KNO_3	KNO_3	0.102	200
$K_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_2O_7$	0.173	400
$NaHCO_3$	$NaHCO_3$	0.200	1000
K_2CrO_4	K_2CrO_4	0.290	2500
Na_2SO_3		0.302	
Na_2PO_4	Na_2PO_4	0.341	3000
CCL	KCL	0.464	4000
NH_3		0.525	
KBr	KBr	0.603	8000
$S(NH_4)_2$		0.611	
$Na_2S_2O_3$		0.657	
KJ	KJ	0.836	12000
KCy		1.180	
K_2S	K_2S	1.310	> 12.000

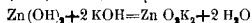
Τὸν ἕτερον πόλον ἀπέτιλει Ag ἐν $AgNO_3$ καὶ οὐ μόνον ὁ

(1) Lehrbuch der all. Chem. II. 1, 882 (1893).

(2) Zeitsch. f. ph. Ch. 12, 298 (1893).

ἀριθμὸς τῶν ἰόντων ἀλλὰ καὶ τὸ εἶδος αὐτῶν, ὡς ἐν τῇ ρηθείᾳ πραγματεία ἡμῶν εἰδείξαμεν, εἶνε δυνατόν νὰ προσδιορισωμεν (1), ὡς κατὰ τὸν σχηματισμὸν πολυβασικῶν ἀλάτων οὕτω π.χ. ἐπιτῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ μολύβδου, ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις δὲ ἔμεινε σταθερὰ, ἀλλὰ ἐντὸς μικροῦ χρόνου βαθμηδὸν κατέπιπτε, διότι, ὅταν ἀναμιζῶμεν εὐδιάλυτον τι ἄλας χαλκοῦ ἢ μολύβδου, μετὰ οὐδετέρου ἀνθρακικοῦ καλλίου, δὲν σχηματίζεται οὐδέτερος μόνον ἀνθρακικός χαλκός ἢ μολύβδος, ἀλλὰ πρὸς τούτοις καὶ βασικά τῶν ρηθέντων μετάλλων ἄλατα· ὡς ἐκ τῶν πειραμάτων ἡμῶν ἐμφαίνεται, κατ' ἀρχὰς μὲν σχηματίζεται οὐδέτερον ἄλας, ἀμέσως δὲ ὀλονὲν αὐξάνει ὁ ἀριθμὸς τῶν σχηματιζομένων βασικῶν ἀλάτων, φθάνων ὀρίον τι ἐντὸς 1—2 ὥρῶν περιλαμβανόμενον· ὁ ἀνθρακικός ἄργυρος, παρ' ᾧ μόνον ὁ τοῦ κανονικοῦ ἄλατος σχηματισμὸς εἶνε δυνατός, ἔδωκε τούναντιον σταθερὰς τιμᾶς.

Πολὺ περιεργότερον εἶνε τὸ φαινόμενον παρὰ τῇ ψευδαργύρῳ ἐν καυστικῇ κἄλει ἢ νάτρῳ ὑφ' ἡμῶν, εἰς βραδύτερον ἐκτελεσθέντα ὅμοια πειράματα παρατηρηθέν. Ὡς γνωστὸν ἄλας τι τοῦ ψευδαργύρου, οἷον $ZnSO_4$, μετὰ καυστικῶν ἀλκαλίων, καθιζάνει ὕδροξειδιον ψευδαργύρου· τὸ τελευταῖον τοῦτο ἐν περισσεῖα καυστικοῦ ἀλκάλειος ἀναδιαιλεῖται, σχηματιζομένου διπλοῦ ἄλατος καλλίου καὶ ψευδαργυροξειδίου, κατὰ τὴν ἀντιδράσιν.



Κατὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἠλεκτρ. δυνάμεως ψευδαργύρου ἐντὸς ὕδροξειδίου τοῦ καλλίου ἢ τοῦ νατρίου, παρετηρήσαμεν ὅτι αὕτη ἦτο πολὺ μικροτέρα τῆς κατὰ τὴν θεωρίαν ἀπαιτουμένης, καὶ ἀσταθεστάτη, ἐν ἐλαχίστῳ χρονικῷ διαστήματι καταπίπτουσα σημαντικῶς.

