

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικηθσα Ἐπιτροπή:

Κ. Ἀσκητόπουλος, Γ. Δρέκος, Μ. Δέφνερ, Γ. Σκόλος, Α. Χατζημητσάς, Γ. Τσιρώνης, Γ. Στάθης

Ἐνδράσεις στερεῶν σωμάτων*

Ἐν νέον πεδίων χημικῆς ἐρεύνης

Παραδείγματά τινα ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τὴν ὁποίαν εἶχον τὰ ἀποτελέσματα τῶν Σουηδικῶν ἐρευνῶν εἰς τὴν θεωρίαν καὶ εἰς τὴν πρᾶξιν, τόσον ἐν Σουηδία ὅσον καὶ εἰς ἄλλας Χώρας.

Ἐπὶ J. ARVID HEDVALL

Ἀκαδημαϊκοῦ καὶ καθηγητοῦ τοῦ Πολυτεχνείου τοῦ Göteborg Σουηδίας

Ἡ ὕλη δύναται νὰ ὑπάρξῃ εἰς τρεῖς καταστάσεις: τὴν στερεάν, τὴν ὑγρὰν καὶ τὴν ἀέριον. Ὅσον ἀφορᾷ τὰ στερεὰ σώματα, ἡ χρησιμοποίησις αὐτῶν εἶτε ὡς ἐτοιμῶν προϊόντων εἶτε ὡς συστατικῶν, τὰ ὁποῖα προορίζονται διὰ τὴν διεξαγωγὴν ἀντιδράσεων εἰς τὴν τεχνικὴν εἶτε τέλος ὡς καταλυτῶν ἢ προσροφητικῶν μέσων, καθορίζεται ὑπὸ τῶν φυσικοχημικῶν αὐτῶν ἰδιοτήτων. Ἐν τούτοις γενικαί καὶ συστηματικαὶ ἐρευναι, ὅσον ἀφορᾷ τὰς εἰδικὰς καὶ περιέργους ἐνλίτε συνθήκας τῆς ἀντιδραστικότητος στερεῶν οὐσιῶν, ἤρχισαν νὰ ἐκτελοῦνται μόνον κατὰ τὰ πρῶτα ἔτη τοῦ παρόντος αἰῶνος. Ἡ ἀργοπορία αὕτη σήμερον, μετὰ τὴν ἀναγνώρισιν τῆς σπουδαιότητος τῶν ὁδῶν ἐπικοινωνίας μεταξὺ τῶν διαφόρων πεδίων ἐρεύνης, πιθανὸν νὰ φαίνεται περίεργος. Εἶναι ἀναγκαῖον ἐν τούτοις νὰ ἀναγνωρίζεται τὸ γεγονός ὅτι ἐπὶ ἀρκετὰ ἔτη αἱ συνθήκαι ἦσαν μᾶλλον διάφοροι ἢ αἱ σημεριναί. Ἀπὸ ἀπόψεως ἱστορίας τῆς ἐπιστήμης εἶναι ἐνδιαφέρον νὰ σημειωθῇ ὅτι τότε ἀκόμη ὑπῆρχεν εὐρύ καὶ βαθθὺ χάσμα μεταξὺ πεδίων ἐρεύνης τόσον συγγενῶν ὅπως ἡ Μεταλλογραφία καὶ ἡ Χημεία. Ἀκόμη καὶ ὁ μεταλλογράφος—χημικὸς Gustaf Tammann δὲν ἀντελήφθη τὴν δυνατότητα οἰασ-

δήποτε μεταφορᾶς ὕλης ἐντὸς στερεῶν σωμάτων εἰμὴ μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐπαφῆς μετάλλων, κατὰ τὴν ὁποίαν εἶχεν ἤδη ἀποδειχθεῖ ὅτι πράγματι λαμβάνει χώραν τοιαύτη μεταφορὰ ὕλης.

Ὁ Ἀριστοτέλης λέγεται ὅτι εἶπε: «Corpora non agunt nisi fluida». (Τὰ σώματα δὲν ἀντιδρῶν ἐὰν δὲν εἶναι ρευστά). Τὸ κλασσικὸν τοῦτο σύνθημα περὶ τῆς ἀντιδραστικότητος τῶν στερεῶν οὐσιῶν, μετὰ τὴν ἀπαίτησιν τοῦ ἀλανθάστου τοῦ Ἀριστοτέλους, φαίνεται ὅτι ἔδρασαν ὡς ἰσχυρὸν «φόβητρον» κατὰ πάσης παραγωγικῆς φαντασίας. Παρωράθη ἀκόμη καὶ τὸ γεγονός ὅτι ὁ Ἀριστοτέλης δὲν ἔγραψεν εἰς τὴν λατινικὴν γλῶσσαν ἀλλὰ εἰς τὴν ἑλληνικὴν. Ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ I. Dühring εὐρομεν τὴν πρωτότυπον φράσιν εἰς ἓν σκοτεινὸν μέρος τῆς «Μετεωρολογίας» τοῦ Ἀριστοτέλους. «Τὰ ὑγρά μικτὰ μάλιστα τῶν σωμάτων». Ἡ φράσις αὕτη εἶναι πολὺ περισσότερο ἥπιος τῆς προηγουμένης λατινικῆς, εἰς τὴν σύγχρονον δὲ χημικὴν γλῶσσαν δύναται νὰ μεταφρασθῇ περίπου ὡς ἑξῆς: Κυρίως αἱ ὑγραὶ οὐσίαι δύνανται νὰ σχηματίσουν συνδυασμούς. Οἱ μελετηταὶ τῶν πρώτων ἐτῶν τοῦ αἰῶνος τούτου δὲν κατεγίνοντο πολὺ με φιλολογικὰ προβλήματα. Δὲν ἐγνώριζον ὅτι λάμπει ἤτο ἡ Ἑλλάς καὶ μεγαλεῖον ἢ Ρώμη. Ἀντελαμβάνοντο ἀπλῶς ὅτι τὸ λατινικὸν ἐκεῖνο σύνθημα σημαίνει ὅτι χρειάζεται εὐκίνησις τῶν σωματιδίων μίαις οὐσίας διὰ νὰ λάβῃ χώραν μία ἀντίδρασις. Ὁ ὅρος οὗτος ἔδει νὰ πληροῦται πράγματι κατὰ τὰς κρυσταλλογραφικὰς μεταβολὰς

* Μέρος τῆς μελέτης ταύτης ἐχρησιμοποιήθη ὡς διάλεξις ἐν τῷ μεγάλῳ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημείου τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν τὴν 13ην Ἀπριλίου 1949

Βλέπε βιβλίον J. A. Hedvall: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Λειψία 1948) ὡς καὶ μεταγενεστέρως δημοσιεύσεις εἰς ἐπιστημονικὰ περιοδικά.

ή τὰς θερμικὰς ἀποσυνθέσεις, φαινόμενα τὰ ὁποῖα συμβαίνουν πολλακίς εἰς στερεὰς οὐσίας. Τουλάχιστον, εἰς τοιαύτας καταστάσεις οἰαδῆποτε στερεὰ οὐσία ἔπρεπε νὰ εἶναι ἱκανὴ νὰ ἀντιδράσῃ ἀκόμη καὶ μετ' ἄλλην στερεάν οὐσίαν πρὸς τὴν ὁποῖαν αὕτη θὰ εἶχε χημικὴν συγγένειαν. Κατ' ἀρχὴν ἡ ὑπόθεσις αὕτη ἀπεδείχθη ἀργότερον τελείως ὀρθή.

Τοῦτο ἦτο τὸ πρῶτον βῆμα. Ἀκόμη δὲ καὶ τὰ πρῶτα πειράματα ἀντιδράσεων μεταξὺ ὀξειδίων μετάλλων (1912) ἀπέδειξαν ὅτι κατωρθώθη ἡ ὑπερπήδησις τοῦ φραγμοῦ πρὸς μίαν χημικὴν «terra incognita». Ἡ χαρτογραφία τῆς νέας καὶ τοπογραφικῶς πολυποικίλου ἡπείρου κατέστη δυνατὴ μόνον διὰ μεγάλου ἀριθμοῦ παρατηρήσεων ἐπὶ διαφόρων καὶ ἀσχέτων πρὸς ἄλληλα, φαινομενικῶς ἴσως, σημείων.

Μία σύντομος περιληψὶς δὲν ἐπιτρέπει νὰ δοθοῦν πολλαὶ λεπτομέρειαι, δύνανται ὅμως νὰ λεχθοῦν τὰ κατωτέρω γεγονότα:

Τὰ ἐργαστήρια εἰς τὰ ὁποῖα εἶδον τὸ φῶς αἱ πρῶται ἐρευνητικαὶ ἐργασίαι, δὲν διέθετον τὰ μέσα διὰ τὴν ἐξοικονόμησιν βοηθῶν καὶ συνεργατῶν, μίαν ἔλλειψιν, ἡ ὁποία καθίστατο περισσότερο καταθλιπτικὴ εἰς τοιοῦτου εἶδους ἐργασίας ἢ εἰς ἄλλας συνήθεις ἐργασίας. Αἱ δυσκολαὶ ὅμως αὐταὶ ὑπερνεκλήθησαν ἐν μέρει διὰ ἐπιχορηγήσεων τῆς Βασιλικῆς Σουηδικῆς Ἀκαδημίας τῶν Ἐπιστημῶν, τῆς Βασιλικῆς Σουηδικῆς Ἀκαδημίας Τεχνικῶν Ἐπιστημῶν καὶ τοῦ Ἰνστιτούτου Σιδῆρου, ἐν μέρει δὲ διὰ τοῦ ἐνθουσιασμοῦ τῶν νεαρῶν σπουδαστῶν, διπλωματούχων καὶ μὴ, ἐλκομένων πρὸς τὸ νέον τοῦτο πεδῖον ἐρεύνης καὶ οὕτω κατέστη δυνατὴ ἡ συμπλήρωσις τοῦ πρώτου μέρους τοῦ προγράμματος. Οἱ νέοι οὗτοι ἄνδρες (ἦσαν περισσότεροι τῶν 100) ἐτοποθετήθησαν κατόπιν εἰς Σουηδικὰς καὶ ξένας βιομηχανίας, ὅπου αἱ νέαι παρατηρήσεις ἔγιναν ἐκμεταλλεύσιμοι κατὰ πολλοὺς τρόπους: Διὰ τὴν βελτίωσιν τῆς βιομηχανικῆς πρακτικῆς, δι' ἐντελῶς νέας μεθόδους παραγωγῆς, διὰ τὴν χρησιμοποίησιν ὑλικῶν τὰ ὁποῖα ἄλλοτε ἐθεωροῦντο ἄχρηστα π.χ. τῆς λάσπης ἀσβέστου ἀπὸ τὴν ἀντίδρασιν θεικῶν ἢ τῆς σκωρίας τῶν ὑψικαμίνων.

Μετὰ τὴν συμπλήρωσιν τῆς πρώτης διεξοδικῆς ἐπιθεωρήσεως τῆς ἐργασίας, ἠκολούθησεν σειρά βαθυτέρων θεωρητικῶν καὶ ποσοτικῶν μελετῶν διευκολυνομένων πλέον ὑπὸ τῆς ἠύξημένης γνώσεως τῆς δομῆς τῆς ὕλης, ἡ ὁποία ἀπεκτῆθη τῇ βοήθειᾳ τῶν ἀκτίνων Χ.

Κατωτέρω ἀκολουθεῖ μὴ χρονολογικὴ περίληψις συμπερασμάτων, τὰ ὁποῖα ἔχουν ἀποκτήσει βασικὴν σημασίαν διὰ θεωρητικὴν ἐρευναν ἢ τεχνολογικὴν ἐφαρμογὴν τόσον ἐν Σουηδίᾳ ὅσον καὶ εἰς ἄλλας χώρας. Θὰ συζητήσωμεν κατωτέρω συμπεράσματα ἀφορῶντα τὴν ἀντιδραστικότητά στερεῶν σωμάτων ὄλων τῶν τύπων ἐν σχέσει πρὸς τὰ περιβάλλον-

τα μέσα, στερεά, ὑγρὰ ἢ ἀέρια καὶ ὡς ἐκ τούτου θὰ δυνηθῶμεν νὰ ἀναφέρωμεν ὀλίγα μόνον παραδείγματα ἀπὸ ἕνα σήμερον σχεδὸν ἀτελείωτον σύνολον. Τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα καὶ αἱ συνέπειαι αὐτῶν εἰς τὴν ἔρευναν καὶ τὴν βιομηχανίαν δύνανται νὰ ταξινομηθοῦν ὡς ἀκολούθως:

1. Ἀντιδράσεις μεταξὺ στερεῶν οὐσιῶν δὲν εἶναι μόνον δυναταί, ἀλλὰ καὶ συνήθεις εἰς μίγματα ὄλων τῶν εἰδῶν ἐφ' ὅσον αἱ χημικαὶ συνθήκαι ἐπιτρέπουν νὰ λάβῃ χώραν μίαν ἀντίδρασιν. Ἀκόμη καὶ εἰς μίγματα ἐνώσεων μικρῆς ἀντιδραστικότητος π.χ. εἰς MgO καὶ SiO_2 , ἀντιδράσεις ἀρχίζουσι εἰς ἐξαιρετικῶς χαμηλὰς θερμοκρασίας συχνὰ τὴν σιγμὴν τῆς ἀναμίξεως. Ἡ ἀντιδραστικότης ἐξαρτᾶται εἰς μέγιστον βαθμὸν ἀπὸ τὴν δομὴν. Ἐπειδὴ αἱ μὴ μεταλλικαὶ οὐσαὶ παρουσιάζουσι ἰδιαιτέρως μεγάλην ποικίλιαν δομῆς ὑπάρχουσι μεγάλαι δυνατότητες μεθοδικῆς ρυθμίσεως τῆς ἐνεργητικότητος τῆς ἐπιφανείας αὐτῶν ἢ ἐν γένει τῆς ἀντιδραστικότητος αὐτῶν.

Τὰ ἀποτελέσματα συντόμως προεκάλεσαν περαιτέρω ἔρευναν πρὸς ἐπιβεβαίωσιν ἢ ἐφαρμογὴν. Οἱ πρῶτοι ἐρευνηταὶ εἰς τὸ πεδῖον τοῦτο ἦσαν οἱ Chaudron, Fischbeck, Fricke, Hüttig, Jander, Natta καὶ Passerini, Stranski, Tamman, Nelson W. Taylor καὶ οἱ συνεργάται αὐτῶν. Μεταξὺ ἄλλων ἐμελέτησαν τὸν σχηματισμὸν σπινελλῶν καὶ πυριτικῶν ἐνώσεων. Ἡ πρόοδος τῆς περαιτέρω ἐρεύνης, ἡ ὁποία περιλαμβάνει ἐπίσης καὶ ὄργανικὰ συστήματα πρέπει νὰ ἀναζητηθῇ εἰς τὰ ἐπιστημονικὰ περιοδικὰ καὶ τὰς δημοσιεύσεις τῆς Ἀμερικῆς, Ἀγγλίας, Γαλλίας, Ἰταλίας, Ἑλβετίας καὶ Γερμανίας.

Ὑπὸ τῶν Dyckerhoff, Weyer καὶ ἄλλων ἐπεβεβαίωθη ἡ παρατήρησις ὅτι αἱ ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι ἀρχίζουσι ἤδη εἰς τὰ μίγματα κόνεων ἐπηρεάζουσι τὴν πορείαν τῆς συμπύξεως (sintering) καὶ τὰς ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι λαμβάνουσι χώραν εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας κατὰ τὴν κατασκευὴν τοῦ κονιάματος Portland, τῆς πορσελάνης καὶ ἄλλων προϊόντων σχετιζομένων μετὰ τὴν χημείαν τῶν πυριτικῶν ἐνώσεων. Σήμερον θεωρεῖται αὐτονόητον ὅτι τὰ προκαταρκτικὰ αὐτὰ στάδια τῶν ἀντιδράσεων πρέπει νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν.

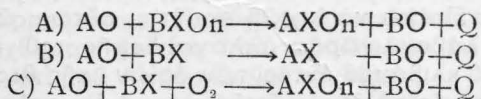
2. Συνεχεῖς ἔρευναι τῇ βοήθειᾳ τῶν ἀκτίνων Χ (μέθοδος σχετικῶς νέα διὰ τὴν Σουηδίαν τῆς ἐποχῆς ἐκείνης) διὰ τὴν φύσιν τῆς δομῆς καὶ τὰς συνεπειὰς αὐτῆς ἀπέδωσαν ἀποτελέσματα τὰ ὁποῖα ἠδύναντο νὰ ἐξηγηθοῦν μόνον διὰ τῆς ὑποθέσεως ὅτι ἡ δομὴ τοῦ ἀρχικοῦ ὑλικοῦ δύναται νὰ διατηρηθῇ, ὑπὸ τὴν μορφήν μιᾶς κληρονομικῆς δομῆς ἢ ὁποῖα ἐπηρεάζει τὰ φυσικὰ καὶ χημικὰ χαρακτηριστικὰ τοῦ τελικοῦ προϊόντος ὅταν γίνῃ προσεκτικὴ θέρμανσις. Μὲ τὴν ὑπόθεσιν αὐτὴν κατελήξαμεν εἰς τὸ μὴ

ἀντι
στάλ
ρίαν
μενο
τὴν ὁ
των
σεις
κρυσ
ξῆσιν
Ο
τὰ ἀ
δόν
αὐτὰ
π.χ.
βιομη
καὶ ἔ
σύμπ
γωγῆ
νοξεί
αὐταῖ
σιν ἐ
δίξου
συγχε
πυρίτ
μερον
τῶν
Schw
δρλου
(Ἰούλ
βεβαι
ἀποτε
τὴν β
ταχέα
γίας τ
τέρω
ρατηρ
τῶν Π
3)
ὅσον ἄ
στα ἄ
μεναι
ποῖαι
γενικὰ
C)
ΑC
ναὶ στ
ὄξυγόν
σεως.
εἶναι μ
μετὰ σ
τῆ 4C
θέντω
εἰς τὰς
ἐξήχθη
τὰς ἀν

άντιστρεπτόν τῶν ἀτελειῶν τῆς δομῆς τῶν κρυστάλλων, ἀποτέλεσμα ἐνδιαφέρον διὰ τὴν θεωρίαν καὶ πολύτιμον διὰ τὴν πράξιν. Ἐπωφελοῦμενοι τῶν φαινομένων αὐτῶν ἠδυνήθημεν κατὰ τὴν θέρμανσιν μιᾶς ἀπλῆς ἐνώσεως ἢ καὶ μιγμάτων διαφόρων ἐνώσεων ὅπως π. χ. εἰς ἀντιδράσεις κόνεων, δι' αὐξήσεως τῆς ταχύτητος ἀνακρυσταλλώσεως νὰ ἐπιτύχωμεν σημαντικὴν αὐξήσιν τῆς ἀντιστάσεως πρὸς τάσεις συμπίεσεως.

