

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

## ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικησάσα Ἐπιτροπή :

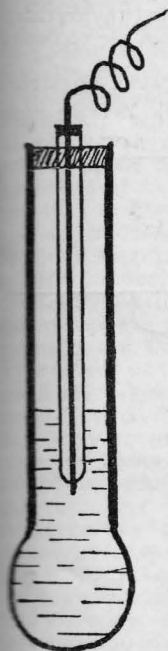
Κ. Ἀσκητόπουλος, Μ. Δέφνερ, Μ. Βαρνάβας, Γ. Σκάλος, Α. Χατζημητῆς, Γ. Τσιρώνης, Γ. Δρῆκος

### Ὁ προσδιορισμός τῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου διὰ τοῦ ἠλεκτροδίου ὑάλου καὶ τοῦ ἠλεκτρονικοῦ Ρ<sub>H</sub>-μέτρου

ὑπό Δρος ΜΙΧΑΗΛ Α. ΠΕΡΤΕΣΗ

Ὅπως παρατηρήθη τὸ πρῶτον (1906) ὑπὸ τοῦ Μ. Cramer καὶ κατόπιν ὑπὸ τοῦ F. Haber (1909), ὅταν λεπτόν ὑάλινον ἔλασμα εὐρίσκεται εἰς ἐπαφὴν μὲ διάλυμα περιέχον ἰόντα ὑδρογόνου, ἀναπτύσσεται δυναμικὸν μεταξὺ τῆς ἐπιφανείας τῆς ὑάλου καὶ τοῦ διαλύματος. Τὸ δυναμικὸν αὐτὸ προέρχεται πιθανώτατα ἀπὸ τὴν προσρόφῃσιν ἰόντων ὑδρογόνου ὑπὸ τῆς ὑάλου, τὸ δὲ μέγεθός του εἶναι συνάρτησις τῆς ἐκάστοτε συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ὑδρογόνου εἰς τὸ διάλυμα. Τὸ λεπτόν ὑάλινον ἔλασμα συμπεριφέρεται συνεπῶς ὡς ἀντιστρεπτόν ἠλεκτρόδιον ὑδρογόνου.

Ἐάν τοιοῦτον λεπτόν ὑάλινον ἔλασμα χωρίζῃ δύο διαλύματα, τὸ ἐν τῶν ὁποίων ἔχει γνωστὴν συγκέντρωσιν ἰόντων ὑδρογόνου, εἶναι δυνατὸν ἀπὸ τὴν μέτρησιν τῆς ἀναπτυσσομένης ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως εἰς τὴν ἄλυσιν αὐτῆν τῶν συγκεντρώσεων νὰ ὑπολογισθῇ ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδρογόνου καὶ συνεπῶς τὸ Ρ<sub>H</sub> εἰς τὸ ἕτερον διάλυμα.



Σχῆμα 1.

Τούτου ἕνεκα εἰς τὸ ἠλεκτρόδιον ὑάλου (σχῆμα 1) δίδεται σχῆμα μικροῦ κοίλου σφαιριδίου μὲ λεπτὰ τοιχώματα, προσκεκολλημένου εἰς ὑάλινον σωληνίσκον. Τὸ σφαιρίδιον πληροῦται μὲ διάλυμα γνωστῆς συγκεντρώσεως (0,1 N) ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, εἰς αὐτὸ δὲ ἐμβαπτίζεται σύρμα ἐκ λευκοχρόσου, ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἔχει ἀποτεθῆ ἠλεκτρολυτικῶς στρώμα ἐξ ἀργύρου, ἡ ἐξωτάτη στοιβάς τοῦ ὁποίου ἔχει ἠλεκτρολυτικῶς ἐπίσης μετατραπῆ εἰς AgCl. Τὸ οὕτω προκύπτον ἠλεκτρόδιον εἶναι ἀντιστρεπτόν.

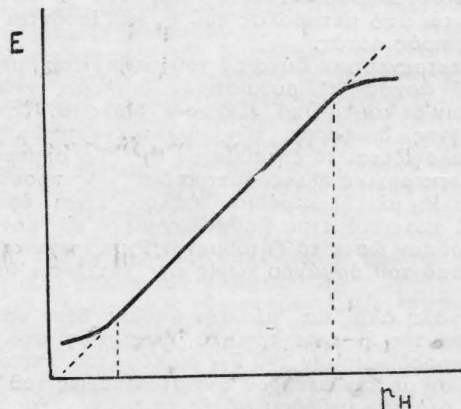
Τὰ πλεονεκτήματα τὰ ὁποία συγκεντρώνει τὸ ἠλεκτρόδιον ὑάλου συνετέλεσαν ὥστε ἡ χρῆσις του νὰ διαδοθῇ εὐρύτατα κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη τόσον διὰ ἐργαστηριακὰς ὁσον καὶ διὰ βιομηχανικὰς μετρήσεις. Τὰ οὐσιωδέστερα ἐκ τῶν πλεονεκτημάτων αὐτῶν εἶναι τὰ ἑξῆς :

- 1) Εἰς τὰ πρὸς μέτρησιν διαλύματα δὲν ὑπάρχει ἀνάγκη διαβιβάσεως ἀερίου ὑδρογόνου.
- 2) Ἡ ἀποκατάστασις τῆς ἰσοροπίας ἐπιτελεῖται ἀμέσως, οὕτω δὲ αἱ μετρήσεις τοῦ Ρ<sub>H</sub> γίνονται ταχύτατα, ἀκόμη καὶ εἰς συνεχῶς μεταβαλλομένης συστάσεως διαλύματα, ὅπως π.χ. εἰς τὰ ρέοντα διὰ μέσου σωλῆνων κ.λ.π.
- 3) Δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ εἰς ἔγχρωμα ἢ θολὰ ὑγρά.
- 4) Ἡ μετρούμενη ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις εἶναι ἀνεξάρτητος ἀπὸ δυναμικὰ ὀξειδο-ἀναγωγῆς.
- 5) Ἡ μέτρησις τοῦ Ρ<sub>H</sub> γίνεται εἰς πολὺ μικρὸν ὄγκον διαλύματος.

Εἰς ἠλεκτρόδιον ὑάλου περιέχον διάλυμα ὀρισμέ-

νου Ρ<sub>H</sub> καὶ ἐμβαπτισμένου ἐντὸς ὑγροῦ, ἡ ἀναπτυσσομένη ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις εἶναι, ὅπως καὶ εἰς ἄλλοισιν ἠλεκτροδίων ὑδρογόνου, ἀνάλογος πρὸς τὴν διαφοράν τῶν λογαρίθμων τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων ὑδρογόνου καὶ συνεπῶς ἀνάλογος πρὸς τὸ Ρ<sub>H</sub> τοῦ ὑγροῦ εἰς τὸ ὁποῖον ἐκάστοτε ἐμβαπτίζεται. Μικρὸν μόνον μέρος τῆς ἠλεκτρεγερτικῆς αὐτῆς δυνάμεως, τὸ ὁποῖον καλεῖται «ἀσύμμετρον δυναμικόν» ὀφείλεται εἰς τὴν ὑάλου.

Συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω, ἡ ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις ἡ ὁποία ἀναπτύσσεται εἰς ἠλεκτρόδιον ὑάλου εἶναι (διὰ τὸ μεγαλύτερον τοῦλάχιστον μέρος τῆς κλίμακος τοῦ Ρ<sub>H</sub>) γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ Ρ<sub>H</sub> τοῦ ἐξωτερικοῦ διαλύματος, ὅπως φαίνεται ἀπὸ τὴν κατωτέρω γραφικὴν παράστασιν.



Δι' ὀλόκληρον συνεπῶς τὸ εὐθύγραμμον τμήμα, περιλαμβάνον τὴν κλίμακα 1,5 ἕως 11, τὸ ἠλεκτρόδιον τῆς ὑάλου συμπεριφέρεται ὡς ἠλεκτρόδιον ὑδρογόνου, ἀφοῦ ὅπως καὶ εἰς ἐκεῖνο, ἡ ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸ Ρ<sub>H</sub> τοῦ διαλύματος.

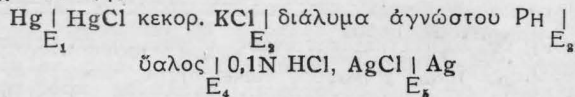
Τὸ ἀσύμμετρον δυναμικόν, ὀφειλόμενον εἰς τὰς διαφόρους φυσικὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας στερεοποιεῖται ἡ ἐσωτερικὴ καὶ ἡ ἐξωτερικὴ ἐπιφάνεια τοῦ σφαιριδίου τῆς ὑάλου, ἀνέρχεται προκειμένου περὶ προσφάτως κατασκευασθέντων ἠλεκτροδίων εἰς μερικὰ χιλιοστοβόλτ, ἐλαττοῦται δὲ σημαντικῶς ἢ καὶ ἐξαφανίζεται δι' ἐμβαπτίσεως τοῦ ἠλεκτροδίου ἐντὸς ἀσθενῶς ὀξίνου διαλύματος ἐπὶ τινὰς ἡμέρας. Πάντως τὸ ἀσύμμετρον δυναμικόν προσδιορίζεται, ἐμβαπτιζομένου τοῦ ἠλεκτροδίου ὑάλου εἰς γνωστοῦ Ρ<sub>H</sub> διαλύματα.

Διὰ τὴν κατασκευὴν τῶν ἠλεκτροδίων ὑάλου χρησιμοποιεῖται συνήθως εἰδικὴ εὐθηκτος ὑάλου, μεγάλης ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος, γνωστῆ ὡς «Corning 015», συνισταμένη ἀπὸ 72% SiO<sub>2</sub>, 22% Na<sub>2</sub>O καὶ 6% CaO. Ἄλλαι εἰδικαὶ ὑάλου ἐτέθησαν τελευταίως εἰς χρῆσιν διὰ τῶν ὁποίων ἐπιτυχάνονται ἀκριβεῖς μετρήσεις εἰς διαλύματα τῶν ὁποίων τὸ Ρ<sub>H</sub> καλύπτει τὴν

κλίμακα 0 έως 14 ή η θερμοκρασία εις την οποίαν γίνεται ή μέτρησης φθάνει μέχρις 100° C.

Η μεγάλη ηλεκτρική αντίστασις την οποίαν παρουσιάζει το ηλεκτρόδιον ύαλου (10 έως 100.10<sup>6</sup> ohms) σχετικώς προς άλλα ηλεκτρόδια αποκλείει την χρήσιν των συνήθων ποτενσιόμετρων διά την ακριβή μέτρησιν του ΡΗ, ή οποία εις την περίπτωσιν αυτήν επιτυγχάνεται μόνον χάρις εις την χρήσιν τριόδων λυχνιών ως ενισχυτών.