Οὕτω π.χ. ἠλεκτρ. στοιχεῖον ἐκ ψευδαργύρου εἰς θεικὸν ἄλας αὐτοῦ 0.1 κανον. ἀφ' ἐνὸς καὶ ψευδαργύρου εἰς ὕδροξειδιον νατρίου ὁμοίως 0.1 κανον. ἀφ' ἑτέρου συνισταμένη, ἐρέθη ἡ ἠλεκτρ. δύναμις 0.857 volt., εὐθὺς ἀμέσως μετέπεισον εἰς 0.844, 0.779, μετὰ 5 λεπτὰ ἐρέθη 0.679, μετὰ μίαν ὥραν 0.609, μετὰ 2 1/2 0.531

(1) Zeit. f. ph. Ch. 12, 312 (1893).

μετὰ 24, 0.549, ἐφ' ἡμῶς συμφώνως τῇ θεωρίᾳ ἀνεμόμενον ἠλεκτρικὴν δύναμιν ἀνωτέραν τῶν 1.5 Volt ἢν ἴδαξε τὸ αὐτὸ σύστημα ἐφ' ἀντι KOH εἶχομεν KCy· ἐπιπεθεὶ νὰ εὐρωμεν ἀνωτέραν ταύτης κατ' ὅσον τὸ εἰς KCy ἄλας Zn, διαλύεται ἐν KOH, ἐπομένως ἐνέχει μείζονα ἀριθμὸν ἐλευθέρων Zn ἰόντων.

Τὴν ἀνωμαλίαν ταύτην ἐξηγήσαμεν δεχθέντες ὅτι ἐν τῇ ἀραιώσει ταύτῃ 0.1 καν. KOH, τὸ διπλοῦν ἄλας τοῦ ψευδαργύρου μετὰ τοῦ KOH ἀπουσιάζεται, ἵνα ἴδωμεν ἂν ἡ ἐξήγησις ἡμῶν εἶνε ἀκριβῆς ἐλάβομεν διαλύσεις KOH διαφόρου πυκνότητος καὶ εὐρωμεν τὰς ἐξῆς ἠλεκτρ. δυνάμεις.

Διάλυσις KOH		Παρατηρηθεῖσα ἠλεκτρ. δύναμις εἰς βόλτια
2	Κανονικὴ	1.400
1	»	1.375
0.5	»	1.348
0.2	»	1.384
0.15	»	1.334
0.125	»	0.887
0.125	» μετὰ 5 λεπτὰ	0.689
0.125	» » 10 »	0.621
0.1	»	0.658
0.1	» » 1 ὥραν	0.600
0.1	» » 20 ὥρας	0.476

Αἱ ὑπὸ τῆς θεωρίας προβλεπόμεναι κατὰ ταῦτα χημικαὶ μεταβολαὶ εἶνε αἱ ἐξῆς.

Τὸ διπλοῦν ἄλας τοῦ Zn (OH)₂ μετὰ τοῦ KOH, ἀπουσιάζεται ἐν συνήθει θερμκρασίᾳ, εἰς πυκνὰς μὲν διαλύσεις κατ' ἐλαχίστον μόνον, ὅταν ὁμοίως ἡ διάλυσις φθάσῃ μεταξύ 0.125 καὶ 0.15 καν., ἢ ἀποσύνθεσις αὕτη γίνεσθαι ταχέια καὶ ὑπὸ μεγάλῃν κλίμακα.

Τὸ δι' ἠλεκτρικῆς ὁδοῦ ἐξαγόμενον τοῦτο ἠβελήσαμεν καὶ ἀναλυτικῶς νὰ πιστώσωμεν.