Οἱ *Olto Hahn* καὶ *Jagitsch*, ἐπεβεβαίωσαν τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ μετὰ τὴν γνωστὴν μέθοδον ἀπορροῆς τοῦ *Hahn*. Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ἀπέκτησαν ἄμεσον τεχνικὴν ἐφαρμογὴν π.χ. διὰ τῆς ἐπεξηγήσεως τῶν μεθόδων τῆς βιομηχανίας τοῦ χρώματος ἐρυθρᾶς ὄχρας ὡς καὶ ἐνὸς διπλώματος εὐρεσιτεχνίας διὰ τὴν σύμπηξιν κόνεως φυσικοῦ αἱματίτου δι' ἀναγωγῆς, μετὰ ἄριον ὑφικαμίνου, καὶ εἶτα ἐπανοξειδώσεως (1920). Τελευταίως αἱ ἐρευναι αὐταὶ ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν ἐπιφανειακῶν στρωμάτων τὰ ὅποια ἐμποδίζουν τὴν μετάδοσιν θερμότητος εἰς τοὺς συγχρόνους κλιβάνους καύσεως τοῦ σιδηροπυρίτου τύπου *Nichols-Freeman*, οἱ ὅποιοι σήμερον κατασκευάζονται ἐν Σουηδίᾳ. Βάσει τῶν πρακτικῶν καὶ τῶν ἐργασιῶν (*Hüttig, Schwarzkopf* καὶ ἄλλων) τοῦ Διεθνοῦς Συνεδρίου Μεταλλουργίας κόνεων εἰς τὸ Γκράτς (Ἰούλιος 1948) δύναται νὰ προβλεφθῇ μετὰ βεβαιότητος ὅτι ἡ μελλοντικὴ σημασία τῶν ἀποτελεσμάτων, καὶ διὰ τὴν θεωρίαν καὶ διὰ τὴν βιομηχανίαν, θὰ ἐκδηλωθῇ κυρίως εἰς τὰ ταχέως ἐπεκτεινόμενα πεδία τῆς μεταλλουργίας κόνεων καὶ κεραμεικῆς. Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω καὶ ὁ *Lecuir* παρουσίασε καὶ ἄλλας παρατηρήσεις εἰς τὰ πεδία αὐτὰ εἰς τὸ Συνέδριον τῶν Παρισίων (Ὀκτώβριος 1948).

3) Ἀνεκαλύφθησαν νέοι τύποι ἀντιδράσεων ὅσον ἀφορᾷ μίγματα κόνεων, μέχρι τοῦδε ἀγνωστα ἀκόμη καὶ εἰς τὴν μεταλλογίαν, αἱ λεγόμεναι ἀντιδράσεις ἀνταλλαγῆς θέσεως, αἱ ὅποια δύναται νὰ περιγραφοῦν διὰ τῶν ἐξῆς γενικῶν τύπων:



AO καὶ *BO* εἶναι ὀξειδία μετάλλων, *X* εἶναι στοιχεῖον σχηματίζον ἀνιόντα μετὰ ἢ ἀνευ ὀξυγόνου, καὶ *Q* εἶναι ἡ θερμότης τῆς ἀντιδράσεως. Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις (ὅπου τὸ *Q* εἶναι μεγάλον) αἱ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν μετὰ σημαντικῆς ζωηρότητος εἰς τοὺς 300 μέχρι 400 βαθμοὺς Κελσίου. Ἐκ τῶν παρατηρηθέντων κανόνων ὅσον ἀφορᾷ τὰς θερμοκρασίας εἰς τὰς ὁποίας αἱ ταχεῖαι ἀντιδράσεις ἀρχονται ἐξήχθη τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ μεταφορὰ ὕλης εἰς τὰς ἀντιδράσεις δύναται νὰ λάβῃ χώραν διὰ τῆς

δράσεως μορίων ἢ ομάδων ὁμοίων πρὸς μόρια, αἱ ὅποια μετακινοῦνται μετὰ σημαντικῆς ταχύτητος κατὰ μῆκος ἐπιφανειῶν, μοριακῶν διωρῶν ἢ μέσῳ τῶν πλεγμάτων τῶν συστατικῶν ἢ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως, τὰ ὅποια στοιχειομετρικῶς ἢ δομικῶς διαταράχθησαν.

Ἐπιστημονικῶς τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ἀνήκουν εἰς τὴν βιβλιογραφίαν περὶ τῶν ἀποκλίσεων τῶν διὰ ταχέων ἀντιδράσεων σχηματισθέντων στρωμάτων ἀπὸ τὴν αὐστηρῶς γνωστὴν κανονικὴν σύστασιν (*Fricke, Hüttig Jander*), καθὼς καὶ τὴν βιβλιογραφίαν περὶ μηχανισμῶν ἀντιδράσεων. Ἦδη κατὰ τὴν ἀνακάλυψιν τοῦ ὡς ἄνω τύπου ἀντιδράσεως (B) εὐρέθη μία σχέσις μεταξύ ἰοντικῆς ἀγωγιμότητος καὶ ἀντιδραστικότητος. Οὐδὲν τοιοῦτον εὐρέθη οὔτε ἦτο δυνατόν πράγματι νὰ εὐρεθῇ εἰς συστήματα ἀποτελούμενα ἀπὸ ὀξειδία ἰσχυρῶς μονωτικά, π.χ. CaO , SiO_2 ἢ Al_2O_3 , ὅπου, φυσικῶ τῶ λόγῳ δὲν δύναται νὰ ὑφίσταται ἰοντικὴ ἀγωγιμότης εἰς τοιαύτας χαμηλὰς θερμοκρασίας ἀντιδράσεως μερικῶν ἑκατοντάδων βαθμῶν Κελσίου. Οὕτως ἡ πρώτη παραδοχὴ τοῦ *Wagner* ὅτι ὅλαι αἱ ἀντιδράσεις κόνεων ὀφείλονται εἰς μετακινούμενα ἰόντα, εὐρέθη ἐσφαλμένη. Ἀργότερον οἱ *Jagitsch* καὶ *Fricke* ἀπέδειξαν πειραματικῶς ὅτι ἡ ἀρχικῶς ὑποτεθεῖσα μετακίνησις μορίων λαμβάνει χώραν ἐν τῇ πραγματικότητι. Περαιτέρω τοῦτο ἐπεβεβαιώθη διὰ τῶν παρατηρήσεων τῶν *Adhekar*, *de Boer* καὶ *Volmer* περὶ τῆς μεγάλης ταχύτητος μετακινήσεως τῶν ἐπιφανειακῶν μορίων.

Εἰς ἀντιδράσεις συστημάτων περιεχόντων στερεᾶς οὐσίας δὲν ἦτο δυνατόν νὰ ἀναμεινῆ τις ὅτι ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως θὰ παρουσιάζῃ ὁμοιομορφία. Μετρήσεις ἀγωγιμότητος ὑπὸ τοῦ *Tubandt* καὶ ἄλλων ἀπέδειξαν ὅτι εἰς διάφορα ὄρια θερμοκρασίας ἢ αὐτῆ οὐσία δύναται νὰ ἔχῃ ἠλεκτρολυτικὴν ἢ μεταλλικὴν ἀγωγιμότητα ἢ καὶ ἀμφοτέρας. Ἐπὶ ὁμοίων συνθηκῶν βασίζεται καὶ ἡ μεταφορὰ ὕλης εἰς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις. Διὰ διαφόρους λόγους αἱ ταχεῖαι ἀντιδράσεις εἰς μονωτικὰς οὐσίας ἠδύνατο νὰ ἐξηγηθοῦν μόνον διὰ τῆς παραδοχῆς τῆς μετακινήσεως μὴ φορτισμένων μοριακῶν συμπλόκων, τὰ ὅποια ὅμως φυσικῶ τῶ λόγῳ δύναται ἀκόμη νὰ ἔχουν ἰδιότητα διπόλου, αἱ ὅποια εἶναι πολύτιμοι διὰ τὴν μετακίνησιν ταύτην. Ἡ ὀρθότης τῶν παραδοχῶν αὐτῶν ποικιλοτρόπως ἀπεδείχθη διὰ πειραμάτων (*Heuberger, Jagitsch, Mattson, Perlström*) σήμερον δὲ θεωρεῖται ἀναμφισβήτητος.

Ἐκτὸς τοῦ καθαρῶς θεωρητικοῦ ἐνδιαφέροντος τὸ ὅποιον παρουσιάζει ἡ ἐξερεύνησις τῶν μηχανισμῶν τῶν ἀντιδράσεων, αὕτη εἶναι ἀπαραίτητος καὶ εἰς τὴν βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν. Οὐδεμίαν βιομηχανία δύναται σήμερον νὰ ἀρκεσθῇ μετὰ τὸ ὅτι μία ἀντίδρασις πράγματι λαμβάνει χώραν, ἀλλὰ πρέπει νὰ γνωρίζῃ

και τὸ πῶς. Σήμερα οἱ μηχανισμοὶ τῶν ἀντιδράσεων μελετῶνται ἐντατικῶς διὰ τῆς μεθόδου τοῦ *Hevesy* μὲ ραδιενεργοὺς δείκτας. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐφαρμόζεται διὰ πρώτην φοράν εἰς τοιοῦτου εἴδους συστήματα εἰς τὸ Σουηδικὸν Ἰνστιτούτον Χημείας τῶν Πυριτικών Ἐνώσεων καὶ τὸ Ἰνστιτούτον Ἐφηρμοσμένης Πυρηνικῆς Χημείας, τὰ ὁποῖα διὰ τὸν σκοπὸν τοῦτον ἐπεχορηγήθησαν ὑπὸ τοῦ Σουηδικοῦ Συμβουλίου Τεχνικῶν Ἐρευνῶν.

Ἐπειδὴ πρόκειται περὶ ἐρευνῶν πρωταρχικῆς σημασίας, αἱ μελέται καθυθύνθησαν πρωτίστως πρὸς τὰ φαινόμενα αὐτομάτου διαλύσεως εἰς σχετικῶς ἀπλᾶ πλέγματα. Ἐγένετο δὲ σύγκρισις τῶν ἀποτελεσμάτων τούτων μὲ ὠρισμένους μαθηματικοὺς τύπους (*Zimen*) διὰ νὰ διαπιστωθῇ ποίου εἴδους σωματίδια μετακινουνται καὶ πῶς λαμβάνει χώραν ἡ μετακίνησις αὐτῶν. Κατὰ τὸν τρόπον τοῦτον κατέστη δυνατόν νὰ ἀποδειχθῇ ὅτι κατὰ τὰς κρυσταλλογραφικὰς μεταβολὰς λαμβάνουν χώραν ἀσυνεχεῖς μεταβολαί.

Τὰ πειράματα ἐπεβεβαίωσαν ἐπίσης τὴν προβλεφθεῖσαν ἀνάγκην ἐξερευνησεως τῶν διαταραχῶν αἱ ὁποῖαι ἐπέρχονται εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας π.χ. τῆς πρὸ τῆς τήξεως θερμοκῆς διασπάσεως, ἢ ἐξαχνώσεως. Εἰς ταιούτας καταστάσεις θὰ πρέπει νὰ σχηματίζονται ἀκόμη καὶ ἐντὸς ἰοντικῶν πλεγμάτων σύμπλοκα ὁμοια πρὸς μόρια. Πρέπει νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν καὶ ἄλλοι τύποι ἐλαττωμάτων εἰς τὴν δομὴν τοῦ πλέγματος, διάφοροι ἐκείνων, οἱ ὁποῖοι ἔχουν ὡς βάσιν τὰ πρότυπα τῶν *Frenkel* καὶ *Schottky*, ἰδίως δὲ οἱ προταθέντες ὑπὸ τοῦ γράφοντος, δηλαδὴ περὶ *ἠλεκτρικῶς οὐδέτερων χώρων* οἱ ὁποῖοι προκύπτουν ὅταν οὐδέτερα «μόρια» σχηματίζονται ἐντὸς πλεγμάτων τοῦ ὡς ἄνω τύπου καὶ οἱ ὁποῖοι τύποι θὰ πρέπει νὰ διευκολύνουν πολὺ τὴν μεταφορὰν ὕλης ἀκόμη καὶ ἐντὸς πλέγματος.

Ἡ πολυποίκιλος τεχνικὴ τῶν ἡμιαγωγῶν, τῆς μονοπλεύρου μεταδόσεως ρεύματος ὡς καὶ τῆς κατανόμης τάσεων ἐντὸς μονωτῶν ὑψηλῆς τάσεως βασίζεται ἐπὶ ἐρευνῶν τοιοῦτων προβλημάτων. Μεταξὺ ἄλλων τεχνικῶν ἐφαρμογῶν τῶν ἀντιδράσεων ἀνταλλαγῆς θέσεως ἀναφέρομεν τὴν κατασκευὴν πυριμάχων καὶ ἄλλων εἰδικῶν τούβλων, π. χ. κεράμων σπινελίου καὶ τούβλων φορστερίτου. Ὁ τρόπος οὗτος κατασκευῆς ἐφηρμόσθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τῆς *Deutsche Tonindustrie A. G.*, ὑπὸ τοῦ *V. M. Goldschmidt* εἰς τὰς Ἡνωμένας Πολιτείας καὶ ὑπὸ διαφόρων Νορβηγῶν βιομηχάνων, ἀργότερον δὲ υἱοθετήθη καὶ εἰς τὴν Σουηδίαν. Τὸ μέγα προτέρημα τῶν μεθόδων τούτων εἶναι ὅτι εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιτευχθοῦν προϊόντα παρουσιάζοντα ἠύξημένην ἀντίστασιν πρὸς τάσεις συμπίεσεως ἄνευ χρήσεως κατὰ τὴν κατα-

σκευὴν συλλιπασμάτων, τὰ ὁποῖα θὰ προεκά- λουν ταπείνωσιν τοῦ σημείου τήξεως. Εἰς τὰς Ἡνωμένας Πολιτείας ἢ χρησιμοποίησις τούβλων φορστερίτου εἰς τοὺς κλιβάνους ὑαλουργίας καὶ μεταλλουργίας ἐπιτρέπει τὴν κατεργασίαν εἰς σημαντικῶς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐπιτυγχάνεται σημαντικῶς ἠύξημένη ταχύτης παραγωγῆς ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν Σουηδικὴν Βιομηχανίαν.

Ἦδη μετὰ τὸ 1930 (*Agren*) ἡ Σουηδικὴ Μεταλλουργία ἐξεμεταλλεύθη τὰς νέας αὐτὰς προόδους διὰ τὴν ἐπεξήγησιν καὶ τὴν ἀποφυγὴν ὠρισμένων ἀνωμαλιῶν κατὰ τὴν διεξαγωγὴν διαφόρων μεταλλουργικῶν ἀντιδράσεων π.χ. εἰς τὴν παραγωγὴν θεϊκῶν ἀλάτων διὰ καύσεως (*Brazée*) καὶ τὸν σχηματισμὸν ἀνεπιθυμητῶν σπινελίων. Μία ἀντίδρασις τοῦ τύπου C ἀποτελεῖ τὴν βάσιν ἐνὸς Ἀμερικανοῦ διπλώματος εὔρεσιτεχνίας διὰ τὴν κατασκευὴν ἀπομονωτικοῦ στρώματος ἐπὶ πυριτιούχου χάλυβος διὰ φυλλωτοὺς πυρήνας μαγνητῶν, δι' ἀντιδράσεως μαγνησίας καὶ χαλαζίου. Ἡ μέθοδος αὕτη τελειοποιεῖται σήμερον περαιτέρω ἐν Σουηδίᾳ.

Ἄλλο πρόβλημα τῆς μεταλλουργίας, τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ λυθῇ συμφώνως μὲ τὰς αὐτὰς ἀρχὰς εἶναι ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ σεληνίου, τοῦ φωσφόρου καὶ τοῦ ἄνθρακος ἀπὸ τὸν χάλυβα καὶ τὸν χαλκὸν πρὸς ἀποφυγὴν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν καὶ τὴν ὡς ἐκ τούτων πρόωρον καταστροφὴν τῶν κλιβάνων.

4. Βάσει μεγάλου ἀριθμοῦ λιαν ἀφισταμένων πρὸς ἀλλήλας μελετῶν κατέστη δυνατόν νὰ ἐκφρασθῇ ὁ γενικὸς κανὼν, ὅτι οἰονδήποτε εἶδος διαταραχῆς δομῆς, ὅπως παρουσιάζεται εἰς κρυσταλλογραφικὴν τινα μεταβολὴν ἢ εἰς κατάστασιν ἐν τῷ γεννᾶσθαι ἀντιστοιχεῖ εἰς σχετικὸν μέγιστον τῆς ἀντιδραστικότητος τῆς οὐσίας, ὡς πρὸς τὰ περιβάλλοντα μέσα εἴτε στερεὰ εἴτε ὑγρὰ εἴτε ἀέρια εἶναι ταῦτα.