Η συνδεσμολογία του ηλεκτροδίου ύαλου εις το δευτερεύον κύκλωμα του ποτενσιόμετρου γίνεται μέσω ηλεκτροδίου καλομέλανος ως ηλεκτροδίου αναφοράς, το όποιον αποτελεί τον θετικόν πόλον. Σχηματική παράστασις του όλου γαλβανικού στοιχείου το όποιον ούτω σχηματίζεται και εις το όποιον παρουσιάζονται διάφορα δυναμικά παριστάμενα διά καθέτων γραμμών έχει ως εξής:



Θεωρούντες την ηλεκτρεγερτικήν δύναμιν E του στοιχείου τούτου ως άθροισμα των διαφόρων αυτών δυναμικών έχομεν:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5$$

Εις σταθεράν θερμοκρασίαν τα E<sub>1</sub>, E<sub>4</sub> και E<sub>5</sub> παραμένουν σταθερά, το δε δυναμικόν E<sub>2</sub>, το προκύπτουν εις την επιφάνειαν έπαφής του κεκορ. KCl μετά του υπό μέτρησιν διαλύματος, θεωρείται, ως γνωστόν, άμελητόν.

Συνεπώς δυνάμεθα να γράψωμεν

$$E = E_k + E_s$$

όπου E<sub>k</sub> είναι σταθερά ηλεκτρεγερτική δύναμις εις σταθεράν θερμοκρασίαν. Μεταβολαί του E συνεπώς προέρχονται από μεταβολάς του E<sub>s</sub> και ίσούνται αριθμητικώς προς αυτάς.

Η ηλεκτρεγερτική δύναμις του στοιχείου μετρείται κατ' άρχάς με ρυθμιστικόν διάλυμα γνωστου ΡΗ κατόπιν δε με το υπό εξέτασιν διάλυμα. Έκ της εύρισκομένης διαφοράς των ηλεκτρεγερτικών δυνάμεων υπολογίζεται το ζητούμενον ΡΗ. Τα σήμερα έν χρήσει ηλεκτρονικά ηλεκτρόμετρα διά τον προσδιορισμόν του ΡΗ με ηλεκτρόδιον ύαλου, είναι έφωδιασμένα με ποτενσιόμετρα βαθμολογημένα εις μονάδας ΡΗ, εις τρόπον ώστε το ζητούμενον ΡΗ παρέχεται άπ' εύθείας υπό του όργάνου χωρίς την έκτέλεσιν υπολογισμών.

Η μεγάλη ακρίβεια με την οποίαν δέον να γίνη ή μέτρησις της ηλεκτρεγερτικής δυνάμεως στοιχείου διά τον προσδιορισμόν του ΡΗ διαλύματος, επιτυγχάνεται μόνον με την μέθοδον άντισταθμίσεως του Pogendorff. Διά της μεθόδου αυτής επιτυγχάνεται ακρίβεια 1:10.000 ή 1:100.000, όφειλομένη εις το ότι ή μέτρησις έκτελείται χωρίς το στοιχείον να παρέχη ρεύμα. Τα προς μέτρησιν στοιχεία πολοϋνται άλλως τε εύκολώτατα, ώστε άπ' εύθείας μέτρησις έστω και με χιλιοστοβολτόμετρον μεγάλης άντιστάσεως θα έδιδεν έσφαλμένα άποτελέσματα.

Εις την μέθοδον της άντισταθμίσεως δύο κυκλώματα έχουν κοινόν τμήμα άποτελούμενον από λεπτόν σύρμα λευκοχρύσου σταθεράς τομής και μεγάλης άντιστάσεως, το όποιον είναι μονίμως τεταμένον επί ήριθμημένου κανόνος και το όποιον καλείται γέφυρα.

Το κύριον προς άντιστάθμισιν κύκλωμα περιλαμβάνει πλην της γεφύρας την πηγήν του ρεύματος π. χ. συσσωρευτήν 2 volt και μεταβλητήν άντίστασιν. Εις το δευτερεύον κύκλωμα το έν άκρον του όποιου δύναται να μετακινείται κατά μήκος της γεφύρας, εύρίσκεται πρότυπον στοιχείον Weston συνδεδεμένον με τον θετικόν πόλον έναντι του θετικού του συσσωρευτου, πλην τούτου δε γαλβανόμετρον και διακόπτης.

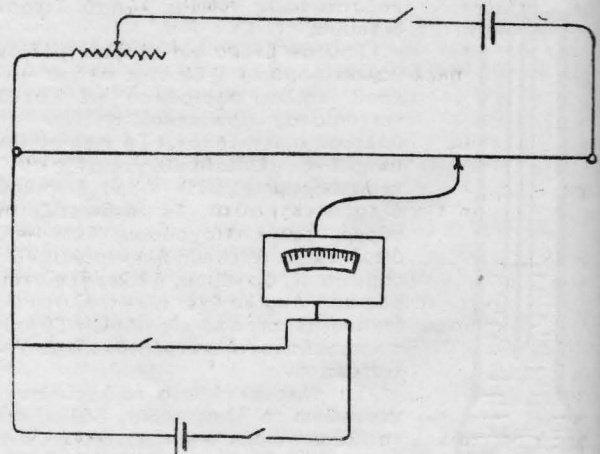
Διά μεταθέσεως του κινητου άκρου του δευτερεύοντος κυκλώματος κατά μήκος της γεφύρας περιλαμβάνεται εις το δευτερεύον κύκλωμα τμήμα της γεφύρας τοιούτον, ώστε ή κατά μήκος αυτου πτώσις δυναμικού

του συσσωρευτου να ίσούται ακριβώς προς την ηλεκτρεγερτικήν δύναμιν του προτύπου στοιχείου. Εις την θέσιν αυτήν έπέρχεται άντιστάθμισις, όποτε το δευτερεύον κύκλωμα δέν διαρρέεται υπό ρεύματος και συνεπώς το γαλβανόμετρον δέν δεικνύει απόκλισιν.

Γνωρίζοντες νυν εις πόσας ύποδιαίρεσις του κανόνος άντιστοιχεί ή γνωστή ηλεκτρεγερτική δύναμις του προτύπου στοιχείου, εύρίσκομεν την άγνωστον ηλεκτρεγερτικήν δύναμιν άλλου στοιχείου θέτοντες αυτό άντι του προτύπου εις το δευτερεύον κύκλωμα με τους πόλους όμοίως διατεταγμένους και μεταθέτοντες το κινητόν άκρον έως οδ έπέλθη άντιστάθμισις. Ό λόγος των ηλεκτρεγερτικών δυνάμεων του προτύπου στοιχείου πρό το υπό μέτρησιν ίσούται, ως γνωστόν, προς τον λόγον των άντιστοιχων μηκων της γεφύρας, των περιλαμβανομένων εις το δευτερεύον κύκλωμα.

Τα όργανα διά των όποιων γίνεται ή μέτρησις ηλεκτρεγερτικής δυνάμεως στοιχείου κατά την μέθοδον της άντισταθμίσεως όνομάζονται ποτενσιόμετρα. Ποτενσιόμετρων ύπάρχουν διάφοροι τύποι άνταποκρινόμενοι εις την ακρίβειαν μεθ' ης έκάστοτε έπιζητείται ο προσδιορισμός της ηλεκτρεγερτικής δυνάμεως. Εις ένα έκ τούτων π. χ. δέν γίνεται χρήσις προτύπου στοιχείου, αλλά εις το κύριον κύκλωμα παρεμβάλλεται άμπερόμετρον ή δε γέφυρα άποτελείται από άντίστασιν ύποδιηρημένην εις πλείονας σπειράς (έκάστης γνωστου αριθμού ohm) των όποιων αι έπαφαι είναι διατεταγμένα επί περιφερείας κύκλου. Διά ένός ή πλείονων μοχλων κινουμένων κατά την άκτίνα κύκλου παρεμβάλλεται ή έπιθυμητή άντίστασις εις το δευτερεύον κύκλωμα. Η ζητουμένη ηλεκτρεγερτική δύναμις εύρίσκεται έκ του γινομένου της έντάσεως του ρεύματος την όποιαν δεικνύει το άμπερόμετρον, επί την άντίστασιν της γεφύρας, ή όποια παρεμβάλλεται εις το δευτερεύον κύκλωμα προς άντιστάθμισιν.

Εις άλλον τύπον ποτενσιόμετρου (βλέπε κατωτέρω σχήμα 2) δέν ύπάρχει βαθμολογημένη γέφυρα αλλά



Σχήμα 2.

μόνον χιλιοστοβολτόμετρον, το όποιον δεικνύει άπ' εύθείας την ζητουμένην ηλεκτρεγερτικήν δύναμιν. Το βολτόμετρον όμως δέν συνδέεται άπ' εύθείας μετά του υπό μέτρησιν στοιχείου, αλλά ή ηλεκτρεγερτική δύναμις του τελευταίου τούτου άντισταθμίζεται πρώτον διά παρεμβολής τμήματος της γεφύρας εις το δευτερεύον κύκλωμα, του βολτομέτρου χρησιμοποιουμένου ως όργάνου μηδενός προς εύρεσιν του σημείου άντισταθμίσεως. Κατόπιν διακόπτεται ή σύνδεσις του βολτομέτρου με το δευτερεύον κύκλωμα και εισάγεται τούτο κατά διακλάδωσιν εις το πρωτεύον προς μέτρησιν της διαφοράς δυναμικού της ύφισταμένης μεταξύ των άκρων του τμήματος της γεφύρας όπερ παρενεβλήθη προς άντιστάθμισιν. Η ένδειξις του όργάνου παρέχει την ζητουμένην ηλεκτρεγερτικήν δύναμιν. Διά του έπομένου παραδείγματος σχηματίζομεν σαφή αντί-



λψην της ακριβείας με την όποιαν είναι δυνατόν να μετρηθῆ τὸ  $R_H$  διαλύματος με τὴν μέθοδον τῆς ἀντισταθμίσεως:

Ἐστω δτι τὸ πρὸς μέτρησιν στοιχεῖον, ἀποτελούμενον ἀπὸ ἠλεκτροδίων καλομέλανος καὶ ἠλεκτροδίων ὕδρου, ἔχει ἐσωτερικὴν ἀντίστασιν 10,000 ohms, τὸ δὲ χρησιμοποιούμενον γαλβανόμετρον παρέχει αἰσθητὴν ἀκὸμῃ ἀπόκλισιν ὅταν διαρρέεται ἀπὸ ρεῦμα  $10^{-7}$  ampère. Συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Ohm  $E=I \cdot R$  θὰ εἶναι  $E=10^{-7} \cdot 10^4=10^{-3}$ . Συνεπῶς τὸ γαλβανόμετρον θὰ ἀποκλινῆ αἰσθητῶς ὅταν τὸ σημεῖον ἐπαφῆς τοῦ ἔκρου τοῦ δευτερεύοντος κυκλώματος ἀπέχει κατὰ διάστημα ἀντιστοιχοῦν εἰς  $10^{-3}$  volt (1 χιλιοστοβόλτ) ἀπὸ τὸ ἀκριβὲς σημεῖον τῆς ἀντισταθμίσεως ἐπὶ τῆς γεφύρας. Ἄλλὰ 1 χιλιοστοβόλτ ἀντιστοιχεῖ περίπου εἰς 0,02 μονάδας  $R_H$ , συνεπῶς ἡ διάταξις τοῦ ποτενιομέτρου εἶναι καταλληλοτάτη πρὸς μέτρησιν τῆς ἠλεκτρογερτικῆς δυνάμεως τοῦ θεωρουμένου στοιχείου.