Εἶνε ἤδη γνωστὸν, ἐκ τῆς ἀναλυτικῆς χημείας, ὅτι ἀρμιαί

ποιαύται διαλύσει $Zn(OH)_2$ εἰς KOH ἀποσυντίθενται *θερμοκρασίως* θερμανθῶσι, καταβυθίζομένου λευκοῦ ZnO , οὐχὶ όμως και ἐν ψυχρῷ· ἡμεῖς τὸ πρῶτον ἠβελήσαμεν νὰ εὐρωμεν ἐν ὁποίᾳ ἀραιώσει διὰ θερμάνσεως συμβαίνει ἡ ἀποσύνθεσις αὐτῆ· εὐρωμεν δὲ ὅτι κατὰ τὴν μέγχι ζέσεως θέρμανσις τοιούτων διαλύσεων, ὅταν μὴν αὐταὶ ἔχωσι πυκνότητα κατ' ἀνώτατον ὅρον 0.1—0.125 κανον. ἐπίρχεται ἀφθονος και ἄμεσος καθίζησις ZnO , ὅταν δὲ ἔχωσι 0.5 καν. και ἄνω πυκνότητα, οὐδὲμία τοιαύτη παρατηρεῖται· τοῦτο συμφωνεῖ ὡς βλεπομέν μετὰ τῶν ὑπὸ τῆς ἠλεκτροχημικῆς θεωρίας προβλεφθέντων πληρέστατα· ἔμενον οὕτω και ἐυρωμεν ἂν και ἐν τῇ συνήθει θερμοκρασίᾳ συμβαίνει ἡ τοιαύτη ἀποσύνθεσις· και ναὶ μὴν τοιαύτη ἄμεσος δὲν εἶχε παρατηρηθῆ ἀλλ' ἦτο δυνατόν νὰ συμβαίη βραδεῖα και ἀφανῆς, οὕτως εἰσίν, διὰ θερμάνσεως δὲ ἀπλῶς ἐπιταχυομένη. Πρὸς ἀποδείξιν τούτου ἰμρητικῶς κλεισμένα φιαλίδια ἐπληρώσαμεν διὰ διαλύσεων τοιούτων 0.1, 0.25, 0.5, 1 κανονικῶν και ἀφήσαμεν αὐτὰ ἥρεμα ὑπὸ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου· μετὰ 15 ὥρας παρατηρήσαμεν ἐν τῷ φιαλιδίῳ μὲ τὴν 0.1 καν. διάλυσιν ἄφθονον ἴζημα *κρυσταλλικόν* ἐκ κρυσταλλιδίων ZnO , οὐδὲν δὲ ἐν τοῖς λοιποῖς, 24 ὥρας βραδύτερον παρατηρήσαμεν και ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ φιαλιδίου τοῦ περιέχοντος τὴν 0.25 καν. διάλυσιν. Ἐλαφρὸν ἀπόθεμα κρυσταλλιδίων. Ἐν τῷ φιαλιδίῳ τῆς 0.5 καν. διαλύσεως μόλις μετὰ 12 ἡμέρας ἠδυνήθημεν ἐλάχιστον θόλωμα νὰ διακρίνωμεν· αἱ λοιπαὶ διαλύσεις 1 και 2 καν. και μετὰ παρέλθουσιν 1 $\frac{1}{2}$ μηνὸς οὐδεμίαν εἰδῆσαν ἀποσύνθεσιν. Τρίτῃ τέλος ἀποδείξις τῆς ἀληθείας τῆς θεωρίας ἡμῶν ὑπῆρξεν ἡ ἐξῆς· ἀφοῦ ἡ δύναμις τῶν μὴν ἀραιῶν διαλύσεων ἦτο περίπου 1 βόλτιον, τῶν δὲ πυκνῶν 1.3—1.5, ἐπειτα συμφώνως πρὸς τὰ ἄνω ρηθέντα, ὅτι αἱ ἀραιαὶ διαλύσεις πρέπει ν' ἀναδιαλύωσιν τὰ δυσδιάλυτα ἄλατα ὅσα ὑπὸ ἀναλόγου περιστασέως ἔχθωσι μεζῶνα ἀριθμὸν ἰόντων ἐν τῇ διαλύσει, ἦτοι εἰδῆσαν μεζῶνα ἠλεκτρ. δύναμιν, και τούναντιον· ἦτοι ἐπειδὴ αἱ γενόμεναι διάφοροι μετρήσεις ἐπὶ τῶν ἀλάτων τοῦ ψευδαργύρου ἔδωσαν ἡμῖν τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα.