Ἄνεξήγητοι ἄλλοτε βλάβαι τῶν κλιβάνων τῆς μεταλλουργίας ἢ τῆς κεραμικῆς βιομηχανίας δύνανται τῶρα νὰ ἐξηγηθοῦν ἱκανοποιητικῶς : Πρέπει νὰ ληφθῇ φροντίς οὕτως ὥστε νὰ μὴ λάβουν χώραν ἀλλαγαὶ δομῆς τοῦ ὑλικοῦ τοῦ κλιβάνου ἐντὸς τῶν ὁρίων τῆς θερμοκρασίας εἰς τὰ ὁποῖα διεξάγεται ἡ ἐργασία. Π. χ. ὁ χαλαζίας πρέπει πρὸ τῆς χρήσεως νὰ μεταβληθῇ εἰς Τριδυμίτην ἢ Χριστοβαλίτην. Πράγματι τὰ καλούμενα τούβλα σιλλιμανίτου θὰ ἦσαν ἄχρηστα ἐὰν ἀληθῶς περιεῖχον σιλλιμανίτην καὶ ὄχι τὸ εἰδικὸν ἐκεῖνο μίγμα μουλλίτου καὶ χριστοβαλίτου, τὸ ὁποῖον σχηματίζεται ὅταν ὁ συλλιμανίτης θερμανθῇ ἄνω τῶν 1000° Κελσίου. Ἀκριβῶς κατὰ τὴν μεταβολὴν αὐτὴν ὁ συλλιμανίτης, ἀσταθῆς εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας, δεικνύει μέγαν βαθμὸν ἀντιδραστι-

κότητος πρὸς τὰ περιβάλλοντα χημικά μέσα (*Andersson, Hagman, Lindedal.*)

Μεγαλύτερα σημασία πρέπει νὰ δοθῆ εἰς τὸ πρόβλημα τῆς διαβρώσεως τῶν μὴ μεταλλικῶν οὐσιῶν. Ἐνωθὼ π.χ. τὰς συνθήκας εἰς τὰ σημεῖα ἐπαφῆς τῶν φάσεων εἰς τοὺς μεταλλουργικοὺς κλιβάνους τήξεως ἢ τὰς λεκάνας τῶν ὑαλουργείων καὶ τὰς μεγάλας βλάβας, οἱ ὁποῖαι παρουσιάζονται εἰς τὰ σημεῖα αὐτά. Αἱ διαβρώσεις αὗται ἐγκλείουν σοβαροὺς κινδύνους εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς τήξεως μετάλλων (*Bostrom, Colliander, Hammarson, Rosén.*)

Ἄφ' ἐτέρου δυνάμεθα νὰ ἀναφέρωμεν πολλὰς περιπτώσεις ὅπου μία ἀνακρυστάλλωσις ἢ μία ἀνύψωσις ἀντιδραστικότητος κατὰ τινα μεταβολὴν φάσεως γίνεται ἐκμεταλλεύσιμος π.χ. εἰς τὰς μεταλλουργικὰς ἢ κεραμικὰς ἀντιδράσεις κόνεων. Τὰ προϊόντα τῶν ἀντιδράσεων τούτων εὐρίσκουν σήμερον μεγάλην ἐφαρμογὴν εἰς τὴν κατασκευὴν μονωτικῶν καὶ πυριμάχων ὑλικῶν διὰ κλιβάνους ὑψηλῆς θερμοκρασίας, εἰς τοὺς ὁποίους αὐτὸ τοῦτο τὸ ὑλικὸν τοῦ κλιβάνου δρᾷ ὡς καταλύτης τῆς καύσεως. Εἰς τὸ πεδῖον τοῦτο δυνάμεθα νὰ ἐφαρμόσωμεν πολλὰ τεχνάσματα διὰ νὰ «πείσωμεν» οὐσίας μικρᾶς ἀντιδραστικότητος ἵνα ἀντιδράσουν μεταξὺ τῶν, δυνάμεθα νὰ προσθέσωμεν οὐσίας αἱ ὁποῖαι δεικνύουν ἐντὸς τῆς αὐτῆς περιοχῆς θερμοκρασίας ἀσταθεῖς καταστάσεις εἴτε αὐτομάτως εἴτε ὑπὸ ἐξωτερικὴν πίεσιν ἢ ὅποια ἀπαιτεῖται ἵνα ρυθμίση τὴν θερμοκίνη διάσπασιν αὐτῶν. (*Eidsäter, Lander, Palson, Sandberg, Sjöman.*) Αἱ ὡς ἄνω ἀναφερόμεναι μέθοδοι καθὼς καὶ παρεμφερεῖς τοιαῦται εὐρίσκουν εὐρεῖαν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν βιομηχανίαν. Τοῦτο ἀπεδείχθη εἰς τὸ Συνέδριον τῆς Χημείας τῶν Πυριτικῶν Ἐνώσεων εἰς Βρυξέλλας τὸ 1947 καὶ εἰς Maastricht τὸ 1948 καθὼς καὶ εἰς τὸ Συνέδριον Μεταλλουργίας Κόνεων εἰς τὸ Graz καὶ τὸ Συνέδριον τῶν Παρισίων τὸ 1948. Ἡμεῖς εἰς τὴν Σουηδίαν κατωρθώσαμεν διὰ συστηματικὸν ἐλέγχου τῆς ἐνεργητικότητος τοῦ CaO , Al_2O_3 καὶ SiO_2 νὰ παράγωμεν εὐθηνὸν καὶ καλῆς ποιότητος κονίαμα οἰκοδομῆς ἀπὸ τέφραν ἀπορριμμάτων. Παρόμοια ἀποτελέσματα ἐπετεύχθησαν ἐπίσης ὑπὸ τοῦ *Wuhrer* ἐν Γερμανίᾳ καὶ τοῦ *Kaūko* ἐν Φινλανδίᾳ.

Ἄναφερομεν ἐπίσης μίαν μέθοδον δημιουργηθεῖσαν ἐν Σουηδίᾳ (*Dahlöf, Hansson*) κατὰ τὴν ὁποίαν ἐπιτυγχάνεται εἰς τὴν κεραμικὴν ταχὺς σχηματισμὸς μουλλίτου ἀκόμη καὶ ἐντὸς μίγματος κόνεων. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ προσθήκης ἐντὸς τῶν πρώτων ὑλῶν μικρῶν ποσοτήτων διαφόρων ὀξειδίων. Ὁ μουλλίτης, σχηματίζων μακροὺς βελονοειδεῖς κρυστάλλους, δρᾷ ὡς ἐνισχυτῆς τοῦ τελικοῦ προϊόντος καὶ αὐξάνει πολὺ τὴν ἀντοχὴν αὐτοῦ.

Ἐν ἄλλο πεδῖον τῶν φαινομένων τούτων τῆς καταστάσεως τοῦ γενᾶσθαι, εὐρείας καὶ καλῶς

γνωστῆς σημασίας, εἶναι ἡ παραγωγή καταλυτῶν καὶ προσροφητικῶν μέσων διὰ ἐπιστημονικὴν ἢ βιομηχανικὴν χρῆσιν. Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἀποτελεῖ ἡ ἐπίτευξις μιᾶς καταλλήλου καὶ αὐστηρῶς ἐκλεκτικῆς ἐπιφανείας ζήτημα ἀλληλοδιαδόχων μεταμορφώσεων.

Εἰς τὸν κλάδον τοῦτον τῆς μελέτης τῆς δομῆς ὁ *Schwab* ἐπέτυχε βασικῆς σημασίας ἀποτελέσματα ὅσον ἀφορᾷ τὸν μηχανισμόν τῆς καταλύσεως. Κατὰ τὸν πόλεμον ἤρχισαν ὠρισμέναι μελέται περὶ τῆς δυνατότητος τῆς χρησιμοποίησεως διὰ τοιούτους σκοποὺς τῶν Σουηδικῶν ἀργίλλων αἱ ὁποῖαι ὁμοιάζουν πρὸς τὸν *Μπεντονίτην* (*Carlén*). Ἡ ὀδηγὸς ἀρχὴ εἰς τοιαύτας περιπτώσεις πρέπει νὰ εἶναι ἡ χρησιμοποίησις ὡς πρώτης ὕλης μιᾶς οὐσίας μὲ πλέγμα πολὺ διάφορον ἀπὸ τὸ πλέγμα τοῦ τελικοῦ προϊόντος καὶ ἡ διεξαγωγή τῆς ἐργασίας εἰς ὅσον τὸ δυνατόν χαμηλᾶς θερμοκρασίας. Ἡ αὐτὴ ἀρχὴ κυριαρχεῖ εἰς τὴν κατασκευὴν τοῦ Σουηδικοῦ χρώματος ἐρυθρᾶ ὠχρα, εἰς τὴν ὁποῖαν ἡ ἀπαιτούμενη λαμπρότης ἐξαρτᾶται ἀπὸ ὠρισμένας κληρονομικὰς ιδιότητας τοῦ πλέγματος τοῦ ὀξειδίου τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου, αἱ ὁποῖαι προέρχονται ἀπὸ τὴν προγενεστέραν του ὑπαρξιν ὡς θεϊκοῦ ἄλατος.

Μετὰ τῶν φαινομένων τούτων συνδέεται στενῶς ἡ ἐπίδρασις τῆς δομῆς ἑνὸς ἀνοργάνου χρώματος ἐπὶ τῆς ταχύτητος ὡς καὶ τοῦ τρόπου ξηράνσεως τοῦ στρώματος τοῦ ἐλαίου εἰς τὰ ἐλαιοχρώματα, (*Helander, Lündberg, Nord*). Τὸ ἀποτέλεσμα τῶν ἐρευνῶν τούτων ἦτο ὅτι ἀπαιτεῖται αὐστηρὸς ἔλεγχος ὄχι μόνον τῆς συστάσεως ἀλλὰ κυρίως τῆς δομῆς τῆς χρωστικῆς οὐσίας.

Ἐπὶ ἀρκετὸν χρόνον ἡ αὔξησις τῶν καθαρῶς ἐπιστημονικῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ἐρέυνης εἰς τὸ πεδῖον τοῦτο ἦτο ἐντυπωσιακὴ, αἱ διαφοροὶ δὲ ἔρευναι περιλαμβάνουν ἐρευνητὰς πολλῶν ἐθνικοτήτων. Ἄναφερομεν τοὺς *Barrer, Bénard, Brindley, Chaudron, Daudel, Feitknecht, Forestier, Fricke, Hüttig, Kolthoff, Méring, Pirani, Stranski*, καὶ τοὺς συνεργάτας αὐτῶν.

5) Ἦτο ἐλκυστικὸν νὰ δοκιμασθῆ ἐὰν μεταβολαὶ τῆς μαγνητικῆς ἢ ἠλεκτρικῆς καταστάσεως μιᾶς οὐσίας ἢ ἡ ἐπίδρασις ὑπερξηθικῶν κυμάτων ἢ ἀκτινοβολίας θὰ προεκάλλουν οἰασθήποτε αἰσθητὰς μεταβολὰς τῆς ἀντιδραστικότητος, διατηρουμένων κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν πειραμάτων σταθερῶν ὄλων τῶν ἄλλων παραγόντων. Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις αὐτὰς παρετηρήθη αἰσθητὴ μεταβολὴ τῆς ἀντιδραστικότητος, μολονότι τότε (1932) καὶ ἀκόμη σήμερον εἶναι ἀδύνατον νὰ ὑπολογισθῆ θεωρητικῶς τὸ μέγεθος τῶν παρατηρουμένων μεταβολῶν.

Π.χ. σιδηρομαγνητικὰ μέταλλα, κράματα καὶ ἐνώσεις μεταβάλλουν ἀποτόμως τὴν ἐνεργητικότητά τῆς ἐπιφανείας (π.χ. καταλυτικὴν δρᾶσιν ἢ ἀντιδραστικότητά) κατὰ τὴν μετάβα-

σιν από την σιδηρομαγνητικήν εις την παραμαγνητικήν κατάστασιν (*Hedin, Sandford* και άλλοι). "Όμοια φαινόμενα συμβαίνουν κατά τὰς αυτόματους μεταβολὰς τῆς ἠλεκτρικῆς πολώσεως, αἱ ὁποῖαι εἶναι συνήθεις εἰς τὰ ἄλλα ὀργανικῶν ὀξέων, π. χ. τὸ ἄλας τοῦ *Seignette (Pauly)*. Αἱ παρατηρήσεις αὗται διήνοιξαν νέα πεδία μαγνητικῆς καὶ ἠλεκτροχημικῆς ἐρεύνης. Κινητικαὶ μετρήσεις δεικνύουν ὅτι τὰ φαινόμενα συνδέονται μὲ μεταβολὰς τοῦ ἀριθμοῦ ἢ τῆς ποιότητος τῶν καλουμένων ἐνεργῶν κέντρων (*Günther Cohn*).

Τὰ ἀποτελέσματα προεκάλεσαν ἄλλας ἐρεῦνας ἐφαρμοσίμους διὰ βιομηχανικοὺς σκοποὺς, π. χ. εἰς τὴν περίπτωσηί τῆς ἐνανθρακώσεως τοῦ χάλυβος. Οἱ *Forestier, Lille* καὶ *Longuet* ἀνέφεραν τὰ τελευταῖα τῶν ἀποτελέσματα εἰς τὸ Συνέδριον τῶν Παρισίων τὸν Ὀκτώβριον τοῦ 1948, καὶ ἡ σημασία τῶν προβλημάτων αὐτῶν ὑπεγραμμίσθη εἰς τὸ Συνέδριον τοῦ Γκράτς. Ἐπίσης αἱ προηγούμεναι Σουηδικαὶ ἐρευναὶ περὶ τῆς ἐπιδράσεως ἠλεκτρομαγνητικῶν κυμάτων ἐπὶ τῆς ἀνακρυσταλλώσεως μεταλλικῶν κόνεων ἔτυχον τῆς δεούσης προσοχῆς. Ἄνευ ἀμφιβολίας δύνανται νὰ σχεδιασθοῦν καὶ ἄλλαι βιομηχανικαὶ ἐφαρμογαί, ὅπως ἡ αὐξήσις τῆς ἐκλεκτικότητος καταλυτῶν τῆ βοηθεία ἐξωτερικῶν μαγνητικῶν πεδίων.

Ὁ σχηματισμὸς πυρήνων κρυσταλλώσεως καὶ οἱ ἐπ' αὐτοῦ ἐπιδρῶντες παράγοντες παρέχουν σειρὰν συναρπαστικῶν προβλημάτων ἀναφερομένων εἰς τὰς παντὸς εἴδους προσροφήσεις ἢ ἀντιδράσεις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας στερεοῦ σώματος. Ἡδὴ ἐφηρμόσθη πρακτικῶς εἰς τὴν ἐπιφανειακὴν ὀξειδῶσιν τῶν μετάλλων ἢ δυνατότητος μεγάλης ἐπιταχύνσεως τοῦ σχηματισμοῦ ἐπιφανειακῶν στρωμάτων διὰ τῆς συνδέσεως τοῦ μεταλλικοῦ ἀντικειμένου μὲ γεννήτριαν ὑπερηχητικῶν κυμάτων. Τοιαῦτα στρώματα πολλὰκις εἶναι ἀπαραίτητα διὰ σκοποὺς μονώσεως. Κινητικαὶ μετρήσεις ἀπέδειξαν ὅτι τὸ φαινόμενον δὲν ὀφείλεται εἰς τοπικὴν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας ἀλλὰ συνίσταται εἰς ἄμεσον ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ σχηματισμοῦ πυρήνων καὶ ἐπὶ τῆς αὐξήσεως τοῦ προϊόντος ἀντιδράσεως, λόγῳ τῆς κρούσεως τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων (*Ekwall*).

Ἡ προσροφητικὴ ἰκανότης μιάς στερεᾶς οὐσίας δύνανται νὰ μεταβληθῇ εἰς μέγαν βαθμὸν διὰ ἀπορροφήσεως ὀρατῆς ἢ ἀοράτου ἀκτινοβολίας, Ἡ εὐαισθησία πρὸς τὸ φῶς δι' αὐτὴν καὶ ἄλλας δράσεις δύνανται νὰ κυμαίνεται σημαντικῶς διὰ διαφόρους κρυσταλλογραφικὰς ἔδρας ἑνὸς μονοκρυστάλλου ἰδίως εἰς τὴν περίπτωσιν οὐσιῶν μὲ πλέγμα στρωμάτων. (*Afzelius, Lindstrand, Sterzel, Wallgren*).

Ἀπὸ μίαν τελευταίαν ἐργασίαν τοῦ *Riehl* (ἄλλοτε διευθυντοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου Ἐρευνῶν τῆς Ἐταιρείας «Auer» προκύπτει ὅτι αἱ ἐρευναὶ αὗται ἐβοήθησαν πολὺ εἰς τὴν διασαφήνισιν τῆς φύσεως τοῦ φωσφορισμοῦ καὶ φθο-

ρισμοῦ. Ἐπίσης ἤνοιξαν νέα πεδία φωτοχημικῆς ἐρεύνης. Ἀπὸ ἀπόψεως καθαρᾶς θεωρίας πρέπει ἢ ἀντιδραστικότης πάσης οὐσίας, ἀπορροφῆσις φῶς νὰ εἶναι διάφορος εἰς τὸ φῶς ἢ εἰς τὸ σκότος ὅπου δὲν λαμβάνει χώραν οἰαδήποτε ἀπορρόφησις χρώματος ἢ φωτὸς καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν ὑπάρχουν καταστάσεις διεγέρσεως ἠλεκτρονίων. Γενικῶς αἱ μεταβολαὶ εἶναι μεγαλύτεραι τῶν ἀναμενομένων. Μερικαὶ τῶν ἀπόψεων αὐτῶν ἐφηρμόσθησαν εἰς προβλήματα ραδιοφωνίας.