Θεωρήσωμεν νῦν στοιχεῖον ἀποτελούμενον ἀπὸ ἠλεκτροδίων ὑάλου καὶ ἠλεκτροδίων καλομέλανος. Ἡ ἐσωτερικὴ ἀντίστασις τοῦ στοιχείου αὐτοῦ περιλαμβάνεται μεταξὺ  $10^7$  καὶ  $10^8$  ohms, ἔστω δὲ ὅτι εἶναι  $10^7$  ohms. Συμφώνως με τὸν νόμον τοῦ Ohm θὰ ἔχωμεν  $E=10^7 \cdot 10^{-7}=1$

Συνεπῶς τὸ σημεῖον ἐπαφῆς τοῦ δευτερεύοντος κυκλώματος εἶναι δυνατόν νὰ ἀπομακρυνθῆ ἀπὸ τὸ πραγματικὸν σημεῖον τῆς ἀντισταθμίσεως ἐπὶ τῆς γεφύρας κατὰ διάστημα ἀντιστοιχοῦν πρὸς πτώσιν δυναμικοῦ 1 volt, προτοῦ τὸ γαλβανόμετρον ἀποκλινῆ αἰσθητῶς. Δεδομένου ὅμως ὅτι 1 volt ἀντιστοιχεῖ περίπου πρὸς 17 μονάδας  $R_H$ , ἡ μέθοδος τοῦ συνήθους ποτενιομέτρου εἶναι ὄλως ἀκατάλληλος πρὸς μέτρησιν τοῦ  $R_H$  με ἠλεκτροδίων ὑάλου, ἔστω ἀκὸμῃ καὶ ἐὰν ἐγίνετο χρήσις εὐαισθητοτάτων γαλβανομέτρων, τὰ ὁποῖα ἀποκλίνουν με ρεῦμα ἐντάσεως  $10^{-9}$  ampère.

Προκειμένου περὶ ἠλεκτροδίων ὑάλου ἡ μέτρησις τῆς ἠλεκτρογερτικῆς δυνάμεως ἐπιτυγχάνεται ἐπίσης με τὴν μέθοδον τῆς ἀντισταθμίσεως, χρησιμοποιούμενου ὅμως ὡς ὄργανον μηδενὸς ἠλεκτρονικοῦ βολτομέτρου ἀντὶ ἀπλοῦ γαλβανομέτρου. Τὸ κυριώτερον ὄργανον τοῦ ἠλεκτρονικοῦ βολτομέτρου εἶναι τριόδος λυχνία, ἀποτελούμενη ἀπὸ ἀερόκενον σωλῆνα φέροντα ἐπιμέσου θερμάνσεως κάθodon, πλέγμα καὶ ἀνοδον.

Ἡ κάθodos, διαπυρομένη ἐκπέμπει ἠλεκτρόνια, τὰ ὁποῖα σχηματίζουν νέφος περὶ αὐτῆς, ἡ δὲ ἀνοδος, ἀποτελούμενη ἀπὸ λεπτὴν μεταλλίνην πλάκα, θετικῶς φορτισμένη ἔλκει τὰ ἠλεκτρόνια, τὰ ὁποῖα προσπίπτοντα ἐπ' αὐτῆς διαβιβάζουν τὸ ρεῦμα, καλούμενον *ἀνοδικὸν ρεῦμα*. Ἡ ἔντασις τοῦ ἀνοδικοῦ ρεύματος ποικίλλουσα ἀναλόγως τῆς χρησιμοποιουμένης τριόδου λυχνίας μεταξὺ 20—50 χιλιοστοαμπερ, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν τάσιν τῆς ἀνόδου καὶ τὴν θερμοκρασίαν τῆς κάθodos, ρυθμίζεται δὲ ἀπὸ τὸ δυναμικὸν τοῦ πλέγματος. Ἄν οἱ πόλοι ἠλεκτρικῆς στήλης συνδεθοῦν ἀφ' ἑνὸς μὲν με τὸ πλέγμα ἀφ' ἑτέρου δὲ με τὴν κάθodon, μεταξὺ κάθodos καὶ πλέγματος θὰ ὑπάρχη διαφορά δυναμικοῦ, ἡ καλούμενη *τάσις πλέγματος*. Ὅταν τὸ πλέγμα εὑρίσκειται εἰς θετικὸν δυναμικὸν ὡς πρὸς τὴν κάθodon, ἐπιταχύνει τὴν κίνησιν τῶν ἠλεκτρονίων καὶ ἐνδυναμώνει τὸ ἀνοδικὸν ρεῦμα, ἐνῶ ὅταν τὸ πλέγμα εὑρίσκειται εἰς ἀρνητικὸν δυναμικὸν ὡς πρὸς τὴν κάθodon ἀπωθεῖ τὰ ἠλεκτρόνια καὶ ἐξασθενίζει τὸ ἀνοδικὸν ρεῦμα.

Μεταξὺ ὀρισμένων ὁρίων τῆς μεταβολῆς τῆς τάσεως πλέγματος ἡ ἔντασις τοῦ ἀνοδικοῦ ρεύματος εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τῆς τάσεως αὐτῆς, ὅταν ἡ ἀνοδικὴ τάσις καθὼς καὶ ἡ καθοδικὴ τοιαύτη παραμένουν σταθεραί.

Ἡ σχέσις μεταξὺ τῆς ἐντάσεως τοῦ ἀνοδικοῦ ρεύματος  $I_a$  καὶ τῆς τάσεως τοῦ πλέγματος  $V_p$  διὰ σταθερὰς τάσεως ἀνόδου καὶ κάθodos παρίσταται γραφικῶς, ἡ δὲ γραφικὴ αὐτὴ παράστασις καλεῖται *χαρὰ κτηριστικὴ καμπύλη* τῆς θεωρουμένης τριόδου λυχνίας. Ἐξ αὐτῆς βλέπομεν ὅτι ὅταν μὲν τὸ πλέγμα γίνῃ ἐπαρκῶς ἀρνητικόν, τὸ ἀνοδικὸν ρεῦμα μηδενίζεται, ὅταν δὲ γίνῃ ἐπαρκῶς θετικὸν λαμβάνει τὴν τιμὴν τοῦ κόρου.

Τὸ ἀνοδικὸν λοιπὸν ρεῦμα ἀπὸ τοῦ μηδενὸς ἀρχόμενον αὐξάνει πρῶτον ἡρέμα, ὕστερον γραμμικῶς καὶ τέλος φθάνει μεγίστην τιμὴν, τὴν τοῦ κόρου. Κατὰ τὴν χρῆσιν τῆς τριόδου λυχνίας ἡ φόρτισις τοῦ πλέγματος, τῆς ἀνόδου καὶ τῆς κάθodos γίνεται εἰς τοιαῦτα δυναμικά, ὥστε ἡ λυχνία νὰ ἐργάζεται εἰς τὸ μέσον περίπου τοῦ εὐθυγράμμου τμήματος τῆς χαρακτηριστικῆς τῆς καμπύλης.

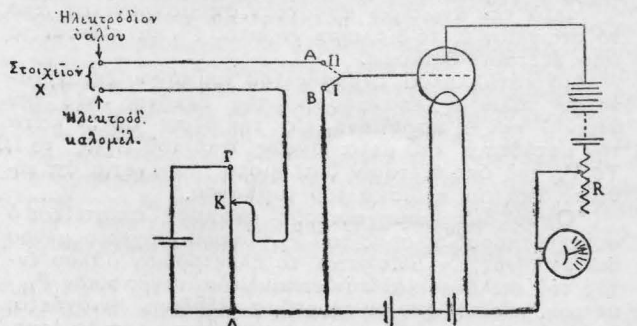
Ὅπως εἶδομεν ἀνωτέρω, οἰαδήποτε μεταβολὴ τῆς τάσεως τοῦ πλέγματος συνεπάγεται ἀντίστοιχον μεταβολὴν τῆς ἐντάσεως τοῦ ἀνοδικοῦ ρεύματος. Διὰ καταλλήλου συνδεσμολογίας τριόδων λυχνίων εἶναι δυνατόν μικραὶ διαφοραὶ τάσεως, τῆς τάσεως τοῦ χιλιοστοῦ τοῦ volt, νὰ ἐνισχύωνται σημαντικῶς, εἰς τρόπον ὥστε ἡ ἀντίστοιχος μεταβολὴ τῆς ἐντάσεως τοῦ ἀνοδικοῦ ρεύματος νὰ αὐξάνεται τόσον ὥστε νὰ γίνεταί καταφανὴς ἀπὸ ὄργανα πολὺ ὀλιγώτερον εὐαίσθητα καὶ δαπανηρὰ τῶν γαλβανομέτρων, ὅπως π.χ. ἀπὸ χιλιοστοαμπερόμετρα.