Zn	αἰς	$K_2FeC_2O_6$	=	0.615	Volt.
»	»	K_2CrO_7	=	0.710	»
»	»	$K_4FeC_2O_6$	=	0.759	»
»	»	Na_2PO_4	=	0.790	»
»	»	$NaCHO_3$	=	1.061	»
»	»	K_2S	=	1.081	»
»	»	KCy	=	1.485	»

Ἐπρεπε τὸ μὴν ὑποσπιδροκαιοῦχον, σπιδροκαιοῦχον, χρωμικῶν και ρωσφορικῶν ἄλας νὰ διαλύωνται ἐν ἀραιῇ διαλύσει KOH , τὸ δὲ θειοῦχον και ἀνθρακικὸν ἐν πυκνῇ μόνον· οὕτω και συνῆθη· διάλυσιν 0.1 καν. KOH διέλυσε τὰ πρῶτα, οὐχὶ δὲ τὰ δεύτερα, ἅτινα διέλυσε διάλυσιν κανονική· τὸ κριοαιοῦχον ἄλας μόνον ὑπὸ πυκνοτέρως ἐτι διαλύσεως KOH διελύθη.

Βλεπομέν ἐκ τῶν ὀλίγων τούτων πόσον δύναται και μεζ χρησιμύση ἡ μέτρησις τῆς ἠλεκτρικῆς δυνάμεως πρὸς ἔρευνας τῶν φαινομένων τῆς χημικῆς συγγενείας, ἔνκα τῆς ἀκριθείας δὲ και εὐαισθησίας αὐτῆς δύναται και ποσοτικῶς νὰ μεζ βοηθήση, ὡς εἰδείξεν ὁ Oswald, πρὸς εὐρεσιν τῶν ἐν τινι οὐσίᾳ ὑπαρχόντων ἰόντων, ἀπλῶν ἢ πολλαπλῶν ἀλάτων (*), ὁ Behrend ὑπολογίσας τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰόντων Hg ἐν τινι δυσδιάλυτῷ ἄλατι αὐτοῦ, και ἐφαρμόσας τὸ ἠλεκτρόμετρον ὡς δείκτην ἐπὶ ὄγκομετρήσεων, ὁ Goodwin (**) προσδιορίσας διὰ τῆς ἠλ. δυνάμεως τὴν διαλυτότητα τῶν δυσδιάλυτων ἀλάτων και ἄλλοι. Δύναται μάλιστα διὰ καταλλήλου ἐφαρμογῆς ἡ εὐρεσις τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως νὰ μεζ χρησιμύση ὡς μέθοδος ποσοτικῆς ἀναλύσεως. Πρὸς τοῦτο νομίζομεν ὅτι οὕτωσιν δυνάμει ἀπλούστερον νὰ ἐργασθῶμεν.

Διακρίνομεν ἐν χημροσταθμικῇ ριάλῃ τὴν διάλυσιν τοῦ μεταλλου π. χ. οὕτωσιν πρόκειται νὰ προσδιορίσωμεν τὴν περιεχομένην ποσότητα, ἔστω μολύβδου, ἐν νιτρικῷ ὀξει και κατασκευάζομεν ἠλεκτρικὸν τι στοιχεῖον ἀποτελούμενον ἐκ μολύβδου, τῆς

(1) Lehrbuch der. al. Ch. II, 1. 881.

(2) Zeit. f. phys. Ch. 11, 4 (1893).

(3) Zeit. f. phys. Chem. 10, 577 (1894).

ὕπὸ ἀνάλυσιν διαλύσεως τοῦ νιτρικοῦ μολύβδου, ἑτέρας διαλύσεως νιτρικοῦ μολύβδου γνωστῆς περιεκτικότητος καὶ τέλος πάλιν μολύβδου μεταλλικοῦ κατὰ τὰ ρηθέντα ἢ ἕλεκτρ. δύναμις τοῦ τοιοῦτου στοιχείου ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς διαφόρου ὁσμωτικῆς τάσεως τῶν ἰόντων, ἧτοι τῆς διαφόρου πυκνότητος τῶν διαλύσεων τῶν ἀλάτων, διότι ἐν τῷ ἀνωτέρῳ τύπῳ

$$H = \frac{0.0002}{v_1} T \log \frac{\pi_1}{\pi_2} + n_2 + \frac{0.0002}{v_2} T \log \frac{\pi_3}{\pi_4} + n_4$$