6) *Αἱ συστηματικαὶ ἐρευναὶ περὶ τῆς ἐπιδράσεως ἐπιπροσθέτων οὐσιῶν εἰς τὴν μεταλλουργίαν ἔχουν καθυστερῆσαι πολὺ. Διὰ τὰς μὴ μεταλλουργικὰς οὐσίας μόνον πρὸ 15 ἐτῶν ἐγνωσθῆ ὅτι τὰ καλούμενα «φιλοξενούμενα» σώματα δύνανται νὰ ἔχουν ἐπίδρασιν ἢ ὁποῖα ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς διαφορὰς ὄγκου, φορτίου καὶ δομῆς τῶν ἠλεκτρονιακῶν φλοιῶν μεταξὺ τῶν σωματίων τούτων καὶ τῶν σωματίων τοῦ «φιλοξενούντος» πλέγματος. Ἡ ἐξερεύνησις τῶν φαινομένων τούτων ἀνήκει εἰς τὴν Ὄρυκτογραφίαν — φυσικὴν νεωτέραν ἀδελφὴν τῆς Μεταλλογραφίας.*

Τὰ πρῶτα ἤδη ἀποτελέσματα εἶχον εὐρείας βιομηχανικὰς συνεπείας. Κατὰ πρῶτον πρέπει νὰ ἀναφέρωμεν τὸ πρὸ πολλοῦ γνωστὸν καὶ οὐδέποτε καλῶς καταληπτὸν γεγονὸς, ὅτι μία καὶ ἡ αὐτὴ ἀπὸ πρώτης ἀπόψεως οὐσία, προερχομένη ἀπὸ διάφορα κοιτάσματα, ἔχει διαφορετικὰ χαρακτηριστικά. Τοῦτο ἐξηγήθη διὰ διαφορῶν ὅσον ἀφορᾷ τὰς προσμίξεις (*Andersson*). Ἰδίως αἱ βιομηχανικαὶ αἱ βασιζόμεναι ἐπὶ ἀντιδράσεων αἱ ὁποῖαι ἀνήκουν εἰς τὴν χημείαν τῶν πυριτικῶν ἐνώσεων ἀντελήφθησαν ἐπὶ τέλους ὅτι εἶναι ἀπαραίτητοι ἐκάστοτε εἰδικαὶ ἐρευναί: *Ἡ γενικὴ θεωρία καὶ τὰ ξένα ἀποτελέσματα δὲν ἀρκοῦν.* Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐξηγήθησαν αἱ διαφοραὶ ἀντιδραστικότητος μεταξὺ ἑνὸς ὄρυκτου καὶ τῆς ἀντιστοίχου καθαρᾶς χημικῆς ἐνώσεως. Ἀργότερον ὁ *Büsse* ἔδειξε ὅτι ὁ *alite* οὐσία ἀπαραίτητος διὰ τὴν σκληρότητα τοῦ κονιάματος *Portland* στερεῖται τῶν ἀναγκαίων ἰδιοτήτων ἔαν εὑρίσκειται ὑπὸ τὴν μορφήν καθαρῶ πυριτικοῦ τριασβεστίου. Αἱ σύγχρονοι βιομηχανικαὶ ἐφαρμογαὶ τοιούτων ἐρευνῶν συμπεριλαμβάνουν τὴν δυνατότητα τῆς ἐπιταχύνσεως τῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ *Παρισινοῦ γύψου* διὰ τῆς προσθήκης μικρῶν ποσοτήτων ξένων οὐσιῶν καθὼς καὶ τὴν σπουδαιότητα αὐτοῦ εἰς τὴν βιομηχανίαν τοῦ θεϊκοῦ ὀξέος.

Ἐξαιρετικῶς ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ σημασία τοῦ γεγονότος (εὐρεθέντος μόνον περίπου πρὸ πέντε ἐτῶν) ὅτι ἀέρια ὑπὸ τὴν κοινὴν ἔνονοιαν ἀδρανῆ διαλύονται ἐντὸς στερεῶν σωματίων μὴ μεταλλικῶν. Συχνὰ ἡ ἐπιφανειακὴ ἐνεργητικότης τῶν στερεῶν αὐτῶν μεταβάλλεται πολὺ διὰ τοῦ φαινομένου τούτου, ἰδίως ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν καὶ τὰς ἐντοπισμένας εἰς ἐσωτερικὰς ἐπιφανείας ἀντιδρά-

σεις. (Ἡ κατ' ὄδον ἔκων, στερεοῦ Ἡ ρυσημ κατὰ που εἰψεως τὸ τῆ δέρμα διεξαχ συνθῆ ἤδη ὁ μματος Chau καὶ τῆ Ἡ στ σχημα μάτω ρουσί λεπτο Παρισ ηδία, λανδί Γαλλί ζητήμ Wyar εἰς τὸ ρευνη πεδίο Σουηδ δρασι ρίων ἀντιδ Ὑ γῶν, μχησ κατὰ μὲ τὸ σματι νεων δίκων γὴν μ κήν, εἰσήχ τῶν κ πεδίο τὸ Σ Ἐνώ νίας μαντι ὅταν τικότη σχημ τὸς τ εἰς ψ λήσε εἶναι

σεις. (*Bane, Brauer, Runehagen, Sandford*).

Ἡ προκαταρκτικὴ κατεργασία τῶν ἀερίων κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἀποτελεῖ εὐκόλον μέθοδον ῥυθμίσεως τῶν κολλοειδῶν, προσροφητικῶν, χημικῶν καὶ καταλυτικῶν ιδιοτήτων ἐνὸς στερεοῦ σώματος (*Günther*).

Ἡ πρώτη ἀφορμὴ διὰ τὰς εὐρέας καὶ βαρυσημάντους ταύτας ἐρεύνας παρουσιάσθη κατὰ τινα ἐπίσκεψιν εἰς μερικὰ ὑαλοουργεῖα ὅπου ἐκείνην ἀκριβῶς τὴν στιγμήν τῆς ἐπισκέψεως οἱ ἐργάται ἔρριπτον καιόμενον θεῖον εἰς τὸ τῆγμα διὰ νὰ «δώσουν τὸ ἀπαιτούμενον δέρμα εἰς τὴν ὑάλον». Συστηματικαὶ ἐρευναι, διεξαχθεῖσαι ὑπὸ καθωρισμένας πειραματικὰς συνθήκας ἀπέδωσαν ἄμεσα ἀποτελέσματα: ἤδη ὑπάρχει ἐκτενὴς βιβλιογραφία περὶ τοῦ θέματος. Ἀναφέρομεν ἐδῶ μόνον τὸ ἔργον τῶν *Chaudron, Fricke, Hüttig, Longuet - Escard* καὶ τὰς ἐργασίας τοῦ Συνεδρίου τοῦ Γκράτς. Ἡ σημασία τῶν ἀντιδράσεων κόνεων εἰς τὸν σχηματισμὸν ὠρισμένων ὀρυκτῶν καὶ πετρωμάτων εἰς τὸν φλοιὸν τῆς γῆς μετὰ ἢ ἄνευ παρουσίας ἀερίων «καταλυτῶν» ἀπετέλεσε θέμα λεπτομερῶν συζητήσεων εἰς τὸ Συνέδριον τῶν Παρισίων. Οἱ *Backlund* καὶ *Magnusson* ἐν Σουηδίᾳ, ὁ *Bugge* ἐν Νορβηγίᾳ, ὁ *Eskola* ἐν Φινλανδίᾳ, ὁ *Niggli* ἐν Ἑλβετίᾳ καὶ ὁ *Perrin* ἐν Γαλλίᾳ ἔχουν ὑπογραμμίσαι τὴν σημασίαν τοῦ ζητήματος τούτου. Οἱ *Bénard, Forestier* καὶ *Wyart* ἀνεκοίνωσαν πρόσφατα ἀπατελέσματα εἰς τὸ Συνέδριον τῶν Παρισίων. Οἱ Γάλλοι ἐρευνῆται ἐργάζονται πολὺ δραστηρίως εἰς τὸ πεδion τοῦτο, καθὼς ἐπίσης καὶ ὁ *Jagitsch* ἐν Σουηδίᾳ, ἐνδιαφέρονται δὲ κυρίως διὰ τὴν ἐπίδρασιν διαλελυμένων ἢ προσροφημένων ἀερίων εἰς τὰς πνευματολυτικὰς ὀρυκτολογικὰς ἀντιδράσεις.

Ἐπίσης μετὰ τὰς ἐργασίας τοῦ Γκράτς εἰς τὸν πεδion τοῦτο, καθὼς ἐπίσης καὶ ὁ *Jagitsch* ἐν Σουηδίᾳ, ἐνδιαφέρονται δὲ κυρίως διὰ τὴν ἐπίδρασιν διαλελυμένων ἢ προσροφημένων ἀερίων εἰς τὰς πνευματολυτικὰς ὀρυκτολογικὰς ἀντιδράσεις.

Ἐπίσης μετὰ τὰς ἐργασίας τοῦ Γκράτς εἰς τὸν πεδion τοῦτο, καθὼς ἐπίσης καὶ ὁ *Jagitsch* ἐν Σουηδίᾳ, ἐνδιαφέρονται δὲ κυρίως διὰ τὴν ἐπίδρασιν διαλελυμένων ἢ προσροφημένων ἀερίων εἰς τὰς πνευματολυτικὰς ὀρυκτολογικὰς ἀντιδράσεις.

Ἐπίσης μετὰ τὰς ἐργασίας τοῦ Γκράτς εἰς τὸν πεδion τοῦτο, καθὼς ἐπίσης καὶ ὁ *Jagitsch* ἐν Σουηδίᾳ, ἐνδιαφέρονται δὲ κυρίως διὰ τὴν ἐπίδρασιν διαλελυμένων ἢ προσροφημένων ἀερίων εἰς τὰς πνευματολυτικὰς ὀρυκτολογικὰς ἀντιδράσεις.

Ἐπίσης μετὰ τὰς ἐργασίας τοῦ Γκράτς εἰς τὸν πεδion τοῦτο, καθὼς ἐπίσης καὶ ὁ *Jagitsch* ἐν Σουηδίᾳ, ἐνδιαφέρονται δὲ κυρίως διὰ τὴν ἐπίδρασιν διαλελυμένων ἢ προσροφημένων ἀερίων εἰς τὰς πνευματολυτικὰς ὀρυκτολογικὰς ἀντιδράσεις.

Ἐπίσης μετὰ τὰς ἐργασίας τοῦ Γκράτς εἰς τὸν πεδion τοῦτο, καθὼς ἐπίσης καὶ ὁ *Jagitsch* ἐν Σουηδίᾳ, ἐνδιαφέρονται δὲ κυρίως διὰ τὴν ἐπίδρασιν διαλελυμένων ἢ προσροφημένων ἀερίων εἰς τὰς πνευματολυτικὰς ὀρυκτολογικὰς ἀντιδράσεις.

(*Carlsson*). Ἐξερευνήθησαν ἐπίσης καὶ οἱ παράγοντες οἱ ἐπηρεάζοντες τὴν ἀνεπιθύμητον κρυστάλλωσιν τῆς ὑάλου κατὰ τὴν ψύξιν (*Helmerson, Lindroth, Simmingsköld*). Αἱ ἐρευναι αἱ συνδεδεμένα μετὰ τῆς κεραμεικῆς βιομηχανίας κατέληξαν εἰς νέους τύπους ἐπιυαλωμάτων καλλιτέρας ἐπικολητικότητος καὶ ἄνευ ῥωγμῶν αἱ ὁποῖαι εἶναι ἰδιαιτέρως ἐπικίνδυναι εἰς τὰ νοσοκομεῖα ὡς ἔδαφος ἀναπτύξεως βακτηριῶν (*Lundén, Sandford*).

Διεσαφηνίσθη ἐπίσης ἡ ἐπίδρασις τοῦ περιεχομένου ὕδατος ἐντὸς τῆς ἄμμου κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ μίγματος εἰς τὰ ὑαλοουργεῖα (*Frölich*), καθὼς καὶ ἡ σχέσις μεταξὺ τῆς πορείας ἀντιδράσεως εἰς τὸ μίγμα καὶ τὸ τῆγμα καὶ τοῦ μεγέθους τῶν κόκκων καὶ τῆς κατανομῆς τῶν διαφόρων τούτων μεγεθῶν εἰς τὸ μίγμα (*Aggeryd, Frölich*). Ὁ Παρισινὸς γύψος ἀνεγεννήθη ἐπιτυχῶς ἀπὸ τὰ ἀπορρίματα τῶν τύπων (καλουπιῶν) τῶν ἐργοστασίων κεραμεικῆς (*Ahlberg, Sandford*). Αἱ αἰτίαι τῶν πολυποικίλων ἀποχρώσεων καὶ τῆς διαστολῆς διαφόρων τούβλων ἐξηγήθησαν καλῶς (*Hedin*).

Ἀπὸ εὐρύτερας ἀπόψεως δυνάμεθα νὰ βεβαιώσωμεν ὅτι ἠνοίχθη νέον πεδion, τὸ ὁποῖον τελικῶς εἶναι μεγίστης σημασίας διὰ τὴν ἐθνικὴν οἰκονομίαν μιᾶς χώρας. Διὰ συνδυασμοῦ τῶν παραγόντων οἱ ὁποῖοι ἐπηρεάζουν τὴν ἀντιδραστικότητα, εἶναι δυνατόν νὰ γίνῃ καλυτέρα ἐκμετάλλεσις τῶν μὴ μεταλλικῶν ὀρυκτῶν. Τὸ Ἰνστιτούτον Χημείας Πυριτικῶν Ἐνώσεων ἐν Σουηδίᾳ ἔχει ὑποδείξει σειρὰν μεθόδων αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν Σουηδικὴν βιομηχανίαν. Ἀλλὰ ἐφαρμογαὶ σχεδιάζονται ἢ προβλέπονται. Μερικὰ παραδείγματα εἶναι χαρακτηριστικὰ:

Τελευταίως εἰς τὰ ὑαλοουργεῖα χρησιμοποιεῖται εἰς μεγάλας ποσότητας ὁ ἄστριος καὶ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐξοικονομοῦνται ἀλκάλια καὶ παρασκευάζεται ὑάλος καλυτέρας ποιότητος (*Aberg*). Ἐπίσης πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς αὐξήσεως τῆς πλαστικότητος πτωχῶν ἀργίλλων ἀνεπτύχθησαν νέαι μέθοδοι με ἀποτέλεσμα τὴν αὐξήσιν τῆς χρησιμοποίησεως αὐτῶν καὶ τὴν μείωσιν τοῦ ποσοστοῦ τῶν ἀχρήστων (σκάρτων), εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα (*Lundén, Sandford*). Ἡ λάσπη ἀσβέστου ἢ προερχομένη ἀπὸ τὴν κατεργασίαν διὰ θεϊκοῦ ὀξέος εἰς τοὺς μύλους χαρτομάζης χρησιμοποιεῖται τῶρα διὰ τὴν κατασκευὴν ἐιδικῆς ποιότητος ἐρίου καθὼς καὶ χαρτονίου τοίχων, χλωρασβέστου καὶ ἀκαθάρτου χλωριούχου ἀσβεστίου (*Jagitsch, Sandford*). Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πολέμου ἐδημιουργήθη μέθοδος παρασκευῆς ἀλάτων καλίου διὰ τὴν βιομηχανίαν τῶν λιπασμάτων ἀπὸ τέφραν ἀπορριμάτων (*Hüllestam, Nordengrén*), καὶ ταυτοχρόνως παρεσκευάσθη καθαρὸν ὀξειδιον ἀργιλίου ἀπὸ τὴν κόνιν τῶν καπνοδόχων καθὼς καὶ ἀπὸ ὠρισμένας ἀργίλλους, ὑπόθεσις σημαντικὴ διὰ τὴν Σουηδίαν διότι ἡ εἰσαγωγή βωξίτου εἶχεν ἀποκλεισθεῖ. Ἐξητάσθη ἐπίσης ἡ ἀντιδρα-

στικότητας της ασβέστου εις την τέφραν άπορριμμάτων, ζήτημα λίαν ένδιαφέρον όσον άφορᾷ την κατασκευήν πορωδών λίθων έκ κονιάματος διά την οικοδομικήν (*Apenitis*).

Στρεφόμενοι πρὸς τὸ μέλλον προβλέπομεν σειράν νέων μεθόδων μερικαί τῶν ὁποίων εὐρίσκονται ἤδη εις τὸ στάδιον τοῦ ἐργαστηρίου. Ἐναφέρομεν τὴν κατασκευὴν σόδας ἀπὸ σιενίτου καὶ νεφελίτου κατὰ τὰς ἤδη γνωστὰς μεθόδους. Ὁ σιενο-νεφελίτης χρησιμοποιεῖται εὐρέως εις τὰ ὑαλουργεῖα τῆς Ἀμερικῆς. Ὑπάρχει ἡ δυνατότης ἐκμεταλλεύσεως τῶν Σουηδικῶν κοιτασμάτων Ζιρκονίου, Λιθίου καὶ Καισίου προοριζομένων διὰ τὴν κατασκευὴν ἐδικῶν τύπων πορσελάνης, μονωτικῆς ὑάλου, ὑάλου διὰ τὴν κατασκευὴν ὀργάνων χημείου καὶ ἐξαρτημάτων ραδιοφώνων. Ὅσον ἀφορᾷ τὰ μέταλλα αὐτὰ καθὼς καὶ ἄλλα τινα πολυτίμων ὑλικῶν προβλέπεται ὅτι θὰ εὐρεθῆ ἐκτεταμένη χρῆσις τούτων διὰ τὰ ἀμέταλλα κράματα, δηλ. τὰ στερεὰ διαλύματα τὰ ἀνήκοντα εις τὴν χημείαν τῶν ὀξειδίων καὶ τῶν πυριτικῶν ἀλάτων. Ἡ αὐξάνουσα εις τὰ πεδία αὐτὰ γνώσις περὶ τῆς ἐπιδράσεως τῶν προσμίξεων, ἀκόμη καὶ εις μικρὰς ποσότητας, θὰ ἐπιτρέψῃ μίαν συστηματικὴν ἐκμετάλλευσιν πρὸς παραγωγὴν προϊόντων τὰ ὅποια θὰ ἔχουν λίαν ἐδικὰς ιδιότητας.

Εἰς τὸ Συνέδριον τῶν Παρισίων ὁ *M. Verwey* διευθυντῆς τοῦ Ἐργαστηρίου Ἐρευνῶν *Philips* τοῦ *Eindhoven* ὑπεγράμμισε τὴν σημασίαν τῆς συνεχοῦς ἐρεύνης, εις τὰ πεδία ταῦτα. Ἰδίως ἐτόνισε κατὰ ποῖον τρόπον μεταβάλλονται αἱ ιδιότητες ἐνὸς ὑλικοῦ ἀναλόγως πρὸς τὴν μεταβλητὴν δομὴν σπινελλίων. Εἰς τὴν Σουηδίαν π. χ. ἐργαζόμεθα ἐπὶ τοῦ ζητήματος τοῦ ἐλέγχου τῶν περιοχῶν θερμοκρασίας μεταξὺ συμπίξεως καὶ τήξεως εις μάζας πορσελάνης (*Bore, Björkengren, Råhs*).

Εἰς τὸ Συνέδριον Κεραμεικῆς τοῦ *Maastricht* (Σεπτέμβριος 1948) μερικαὶ μελέται ἔδειξαν ἄμεσον σχέσιν πρὸς τὰς Σουηδικὰς ἐρεῦνας, π. χ. αἱ περὶ τῆς μεθόδου μεταβολῆς τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως τῶν μετάλλων διὰ προσμίξεων.