Τὰ ἀπὸ δεκαετίας περίπου κατασκευαζόμενα ὑπὸ διαφόρων Οἴκων  $R_H$ -μετρα περιέχουν εἰς ἓν κιβωτιδίον τὸ τριοδικὸν βολτόμετρον ὡς καὶ τὴν διάταξιν τῆς ἀντισταθμίσεως, εἰς τὴν ὅποιαν ἡ γέφυρα, περιλειγμένη ἐπὶ τυμπάνου, εἶναι ἀπ' εὐθείας βαθμολογημένη εἰς μονάδας  $R_H$ . Εἰς τινὰς τύπους  $R_H$ -μέτρων πρὸς ἀποφυγὴν συσσωρευτῶν καὶ ξηρῶν στήλων χρησιμοποιεῖται αὐτὸ τοῦτο τὸ ἐναλλασσόμενον ρεῦμα τῆς πόλεως, μετατρέπόμενον ἐντὸς τοῦ κιβωτιδίου εἰς συνεχῆς μέσῳ καταλλήλου ἀνορθωτοῦ, ὁ ὁποῖος συνήθως ἀποτελεῖται ἀπὸ δίοδον λυχνίαν με δύο ἀνόδους (διπλῆ διόδος) ὡς καὶ πηνίον αὐτεπαγωγῆς καὶ πυκνωτὴν πρὸς ἐξομάλυνσιν τοῦ προκύπτοντος συνεχοῦς ρεύματος. Διὰ τὴν σταθεροποίησιν τῆς τάσεως τοῦ λαμβανομένου ρεύματος χρησιμοποιεῖται ὡς σταθερωτῆς λαμπτήρ ἀγλης, πεπληρωμένος συνήθως μείγματος τῶν ἀερίων νέου καὶ ἡλίου ὑπὸ πίεσιν ὑδραργυρικῆς στήλης 15 χιλιοστῶν.

Ὁ συνδυασμὸς τῆς διατάξεως ἀντισταθμίσεως με τὸ ἠλεκτρονικὸν βολτόμετρον ὡς ὄργανον μηδενὸς γίνεταί σαφῶς ἀντιληπτός ἀπὸ τὸ σχῆμα 3. Εἰς τὸ ἀριστερόν μέρος αὐτοῦ ὑπάρχει ἡ γνωστὴ διάταξις ἀντισταθμίσεως, ἀπὸ τὴν ὅποιαν λείπει μόνον τὸ γαλβανόμετρον. Μεταξὺ τῶν σημείων Α καὶ Β ὅπου τοῦτο εὑρίσκετο, παρεντίθεται τὸ ἠλεκτρονικὸν βολτόμετρον. Διὰ τοῦ μεταγωγέως I—II ἐπιτυγχάνεται ὥστε τὸ πλέγμα νὰ συνδέεται ἄλλοτε μὲν με τὸν ἀρνητικὸν πόλον τῆς στήλης τοῦ πλέγματος ἄλλοτε δὲ με τὸν ἀρνητικὸν πόλον τοῦ στοιχείου X.

Τὸ μεταγωγέως εὑρισκομένου εἰς τὴν θέσιν I ρυθμίζεται τὸ ἀνοδικὸν ρεῦμα, διὰ τῆς ἀντιστάσεως R, ὥστε ἡ βελὸνῃ τοῦ χιλιοστοαμπερομέτρου νὰ εὑρίσκειται εἰς τὸ μέσον τῆς κλίμακος τοῦ ὄργανου. Βεβαίως μεθὰ κατ' ἐπανάληψιν ὅτι μικραὶ τυχόν διακυμάνσεις τῆς ἀνοδικῆς τάσεως ἢ τῆς καθοδικῆς τοιαύτης δὲν ἐξέτρεψαν τὴν βελὸνῃ ἀπὸ τὸ μέσον τῆς κλίμακος, ἄλλως ἐπαναφέρομεν αὐτὴν εἰς τὸ μέσον τῆς βοηθεία τῆς ἀντιστάσεως R. Λέγομεν συμβατικῶς ὅτι ἡ βελὸνῃ εὑρίσκειται τότε εἰς τὴν θέσιν 0.

Τοῦ στοιχείου X παριστῶντος νῦν στοιχεῖον ἀπαρτιζόμενον ἀπὸ ἠλεκτροδίων ὑάλου καὶ ἠλεκτροδίων κα-



Σχῆμα 3.

## ‘Η δι’ ύγρας όδοϋ μεταλλουργία (Κατεργασία ύπολειμμάτων φρύξεως σιδηροपुरιτών)

‘Η δι’ ύγρας όδοϋ μεταλλουργία παρουσιάζει ιδιαίτερον διά τούς χημικούς ενδιαφέρον, καθ’ όσον έν αύτῇ εφαρμόζονται εἰς βιομηχανικήν κλίμακα αἱ έκ τών ἐργαστηριακῶν ἀσκήσεων γνωσταὶ μέθοδοι ἐργασίας πρὸς διαχωρισμόν καὶ ἀπόληψιν τών έν τῷ ἀρχικῷ μεταλλεύματι ἐνεχομένων μετάλλων. Λαμβανομένης ὑπ’ ὄψιν τῆς μεγάλης ποσότητος τοῦ πρὸς κατεργασίαν τιθεμένου ὕλικου, ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ἀνάκτησις ἐκάντοϋ τών έν τῷ μεταλλεύματι στοιχείων ἐπιτυχάνεται μέ ἀπόδοσιν ὑπερτεροῦσαν εἰς τὸ πολλαπλάσιον τῆν ἀκρίβειαν τών συνήθων ἀναλυτικῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ τών αὐτῶν στοιχείων έν μίγματι. Ὑπό τὸ πνεῦμα τοῦτο περιγράφεται έν τοῖς ἐπομένοις περιληπτικῶς ἡ ὑπὸ τῆς Duisburger Kupferhütte ἀκολουθουμένη μέθοδος παραλαβῆς τών έντός τών ὑπολειμμάτων φρύξεως τών σιδηροपुरιτῶν περιεχομένων συνόδων τοῦ σιδήρου μετάλλων, ληφθεῖσα κατά κύριον λόγον ἐξ ἄρθρου τοῦ W. Teworte, δημοσιευθέντος ἐπὶ τῆς εὐκαιρίας τῆς 75ετηριδὸς τῆς μεταλλευτικῆς ταύτης ἐπιχειρήσεως.

Εἰς τὰς βιομηχανίας παραγωγῆς θεικοῦ ὀξέος φρϋσσεται, ὡς γνωστόν, ὁ σιδηροपुरιτῆς πρὸς καθῖσιν τοῦ θείου αὐτοῦ πρὸς διοξειδίου, παραμένουν δὲ τὰ ὑπολείμματα τῆς φρύξεως περιέχοντα εἰσέτι ποσότητα 2—6 ο/ο θείου, 50 ο/ο κατά μέσον ὄρον σιδήρου καὶ μικροτέρας ποσότητας ἐτέρων μετάλλων. Τὰ τελευταῖα ταῦτα μέταλλα, ἡ φύσις καὶ ἡ ἀναλογία τών ὀποιῶν ποικίλλουν έντός εὐρέων ὀρίων, ἐξαρτῶμεναί ἐκ τῆς προελεύσεως τοῦ μεταλλεύματος, εἶναι συνή-

λομέλιανος μέ διάλυμα γνωστοῦ ΡΗ, φέρεται ἡ ἐπαφή Κ διὰ καταλλήλου στροφῆς τοῦ τυμπάνου ὅπου εἶναι περιλειγμένη ἡ γέφυρα ΓΔ εἰς σημεῖον τοιοῦτον, ὥστε ὅταν ὁ μεταγωγέυς μετατίθεται ἀπὸ τοῦ Ι εἰς τὸ Ι ἢ βελόνῃ τοῦ χιλιοστοαμπερομέτρου νὰ μὴ ἀποκλινῇ ἀλλὰ νὰ διατηρῇ τὴν θέσιν 0.

Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ τάσις πλέγματος δὲν μεταβάλλεται κατά τὴν μετάθεσιν τοῦ μεταγωγέως καὶ ζτι συνεπῶς τὰ σημεῖα Α καὶ Β ἔχουν τὸ αὐτὸ δυναμικόν, ἐπομένως ὅτι τὸ σημεῖον ἐπαφῆς Κ εὐρίσκειται ἀκριβῶς εἰς τὸ σημεῖον τῆς ἀντισταθμίσεως.

Ἐάν ἀντιθέτως τὸ σημεῖον Κ δὲν εὐρίσκειται ἐπὶ τῆς γεφύρας εἰς τὴν θέσιν ἀκριβῶς ὅπου ἡ ἠλεκτρογενερτική δύναμις τοῦ στοιχείου ἀντισταθμίζεται ἀπὸ τὴν πτώσιν δυναμικοῦ ἐπὶ τοῦ τμήματος ΚΔ τὰ σημεῖα Ι καὶ ΙΙ ἔχουν διάφορον δυναμικόν, ἡ δὲ μετάθεσις τοῦ μεταγωγέως προκαλεῖ μεταβολὴν τῆς τάσεως πλέγματος, ἄρα μεταβολὴν τοῦ ἀνοδικοῦ ρεύματος καὶ συνεπῶς ἀπόκλισιν τῆς βελόνῃς τοῦ χιλιοστοαμπερομέτρου.

Διὰ τῆς διατάξεως τοῦ σχήματος 3 ἡ βελόνῃς τοῦ χιλιοστοαμπερομέτρου δεικνύει ἀπόκλισιν ὅταν ἡ διαφορά δυναμικοῦ μεταξύ τών σημείων Ι καὶ ΙΙ εἶναι 2 ἔως 2,5 χιλιοστοβόλτ.

Μετά τὴν ἀνωτέρω ἐργασίαν ἀπομακρύνεται ἀπὸ τὸ στοιχεῖον Χ τὸ διάλυμα γνωστοῦ ΡΗ καὶ τίθεται τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν διάλυμα.

Διὰ καταλλήλου στροφῆς τοῦ τυμπάνου ἐπιτυγχάνεται πάλιν ἡ ἐπαναφορὰ τῆς βελόνῃς εἰς τὴν θέσιν 0 καὶ ἡ παραμονὴ εἰς τὴν θέσιν αὐτὴν κατά τὴν μετάθεσιν τοῦ μεταγωγέως ἀπὸ τοῦ ΙΙ εἰς τὸ Ι. Τὸ ΡΗ τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν διαλύματος παρέχεται ἀπ’ εὐθείας ἀπὸ τὴν κλίμακα τοῦ τυμπάνου.

Ὅπου διὰ βιομηχανικοῦ σκοποῦς ἀπαιτεῖται ὁ συνεχῆς προσδιορισμὸς τοῦ ΡΗ ὑγροῦ διοχετευομένου διὰ σωλήνος, ἐγκαθίσταται τὸ ἠλεκτρόδιον ὕαλου έντός τοῦ σωλήνος καὶ συνδέεται μέ αὐτογραφικόν ΡΗ-μετρον, εἰς τὸ ὅποιον τὸ ρεῦμα «ἐξόδοϋ» ἐνισχύεται ἐπαρκῶς, ὥστε νὰ δύναται νὰ μεταθέτῃ γραφίδα ἐρχομένην εἰς ἐπαφὴν μέ περιστρεφόμενον τύμπανον.