$v_1 = v_2$, $\pi_1 = \pi_2$, $n_2 = 0$, $n_4 = 0$, $\pi_3 = \pi_4$ γνωστῶν, ἐπομένως μόνον π_1 μένει ἀγνωστὸν διὰ τῆς μετρήσεως ὁμοῦ τοῦ H, ἧτοι τῆς ἕλεκτρ. δυνάμεως τοῦ στοιχείου καὶ τοῦτο γίνεταί γνωστὸν, εἴτι ὁμοῦ ἀπλούστερον εἶνε ἐκ τινος κυλίνδρου χωροσταθμημένου, νὰ χύνωμεν τόσον ὕδωρ εἰς τὸν πόλον ἐν ᾧ ἡ διάλυσις τοῦ ὠρισμένης περιεκτικότητος νιτρικοῦ μολύβδου, μέχρι οὗ ἡ ἕλεκτρ. δύναμις τοῦ στοιχείου γένηται ἴση τῷ 0.

Τότε θέλομεν εἶχει $\pi_1 = \pi_2$, ἐν ἄλλοις λόγοις ἡ ζητούμενη πυκνότης τῆς διαλύσεως τοῦ νιτρικοῦ μολύβδου ἔσται ἴση μὲ τὴν τῆς ἑτέρας διαλύσεως ἢς ἡ πυκνότης ταυγάει γνωστῆ.

Τὸν τρόπον τοῦτον τῆς ἐφαρμογῆς τῆς μετρήσεως τῆς ἡλ. δυνάμεως πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν σώματός τινος, γενικῶς μόνον ὑποδεικνύομεν ἐνταῦθα, μὴ δυνηθέντες εἰσεῖτι, ἕνεκα τῶν παρ' ἡμῖν δυσχερειῶν πρὸς κατάρτισιν συσκευῆς καταλλήλου διὰ τοιαύτας μετρήσεις, καὶ πειραματικῶς νὰ ἐπικυρώσωμεν τὴν τοιαύτην ἐφαρμογὴν ὅπως ὁδηγοῦν τὸ πρᾶγμα εἶνε πρόδηλον, δεῖται ὁμοῦ, πρὸς ἀποφυγὴν πολλῶν ἐπιπαραλῶν ἐν μέρει ὑπολογισμῶν, διαλύσεων ἐν αἷς δὲν ὑπάρχει ἄλλο τι ἄλλας κοινὸν τι ἔχον ἰὸν καὶ μεταβάλλον ἐπομένως τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως τοῦ διαλύματος.

Ἡ δυνάμεθα ν' ἀπομπκύνωμεν τὰ παραδείγματα δι' ὧν ἐνδείκνυται ὁ μέγας σύνδεσμος τῶν ἡλεκτρικῶν μὲ τὰ χημικὰ φαινόμενα, ἀλλὰ νομίζομεν τὰ ρηθέντα ἀρετὰ. Τὸν στενὸν σύνδεσμον τῶν δύο τούτων φαινομένων ἐπέκρηθ' ὁ Ostwald μὲ μεταχειρισθῆναι πρὸς εὔρησιν ὀργάνου, ὅπερ *χημόμετρον* (!) ἐκάλεσε, δι' οὗ ὡς διὰ