Τοῦτο εἶναι σημαντικὸν καθόσον τοιοῦτοτρόπως ἐπιτυγχάνεται μείωσις τῆς διαβρέξεως τῶν τοιχωμάτων τοῦ κλιβάνου ὑπὸ τῆς σκωρίας καὶ ἐπομένως ἀποφεύγεται ἡ ἐκ τῆς διαβροχῆς ταύτης προκαλουμένη βλάβη.

Τὰ παραδείγματα αὐτὰ εἶναι ἀρκετὰ διὰ νὰ ἀποδειχθῇ ποίαν σημασίαν ἔχει ἡ ἐργασία περὶ τῆς ἀντιδραστικότητος τῶν στερεῶν οὐσιῶν καὶ πῶς ἡ παρ' ἡμῶν ἐρευνα ἔδωσεν ὠθησιν εις περαιτέρω θεωρητικὰ καὶ πρακτικὰ ἔργα τόσο ἐν Σουηδίᾳ ὅσον καὶ εις ἄλλας χώρας.

Περὶ δηλητηριάσεως τῆς ὑδρογονώσεως *

* Ὑπὸ ΔΗΜ. Κ. ΦΩΤΙΑΔΗ, Χημικοῦ

(Τοῦ Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεωργίας «Νικόλαος Κανελλόπουλος» τῆς Ἀν. Ἑλλ. Ἐτ. Χημικῶν Προϊόντων καὶ Λιπασμάτων)

ὅποια ὀνομάζομεν ἐνεργὰ κέντρα. Ὁ ἀριθμὸς αὐτῶν καὶ ὄχι ἡ ὀλικὴ ἐπιφάνεια καθορίζει τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως.

Εἶναι ἐνδιαφέρον ἂν τὰ κέντρα αὐτὰ εἶναι μεταξύ των ἰσοδύναμα ποιοτικῶς καὶ κατὰ συνέπειαν καὶ ἐνεργητικῶς, ἢ ἂν ὑπάρχουν κέντρα εις διαφόρους θέσεις μὲ διάφορον καταλυτικὴν ἰκανότητα.

Κατὰ τὸν Taylor τὰ ἐνεργὰ κέντρα ἔχουν διάφορον ἐνεργητικότητα, ἢ ὅποια ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς κατατάξεως αὐτῶν εις τὴν ἀνώμαλον ἐπιφάνειαν τοῦ κρυστάλλου, ἢτοι ἐκ τῆς θέσεως εις τὴν ὁποίαν εὐρίσκονται ταῦτα.

Οἱ Schwab καὶ Pietch ὑποθέτουν ὅτι αἱ θέσεις τῶν ἐνεργῶν κέντρων δὲν εἶναι ἐντελῶς τυχαῖαι, ἀλλ' ἀντιστοιχοῦν εις ἀκμὰς καὶ γωνίας ἐπιφανειακῶν κρυσταλλιτῶν, ὅποτε ἡ ἐντόπισις τῆς καταλυτικῆς δράσεως γίνεται πλέον εις τὰ κρυσταλλογραφικὰ στοιχεῖα ὕψους, ἢτοι εις γωνίας, ἀκμὰς, ὡς καὶ ὠρισμένας ἔδρας. Οὕτως γίνεται δυνατὴ μία σύνδεσις μὲ τὴν θεωρίαν τῆς ἀναπτύξεως τοῦ κρυστάλλου τῶν Kossel, Volmer καὶ Stranski, ἢ ὅποια ἐπιτρέπει

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

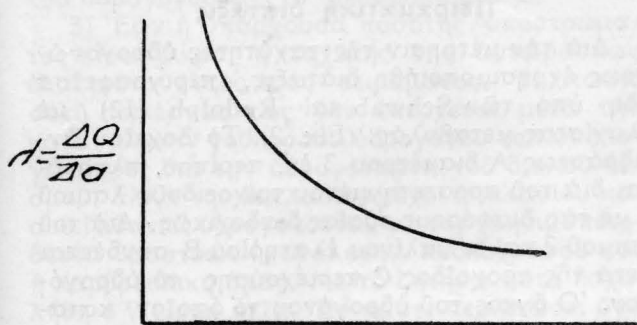
Διὰ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Taylor καὶ ἄλλων ἐρευνητῶν ἐβεβαιώθη ὅτι ἡ ἐνεργητικότης τῶν ἀτόμων ἐνὸς κρυστάλλου καὶ ἡ ἰκανότης των διὰ καταλυτικὴν δράσιν, δὲν εἶναι ἡ ἴδια δι' ὅλα τὰ ἄτομα τῆς ἐπιφανείας, ἀλλὰ αὕτη ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θέσιν εις τὴν ὁποίαν εὐρίσκεται τὸ ἄτομον εις τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα. Ὁ Taylor παραδέχεται, ὅτι τὰ σθένη εις τὰ ἄτομα τὰ εὐρισκόμενα εις τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος, ἐξουδετεροῦνται ἀμοιβαίως, ἐνῶ τὰ ἐξωτερικὰ ἄτομα τῆς ἐπιφανείας τοῦ κρυστάλλου, ἔχουν ἐλευθέρας μονάδας σθένους καὶ εἶναι ἰκανὰ πρὸς καταλυτικὴν δράσιν. Ἀκόμη περισσότερο ἐνεργὰ θὰ εἶναι βεβαίως τὰ ἄτομα τὰ εὐρισκόμενα εις μικρὰς προεξοχὰς τῆς ἐπιφανείας. Ὡς ἐκ τούτου ἡ καταλυτικὴ δράσις ἐντοπίζεται εις ὠρισμένα ἄτομα, τὰ

* Διδακτορικὴ διατριβὴ ὑποβληθεῖσα εις τὴν Φυσικομαθηματικὴν Σχολὴν τοῦ Ἐθνικοῦ καὶ Καποδιστριακοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

νά υπολογισθῆ, ἀπὸ τὴν ἐξωτερικὴν ὑφὴν τῶν κρυστάλλων, ἢ ἐνεργητικὴ διαβάθμισις τῶν διαφόρων ἐδρῶν, ἀκμῶν καὶ γωνιῶν, ἢ ὁποῖα θὰ ἔπρεπε νὰ ἔχη σχέσιν μὲ τὴν διαβάθμισιν τῶν ἐνεργῶν κέντρων.

Τὰ πειραματικὰ δεδομένα, διὰ τὸ ζήτημα τῆς ποιοτικῆς καὶ ἐνεργητικῆς ἰσοδυναμίας τῶν κέντρων, εἶναι μέχρι τοῦδε ἀντιφατικά.

Ὁ ἀπ' εὐθείας ἔλεγχος τῆς ἐνεργητικῆς διαβαθμίσεως τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου, διὰ μετρήσεων τῆς θερμότητος προσροφήσεως Δλ, ἣτις ἐλευθεροῦται, διὰ προσθήκης διαδοχικῶν ὄγκων ἀερίου, δίδει καμπύλην τοῦ τύπου τῆς εἰκ. 1. Δηλαδή συνηγορεῖ διὰ μίαν συνεχῆ



$\sigma = \text{ὄγκος ἀερίου}$

Εἰκὼν 1

κατανομὴν τῆς ἐνεργείας τῶν διαφόρων κέντρων. Ὁρισμένα ἀποτελέσματα τῶν τελευταίων ἐτῶν, ἀφορῶντα τὴν ἰσόθερμον προσροφήσεως, ὑποστηρίζουν ἰσχυρῶς τὴν ἄποψιν ταύτην.

Οὕτω οἱ E. H. Harbard καὶ A. King (1) εὔρον ὅτι ἡ προσρόφησης χλωροφορμίου εἰς ὀξειδίου χρωμίου, ἀκολουθεῖ μίαν ἰσόθερμον κλιμακοειδοῦς μορφῆς, ἢ ὁποῖα δεικνύει ὅτι ἡ προσρόφησης εἰς ἕκαστον εἶδος κέντρου ἄρχεται μόνον μετὰ τὸν κορεσμόν τῶν προηγουμένων.

Ἐπὲρ τοῦτου συνηγορεῖ καὶ ὅλη ἡ παλαιότερα πείρα περὶ τῆς προοδευτικῆς δηλητηρίασεως. Ἀναφέρομεν δύο χαρακτηριστικὰς ἐργασίας, εἰς τὰς ὁποίας, εἰς μὲν τὴν πρώτην, ἐχρησιμοποίηθησαν διάφορα ποσὰ δηλητηρίου διὰ τὴν δηλητηρίασιν τοῦ καταλύτου εἰς διάφορα ὑποστρώματα, εἰς δὲ τὴν ἄλλην διάφορα δηλητήρια διὰ διαφόρους ἀντιδράσεις.

Οἱ Vavon καὶ Husson (2) εὔρον ὅτι διὰ τὴν αὐτὴν ἐπιβράδυνσιν τῆς ὑδρογονώσεως διαφόρων οὐσιῶν ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ καταλύτου, χρειάζονται διαφορετικὰ ποσὰ τοῦ αὐτοῦ δηλητηρίου (CS₂).

Εἰς τὸ δεύτερον παράδειγμα οἱ Kubota καὶ Yoshikawa (3) ἐργασθέντες ἐπὶ καταλύτου Ni εἰς τὴν ὑδρογόνωσιν βενζολίου, στυλβενίου καὶ νιτροβενζολίου, εὔρον ὅτι, τὸ θειοφαίνιον δηλη-

τηριάζει τὸν καταλύτην ὡς πρὸς τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ βενζολίου καὶ μόνον, ἐνῶ τὸ θειοῦχον αἰθύλιον τὸν δηλητηριάζει τόσον ὡς πρὸς τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ βενζολίου ὅσον καὶ τὴν τοῦ στυλβενίου, τέλος δὲ τὸ ὑδρόθειον τὸν δηλητηριάζει ὡς πρὸς τὴν ὑδρογόνωσιν καὶ τῶν τριῶν ὑποστρωμάτων. Αἱ δύο αὐταὶ ἐργασίαι δεικνύουν ὅτι τὰ κέντρα τὰ δρῶντα εἰς διαφόρους ἀντιδράσεις διαφέρουν καὶ εἰς ποῖον καὶ εἰς ποσόν.

Ἀφ' ἑτέρου κατὰ τοὺς Dohse καὶ Kälberer (4) μονομοριακὰ στρώματα προσροφήσεως ἀντιδρῶν μὲ σταθερὰν ταχύτητα καὶ ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως, ἀνεξαρτήτως τῆς συγκεντρώσεως ἐντὸς τοῦ στρώματος. Τοῦτο συνηγορεῖ ὑπὲρ ὁμοιομόρφων κέντρων.

Αἱ παρατηρήσεις ὅμως αὗται δέον νὰ ἐκτιμηθοῦν μὲ ἐπιφύλαξιν. Οὕτω ἀπεδείχθη θεωρητικῶς (5) ὅτι καὶ εἰς περίπτωσιν κέντρων μὲ διαβαθμισμένην ἐνέργειαν, λόγω τῆς συσχέτισεως μεταξὺ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν κέντρων καὶ τῆς ἐνεργείας των, συμβάλλουν κυρίως εἰς τὴν παρατηρηθεῖσαν ἀντίδρασιν μόνον κέντρα ὠρισμένης περιόδου ἐνεργείας.

Ὅμοιος καὶ πειράματα, εἰς τὰ ὁποῖα ἡ θερμότης προσροφήσεως δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ προσροφημένον ποσόν (Maxted καὶ Hassid (6), Russel (7) καὶ ἄλλοι) δὲν ἀποδεικνύουν τελικῶς τὴν ὁμοιότητα τῶν κέντρων. Κατὰ τὸν Beebe (8) εἶναι δυνατόν ἢ προσρόφησης νὰ μὴ γίνῃ κατὰ σειράν τῆς ἐνεργείας τῶν κέντρων, ἀλλὰ ἀναλόγως τῆς θέσεως διαδοχικῶν στρωμάτων εἰς τὴν συσκευὴν (μὴ ἐκλεκτικὴ προσρόφησης).

Ἄν καὶ ἡ ἀπόκλισις αὕτη εἶναι δυνατόν νὰ ἐλαττωθῆ ἔάν παρουσιάσωμεν εἰς τὸ ἀέριον μεγάλην σχετικῶς ἐπιφάνειαν τοῦ προσροφητοῦ ὅπως τὸ ἐπέτυχον οἱ Garner καὶ Veal (9), ἐν τούτοις εἰς τὴν πράξιν δὲν δύναται τοῦτο νὰ ἐπιτευχθῆ πλήρως πάντοτε.

Ἐξ ὅλων τῶν ἀνωτέρω γίνεται ἀντιληπτὸν ὅτι εἶναι δύσκολον νὰ δοθοῦν σαφεῖς ἀπαντήσεις. Ἐκ τοῦ γεγονότος δὲ ὅτι εἰς διάφορα μεμονωμένα παραδείγματα ἐπιτυγχάνεται τοῦτο, δὲν συνάγεται ὅτι τὸ ἀποτέλεσμα δέον νὰ ἰσχύη ἀσφαλῶς καὶ δι' ὅλα τὰ συστήματα.

Ἰδιαιτέρως διὰ τὰς καταλυτικὰς ἀντιδράσεις ὑδρογονώσεως, ὁ Maxted καὶ οἱ συνεργάται του (10) ἤλεγξαν διεξοδικῶς τὸ ζήτημα τοῦτο, διὰ πειραμάτων δηλητηρίασεως. Εἰς τὰ περισσότερα πειράματα ἐχρησιμοποίησαν ὡς καταλύτην λευκόχρυσον, ἀπαξ δὲ καὶ νικέλιον.

Ὡς ὑπόστρωμα ἐχρησιμοποίησαν ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἐλαϊκὸν ὀξύ καὶ κρωτονικὸν ὀξύ, σπανιώτερον δὲ βενζοϊκὸν ὀξύ, ἀκετοφαινόνην, βενζόλιον καὶ νιτροβενζόλιον. Ὡς δηλητήρια ἐχρησιμοποίησαν ἀνόργανα κατιόντα, κυρίως Hg⁺⁺, ὀργανικὰς ἐνώσεις θείου καὶ σύμπλοκα ἀνιόντα. Καθωρίσθη γενικῶς ὅτι ἡ πτώσις τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως διὰ τὴν μονάδα τοῦ

προσοφηνμένου δηλητηρίου—πραγματική δηλητηριαστικότητα—μέχρι σημείου τινός, είναι ανεξάρτητος της προηγηθείσης δηλητηρίασεως, πράγμα ὅπερ σημαίνει ἐνιαίαν ἐνέργειαν τῶν ἐνεργῶν κέντρων. Κατόπιν, παρεμβάλλεται μία ἀπότομος ἐλάττωσις τῆς δηλητηριαστικότητος εἰς μίαν νέαν σταθερὰν τιμὴν—δευτέρου εἴδους κέντρα.

Θέμα τῆς παρούσης μελέτης εἶναι ἡ ἐπιβεβαίωσις τῶν πειραμάτων τούτων διὰ χρησιμοποίησεως ἐτέρου ὑποστρώματος καὶ ταυτοχρόνως ἡ συμπλήρωσις αὐτῶν διὰ μετρήσεως τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως εἰς διαφόρους βαθμοὺς δηλητηρίασεως. Ἡ τελευταία περίπτωσις ἐξητάσθη ὑπὸ τοῦ Maxted (20) καὶ τῶν συνεργατῶν του μόνον διὰ τὴν διάσπασιν τοῦ H_2O_2 μετὰ καταλύτην Pt, καὶ τὸ ἀποτέλεσμα ἦτο ὅτι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως παρέμεινε σταθερά. Ἡ ἀντίδρασις ὅμως αὕτη, λόγω τῆς μὴ διευκρινισμένης κινητικῆς τῆς (ἐναλλάσσουσα τάξις, ἀλυσσώτῳσ χαρακτηρισμῶν), δὲν εἶναι πολὺ κατάλληλος διὰ τὸν ἐπιδικώμενον σκοπὸν. Ἐθεωρήσαμεν ὅτι ἡ ὑδρογόνωσις, ἡ ὁποία λόγω τῆς μηδενικῆς τῆς τάξεως δίδει πραγματικὰς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως, εἶναι ἡ πλέον ἐνδεικμὴν δι' ἓνα τοιοῦτον ἔλεγχον.

Ἵλικὰ

1) Ὁ ἐκ λευκοχρύσου ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ παρεσκευάσθη κατὰ τὰς ὁδηγίας τῶν Gatterman καὶ Wieland (II) ἀπὸ ἔλασμα λευκοχρύσου. Τοῦτο διελύθη εἰς βασιλικὸν ὕδωρ. Τὸ διάλυμα ἐξητμίσθη, παρελήφθη δι' HCl καὶ διηθήθη πρὸς ἀποχωρισμὸν τοῦ ἀδιαλύτου ἰριδίου. Κατόπιν ἔγινε ἀναγωγή μεταξὺ -10° ἕως $+6^\circ C$. διὰ φορμαλδεϋδης καὶ καυστικοῦ νατρίου καὶ τελικῶς τὸ μίγμα ἐθερμάνθη εἰς $55^\circ-60^\circ C$. Τὸ ἴζημα ἐξεπλύθη καὶ ἐξηράνθη εἰς ξηραντήρα κενῶ. Δι' ὅλα τὰ πειράματα ἐλήφθησαν δείγματα ἐκ τοῦ αὐτοῦ παρασκευάσματος καταλύτου.

2) Ὡς ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ἐχρησιμοποιήθη ὁ αἰθυλεστῆρ τοῦ κινναμωμικοῦ ὀξέος (12,13). Ἐλήφθη δι' ἐστεροποιήσεως ἀγοραίου κινναμωμικοῦ ὀξέος μετὰ αἰθυλικὴν ἀλκοόλην. Ὁ ἐστῆρ ἐξεπλύθη δι' ὕδατος, ἐξουδετερώθη δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου, ἐξεχυλίσθη δι' αἰθέρος, ἐξηράνθη δι' ἀνθρακικοῦ καλλοῦ καὶ τελικῶς ἀπεστάχθη ἐν κενῶ (14) (Σημ. ζεσ. 190° εἰς 27 mm.) Αἱ ὑδρογόνωσις ἐγένοντο εἰς ἀλκοολικὸν διάλυμα. Ἡ ἀλκοόλη 96% δὲν περιῆχεν αἰσθητὰ ποσὰ δηλητηρίου.