θως ὁ χαλκὸς (0.1—3 ο/ο), ὁ ψευδάργυρος (1—9 ο/ο), ὁ μόλυβδος (0.2—1.5 ο/ο) καὶ εἰς μικροτέραν περιεκτικότητα τὰ κοβάλτιον, κάδμιον, μαγγάνιον, νικέλιον, θάλλιον, πρὸς δὲ καὶ ὁ ἄργυρος καὶ ὁ χρυσός, εἰς ποσότητα 5—50 γρμ. ἀνά τόννον ὁ πρῶτος, 0.3—2 γρμ. ὁ δεύτερος.

Ἡ ἀπ’ εὐθείας χρησιμοποίησις τών πλουσίων εἰς σίδηρον ὑπολειμμάτων εἰς τὴν δι’ ὑψικαμίνων σιδηρομεταλλουργίαν προσκόπτει εἰς ἀνυπερβλήτους δυσχερείας λόγω τῆς παρουσίας τών ἀνεπιθυμητῶν μετάλλων ψευδαργύρου, χαλκοῦ, μολύβδου, πρὸς δὲ καὶ τοῦ θείου. Ἡ μόνη ἀπομένουσα διέξοδος εἶναι ἡ κατεργασία τών ὑπολειμμάτων διὰ χημικῆς ὀδοῦ πρὸς ἀπόληψιν τών συνόδων τοῦ σιδήρου μετάλλων καὶ ἡ μετὰ ταύτην διοχέτευσις τοῦ ἀπομένοντος ὕλικου εἰς τὴν σιδηρομεταλλουργίαν. Ἡ κατεργασία αὕτη, χρησιμοποιούσα καθαρῶς χημικὰς μεθόδους διαχωρισμοῦ τών στοιχείων δι’ ὑγρῆς ὀδοῦ καὶ ἐργαζομένη έντός τών ὑπὸ τών οικονομικῶν συνθηκῶν διαγραφομένων πλαισίων, ἀνεπτύχθη ὑπὸ εὐαρίθμων μόνον μεταλλουργικῶν ἐπιχειρήσεων έν Εὐρώπῃ, συγκεκριμένως δὲ ὑπὸ τών Ἐταιρειῶν Reymersholm—Σουηδία, Vuoksenniska—Φινλανδία, έν Γερμανίᾳ δὲ ὑπὸ τών Bieher & Co—Ἀμβούργον, Duisburger Kupferhütte καὶ Hochofenwerk—Λυβέκη.

### Χλωριωτική φρύξις

Τὰ ὑπολείμματα τῆς φρύξεως τών ποικίλης προελεύσεως καὶ συνθέσεως σιδηροपुरιτῶν μίγνυνται μετά 8 ο/ο μαγειρικοῦ ἁλατος, ἀλέθονται πρὸς χονδρόκοκκον προῖον καὶ φρϋσσονται εἰς καμίνους ἀναλόγου κατασκευῆς πρὸς τὰς φρυκτικὰς καμίνους τῆς παρασκευῆς τοῦ θεικοῦ ὀξέος. Ἡ χλωριωτικὴ αὕτη φρύξις ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς περιεχομένης εἰσέτι ποσότητος θείου καὶ τὴν μετατροπὴν τών διαφόρων ἐκτός τοῦ σιδήρου μετάλλων εἰς διαλυτὰς εἰς τὸ ὕδωρ ἢ τὰ ὀξέα ἐνώσεις. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη διενεργεῖται εἰς θερμοκρασίας μέχρι 580°, ἐπιτυγχανομένης διὰ καύσεως ἀερίων ἐκ γειτονικῶν ὑψικαμίνων προερχομένων, τὰ δὲ ἐκ τῆς φρύξεως ἀέρια, περιέχοντα ὀξειδία τοῦ θείου (SO<sub>2</sub> καὶ SO<sub>3</sub>) καὶ σημαντικὰς ποσότητας ὕδροχλωρίου, πλύνονται ἐξάντλητικῶς διὰ καταλωνισμοῦ ὕδατος έντός πύργων πρὸς διάλυσιν ἀκριβῶς αὐτῶν καὶ παραγωγὴν ὀξέος ἀντιστοιχοῦντος εἰς πυκνότητα 2n ὡς πρὸς ὕδροχλωρικόν ὀξύ.

### Ἐκχύλισις

Τὸ ἐκ τῆς φρυκτικῆς καμίνου θερμῶν προῖον ψύχεται, διαβρέχεται δι’ ὕδατος καὶ φέρεται έντός μεγάλων δοχείων ἐκ καταλλήλου ὀξυμάχου ὕλικου μετά διατήρητον πυθμένο, κεκαλυμμένο διὰ στρώματος ἐξ ὀξυμάχων λίθων καὶ πυριτῶν διαφορικῶν μεγέθους κόκκων, χρησιμευόντων ὡς διηθητήρων. Ἡ ἐξάντλητικὴ ἐκχύλισις τών ὑπὸ διαλυτὴν μορφήν ἐνώσεων τών διαφόρων μετάλλων ἐκτός τοῦ σιδήρου διαρκεῖ δύο ὀλοκληρῶν ἡμέρας, διενεργεῖται δὲ βαθμιαίως, καὶ δὴ α) διὰ τοῦ ὀξέος τών πύργων, διὰ τοῦ ὀποίου παραλαμβάνονται τὰ εὐδιάλυτα χλωριόϋχα καὶ θεικὰ ἄλατα τών μετάλλων νατρίου, χαλκοῦ, ψευδαργύρου, κάδμιου, μαγγανίου καὶ κοβαλτίου, β) διὰ χλωριούχου ὕδατος πρὸς πλήρη παραλαβὴν τοῦ χαλκοῦ καὶ διάλυσιν τῆς περιεχομένης μικρᾶς ποσότητος χρυσοῦ καὶ γ) διὰ θερμοῦ πυκνοῦ διαλύματος μαγειρικοῦ ἁλατος πρὸς διάλυσιν τοῦ κατά τὴν πρώτην ἐκχύλισιν σχηματισθέντος διὰ διπλῆς ἀντικαταστάσεως θεικοῦ μολύβδου. Ἐκ τοῦ θερμοῦ τελευταίου τούτου διαλύματος καταβυθίζεται ὁ μόλυβδος δι’ ἀσβέστου ἢ σόδας, ἐπανερχομένης τῆς ἄλμης πρὸς νέαν ἐκχύλισιν τοῦ θεικοῦ μολύβδου. Τὸ μολυβδοῦχον ἴζημα μετατρέπεται έν συνεχείᾳ εἴτε πρὸς μεταλλικόν μόλυβδον εἴτε πρὸς ἐνώσεις τοῦ μολύβδου, ἴδιᾳ πρὸς κυαναμίδιον τοῦ μο-



λύβδου, λίαν έκτιμώμενον εις τὰς προστατευτικὰς ἀπὸ τῆς ὀξειδώσεως τῶν ἐπιφανειῶν τοῦ σιδήρου ἐλαιοβαφάς.

#### Πορφυροῦν μετάλλευμα

Μετὰ τὰς ἀνωτέρω ἐκχυλίσεις ἐκπλύνεται ἐπιμελῶς δι' ὕδατος τὸ ὑπόλειμμα ἐκ καθαροῦ, πρακτικῶς ἀπὴλλαγμένου φωσφόρου, μεταλλεύματος σιδήρου, περιεκτικότητος 61—63% εἰς σίδηρον, τὸ ὅποιον, λόγω τοῦ χρώματος αὐτοῦ, πορφυροῦν μετάλλευμα ἀπεκλήθη. Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ τελευταίου τούτου εἰς τὰς ὑφικαμίνας καθίσταται δυνατὴ μετὰ προπαρασκευῆν, ἐπιτελουμένην δι' ἀναμίξεως αὐτοῦ μετὰ ποσότητος 6% λεπτοῦ κῶκ καὶ διαπυρώσεως ἐντὸς εἰδικῶν ἐγκαταστάσεων συστήματος Dwight-Lloyd μέχρις ἡμιτήξεως, ἵνα οὕτως ἀποτελεσθῇ ἐξ αὐτοῦ συμπαγῆς μάζα κατάλληλος διὰ τὴν τροφοδότησιν τῶν ὑφικαμίνων.

#### Χαλκός

Τὸ διὰ τοῦ ὀξέος τῶν πύργων κύριον ἐκχύλισμα ὑποβάλλεται εἰς κατεργασίαν ἐντὸς μεγάλων περιστροφόμενων ἐπικλινῶν τυμπάνων μετὰ ποσότητος λεπτοκόκκου ἰλύος ἐκ μεταλλικοῦ χαλκοῦ, λαμβανομένης ἐκ τῶν περαιτέρω φάσεων τῆς μεταλλουργίας ταύτης, ὁπότε αἱ ἐνώσεις τοῦ δισθενοῦς χαλκοῦ ἀνάγονται πρὸς μονοχλωριούχον χαλκὸν κυρίως, τὸ μέγιστον μέρος τοῦ ὁποίου ἀποβάλλεται ὡς ἀδιάλυτον. Τὸ προκύπτον ἐντεῦθεν μίγμα μονοχλωριούχου χαλκοῦ καὶ μεταλλικοῦ χαλκοῦ χρησιμοποιεῖται ὡς πρώτη ὕλη παρασκευῆς ἀλάτων τοῦ χαλκοῦ.

Ἐν τῷ ὑγρῷ παραμένον εἰσέτι σημαντικὰ ποσότητες μονοχλωριούχου χαλκοῦ, καθ' ὅσον ἡ μεγάλη συγκέντρωσις χλωριόντων συγκρατεῖ τούτο ἐν διαλύσει ὑπὸ τὴν μορφήν συμπλόκου ἀλατος. Πρὸς πλήρη ἀποχάλκωσιν τοῦ ὑγροῦ προστίθενται ἐντὸς αὐτοῦ ἀπορριμμάτια μεταλλικοῦ σιδήρου ὑπὸ μορφήν ἐλασμάτων, διὰ τῶν ὁποίων προκαλεῖται ἀναγωγή καὶ κατακρήμνισις τοῦ χαλκοῦ ὑπὸ μεταλλικῆν κατάστασιν. Κατὰ τὸν αὐτὸν ἀκριβῶς τρόπον, τῇ χρησιμοποιήσει ἀπορριμμάτων σιδήρου, παραλαμβάνεται ὁ χαλκός καὶ ἐκ τοῦ προϊόντος τῆς δευτέρας, διὰ χλωριούχου ὕδατος, ἐκχυλίσεως, ὁπότε συγκατακρημνίζεται καὶ ὁ ἐν διαλύσει χρυσός, τοῦ χαλκοῦ δρώντος εἰς τὴν περιπτῶσιν ταύτην ὡς συλλέκτου, τρόπον τινά, τοῦ χρυσοῦ καὶ ὑποβοηθῶντος τὴν ποσοτικὴν παραλαβὴν τῶν μικρῶν ποσοτήτων τοῦ χρυσοῦ.