τοῦ θερμομέτρου μετράται ἡ θερμοκρατικὴ ἔντασις, διὰ τοῦ μανομέτρου ἢ τᾶσις τῶν ἀτμῶν, οὗτω νὰ μετράται διὰ τοῦ ρημομέτρου ἡ χημικὴ ἔντασις, ἧτοι ἡ χημικὴ συγγένεια δύο σωμάτων διὰ τοιοῦτου ὀργάνου ἠδυνάμεθα λ. χ. πρὸ τῆς μίξεως δύο σωμάτων νὰ γνωρίζωμεν ἂν ταῦτα ἔχουσι χημ. συγγένειαν πρὸς ἄλληλα ἢ οὐ· δυστυχῶς, ὡς ἀνω εἶπομεν, ἡ χ. συγγένεια τῶν διαφόρων σωμάτων δὲν εἶνε συκριτή, ἀρα ἔσπερι νὰ ἔχωμεν τόσα χημόμετρα ὅσα καὶ διάφορα σώματα· ἐν τῇ περιπτώσει ὁμοῦ καθ' ἡν ἡ χημ. ἐνέργεια μεταβάλλεται εἰς ἡλεκτρικὴν, δύναται τὸ ἡλεκτρόμετρον νὰ μᾶς χρησιμεύσῃ ὡς *χημόμετρον*, ἐπειδὴ δι' ἡ περιπτώσεως αὐτῆς μόνον παρ' ἡλεκτρολύσεως εἶνε δυνατὴ, παρὰ τούτοις, δυνάμεθα ἐπιζητῆς διὰ τοῦ ἡλεκτρομέτρου, καταπιεάζοντες καταλλήλως στοιχεῖον ἡλεκτρικὸν ἐν ᾧ νὰ περιέχωνται δύο ἡλεκτρολύται, νὰ γνωρίζωμεν ἂν οὗτοι ἔχουσι χ. συγγένειαν πρὸς ἀλλήλους ἢ οὐ· εἶνε δὲ ἡ μέθοδος αὐτῆς λίαν εὐαίσθητος, καθ' ὅσον, ὡς γνωρίζομεν, τὰ ἰόντα ἔχουσι τὴν ἰκανότητα νὰ φορτίζωνται μὲ μέγιστον ἡλεκτρικὸν φορτίον, οὕτως ὥστε καὶ ἡ παρουσία ἀπειραχίστων ἰόντων, ὧν τὴν ὑπερξίν οὐδέμια ἄλλη χημ. μέθοδος θεὰ ἠδυνάτο νὰ προδώσῃ, ἀρεῖ νὰ προκαλέσῃ ἡλ. ρεύμα.

Ἡ ἐφαρμογὴ ὁμοῦ τοῦ ἡλεκτρομέτρου ὡς μέσου πρὸς μέτρησιν ἢ ἔρευσαν ἀπλῶς τῆς χημ. συγγένειας περιορίζεται λίαν, ὡς ἐκ τοῦ γεγονότος εἶτι δὲν δύναται πάσα χημ. ἀντίδρασις νὰ ἀναπέθῃ ἡλεκτρογενετικὴν δυνάμιν, ἀλλὰ μόνον αἱ ἀμείωσις κατὰ τὰ ἡλεκτροδία χωροῦσι ἀντιδράσεις· οὕτω λ. χ. ἡ σπουδαιστάτη ἀντίδρασις τοῦ σχηματισμοῦ ἀλάτων ἐξ ὀξέων καὶ βάσεων, οὐδὲ ὅμοῦ δύναται νὰ ἀναπτύξῃ ἰσοδύναμον ἡλεκτρικὸν φαινόμενον, καθ' ὅσον ἐν τῷ φαινόμενῳ τούτῳ οὐδέμια σχεδὸν μεταβολὴ ἐπέρχεται τῆς καταστάσεως τῶν ἰόντων. Ὅπως ὁδηγοῦν ὁμοῦ εἶνε προφανεστάτη ἡ σχέσις τῶν ἡλεκτρικῶν καὶ χημικῶν φαινομένων, καὶ ἂν ἡ σπουδῆ τῆς ἡλεκτρογενετικῆς δυνάμεως τῶν στοιχείων δὲν δύναται εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις νὰ μᾶς γνωρίσῃ ἀκριβῶς τὴν φύσιν τῶν ἐν αὐτοῖς χωροῦσαν χημικῶν ἀντιδράσεων, τὰ ἡλεκτρολυτικά ὁμοῦ φαινόμενα παρέχουσιν ἡμῖν πολλὰς νύξεις πρὸς ἐπάνοδον εἰς τὰς

(1) Zeit. f. phy. Ch. 18, 399 (1894).