Ὡς ΔΗΛΗΤΗΡΙΟΝ ἐχρησιμοποιήθη διαιθυλοσουλφίδιον. Τοῦτο παρεσκευάσθη ἐξ αἰθυλοσουλφονικοῦ νατρίου καὶ θειούχου καλλοῦ (15) καὶ ἀπεστάχθη (Σημ. ζεσ. $91,9^\circ$). Ἐχρησιμοποιήθη ὁμοίως εἰς ἀλκοολικὸν διάλυμα.

4) Τὸ χρησιμοποιηθὲν διὰ τὴν ὑδρογόνωσιν ΥΔΡΟΓΟΝΟΝ παρεσκευάσθη ἠλεκτρολυτικῶς

ἐκ καλιρρύματος, δι' ἠλεκτροδίων νικελίου. Ἐξεπλύθη δι' ὕδατος καὶ ἐκάστοτε πρὸ τῆς χρήσεως, διωχετεύετο δι' ἀλκαλικὸν διαλύματος τρυγικοῦ καλλοῦ καὶ $FeSO_4$ πρὸς ἀπαλλαγὴν του ἀπὸ τοῦ ὀξυγόνου, λόγω τῆς μεγάλης ἐπιδράσεως τοῦ τελευταίου ἐπὶ τῆς ταχύτητος ὑδρογόνωσεως (16). Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα καθαρσις ἀπεδείχθη ἀποτελεσματικὴ. Ἡ ξήρανσις δὲν ἐκρίθη ἀναγκαία, ἐπειδὴ τὸ ὑδρογόνον ἤρχετο ὁπωσδήποτε εἰς ἐπαφὴν μετὰ τοῦ ὕδατος τοῦ εὑρισκομένου εἰς τὸ ἀεροφυλάκιον. Ἐξ ἄλλου καθὼς εὔρομεν τὸ ὕδωρ δὲν εἶχεν οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως.

Πειραματικὴ διάταξις

Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ταχύτητος ὑδρογόνωσεως ἐχρησιμοποιήθη διάταξις, περιγραφεῖσα ἤδη ὑπὸ τῶν Schwab καὶ Rudolph (12) μετὰ ἐλαχίστας μεταβολάς. (Εἰκ. 2). Τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως Α διαμέτρου 3 ἐκ. περίπου, πληροῦται διὰ τοῦ προστετηγμένου τριχοειδοῦς λαίμοῦ 1 μετὰ τὰς διαφόρους οὐσίας διαδοχικῶς. Διὰ τοῦ λαίμοῦ 2 καὶ δι' ὑαλίνου ἐλατηρίου Β συνδέεται μετὰ τῆς προχοῖδος C περιεχοῦσης τὸ ὑδρογόνον. Ὁ ὄγκος τοῦ ὑδρογόνου τὸ ὅποιον καταναλίσκεται ἐκ τῆς προχοῖδος αὐτῆς μετρεῖται εἰς τὸ σημεῖον C ἀπὸ τὴν στάθμην τοῦ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἐκ τῆς φιάλης Mariotte D στάζοντος ὕδατος. Ὁ χώρος μεταξὺ Α, C καὶ τῆς στρόφιγγος 3 πρέπει νὰ εἶναι ὅσο τὸ δυνατόν μικρότερος. Διὰ τῆς στρόφιγγος 3 τὸ σύστημα δύναται δι' ἐκροῆς τοῦ ὕδατος ἐκ τῆς στρόφιγγος 4, (κλείεται ἡ στρόφιξις 5 καὶ ἀνοίγεται ἡ 3) νὰ πληρωθῆ μετὰ ὑδρογόνου ἐκ τοῦ ἀεροφυλακίου Ε ὅπου ἀποθηκεύεται ὑπεράνω ἀπεσταγμένου ὕδατος. Οὕτως, διὰ διοχετεύσεως ὑδρογόνου καθαρίζεται ὁ ἀέριος χώρος. Τὸ δοχεῖον Α εἶναι συνδεδεμένον μετὰ μοχλοῦ ὁ ὁποῖος κινεῖται μηχανικῶς 250 περίπου φοράς τὸ λεπτόν, εὑρίσκειται δὲ ἐντὸς θερμοστάτου. Ἡ συσκευὴ δὲν περιέχει συνδέσμους ἐκ καουτσούκ λόγω τοῦ κινδύνου δηλητηρίασεως.

Τρόπος Ἐργασίας

Α) *Διάφοροι Παρατηρήσεις.* Δέον ἐν πρώτοις νὰ περιγραφοῦν διάφορα προφυλακτικὰ μέτρα, τὰ ὁποῖα πρέπει νὰ λαμβάνωνται ὑπ' ὄψιν διὰ τὴν ἀποφυγὴν λαθῶν κατὰ τὴν ἐργασίαν.

1) Ἐὰν τὸ ὑδρογόνον περιέχει ἔστω καὶ ἴχνη ὀξυγόνου, ἡ ταχύτης ὑδρογόνωσεως κατὰ τὴν ἔναρξιν τοῦ πειράματος εἶναι συνήθως ἐξαιρετικὰ μεγάλη μετὰ δὲ τὴν ἐξάντλησιν τοῦ ὀξυγόνου αὕτη πίπτει εἰς μικροτέρας τιμάς. Ὑπὸ ταιαύτας συνθήκας ἡ παρουσία τοῦ δηλητηρίου εἰς τὸ ὑδρογονούμενον σύστημα δὲν ἔχει σαφῶς καθωρισμένην ἐπίδρασιν. Διὰ τῆς ἀνωτέρω περιγραφομένης ἐκπλύσεως δι' ὑδρογόνου ἀποφεύγεται ἡ ἀνωμαλία αὕτη.

2) Ἐὰν τὸ ὑδρογόνον περιέχει ἴχνη ἀζώτου

προερχόμενα εκ του ύδατος του αεροφυλακίου, τότε η ταχύτης αντίδρασεως ελαττούται αίφνιδίως πολύ και πίπτει σχεδόν μέχρι του μηδενός, ένιοτε έντός της πρώτης μετρήσεως η και μεταξυ δύο μετρήσεων όμοίων συνθηκών. Ύπεράνω του ύγρου σχηματίζεται όλιγον κατ' όλιγον σιβάς άζώτου την όποιαν μόνον δια διαχύσεως δύναται να διαπεράση το υδρογόνο, όποτε δέν μετρούμεν την ταχύτητα της υδρογονώσεως αλλά της διαχύσεως. Προς άποφυγήν τούτου χρησιμοποιούμεν ύδωρ βρασθέν και έκπλυθέν επί άρκετόν χρονικόν διάστημα δι' υδρογόνου. Επίσης ένδεικνυται ή συχνότερα άνανέωσις του υδρογόνου εις το αεροφυλάκιον Ε.

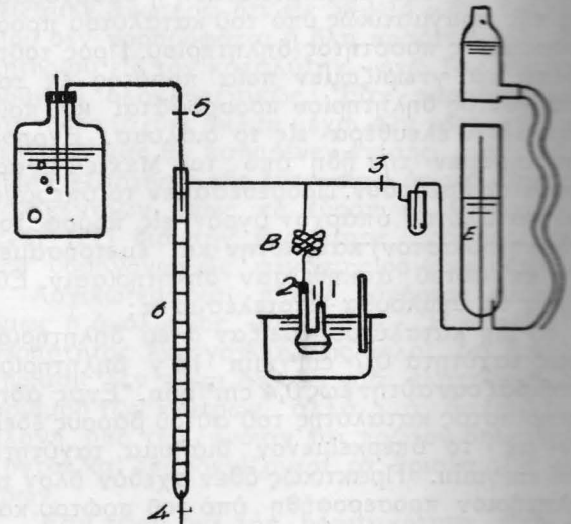
3) Έάν ή ύπάρχουσα ποσότης ύποστρώματος είναι μικρά, ή ταχύτης της αντίδρασεως ελαττούται έντός ένός πειράματος. Η πτώσις αυτή περιέργως πώς δέν έπέρχεται μετά την κατανάλωσιν του ποσού υδρογόνου του ύπολογισθέντος δια την υδρογόνωσιν του διπλού δεσμού, αλλά του διπλασίου μέχρι τριπλασίου ποσού. Πιθανώς υδρογονούται, με τόν χρησιμοποιηθέντα δραστικόν καταλύτην λευκοχρύσου και ή καρβοξυλική όμάς. Με το ζήτημα αυτό ήσχολήθη ό Weigan (17). Έν πάσει περιπτώσει υπό τās περιστάσεις αυτές, δέν δύναται να συγκριθ ή τελική ταχύτης ένός πειράματος με την άρχικην ταχύτητα του έπομένου, το όποιον διεξάγεται μετά την προσθήκην νέας ουσίας. Έμφανίζεται όμως άκόμη μία άλλη δυσχέρεια ή καρβοξυλική όμάς προφανώς υδρογονούται δυσκολώτερον του θείου του διαιθυλοσουλφιδίου. Ός εκ τούτου σχηματίζεται αίθανομερκαπτάνη ή όποία κατά τόν Maxted (18) έχει μικράν ικανότητα δηλητηριάσεως. Έπακόλουθον είναι ότι εις το έπόμενον πείραμα μετά την προσθήκην νέας ουσίας, παρά το φαινομενικόν άμετάβλητον της ποσότητος του δηλητηρίου, λαμβάνονται μεγαλύτερα ταχύτητες. Είναι όμως άναγκαϊον δια μεγαλύτεραν σειράν πειραμάτων με αύξανόμενην ποσότητα δηλητηρίου, να προστίθεται έξ άρχής το άναγκαϊον ποσόν ύποστρώματος και άκόμα περίσσεια τούτου.

Μόνον όταν ληφθούν υπ' όψιν όλα τα άνωτέρω ή αντίδρασις είναι αύστηρώς μηδενικής τάξεως (βλέπε περί της άντιστοιχου συμπεριφοράς καταλυτών νικελίου έπίσης εις (13)) και ή ταχύτης πίπτει μονοτόνως με την αύξησιν του δηλητηρίου.

Β) *Τρόπος πειραματικής εργασίας.* Κατά πρώτον καθαρίζεται όλόκληρος ή συσκευή δια ρεύματος υδρογόνου, το όποιον έξέρχεται κατ' άρχάς δια της στρόφιγγος 4 (βλέπε εικ. 2) ένω ή 1 είναι κλειστή. Κατόπιν εισάγεται δια της 1 εις το Α, υπ' αντίθετον ρεύμα υδρογόνου ζυγισθεϊσα ποσότης λευκοχρύσου (70—80mg) και ή αναλογούσα ποσότης διαλύματος της ουσίας ($2 \text{ cm}^3 = 0,5 \text{ gr}$ άντιστοιχούσα εις 70 cm^3 υδρογόνου δια τόν διπλούν δεσμόν), και άμέσως συν-

τήκεται το άκρον του σωληνίσκου 1. Μετά ταύτα κλείεται ή στρόφιγγε 3 και άνοίγεται ή 5, τίθεται εις κίνησιν το σύστημα αναδεύσεως (τάρακτρον) και μετρείται ή ταχύτης αντίδρασεως, δια μετρήσεως της κατανάλωσεως των 10 πρώτων cm^3 υδρογόνου. Κατόπιν υπό αντίθετον πάλιν ρεύμα, άνοίγεται το 1, εισάγεται εις το Α δια του σωληνίσκου ή κατάλληλος ποσότης δηλητηρίου (ως επί το πλείστον $1 \text{ cm}^3 = 14 \text{ γ.}$ διαιθυλοσουλφιδίου), συντήκεται εκ νέου ό σωληνίσκος 1, άποροφούνται 10 cm^3 υδρογόνου, εισάγεται πάλιν ποσότης δηλητηρίου κ.ο.κ.

Ότω λαμβάνονται εύθειαι γραμμαι όγκου χρόνου, των όποιων ή κλίσις δίδει μέτρον της ταχύτητος κατά τās ύπαρχούσας συνθήκας.



Εϊκών 2. Συσκευή υδρομονώσεως

Η ταχύτης αντίδρασεως ελαττούται κατόπιν έκάστης νέας προσθήκης δηλητηρίου.

Αποτελέσματα Πειραμάτων

1) *Καμπύλαι Δηλητηριάσεως:* Κατά τόν τρόπον αυτόν έλήφθησαν αί τρεις καμπύλαι αί άποδιδόμεναι εις την εικ. 3, εις τās όποιās ή ταχύτης αντίδρασεως παρουσιάζεται ως συνάρτησις της ύπαρχούσης ποσότητος δηλητηρίου εις γ. Περίεργον είναι ότι ή άπόλυτος ταχύτης χωρίς δηλητηρίασιν παρά την συμφωνούσαν ποσότητα καταλύτου εις τās τρεις σειράς, δεικνύει λίαν διαφόρους τιμάς και έπίσης ή εύαισθησία προς το δηλητήριο εις τὰ τρία πειράματα πίπτει διαφορετικώς. Φαίνεται ότι ό κατά τās οδηγίαις του Wieland (11) ληφθείς λίαν ένεργος καταλύτης, άντιδρά λίαν εύαισθήτως έναντι άνεξελεγκτων έπιδράσεων. Όσον άφορά την έπίδρασιν του προστιθεμένου δηλητηρίου, εις το σχέδιον, τὰ μεμονωμένα σημεία μετρήσεως είναι άπλως μετ' άλλήλων

συνδεδεμένα. Δεν φαίνεται σαφώς εάν αι κατευθύνσεις των γραμμών δέον να έρμηνευθοῦν ως καμπύλαι ή ως κατά τον Maxted, συντιθέμενα εκ δύο κλάδων· τὸ τελευταῖον φαίνεται εν τούτοις ἀπίθανον.

Πρέπει ένταῦθα να ὑπομνήσωμεν οτι οί Schwab και Brennecke (13) δια τήν αὐτήν αντίδρασιν, εἷς τινας καταλύτας νικελίου (ληφθέντας εκ χονδροκόκκου άνθρακικοῦ νικελίου) εὔρον ὁμοίως κατά τήν δηλητηρίασιν οὐχί γραμμικήν ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητος, ἐνώ ἀπεναντίας οί Schwab και Rudolf (12) εἷς ὁμοίους καταλύτας ληφθέντας ὁμως εκ λεπτοκόκκου, εὔρον γραμμικήν ἐλάττωσιν.

2) Μετρήσεις προσροφήσεως. Ἡ εἰκὼν μεταβάλλεται εάν ἀντικατασταθῇ ἡ ὑπάρχουσα, δια τῆς πραγματικῶς ὑπὸ τοῦ καταλύτου προσροφουμένης ποσότητος δηλητηρίου. Πρὸς τοῦτο πρέπει να γνωρίζωμεν ποία ποσότης εκ τοῦ ὑπάρχοντος δηλητηρίου προσροφᾶται και ποία παραμένει ἐλευθέρως εἰς τὸ διάλυμα. Ἐχρησιμοποίησαμεν τήν ἤδη ὑπὸ τοῦ Maxted ἐφαρμοσθεῖσαν μέθοδον. Προσεθέσαμεν τὸ ὑπεράνω τοῦ καταλύτου ὑπάρχον ὑγρὸν εἰς πρόσφατον (ἀδηλητηρίαστον) καταλύτην και ἐμετρήσαμεν τήν ἐπ' αὐτοῦ ἀσκηθεῖσαν δηλητηρίασιν. Εὔρομεν τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα :

65 mg καταλύτου ἔδειξαν ἄνευ δηλητηρίασεως ταχύτητα $0,7 \text{ cm}^3/\text{min}$ 14 γ δηλητηρίου ὑποβιβάζουν αὐτήν ἕως $0,4 \text{ cm}^3/\text{min}$. Ἐνας ἀδηλητηρίαστος καταλύτης τοῦ αὐτοῦ βάρους ἔδειξεν με τὸ ὑπερκεῖμενον διάλυμα ταχύτητα $0,66 \text{ cm}^3/\text{min}$. Πρακτικῶς ὅθεν σχεδὸν ὅλον τὸ δηλητηρίον προσεροφήθη ὑπὸ τοῦ πρώτου καταλύτου.

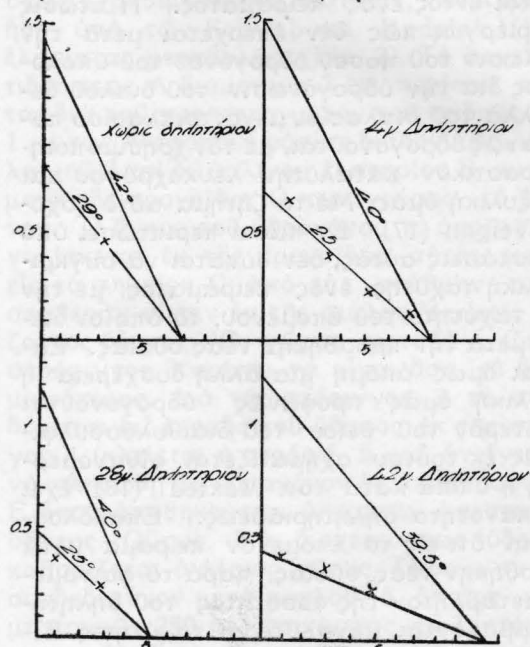
Ὁ ἕως $0,4 \text{ cm}^3/\text{min}$ δηλητηριασθεῖς πρῶτος καταλύτης ἀφέθη παρουσία 56γ δηλητηρίου να ἀντιδράσῃ και δι' αὐτοῦ ἐδηλητηριάσθη ἕως $0,06 \text{ cm}^3/\text{min}$. Εἰς τὸ διάλυμα ὁμως αὐτὸ ἀκόμη και εἷς ἀδηλητηρίαστος καταλύτης ἐδηλητηριάσθη ἕως $0,05 \text{ cm}^3/\text{min}$ · τὸ διάλυμα ἦτο ἀκόμη δηλητηριώδες.

Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ δεν εἶναι ἀσυμβίβαστα με τήν ἐκδοχὴν τοῦ Maxted, ὅτι ἡ ἐπιβράδυνσις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τήν προσροφουμένην ποσότητα τοῦ δηλητηρίου. Ἐάν 14γ δηλητηρίου ἐλαττώνουν τήν ταχύτητα κατά $0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$, ἀρκεῖ να προσροφηθοῦν εκ τῶν ἀκολουθῶν 56γ δηλητηρίου μόνον τὰ 16γ, δια να πέσῃ κατόπιν ἡ ταχύτης εἰς $0,06 \text{ cm}^3/\text{min}$. Μένουν ὅθεν ἀκόμη 40γ εἰς τὸ διάλυμα, εκ τῶν ὁποίων ὁ ἀδηλητηρίαστος δεῦτερος καταλύτης χρειάζεται μόνον 30γ να προσροφήσῃ δια να προκύψῃ ἡ παρατηρηθεῖσα ἐλάττωσις τῆς ταχύτητος. Ἐν τούτοις φυσικῶ τῶ λόγῳ, και ἐπί μὴ γραμμικῆς ἐξαρτήσεως τῆς ἐπιβραδύνσεως ἀπὸ τήν προσροφηθεῖσαν ποσότητα, τὰ ἀποτελέσματα παραμένουν νοητά.

3) Συντελεστὴς θερμοκρασίας. Πειράματα

ὑπὸ ἰσοθέρμους συνθήκας, τοῦ μέχρι ἐδῶ περιγραφέντος εἴδους, ἔχουν γίνεῖ πολλά, και ὠδήγησαν εἰς διαφόρων εἰδῶν ἀποτελέσματα (19). Δεν εἶναι ὅθεν ἐκπληκτικὸν οτι ἀκόμη και αἱ ἰδικαί μας ἔρευναι εἰς τὸ σημεῖον αὐτό, δεν δίδουν σαφῆ ἀπάντησιν. Ἄλλως ἔχει τὸ πρᾶγμα ὅταν ἐπιπροσθέτως λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τήν ἐξάρτησιν ἀπὸ τήν θερμοκρασίαν, ἡ ὁποία, ὡς ἀνεφέραμεν, εἰς τήν περίπτωσίν μας δίδει τήν πραγματικὴν θερμότητα ἐνεργοποιήσεως εἰς τὰ ἐκάστοτε μὴ δηλητηριασθέντα κέντρα και ὡς εκ τούτου τήν διανομὴν τῆς ἐνεργείας τῶν κέντρων.

Εἰς ἕκαστον πείραμα, πρῶτον ἐμετρεῖτο ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως εἰς θερμοκρασίαν τινὰ με περισσεῖαν ποσοῦ ὑποστρώματος. Κατόπιν ἄνευ



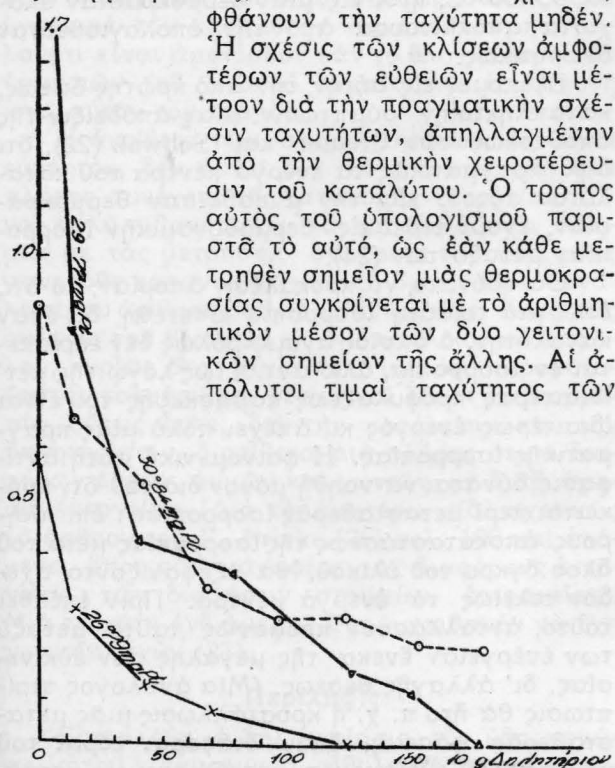
Εἰκὼν 4. Συντελεστὴς θερμοκρασίας και ποσότης ἀδηλητηρίου.

ἄλλης μεταβολῆς εἰς τὸ σύστημα, ἐκτὸς μιᾶς ἐκπλύσεως τοῦ ἀερίου χώρου, ἀνυψοῦτο ἀποτόμως ἡ θερμοκρασία τοῦ ὕδατος τοῦ θερμοστάτου κατά 15°C δια διαβιβάσεως ὕδρατμου, και ἐμετρεῖτο εἰς τήν νέαν αὐτὴν θερμοκρασίαν ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως. Κατόπιν, δια ψυχροῦ ὕδατος, ἐφέρετο ἡ θερμοκρασία πάλιν εἰς τήν παλαιάν τῆς τιμὴν και ἐπανελαμβάνοντο αἱ μετρήσεις. Αἱ μεταβολαὶ αὐταὶ ἐπανελήφθησαν ἕως ἐπτὰ φορές. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν διεξήχθησαν τέσσαρες σειραὶ πειραμάτων με ποσότητος δηλητηρίου τῶν 0, 14, 28, 42γ ἦτοι εἰς σημεία εὑρισκόμενα εἰς τήν κατιοῦσαν, προπάντων εἰς τὸ κατά τὸν Maxted ὡς γραμμικὸν θεωρούμενον πρῶτον μέρος τῶν καμπυλῶν δηλητηριάσεως (εἰκ. 3).

Ἐθεσπίσαμεν τὸν τρόπον αὐτὸν τῆς ἐργασίας δια τὸν ἐξῆς λόγον : παρατηρήσαμεν οτι

κατόπιν εκάστης ανυψώσεως και ταπεινώσεως θερμοκρασίας, ή ταχύτης αντίδρασεως δέν επανέρχεται ακριβώς εις την αρχικήν της τιμήν της κατωτέρας θερμοκρασίας, άλλ' εις μίαν άλλην χαμηλοτέραν. Έκάστη θέρμανσις προκαλεί μίαν μόνιμον βλάβην του καταλύτου.

Η εικ. 4 αποδίδει την ταχύτητα ως συνάρτησιν του αυξανόντος αριθμού της μετρήσεως. Οί σταυροί αναφέρονται εις τας κατωτέρας, οί δέ κύκλοι εις τας ανωτέρας θερμοκρασίας. Βλέπομεν ότι ή θερμική πτώσις της δραστικότητος δύναται ν' αποδοθῆ εις καλήν προσέγγισιν δια δύο ευθειών γραμμών, αί όποίαι δι' άμφοτέρας τας θερμοκρασίας, κατά τόν αυτόν χρόνον,



Εικών 3. Ίσοθερμια καμπύλη διηλητηριασεως.

τεσσάρων τμηματικών εικόνων δέν είναι συγκρίσιμοι, επειδή εκάστη ποσότης, δηλητηρίου εξητάσθη με άλλο ποσόν καταλύτου. Έκ των σχέσεων ταχύτητος υπολογίζεται ή πραγματική θερμότης ενεργοποίησης q κατά τόν τύπον:

$$q = 4.57 \cdot \frac{D \log k}{D (1/T)}$$

όπου k είναι ή ταχύτης και T ή απόλυτος θερμοκρασία. Ούτω έσχηματίσθη ό πίναξ 1.

Εις τόν πίνακα τουτον εις την στήλην (v/v₀)m κατεγράφησαν ταυτοχρόνως αί μέσαι τιμαί της σχετικής ταχύτητος αί λαμβανόμεναι εκ της εικ. 3 με μονάδα την μη δηλητηριασθείσαν αντίδρασιν. Βλέπομεν ότι ήδη εις τό πρώτον μέρος της καμπύλης δηλητηριασεως, όπου έπέρχεται τό μέγιστον μέρος της δηλητηριασε-

ως, ή θερμότης ενεργοποίησης είναι σαφώς μεταβλητή, μάλιστα δέ διπλασιάζεται.

Συζήτησις των αποτελεσμάτων

Βλέπομεν εύκόλως ότι ή θερμότης ενεργοποίησης είναι περίπου μιά γραμμική

ΠΙΝΑΞ 1

Ποσότης γ δηλητηρίου	(v/v ₀)m	DT°	D logk	q(Kcal.)	10 ³ /r*	θ ° C
0	1	16	0,235	6,3	—	—
14	0,57	15	0,330	9,3	0,372	65
28	0,44	15	0,380	10,8	0,367	65
42	0,35	15	0,446	12,7	0,325	60

συνάρτησις της ποσότητος του δηλητηρίου. Έδειξαμεν ανωτέρω ότι εις 56+14=70γ δηλητηρίου δέν προσροφάται ή όλη ποσότης του δηλητηρίου εις τόν καταλύτην, ενώ 14γ προσροφούνται ολοκληρωτικώς. Έάν παραδεχθώμεν ότι τουτο ίσχύει ακόμη μέχρι 42γ τότε τό αποτέλεσμα μας θα έσήμαιεν επίσης μίαν γραμμικήν εξάρτησιν της ενεργείας εκ του αριθμού των κέντρων, όπως τό ευρον οί Carner και Veal (21) δια την θερμότητα προσροφήσεως του υδρογόνου εις ψευδαργυρο-χρωμοξειδιον.

Λογικώτερα και πλέον εύνόητος φαίνεται όμως ή ακόλουθος συσχέτισις. Η πορεία της θερμότητος ενεργοποίησης δηλοί ότι ή δηλητηρίασις δέν είναι απλώς μιά ελάττωσις του αριθμού των κέντρων, αλλά μιά άρνητική έκλογή, υπό την έννοιαν ότι πρώτον δηλητηριάζονται και εκμηδενίζονται τά άριστα των κέντρων.

Έάν τώρα δια την δραστικότητα κάθε είδους κέντρων εφαρμόσωμεν τόν υπολογισμόν του Arrhenius χρησιμοποιούντες την εκάστοτε μετρηθείσαν θερμοότητα ενεργοποίησης, δυνάμεθα νά πληροφορηθώμεν κάτι περι της κατανομής των κέντρων εις τας διαφόρους ενεργείας. Πρέπει πρός τουτο νά συνδυάσωμεν τας μετρηθείσας θερμοότητας ενεργοποίησης μετά των μετρηθεισών επί της αυτής ποσότητος δηλητηρίου (εικ. 3) μέσων ταχυτήτων. Σκόπιμον είναι νά κάμωμεν εκ των προτέρων δοκιμαστικώς μίαν προϋπόθεσιν, δια την κατανομήν των κέντρων, ή όποία ακολουθώως έλέγχεται από τας μετρήσεις.

Η προϋπόθεσις αυτή είναι ή των Cremer και Schwab (22).

$$q/R\theta$$

$$dn = a \cdot l \cdot dq.$$

όπου dn, ό αριθμός των κέντρων, των όποιων ή θερμότης ενεργοποίησης εύρίσκεται μεταξύ q και q + dq, εξαρτάται κατά τόν αναγραφέντα τρόπον, από την θερμοκρασίαν θ παρασκευής

* Περί της σημασίας των στηλών αυτών βλέπε σελ. 30.

του καταλύτου. Ἡ διαφορική συμβολή τῶν κέντρων τούτων εἰς τὴν ταχύτητα ἀντιδράσεως εἶναι κατὰ τὸν Arrhenious :

$$dk = c \cdot e^{-q/RT} \cdot dn = a c e^{-q \left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{R\theta} \right)} \cdot dq$$

Χάριν συντομίας θέτομεν :

$$1/RT - 1/R\theta = r.$$

Δι' ἓνα καταλύτην, δηλητηριασθέντα πλέον, εἰς τὸν ὁποῖον ἢ εἰς τὰ ἐνεργά του κέντρα ἐμφανιζομένη ἐλαχίστη θερμότης ἐνεργοποιήσεως ἀνέρχεται εἰς q_1 , ἢ ταχύτης ἀντιδράσεως γίνεται :

$$k = \int_{q_1}^{\infty} dk = ac \int_{q_1}^{\infty} e^{-qr} e^{-q_1 r} dq = \frac{ac}{r} e^{-q_1 r}$$

Ὁ Constable (23) ἔδειξεν ὅτι εἰς ἓναν τοιοῦτον καταλύτην ἢ μετρούμενη μέση θερμότης ἐνεργοποιήσεως q σχετίζεται εἰς τὴν ἐλαχίστην μέ :

$$q = q_1 + \frac{1}{r}$$

Ἐάν εἰς τὴν ἀνωτέρω ἐξίσωσιν εἰσαχθῇ ὁ ὅρος q_1 τότε λαμβάνομεν :

$$k = \frac{ac}{r} \cdot e^{-(qr - 1)} \quad \eta$$

$$\ln k = 1 + \ln \frac{ac}{r} - qr$$

Διὰ ν' ἀποφύγωμεν τὴν ἄγνωστον σταθερὰν συγκρίνομεν ἐκάστοτε τὴν ταχύτητα k τοῦ δηλητηριασθέντος καταλύτου μετὰ τὴν ταχύτητα k_0 τοῦ αὐτοῦ μὴ δηλητηριασθέντος

$$\left[k / k_0 = \left(V / V_0 \right)_m \right],$$

$$\ln \frac{k}{k_0} = -\Delta \bar{q} r = -\Delta \bar{q} \left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{R\theta} \right)$$

Ἐάν συνδυάσωμεν λοιπὸν τὰς σχετικὰς ταχύτητας τῶν δηλητηριασθέντων καταλυτῶν μετὰ τὰς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως, μετρηθείσας μετὰ τὴν αὐτὴν ποσότητα δηλητηρίου, πρέπει ἢ τιμὴ τοῦ r ν' ἀποδειχθῇ ὡς σταθερά.

Πράγματι ὡς δεικνύει ἡ προτελευταία στήλη τοῦ πίνακος 1 ἢ περίπτωσις μας εἶναι αὐτὴ καὶ οὕτω ὑποστηρίζει τὴν ἄποψιν τῶν Cremer καὶ Schwab (22).

Δυνάμεθα λοιπὸν κατὰ τὴν ἐξίσωσιν ὀρισμοῦ r νὰ ὑπολογίσωμεν ἀπὸ τὴν τιμὴν του τὴν θερμοκρασίαν παρασκευῆς τοῦ καταλύτου.

Λαμβάνομεν τὴν τιμὴν περίπου τῶν 63° C (πίναξ 1, τελευταία στήλη). Ἐπειδὴ αἱ εἰς τὸν πίνακα ἀναφερόμεναι τιμαὶ τοῦ $\left(V / V_0 \right)_m$ ἐλή-

φθησαν ἀπὸ τὰς πολὺ ἀποκλείουσας μεταξὺ τῶν καμπύλας τῆς εἰκ. 3 ὑπολογίσωμεν τὸ θ καὶ ἐξ ἐκάστης τιμῆς τῶν καμπυλῶν χωριστὰ καὶ εὐρωμεν ὅτι ἡ τιμὴ κυμαίνεται μεταξὺ τῶν ἄκρων 46° καὶ 81° C. ἐπὶ μέσου σφάλματος τῆς μέσης τιμῆς $\pm 5^\circ$. Εἶναι ὅθεν :

$$\theta = 63^\circ \pm 5^\circ C$$

Ἐάν ζητήσωμεν μίαν σχέσιν τῶν οὕτω ὑπολογισθειῶν «θερμοκρασιῶν παρασκευῆς» πρὸς τὴν πραγματικὴν προϊστορίαν τοῦ καταλύτου βλέπομεν ὅτι αὐτὸς (βλέπε σελ. 26) ἐθερμάνθη πραγματικῶς πρὸς συμπλήρωσιν τῆς ἀναγωγῆς εἰς 55°-60° C. ἤτοι εἰς μίαν θερμοκρασίαν ἐλάχιστα ἀποκλίνουσα ἀπὸ τὴν ὑπολογισθεῖσαν θεωρητικῶς.

Βλέπομεν εἰς αὐτὴν, τὴν ἀπὸ πρώτης ὄψεως, καταπληκτικὴν σύμπτωσιν, μίαν ἀπόδειξιν τῆς ὑποθέσεως τῶν Cremer καὶ Schwab (22), ὅτι δηλ. πραγματικῶς τὰ ἐνεργὰ κέντρα τοῦ καταλύτου αὐτοῦ, εἰς τὴν μνησθεῖσαν θερμοκρασίαν, ἔχουν τεθεῖ εἰς θερμοδυναμικὴν ἰσορροπίαν μεταξὺ τῶν (24).

Θὰ ἠδύνατο νὰ προκαλέσῃ ἀπορίαν, τὸ ὅτι, ἐδῶ, μὴ τοιαύτη ἰσορροπία ὑπετέθη δι' ἓναν καταλύτην, ὁ ὁποῖος ἀναμφιβόλως δὲν εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπία, ἀλλ' ἀντιθέτως λόγω τῆς μετ' ἰδιαιτέρας προφυλάξεως παρασκευῆς του εἶναι ἰδιαιτέρως ἐνεργὸς καὶ ἀπέχει πολὺ μίας πραγματικῆς ἰσορροπίας. Ἡ φαινομενικὴ αὕτη ἀντίφασις δύναται νὰ νοηθῇ μόνον διὰ τοῦ ὅτι πρόκειται περὶ μετασταθερᾶς ἰσορροπίας : ἐπὶ πλήρους ἀποκαταστάσεως τῆς ἰσορροπίας μετὰ τοῦ ὅλου ὄγκου τοῦ ὑλικοῦ, θὰ ἐξηφανίζοντο σχεδὸν τελειῶς τὰ ἐνεργὰ κέντρα. Πρὶν ἐπέλθῃ τοῦτο, ἀνταλλάσσουν προφανῶς ταῦτα μεταξὺ τῶν ἐνεργειῶν ἕνεκα τῆς μεγάλης τῶν εὐκινήσεως, δι' ἀλλαγῆς θεσεως. (Μία ἀνάλογος περίπτωσις θὰ ἦτο π. χ. ἡ κρυστάλλωσις μιᾶς μετασταθερᾶς φάσεως, ὅπου διάφορα ἔδρα τοῦ κρυστάλλου εὐρίσκονται μεταξὺ τῶν εἰς θερμοδυναμικὴν ἰσορροπίαν, χωρὶς ἐν τούτοις ἢ ὅλη φάσις νὰ εἶναι σταθερά). Αὐτὸ συσχετίζεται καὶ μετὰ τὴν μεγάλην θερμικὴν ἀστάθειαν τοῦ καταλύτου εἰς θερμοκρασίας μόνον τῶν 40°. Τὴν δυνατότητα τοιαύτης μετασταθερᾶς μερικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ ἐνεργῶν ἐπιφανειακῶν στοιχείων θὰ πρέπει νὰ θεωρήσῃ κανεῖς, πιθανῶς ὡς γενικὴν.