Ἐνῷ μέχρι πρό ὀλίγων ἀκόμη ἐτῶν τὸ κύριον ἄλας χαλκοῦ τοῦ ἐμπορίου ἦτο ὁ θεικὸς χαλκός, σήμερον ἐκτοπίζεται τοῦτο σταθερῶς ὑπὸ τοῦ κρυσταλλικοῦ ὀξυχλωριούχου χαλκοῦ, πρασίνου χρώματος, τῆς συνθέσεως  $3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ . Τὸ ἄλας τοῦτο παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως τοῦ μονοχλωριούχου χαλκοῦ εἰς θερμὸν πυκνὸν διάλυμα μαγειρικοῦ ἀλατος καὶ διοχετεύσεως ρεύματος ἀέρος εἰς τὸ διάλυμα ὑπὸ ἐπανειλημμένας μεταγίσεις τοῦ ὑγροῦ, ὁπότε, σχηματιζόμενον, ἀποβάλλεται ὡς ἀδιάλυτον. Ὁ ὀξυχλωριούχος χαλκός χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὴν βιομηχανίαν τῆς τεχνητῆς μετάξης (παρισίνης μετάξης) καὶ ὑπὸ ἐξόχως λεπτοκρυσταλλικὴν μορφήν εἰς τὴν γεωργίαν πρὸς καταπολέμησιν τῶν ἐκ διαφόρων μυκήτων προκαλουμένων ἀσθενειῶν εἰς τὴν καλλιέργειαν τῆς ἀμπέλου, τῶν ὀπωροφόρων δένδρων, τῶν λαχανοκήπων, τῶν γεωμήλων.

#### Ἡλεκτρολυτικὸς χαλκός, ἄργυρος, χρυσός

Ὁ ἐκ τῆς ἀναγωγῆς ὑπὸ μορφήν ἰλύος συγκεντρωμένος χαλκός ξηραίνεται, διαπυροῦται καὶ τήκεται ἐν συνεχείᾳ ἐντὸς φλογοβόλων καμίνων, τὸ δὲ τήγμα ἀποκαθαίρεται ἐκ τῶν ἐπιπλευσῶν ἀκαθαρσιῶν ἢ ἄλλων προσμίξεων καὶ χύνεται εἰς πλάκας βάρους 160 χιλιογράμμων. Αἱ ἐκ χαλκοῦ πλάκες αὗται φέρονται εἴτα ἵνα ἀποτελέσουν τὴν ἀνοδὸν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς ἐγκαταστάσεως καθαρισμοῦ τοῦ χαλκοῦ. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν, ἐκτὸς τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ χαλκοῦ, συλλέγεται καὶ ἡ ἰλύς τῆς ἀνοδοῦ, ἥτις ὑποβάλλεται κατὰ τὰ γνωστὰ εἰς κυπέλλωσιν πρὸς ἀπόληψιν τοῦ ἀργύρου εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν, ἐν τῷ ὁποίῳ συγκεν-

τροῦται καὶ ὁ ὑπάρχων χρυσός καὶ τὰ τυχόν εἰς ἐλαχίστας ποσότητας ἐν τῷ ἀρχικῷ μεταλλεύματι συμπαρομαρτοῦντα μέταλλα τῆς ομάδος τοῦ λευκοχρῦσου.

Κατὰ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν τοῦ ἀργύρου συλλέγεται εἰς τὸν χῶρον τῆς ἀνοδοῦ νέα ἰλύς, χρυσοῦχος, ἥτις ὑποβάλλεται εἰς κατεργασίαν μετὰ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ συκρατομένου ἀργύρου καὶ εἰς νέαν ἠλεκτρόλυσιν πρὸς παραλαβὴν καθαροῦ χρυσοῦ. Νέα τυχόν ποσότης ἰλύος περιέχει τὰ μέταλλα τῆς ομάδος τοῦ λευκοχρῦσου, τὰ ὁποία διαχωρίζονται κατὰ τὰς μεθόδους τῆς εἰδικῆς αὐτῶν μεταλλουργίας.

Ὁ διαχωρισμὸς καὶ ἡ ἀνάκτησις τῶν εἰς ἐλαχίστην ἀναλογίαν ἐντὸς τοῦ ἀρχικοῦ ὑλικοῦ ἐνεχομένων εὐγενῶν μετάλλων ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός τοῦ ἐμπλουτισμοῦ τοῦ χαλκοῦ εἰς τὰ μέταλλα ταῦτα. Ὁ ἐμπλουτισμὸς τοῦ χαλκοῦ εἰς χρυσὸν εἶναι τῆς τάξεως τοῦ ἑκατομμυρίου, τῶν δὲ μετάλλων τῆς ομάδος τοῦ λευκοχρῦσου τῆς τάξεως τῆς ἑκατοντάδος ἑκατομμυρίων.

#### Θεικὸν νάτριον

Τὸ ἀπομένον μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς ἐκ μεταλλικοῦ χαλκοῦ ἰλύος ὑγρὸν περιέχει σημαντικὰς ποσότητας θεικοῦ νατρίου, ἀλάτων τοῦ ψευδαργύρου καὶ τοῦ σιδήρου (ἐκ τοῦ προστεθέντος πρὸς ἀναγωγήν τοῦ χαλκοῦ), πρὸς δὲ μικροτέρας ποσότητας ἀλάτων τῶν κοβαλτίου, μαγγανίου, νικελίου, καδμίου καὶ θαλλίου. Πρὸς παραλαβὴν τοῦ μεγαλύτερου μέρους τοῦ ἐν διαλύσει θεικοῦ νατρίου ψύχεται τὸ θερμὸν ὑγρὸν ἐκ τῆς θερμοκρασίας 40—50° εἰς τοὺς 0°, ὁπότε τοῦτο ἀποβάλλεται ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ἐνύδρου ἀλατος,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Ἡ ψύξις αὕτη δὲν διενεργεῖται ὡς πρότερον διὰ κυκλοφορίας ψυχρᾶς ἀλμης ἐντὸς σωλήνων εὐρισκομένων ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ, ἀλλὰ δι' ἐξατμίσεως τοῦ ὑγροῦ ἐν κενῷ. Ἡ ἐξατμίσις αὕτη ἐπιτελεῖται βαθημῶδον εἰς τρόπον, ὥστε νὰ ἀπαιτοῦνται 12 διαδοχικὰ ἐξατμίσεις διὰ τὴν ταπεινώσιν τῆς θερμοκρασίας ἐκ τῶν 40° εἰς τὸ 0°.

#### Ψευδάργυρος καὶ λοιπὰ μέταλλα

Πρὸς διαχωρισμὸν τοῦ σιδήρου ἀπὸ τοῦ ψευδαργύρου καὶ τῶν λοιπῶν μετάλλων ὀξειδοῦνται αἱ ἐν τῷ ἀλμολοίπῳ διαλελυμένα ἐνώσεις τοῦ δισθενοῦς σιδήρου, ἐν μέρει διὰ διοχετεύσεως ἀέρος ἐν μέρει διὰ χρησιμοποίησεως ἀερίου χλωρίου, πρὸς ἐνώσεις τοῦ δισθενοῦς σιδήρου, ἡ δὲ κατακρήμνισις αὐτῶν διενεργεῖται δι' ἀσβέστου. Διὰ τῆρήσεως ὠρισμένων συνθηκῶν ἀντιδράσεως ἐπιτυγχάνεται ἡ παραγωγή εὐκόλως ἀποχωριζομένου κατὰ τὴν ἄφεισιν ἰζήματος ἐξ ὑδροξειδίου τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου καὶ γύψου, τῆς τελευταίας σχηματιζομένης ἐκ τῆς παραμενοῦσης ἐν τῷ ὑγρῷ ποσότητος θεικοῦ νατρίου. Τὸ ὑπερκείμενον τοῦ ἰζήματος ὑγρὸν ὑποβάλλεται πρὸς πλήρη διαύγασιν εἰς διήθησιν.

#### Κοβάλτιον

Εἰς τὸ ὡς ἄνω διήθημα διοχετεύεται περίσσεια ἀερίου χλωρίου ἐν θερμῷ καὶ εἰς τὸ ὀξειδωθὲν ὑγρὸν προστίθεται ὑδροξείδιον τοῦ ψευδαργύρου ὡς ἀντιδραστικὸν κατακρημνίσεως τῶν μετάλλων. Τὸ προκύπτον ἰζήμα ἐξ ἀδιάλυτων ἐνώσεων τῶν μετάλλων κοβαλτίου καὶ μαγγανίου μετὰ τῆς περισεύσεως τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ ψευδαργύρου φέρεται ὑπὸ μορφήν ἰλύος πρὸς ξήρανσιν καὶ διαπυροῦται εἴτα πρὸς μικτὸν ὀξειδιὸν τῶν τριῶν μετάλλων. Διὰ καταλλήλου ἐν συνεχείᾳ ἐκκαμινεύσεως τοῦ ὀξειδίου τούτου ἐντὸς ἠλεκτροκαμίνων ἀπολαμβάνεται μεταλλικὸν κοβάλτιον περιεκτικότητος 98—99%, ἐνῷ ταυτοχρόνως ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ μὲν μαγγανίου ὑπὸ μορφήν σκωρίας, τοῦ δὲ ψευδαργύρου ὑπὸ τὴν μορφήν ὀξειδίου ἐντὸς τῶν ἐκ τῆς καμίνου ἐξερχομένων ἀερίων, ὁπότεν συλλέγεται τοῦτο καὶ χρησιμοποιεῖται ἐκ νέου.