ἀρχικῶς ὑπὸ τοῦ Davy καὶ Berzelius ἐξενεχθείσας θεωρίας τῶν ἠλεκτροχημικῶν τῶν σωμάτων ὁμοίων.

Ὁ μέγας Helmholtz (1) ἐσχάτως δὲν ἄκνησεν ἐν τινὶ ἐπιστημονικῇ διαλέξει νὰ ὑποδείξῃ ἐν γενικαῖς γραμμαῖς τοιαύτην τινὰ ἠλεκτροχημικὴν θεωρίαν πρὸς ἐξήγησιν τῶν φαινομένων τῆς χημικῆς συγγενείας.

Δυστυχῶς ὅμως ἡ τοιαύτη θεωρία δὲν δύναται ἐπὶ πολὺ νὰ ἔκκεταθῆ, χωρὶς νὰ συναντήσῃ ἀνυπερέβλητα προσκόμματα, χωρὶς νὰ ἔλθῃ εἰς ἀντιφάσεις ἢ νὰ σταματήσῃ πρὸ ἐντέλως δυσεξηγήτων γεγονότων· ἂν ἡ σύστασις ἀλατὸς τινος δύναται νὰ ἀποδοθῆ εἰς τὴν ἑνωσιν ἠλεκτραρνητικοῦ στοιχείου μετ' ἠλεκτροθετικοῦ τοιοῦτου, πρὸς ἀποτελέσειν οὐδὲτέρου ἀνηλεκτρικοῦ σώματος, ἀλλ' ἡ σύστασις τοῦ μορίου τοῦ χωρίου φερ' εἰπεῖν, δὲν δύναται μετὰ τῆς αὐτῆς εὐκολίας νὰ ἐξηγηθῆ ὡς ἑνωσις ἠλεκτροθετικοῦ ἀτόμου χλωρίου μετ' ἠλεκτραρνητικοῦ τοιοῦτου, καθ' ὅσον μέχρι τοῦδε μόνον ἠλεκτροθετικὰ ἄτομα χλωρίου γνωρίζομεν ταύτην ἐφέρομεν τὴν ἀντίρρησιν ὡς μίαν τῶν πλείττων ὅσας ἀδυνατεῖ πρὸς τὰ νῦν γνωστὰ καὶ παραδεδομένα νὰ παρακάμψῃ ἢ τοῦ Helmholtz ρηθεῖσα ἢ ἄλλῃ τις ὅμοια ἠλεκτρολυτικῆ θεωρία.

Τὰ ζητήματα ταῦτα τὰ θίγοντα τὴν ἀμεινον ἐξήγησιν τῶν φαινομένων τῆς χημικῆς συγγενείας, χρῆζουσι μάλλον εὐρυτέρου καὶ ὁμαλωτέρου πεδίου ἐπιστημονικοῦ ἵνα ἀνακύψωσι· τὸ γὰρ νῦν πέπει· ν' ἀρκεσθῶμεν εἰς ὅσας θετικὰς γνώσεις προσεπορίσθημεν ἐπὶ τοῦ ζητήματος διὰ τῶν ἀθανάτων ἐργασῶν τοῦ Berthollet, Guldberg καὶ Waage, van't Hoff, Arrhenius, Ostwald, Gibbs κτλ. ἂν θελήσωμεν ταχύτερον τοῦ δέοντος νὰ προχωρήσωμεν περαιτέρω, πιθανὸν νὰ περιδῶμεν τῆς ἀσφαλῆς ὁδοῦ τὴν διεύθυνσιν καὶ νὰ πλανηθῶμεν, τοῦναντίον δὲ ἂν ἀκολουθήσωμεν μετὰ προσοχῆς τὴν ἢ οἱ σοφοὶ οὗτο· ἐχάραξαν θετικὴν πορείαν, δυνάμεθα νὰ ἐλπίζωμεν ὅτι ἴσως ἢ βράδιον θέλομεν φθάσει εἰς τὸ ποθητὸν τέρμα.

ΤΕΛΟΣ

ΠΙΝΑΞ ΤΩΝ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΜΕΡΟΣ Α΄.

Ἱστορικὴ καὶ κριτικὴ ἀνάπτυξις τῶν περὶ χημικῆς συγγενείας θεωριῶν.