Αἱ ἔρευναι μας, τόσο ἀπὸ ἀπόψεως καμπύλης δηλητηριάσεως, ὅσον ἰδιαιτέρως ἀπὸ ἀπόψεως τῶν θερμοτήτων ἐνεργοποιήσεως καὶ τοῦ συνδυασμοῦ ἀμφοτέρων τῶν σειρῶν παρατηρήσεως, κατέληξαν εἰς τὴν παραδοχὴν *μῆς συνεχῆς ποικιλίας ἐνεργῶν κέντρων*.

Ἐρωτᾶται πῶς δύναται νὰ συμφωνήσῃ τοῦτο μετὰ τὰ εὐρήματα τοῦ Maxted περὶ ἐνιαίας ἐνεργητικότητος τῶν κέντρων. Ἐν πρώτοις πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ἀποτέλεσμα ἀναφερόμενον εἰς

έναν καταλύτην, δέν δύναται νά μεταφερθῆ γενικῶς εἰς ἕναν ἄλλον καταλύτην ὡς δεικνύει τὸ ἄνωτέρω ἀναφερθὲν παράδειγμα τοῦ νικελίου (12, 13). Κατόπιν πρέπει νά ὑπομνησθῆ μία ἐργασία τῶν Russel καὶ Ghering (25). Οὗτοι εὑρον μίαν εὐθείαν γραμμὴν τῆς δι' ὀξυγόνου δηλητηριάσεως τῆς ὑδρογονώσεως τοῦ αἰθυλενίου μὲ χαλκὸν ὡς καταλύτην. Ἀπέδειξαν ὅμως διὰ μετρήσεων τῆς θερμότητος προσροφήσεως καὶ τῆς ἀποδηλητηριάσεως μὲ ὑδρογόνον, ὅτι ἡ ὡς ἄνω εὐθεῖα δέν ὠφείλετο εἰς ὁμοίομορφα κέντρα, ἀλλὰ εἰς μὴ ἐκλεκτικὴν προσρόφησην (βλ. σελ. 25). Ἴσως λοιπὸν τοιοῦτον τι συμβαίνει καὶ ὅταν εἰσάγεται ποσότης δηλητηρίου εἰς ἕνα ὑγρὸν μὲ τὸν καταλύτην ὡς ὑποστάθμην, μολονότι εἶναι ἀμφίβολον ἕαν τὸ ὅλον ὕλικόν τῶν ἐργασιῶν τοῦ Maxted δύναται νά ἐρμηνευθῆ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον.

Ἡ ἀκρίβεια τῶν ἀποτελεσμάτων, ὡς εἶναι εὐνόητον, δέν ἀρκεῖ διὰ νά ὑποστηριχθῆ μιὰ πλήρης συνέχεια τῆς κατανομῆς ἐνεργείας. Εἶναι πολὺ πιθανότερον καὶ συμβιβάζεται πλήρως μὲ τὰς μετρήσεις, ὅτι πρόκειται περὶ μιάς συνεχοῦς κατανομῆς, μεταξὺ ὅμως ἐνὸς μεγαλύτερου ἀριθμοῦ βαθμίδων ἐνεργείας. Κατὰ τὰς σκέψεις τοῦ Stranski εἰς ὁμοιοπολικὸν κρυστάλλον, κυρίως ὅταν εἶναι πολὺ μικρὸς, παρουσιάζονται πολυάριθμοι γειτονικαὶ ἔδραι ἐν ἰσορροπίᾳ, οὕτως ὥστε, διὰ τὴν κατάλυσιν καὶ τὴν δηλητηρίασιν, διατίθεται μιὰ πλήρης σειρά διαφορῶν ἐδρῶν, ἀκμῶν καὶ γωνιῶν μὲ διαβάθμισιν ἐνεργείας. (Διὰ τὰ ἄνωτέρω εἶδε σχετικῶς τὸ ἄρθρον τοῦ R. Fricke (26) σελ. 108 καὶ ἐπόμενα, ὅπου οὗτος ἀναφέρει τὰς διαφοροῦς ἐνεργείας τῶν διαφορῶν στοιχείων ἐπιφανείας). Μιὰ τοιαύτη ἐνδιάμεσος ἄποψις πιθανὸν νά ἔχη γενικὴν ἰσχὺν (27).

Περίληψις

Ἐμελετήθη ἡ δηλητηρίασις τῆς ὑδρογονώσεως τοῦ κινάμωμοιο αἰθυλεστέρος μὲ καταλύτην λευκόχρυσον καὶ δηλητηρίον διαιθυλοσουλφίδιον εἰς ἀλκοολικὸν διάλυμα: 1) μὲ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ μεταβαλλόμενον ποσὸν δηλητηρίου, καὶ 2) μὲ σταθερὸν ποσὸν δηλητηρίου καὶ μεταβαλλομένην θερμοκρασίαν.

Συμπεραίνομεν ὅτι ὑπάρχει διαβάθμισις τῆς ἐνεργητικῆς ποιότητος τῶν ἐνεργῶν κέντρων ἧτις εἶναι μιὰ συνεχῆς κατανομή τῆς ἐνεργείας τῶν, προερχομένη ὡς πρώτη προσέγγισις, ἐκ μιάς ἀσυνεχοῦς κατανομῆς ἀτόμων κειμένων εἰς πολυάριθμον σειράν διαφορῶν κρυσταλλικῶν θέσεων. Βάσει δὲ αὐτοῦ εὑρομεν: 1) τρόπον ὑπολογισμοῦ τῆς θερμοκρασίας παρασκευῆς τοῦ καταλύτου ἐκ τῶν ὑστέρων, ἧτις καὶ συμπέπει μὲ τὴν πραγματικὴν καὶ 2) ὅτι καὶ εἰς ἀσταθῆ καταλύτην δύναται νά ὑφίσταται μετασταθερὰ θερμοδυναμικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν ἐνεργῶν κέντρων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) *E. H. Harbard & A. King.*
- 2) *Vavon & Husson* Compt. Seance. Ac. Sci. 175, 1922, 277.
- 3) *Kubota & Yoshikawa.* Japanese J. of Chem. 2(1925)45.
- 4) *Dohse & Kalberer.* Zeit. Phys. Chemie Abt 5(1929)131, 6(1929)343, 8(1930)159; 12(1931)364.
- 5) *G. M. Schwab.* Katalyse, Berlin 1931 p. 196.
- 6) *Maxted & Hassid.* Trans. Faraday Soc. 29(1933)698 *B R. Beebe* Handb. d. Katalyse herausg. v. *G. M. Schwab.* Bd IV p. 506 Wien 1944.
- 7) *Russel & Ghering.* J. Amer. Chem. Soc. 57(1935)2544.
- 8) *R. Beebe.* Handb. Katalyse. herausg. v. *G. M. Schwab.* Band IV 488,505,519 Wien 1944.
- 9) *Garner & Veal.* Journ. Chem. Soc. Lond. 1935,1487, ὁμοίως
- 10) Journ. Chem. Soc. London. 117(1920)150 —.119(1921)225—.121(1922)1760 12(1925) 74—.1933,502;1934,26,672;1937,603, 1004; 1938;839,2071,1940;252.
- 11) *Gattermann-Wieland.* Practicum des organishes Chemikers.
- 12) *G. M. Schwab & L. Rudolf.* Ztschr. f. Phys. Chem. B 12(1931)427.
- 13) *G. M. Schwab & W. Brennecke* Etschr. f. Phys. Chem B. 24(1934)393.
- 14) *L. Vanino.* Preparative Chemie 2 Bd. Stuttgart 1935.
- 15) Ὁμοίως
- 16) *E. B. Maxted.* Handb. d. Katalyse Herausg. v. *G. M. Schwab.* Band VII, I, Wien 1944 p. 639.
- 17) *G. Weygand.* Ber. D. Deutsch. Chem. Ges. 76(1943)498.
- 18) *E. B. Maxted.* J. Chem. Soc. London 1937, 1004 B Handb. der. Katalyse Bd. VII Herausg. v. *G. M. Schwab* Wien 1944.
- 19) *M. Baccaredda.* Handb. d. Katalyse Herausg. v. *G. M. Schwab* Band VI Wien 1944 p. 234.
- 20) *E. B. Maxted & G. J. Lewis.* Journal Chem. Soc. London 1933,502.
- 21) *Garner & Veal.* Journ. Chem. Soc. London 1935,1487 Handb. d. Kat. Herangs. v. *G. M. Schwab* Bd. IV Wien 1934 p. 505.
- 22) *E. Gremer & G. M. Schwab* Ztschr. f. Physikal. Chem. Adt.
- 23) *G. M. Schwab* Katalyse 1931 p, 196; *G. M. Schwab, H. S. Taylor, K. Spenge,* Katalysis N.Y 1937 p. 284.

- 24) Δι' άλλας επιβεβαιώσεις του κανόνος του «θ» βλέπε :
E. Gremer Ztschr. f. Physik. Chem. A 144(1929)406.
H. G. Grimm, E. Schamberger, Reunion Inter. Paris 1928,214.
E. Gremer, G. Flugge. Ztschr. f. Phys. Chem. B. 41(1938)453.
G.M.Schwab, F. Lober. Ztschr. f. Phys. Chem. A 186(1940)321.

- G. M. Schwab, G. Holz*. Ceits Ztschr. f. anorg. Chem. 263(1944).
 25) *Russel & Ghering*. J. Amer. Chem. Soc. 57(1935)2544 *B R. Beebe* Handb. d. Katalyse Herausg. v. *G.M. Schwab* Bd IV Wien 1944 p. 519.
 26) *Fricke* Handb. d. Katalyse Herausg. v. *G.M. Schwab* Bd IV p. I Wien 1944.
 27) *M. Baccareda* Bd. VI p. 284 Wien 1944.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Νέαι απόψεις περί της άντοχής κραμάτων. Υπό *G. M. Schwab*, Trans. Faraday Soc., 1949. 45, 385.

Σειράι προηγουμένων εργασιών έκ του αυτού έργαστηρίου της Φυσικοχημείας του Ίνστιτούτου «Ν.Κανελλόπουλος» έδειξαν ότι, ή ενέργεια ένεργοποίησεως της άφυδρογονώσεως του μυρμηκικού όξέος με κράματα *Hume-Rothery* ως καταλύτας, ή ηλεκτρική αντίστασις και ή σκληρότης *Brinell* των κραμάτων αυτών, δεικνύουν μίαν κοινήν συστηματικήν μεταβολήν διά μέσου των φάσεων α, β, γ, ε και η. Έντός των φάσεων α, αυξάνουν με την αναλογίαν του πολυθενοϋς συστατικού. Είς τας φάσεις γ παρουσιάζεται εν όξυ μέγιστον, ενώ αι φάσεις β, ε και η έχουν περίπου τας αϋτάς τιμάς με τας κεκορεσμένας φάσεις α. Διά την επίδρασιν της συγκεντρώσεως ηλεκτρονίων επί της ένεργείας ένεργοποίησεως και της ηλεκτρικής αντίστασεως έδόθη υπό του συγγραφέως έξήγησις επί τη βάσει της θεωρίας των *Mott* και *Jones* διά του βαθμού ηλεκτρονικού κορεσμού της πρώτης ζώνης *Brillouin*. Διά την σκληρότητα ύπετέθη υπό του συγγραφέως, ότι είς μίαν σχεδόν πλήρη ζώνην *Brillouin*, καθώς είς τας φάσεις γ, μία έλάττωσις του όγκου της ζώνης θα συναντᾶ σημαντικήν αντίστασιν. Τοιαύτη έλάττωσις λαμβάνει χώραν δι' αύξήσεως ώρισμένων ατομικών άποστάσεων κατά τον σχηματισμόν και μετάδοσιν έξαρθρώσεων του πλέγματος είς τον μηχανισμόν της πλαστικής παραμορφώσεως.

Είς την παρούσαν έργασίαν ή άνωτέρω άποψις έφηρμόσθη είς την ένεργείαν ένεργοποίησεως της πλαστικής παραμορφώσεως, ήτοι είς τον συντελεστήν θερμοκρασίας της σκληρότητος και παρήχθη ή ακόλουθος έκφρασις :

$$H=1/\left[A e^{-E_1/RT} + B e^{-E_2/RT} \right]$$

Η είναι ή σκληρότης *Brinell*, Τ ή άπόλυτος θερμοκρασία, R ή σταθερά των αερίων, Α και Β σταθεραί και E_1 ή ένεργεια ένεργοποίησεως της πλαστικής παραμορφώσεως είς ταπεινάς θερμοκρασίας, της τάξεως 1 Kcal. ή μικροτέρας, ενώ E_2 είναι ή αύτη είς ύψηλάς θερμοκρασίας, της τάξεως 10 Kcal. Η σχέσις αύτη συνεπάγεται δύο μηχανισμούς πλαστικής παραμορφώσεως είς ταπεινάς θερμοκρασίας πιθανώς την κινητοποίησην ύπαρχόντων κέντρων διαταράξεως και είς ύψηλάς θερμοκρασίας τον σχηματισμόν νέων κέντρων δι' ανταλλαγής θέσεως ατόμων.

Αί σκληρότητες των φάσεων α, β, γ, ε και η των συστημάτων *Hume-Rothery*, Cu-Zn, Cu-Sn, Ag-Zn και Ag-Cd, έμετρήθησαν μεταξύ 20 και 450°C είς ειδικήν συσκευήν και έκ της άνωτέρω έξιώσεως ύπελογίσθησαν αι ένεργειαί ένεργοποίησεως E_1 και E_2 .

Εϋρέθη ότι ή E_1 είναι μικρά δι' όλα τά κράματα και δέν δεικνύει συστηματικήν σχέσιν προς την συγκέντρωσιν ηλεκτρονίων ή τύπον του πλέγματος. Η E_1

παρουσιάζει εν μέγιστον είς τας φάσεις γ, τό όποϊον δικαιολογεί τό μέγιστον της σκληρότητος των φάσεων αυτών είς συνήεις θερμοκρασίας. Έκ τούτου ό συγγραφεϋς έξάγει τό συμπέρασμα ότι ή πλαστική παραμόρφωσις είναι τόσοσ περισσότερο δύσκολος, όσον περισσότερο κεκορεσμένη ηλεκτρονίων είναι ή πρώτη ζώνη *Brillouin* του πλέγματος.

Είς τά συστήματα Ag-Zn και Ag-Cd μετατροπαί κυβικών χωροκεντρωμένων φάσεων είς έξαγωνικάς της αύτης συστάσεως προκαλούν αύξησιν σκληρότητος, και άντιστρόφως. Ο άργυρος και τά κράματα αυτου δεικνύουν μίαν άνωμαλίαν σκληρότητος περί τους 300°C, ή όποία δύναται να όφείλεται είς άντιστρέπτην, και κάποτε έπιβραδυνομένην μετατροπήν μωσαϊκής δομής.

Γ. ΠΕΤΡΟΥΤΣΟΣ

Ταχεία μέθοδος Προοδιορισμού άσβεστίου. Υπό *R. S. Ingols* και *P. E. Murray*. Έκ του *Analyt. Chemistry* 21, (1949) 525-527.

Η μέθοδος αύτη βασίζεται επί της καταβύθισεως του άσβεστίου ως όξαλικού από δεινον περιβάλλον (PH=1,0), τη βοηθεία ούρίας ή όποία ύδρολυομένη κατά τον βρασμόν προκαλεί βαθμιαίαν άνύψωσιν του PH οϋτως ώστε τό άσβέστιον καθιζάνει. Η μέθοδος είναι ταχεία καθόσον τό σχηματιζόμενον όξαλικόν άσβέστιον δύναται να διηθηθη άμέσως μετά την καταβύθισιν, λόγω του ότι οι κρύσταλλοι του όξαλικού άσβεστίου οι όποιοι λαμβάνονται κατά την μέθοδον αύτην είναι μεγαλύτεροι των κρυστάλλων οι όποιοι λαμβάνονται κατά την γνωστήν μέθοδον καταβύθισεως. Η μέθοδος παρέχει καλά άποτελέσματα όταν τηρούνται ακριβώς οι όροι τούς όποιους ύποδεικνύουν οι έρευνηταί. Κατ' αυτούς τό διάλυμα του όξαλικού άμμωνίου δέν να προστεθη βραδέως, υπό συνεχή ανάδευσιν και τό διάλυμα του άσβεστίου να εύρίσκειται εν βρασμῶ.

Διεξαγωγή της εργασίας : Έντός φιάλης *Erlenmeyer* φέρονται 100 κ. εκ. έκ του διαλύματος του περιέχοντος τό άσβέστιον. Προστίθενται μερικά σταγόνες έρυθρου του μεθυλίου, ακόλουθως 2, 4 κ. εκ. διαλύματος ύδροχλωρικού όξέος 1:1. Είς τό σημειον τουτο τό PH του διαλύματος πρέπει να είναι 1,0. Τότε προστίθενται 15 κ. εκ. κεκορεσμένου διαλύματος όξαλικού άμμωνίου και είτα 10 γρ. ούρίας. Τό διάλυμα είς τό σημειον τουτο πρέπει να παραμείνη διαυγές. Η ούρία πρέπει να είναι ξηρά ή άν προστίθεται υπό την μορφήν διαλύματος τότε τουτο δέν να είναι πρόσφατον. Μετά τουτο τό διάλυμα βράζεται επί 15' μέχρις ότου μεταβληθη τό χρώμα του έρυθρου του μεθυλίου (PH=5,0) όπότε τό όξαλικόν άσβέστιον είναι έτοιμον προς διήθησιν. Περαιτέρω τό όξαλικόν άσβέστιον μετά την έκπλυσιν όγκομετρείται με διάλυμα ύπερμαγγανικού καλίου κατά τά γνωστά.

Α. Γ. ΚΑΤΖΗΜΗΝΑΣ

στ
ό
βι
το
τό
κώ
νικ
τρέ
κα
τό
έξε
όρη
μικ
σιμ
σιμ
κατ
μα
είς
κατ
ούτ
ξίς
κώ
των
τσο
σιμ
κω
ώσ
ρίο
γαι
της
συγ
όξυ
ύδρ
άμ
άφ
τρέ
πτυ
αυτ
γαν
αυτ
μηχ
να
1949
νεπι