I. Περὶ χημικῆς συγγενείας ἐν γένει.....	Σελ. 1
II. Πρῶται ἐρευναὶ περὶ χημικῆς συγγενείας.....	» 4
III. Ἡλεκτροχημικὴ θεωρία Davy-Berzelius.....	» 8
IV. Θερμοχημικὴ θεωρία.— Ἀξίωμα τοῦ μεγίστου ἔργου Berthelot-Thomsen.....	» 15
V. Ἐρευναὶ τῶν Guldberg καὶ Waage ἐπὶ τῆς χημικῆς συγγενείας.....	» 24

ΜΕΡΟΣ Β΄.

Συστηματικὴ τῶν φαινομένων τῆς χημικῆς συγγενείας ἐρευνα.

I. Χημικὴ στατικὴ ὁμογενῶν συστημάτων.....	» 31
II. » » ἑτερογενῶν ».....	» 42
III. Περὶ διαστάσεως τῶν ἀερίων.— Χημικὴ ἰσορροπία τῶν ἐν διαστάσει ἀερίων.....	» 54
IV. Θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τῶν διαλύσεων τοῦ Swante-Arrhenius.....	» 62
V. Συμπλήρωσις τῆς θεωρίας τῶν διαλύσεων τοῦ Van't Hoff διὰ τῆς θεωρίας τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως.....	» 70

(1) Voträge und Rede Braunschweig 1884. 12, 318.

VI. Χημική ισορροπία τῶν διαλύσεων	Σελ. 80
VII. Χημική κινήτικη	» 90
VIII. Σχετική χημική συγγένεια τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων	» 97
IX. Ἐξήγησις τῶν κυριωτέρων φαινομένων τῆς χημικῆς συγγενείας διὰ τῆς θεωρίας τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως. Σχηματισμὸς ἀλάτων.— Σχετικὴ χημικὴ συγγένεια.— Προδιαθετικαὶ καὶ καταλυτικαὶ ἰδιότητες τῶν ὀξέων καὶ βάσεων	» 109

ΜΕΡΟΣ Γ'.

Ἡ ἐνέργεια καὶ ἡ χημικὴ συγγένεια.

I. Σχέσις τῆς χημικῆς πρὸς τὴν θερμαντικὴν ἐνέργειαν	» 121
II. Σχέσις τῆς χημικῆς πρὸς τὴν ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν	» 132

ΠΑΡΟΡΑΜΑΤΑ

Ἐν σελ. 7 στιχ. 18 ἀντι Sättigungs- ἀνάγνωθι Sättigungs-

	capacität	»	capacität
» 14	» 15	»	πολυσυνθετοτατων
» 14	» 25	»	ὡς
» 15	» 4	»	Berthelot
» 22	» 8	»	ὑδροφορικου
» 25	» 31	»	πολυπλοκώτερον
» 26	» 33	»	ὀξῆς
» 29	» 32	»	1871
» 38	» 18	»	δι'
» 39	» 11	»	λάβωγεν
» 39	» 27	»	ἔφθανεν
» 40	» 24	»	τούτους
» 44	» 7	»	μετατροπῆς θερμοκρασίας μετατροπῆς
» 48	» 2	»	ἀνάλογος
» 48	» 5	»	συμπεριελήφθη
» 54	» 8	»	Daville
» 56	» 7	»	ἐφ' ὅτι
» 59	» 19	»	κ'
» 70	» 4	»	ἠλεκτρικῆς
» 81	» 9	»	ὑπερεκατοντάδος
» 88	» 25	»	K ₂
» 105	» 14	»	ὁμοως
» 115	» 10	»	ὀξέων

ἐν σελ. 11 στίχ. 71 ἀντὶ σχέσεως ὅ= ἀνάγνωθι σχέσεως ὀξέων
ξέων ἀσθενῶν » μετ' ἀσθενῶν βάσεων
βάσεων » ἠνωμένων
» 117 » 4 » σχέσις » σχάσις
» 117 » 14 » ἀνιλιθής » ἀνιλίνης
» 126 » 25 » ἐν ῶ » ἐν ῆ.