#### Κάδιον καὶ θάλλιον

Εἰς τὸ νέον διήθημα, μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἀνωτέρω ἰζήματος, προστίθεται κόνις ψευδαργύρου, δι' ἧς ἀνάγονται καὶ ἀποβάλλονται εἰς μεταλλικὴν κα-

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Περί του υπερύθρου φάσματος της έλευθέρως τριφαινυλομεθυλικής ρίζης.** Υπό Γ. Καραγκούνη, Helv. 34. 994 (1951).

Ο καθηγητής Γ. Καραγκούνης συνεχιζών εν Ζυρίχη τὰς έρευνὰς του επί τῆς δομῆς τῶν έλευθέρων ριζῶν τῆς σειρᾶς τοῦ τριφαινυλομεθυλίου έδημοσίευσεν εἰς τὰ Helvetica Chemica Acta τὰ ἀποτελέσματα νέας, ἰδιαίτερος ἐνδιαφερούσης ἐργασίας του, ἐπὶ τῇ βάσει μετρήσεων τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μεγίστων ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν υπέρυθρον περιοχὴν τοῦ φάσματος διαλυμάτων τριφαινυλομεθανίου καὶ ἑξαφαινυλαιθανίου  $\rightleftharpoons$  τριφαινυλομεθυλίου.

Πρὸς τοῦτο υπελόγησε τὸν ἀριθμὸν τῶν υπέρυθρων ἐνεργῶν, τῶν Raman ἐνεργῶν καὶ τῶν ἀνενεργῶν συχνοτήτων διὰ διαφόρους τάξεις συμμετρίας τῶν ὡς ἄνω ἐνώσεων. Ὡς τοιαῦτα ἐξελέγησαν αἱ προκύπτουσαι δι' εἰδικὰς θέσεις τῶν φαινυλικῶν πυρήνων εἰς τὸ μόριον τὸσον διὰ τὴν ἐπίπεδον ὅσον καὶ διὰ τὴν πυραμιδικὴν διάταξιν τοῦ τριφαινυλομεθανίου, τοῦ ἑξαφαινυλαιθανίου καὶ τοῦ τριφαινυλομεθυλίου. Διαπιστοῦται ὅτι διὰ τὸ αὐτὸ μόριον, ἀναλόγως τῆς τάξεως συμμετρίας δηλ. τῆς στερεοχημικῆς δομῆς διὰ τῆς ὁποίας ἀπεδόθη τοῦτο, ὑφίστανται σημαντικαὶ διαφοραὶ εἰς τὸν ἀριθμὸν τῶν βασικῶν συχνοτήτων. Ἐπομένως ἀσφαλὲς κριτήριον διὰ τὴν στερεοχημικὴν ἀπόδοσιν τοῦ μορίου ἢ ρίζης θὰ ἦτο μέτρησις τῶν βασικῶν συχνοτήτων τοῦ μορίου εἰς τὸ υπέρυθρον καὶ ἡ σύγκρισις τούτων μετὰ τῶν θεωρητικῶν δι' ἑκάστην περίπτωσιν συμμετρίας ὑπολογισθεῖσάντων.

Ἐκ μετρήσεων διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ τριφαινυλομεθανίου προκύπτουν 47 βασικαὶ συχνότητες. Πρὸς τὸν ἀριθμὸν τοῦτον κεῖται πλησιέστερον ὁ τῶν 52 βασικῶν συχνοτήτων προβλεφθεὶς διὰ τὴν τετραεδρικήν διάταξιν περὶ τὸ κεντρικὸν ἄτομον ἄνθρακος καὶ διὰ τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν διχοτομήσεως τῶν φαινυλικῶν πυρήνων ὑπὸ τὸν κατακορύφου ἐπιπέδου. Ἐπομένως ἡ μορφή αὕτη πρέπει νὰ ἀποδίδῃ πληρέστερον τὸ τριφαινυλομεθάνιον.

Παρόμοιαι μετρήσεις διεξήχθησαν καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἑξαφαινυλαιθανίου  $\rightleftharpoons$  τριφαινυλομεθυλίου. Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο εἰς δύο συγκεντρώσεις μὲ σχέσιν 1:100 καὶ εἰς διάφορα πάχη ἀπορροφούσης στοιβάδος. Κατὰ τὴν μέτρησιν μὲ τὴν μικροτέραν συγκεν-

τάστασιν τὰ μέταλλα κάδμιον, νικέλιον καὶ θάλλιον. Ἐκ τοῦ μίγματος αὐτῶν δι' ἐφαρμογῆς τῆς δι' ἀμαλαγώσεως μεθόδου, λαμβάνεται ἄφ' ἑνὸς μὲν καθαρῶτατων μεταλλικὸν κάδμιον (99.9%), ἄφ' ἑτέρου δὲ τὸ θάλλιον εἴτε εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν εἴτε ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ εὐρείας ἐφαρμογῆς ἁλατος αὐτοῦ, τοῦ θεικοῦ θαλλίου.

## Ψευδάργυρος

Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν ὄλων τῶν μετάλλων καταβυθίζεται ὁ ἐν διαλύσει ψευδάργυρος εἴτε δι' ἀσβέστου, κάλλιον ὅμως εἰς καθαρωτέραν μορφήν διὰ σόδας, ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ὕδροξειδίου αὐτοῦ,  $Zn(OH)_2$ . Τὸ προϊόν τοῦτο διηθεῖται, πυροῦται εἰς περιστρεφόμενας καμίνους καὶ φέρεται ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ὀξειδίου αὐτοῦ εἰς τὸ ἐμπόριον πρὸς τροφοδότησιν τῶν βιομηχανικῶν εἰδῶν κεραμευτικῆς, ὑαλοουργίας καὶ ἐφασκωμένων σκευῶν.

Ἡ διαδρομὴ τῶν προϊόντων τῆς χλωριωτικῆς φρύξεως καὶ ἐκχυλίσεως τῶν διαλυτῶν ἐνώσεων ἐκ τῶν ὑπολειμμάτων τῆς φρύξεως τῶν σιδηροπυριτῶν ἐκπλήσσει διὰ τὴν ποικιλίαν τῶν ἐφαρμοζομένων μεθόδων καὶ τὴν δι' αὐτῶν ἐπιτυχανομένην ὀλοσχερῆ ἀνάκτησιν ἀπάντων τῶν περιεχομένων μετάλλων. Ἐκάστη βαθμὶς κατεργασίας εἰς τὴν μεταλλουργίαν ταύτην συνεισφέρει οἰκονομικῶς εἰς τὴν διαμόρφωσιν τῆς ὄλης μεθόδου.

ΚΩΝΣΤ. Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΣ

τρῶσιν ἀνεγνωρίσθησαν νέα μέγιστα ἀπορροφῆσεως ὀφειλόμενα ἀποκλειστικῶς εἰς τὴν έλευθέραν ρίζαν ἢ ὁποία καὶ ἠυνοήθη ἐκ τῆς ἀραιώσεως. Ἡ ὀπτική διαδρομὴ (συγκέντρωσις Χπάχος στοιβάδος) παρέμεινε σχεδὸν ἀμετάβλητος δι' ἀμφοτέρας τὰς συγκεντρώσεις.

Αἱ πειραματικῶς ὑπολογισθεῖσαι βασικαὶ ἐνεργοὶ συχνότητες ἀνέρχονται εἰς 33. Ὁ ἀριθμὸς ὁστος εἶναι πλησιέστερος πρὸς τὸν προβλεφθέντα ἀριθμὸν τῶν 39 βασικῶν συχνοτήτων διὰ δύο περιπτώσεις συμμετρίας τῆς ρίζης. Δι' ἀμφοτέρας προβλέπεται ἐπίπεδος διάταξις τῶν τριῶν σθενῶν καὶ τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου ἄνθρακος.

Εἰς τὴν μίαν ὅμως περίπτωσιν οἱ φαινυλικοὶ πυρήνες κεῖνται ἐπὶ τοῦ ὡς ἄνω ἐπιπέδου, εἰς δὲ τὴν ἄλλην ὑστάνται καθέτως πρὸς αὐτό. Μόνον ἐὰν θὰ ἦτο δυνατὸν νὰ μετρηθοῦν αἱ ἀνενεργοὶ συχνότητες τῆς ρίζης, εἰς τὰς ὁποίας αἱ δύο ὡς ἄνω περιπτώσεις διαφέρουν, θὰ ἠδύνατο νὰ γίνῃ ἐκλογή μετὰ τούτων.

Ἐν συνεχείᾳ τὸ ὅλον πρόβλημα διερευνᾶται ἀπὸ τῆς πλευρᾶς τῆς ἐννοίας τῆς μεσομερείας. Κατὰ ταύτην ἡ μορφή μὲ τοὺς φαινυλικούς πυρήνας κειμένους ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τοῦ ὀριζομένου ὑπὸ τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου ἄνθρακος καὶ τῶν τριῶν σθενῶν τοῦ θὰ ἦτο συνυφασμένη μὲ ἀπόδοσιν ἐνεργείας. Ἐπὶ τῇ βάσει ὅμως τῶν ἀτομικῶν ἀποστάσεων τοῦ Pauling δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ κατασκευὴ ἐνὸς πλήρους ἐπιπέδου τριγωνικοῦ τριφαινυλομεθυλίου λόγῳ ὑφισταμένων διαταραχῶν μετὰ τῶν εἰς ο—θέσεις ὕδρογονοατόμων. Ἡ διαταραχὴ αὕτη θὰ ἠδύνατο νὰ ἀρθῇ εἴτε διὰ στροφῆς τῶν φαινυλικῶν πυρήνων περὶ τὸν p—ἄξονα καὶ σχηματισμὸν ἐνὸς ἑλικοειδοῦς μορίου (πρᾶγμα τὸ ὁποῖον φαίνεται ἀπίθανον λόγῳ τῶν προβλεφθεισῶν κατὰ πολὺ ἠϋξημένων ἐνεργῶν βασικῶν δονήσεων ἐν σχέσει πρὸς τὰς πειραματικῶς ὑπολογισθεῖσας), εἴτε δι' αὐξήσεως τῶν ἀποστάσεων μετὰ τὸ κεντρικὸν ἀτόμου ἄνθρακος καὶ τῶν φαινυλικῶν πυρήνων κατὰ 0,15 Å. Ἡ ἀπαιτουμένη πρὸς τοῦτο ἐνέργεια δι' ἑνα —C—C—δεσμὸν ὑπολογίζεται εἰς 7,3 Cal/Mol. Ἐπομένως διὰ ἕξ —C—C—δεσμούς, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς σχάσεως τοῦ ἑξαφαινυλαιθανίου εἰς δύο τριφαινυλομεθύλια, ἀπαιτοῦνται 43,8 Cal. Τὸ ποσὸν δυνάμει τοῦ δύναται νὰ καλυφθῇ ἐκ τῆς διαφορᾶς μετὰ τῆς ἐνεργείας συντονισμοῦ τῶν δύο μορίων τῆς έλευθέρως ρίζης καὶ τῆς ἐνεργείας συντονισμοῦ ἐνὸς μορίου ἑξαφαινυλαιθανίου, ἢ ὁποία κατὰ Pauling ἀνέρχεται εἰς 80 Cal. Μία τοιαύτη αὐξήσις τῶν ἀποστάσεων συνεπάγεται χαλάρωσιν τοῦ δεσμοῦ μετὰ τῶν φαινυλικῶν πυρήνων καὶ τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου ἄνθρακος.

Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει αἱ ἀντίστοιχοι συχνότητες δονήσεων πρέπει νὰ μετατοπισθοῦν πρὸς μικροτέρας τιμὰς ἐν σχέσει πρὸς τὰς τοῦ ἀδιαστάτου ἑξαφαινυλαιθανίου. Πρὸς διαπίστωσιν τοῦτου ἀπαιτοῦνται μετρήσεις μὲ τὸ ἰσότοπον  $C_{14}$ .

Βασικὸν συμπέρασμα τῆς ὄλης ἐργασίας εἶναι ἡ διατύπωσις τῆς ἀκολουθοῦσας ἐξαιρετικῶς ἐνδιαφερούσης προτάσεως:

*Ἐκ τῶν στερεοϊσομερῶν μορφῶν ἡ παρέχουσα τὸν μέγιστον ἀριθμὸν βασικῶν ἀνενεργῶν δονήσεων καὶ τὸν ἐλάχιστον ἀριθμὸν βασικῶν ἐνεργῶν δονήσεων υπέρυθρων ἢ Raman εἶναι ἡ ἐνεργειακῶς πτωχοτέρα καὶ ἐπομένως ἡ εὐσταθευτέρα.*

Εἰς τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα ὄδηγεῖ καὶ ἡ σύγκρισις τῶν θερμοτήτων καύσεως τῶν cis—trans—ἰσομερῶν πρὸς τὸν ἀριθμὸν καὶ τὸ εἶδος τῶν βασικῶν δονήσεων τούτων. Προκύπτει ἐκ τῆς σύγκρίσεως ταύτης ὅτι αἱ cis—μορφαὶ αἱ ὁποῖαι περικλείουν μεγαλύτερον ἀριθμὸν ἐνεργῶν υπέρυθρων καὶ Raman δονήσεων ἔναντι τῶν ἀντιστοιχῶν trans—μορφῶν παρέχουν πρὸς τούτοις καὶ μεγαλύτερας τιμὰς θερμότητος καύσεως.

Αἱ αὐταὶ κανονικότερες ἰσχύουν καὶ διὰ τὰ ο—, m,—p—ἰσομερῆ.

Τέλος ἐκ διερευνήσεως τῶν διαφορῶν περιπτώσεων συμμετρίας τοῦ αἰθυλενίου (τῆς μετὰ διπλοῦ δεσμοῦ



καί τῶν δύο διριζικῶν) καί ἐπεκτάσεως τῶν συμπερασμάτων ἐπὶ τοῦ τριφαινυλομεθυλίου δικαιολογεῖται τὸ ἀκόλουθον συμπέρασμα:

*Τὰ μόρια ἔχουν τὴν τάσιν νὰ τροποποιῶν τὰς εἰς αὐτὰ δονήσεις εἰς τρόπον ὥστε νὰ διατηρῆται καὶ τὸ δυνατόν ἀμετάβλητος ἡ διπολικὴ ροπή καὶ τὸ πολώσει- μόν των.*

Θ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ

**Σχέσις μεταξύ θερμότητος καύσεως καὶ τάξεως (ὁμάδων) συμμετρίας ὑδρογονανθράκων.** Ὑπὸ Γ. Καραγκούνη, *Helv. 34*, 1999 (1951).

Ὁ καθηγητὴς κ. Γ. Καραγκούνης συγκρίνων τὰς θερμότητας καύσεως μεγάλου ἀριθμοῦ ὑδρογονανθράκων παρατηρεῖ ὅτι ὑφίσταται σχέσις μεταξύ θερμότητος καύσεως καὶ τάξεως (ὁμάδος) συμμετρίας, εἰς τὴν ὁποῖαν κατατάσσεται ὁ ὑδρογονάνθραξ.

Διὰ νὰ καταστή ἔμφανῆς ἡ ἀνωτέρω ἀλληλεξάρτησις, συγκρίνεται ἡ ἀνὰ ἄτομον ὑδρογόνου ἀναχθεῖσα θερμότης καύσεως  $W_r$ , ἢς πρὸς τὸν «ἀριθμὸν ὑδρογόνου  $Z$ » (Wasserstoffzahl).

Ἡ  $W_r$  δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

Μοριακὴ θερμότης καύσεως ὑδρογόνου

$W_r = \frac{[\text{ἀριθ. ἀτόμ. ὑδρογ.} + (\text{ἀριθ. ἀτόμ. ἄνθρακος} \times 7,67)]}{Z}$

Ὁ παρονομαστὴς τοῦ κλάσματος εἶναι ὁ ἀριθμὸς  $Z$ . Ὁ συντελεστὴς 7,67 παριστᾷ τὸν λόγον τῆς θερμότητος καύσεως τοῦ ἀερίου ἄνθρακος πρὸς τὴν τοῦ ὑδρογόνου.

Διὰ νὰ ὑπολογισθῇ ὁ συντελεστὴς 7,67 ἐκρησμοποιήθη ἡ τελευταίως ἀνακοινωθείσα τιμὴ τῶν 168 Cal/Mol διὰ τὴν θερμότητα ἐξαχνώσεως τοῦ ἄνθρακος.

Εἶναι εὐνόητον ὅτι διὰ πολλαπλασιασμοῦ τοῦ ἀριθμοῦ ἀτόμων ἄνθρακος ἐπὶ 7,67 προκύπτει ὁ ἀριθμὸς τῶν θερμικῶς ἰσοδυνάμων (kalorisch äquivalent) ἀτόμων ὑδρογόνου.

Διὰ τὸ αἰθάνιον ἔχομεν:

$$W_r = 368,4/(6 + 2 \times 7,67) = 17,26$$

Διὰ τὸ αἰθυλένιον:

$$W_r = 331,6/(4 + 2 \times 7,67) = 17,26$$

Ἡ χρησιμοποίησις τῆς  $W_r$  ἀντὶ τῆς μοριακῆς θερμότητος καύσεως εἶναι ἀναγκαία, διότι ἡ σχέσις τῶν ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος πρὸς τὰ ἄτομα τοῦ ὑδρογόνου μεταβάλλεται ἀπὸ ὑδρογονάνθρακος εἰς ὑδρογονάνθρακα καὶ οὕτω ποικίλει τὸ ποσοῦν θερμότητος μετὰ τὸ ὁποῖον ἕκαστον στοιχεῖον συμβάλλει εἰς τὴν μοριακὴν θερμότητα καύσεως, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον οὐδεμίαν σχέσιν ἔχει μετὰ τὴν συμμετρίαν.

Ὁ καθηγητὴς κ. Γ. Καραγκούνης ἐτοποθέτησεν ἐπὶ διαγράμμάτων  $W_r - Z$  τὰς ὑπολογισθείσας τιμὰς  $W_r$  καὶ  $Z$  διὰ 70 ἐν συνῶφ κεκορεσμένους καὶ ἀκορέστους ὑδρογονάνθρακας διαφόρων τάξεων.

Ἐκ τῶν διαγραμμάτων τούτων προκύπτει, ὅτι δι' ἐκάστην τάξιν (ὁμάδα) συμμετρίας ἡ  $W_r = f(Z)$  εἶναι εὐθύγραμος, ἀποδιδομένη ὑπὸ τῆς σχέσεως  $W_r = A - BZ$  (ὅπου  $A$  καὶ  $B$  σταθεραὶ χαρακτηριστικαὶ τῆς τάξεως συμμετρίας).

Αἱ τάξεις συμμετρίας (Symmetriegruppen), εἰς τὰς ὁποίας κατετάγησαν αἱ ἐνώσεις, καθωρίσθησαν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν στερεοχημικῶν τῶν τύπων, εἰς πολλὰς δὲ περιπτώσεις ἐπεβεβαιώθησαν καὶ ἀπὸ τὰ φάσματα ἀπορροφῆσεως τῶν ἐνώσεων εἰς τὸ ὑπερέρυθρον. Ἀπὸ τὰ διαγράμματα  $W_r - Z$  ὑπολογίσθησαν αἱ τιμαὶ τῶν  $A$  καὶ  $B$  διὰ ὀκτὼ τάξεις συμμετρίας.

Ἡ παρατηρουμένη διασπορὰ τῶν τιμῶν περὶ τὴν εὐθειαν, ὑπερβαίνουσα ἐνίοτε τὸ 1% ἕως 1,5%, ἂν καὶ αἱ θερμότητες καύσεως μετῶνται συνήθως μετὰ ἀκρίβειαν 1%, δέον νὰ ἀποδοθῇ πρῶτον εἰς τὸ ὅτι αἱ μοριακαὶ θερμότητες καύσεως, μετρηθεῖσαι ὑπὸ διαφόρων ἐρευνητῶν, ἐμφανίζουσιν συστηματικὰς ἀποκλίσεις μεταξύ τῶν, δεύτερον εἰς τὸ ὅτι ὅσον περισσότερο ἀκορεστος εἶναι ὁ ὑδρογονάνθραξ καὶ ἐπομένως ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ἀναλογία τοῦ ἄνθρακος πρὸς τὸ ὑδρογόνον, τόσο περισσότερο καθίσταται τὸ σφάλμα εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ  $Z$ , ὀφειλόμενον εἰς τὸ σφάλμα τὸ ὁποῖον ἐνέχει ἡ τιμὴ τῆς θερμότητος ἐξαχνώσεως τοῦ ἄνθρακος, καὶ τρίτον εἰς τὸ ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν

μόρια μετὰ δυνατότητα ἐλευθέρας περιστροφῆς ὠρισμένων ὁμάδων τῶν νὰ θεωρηθῶν ὡς ἀνήκοντα εἰς μίαν καὶ μόνην τάξιν (ὁμάδα) συμμετρίας.

Παράδειγμα τοιούτου μορίου εἶναι τὸ μεσιτυλένιον (1, 3, 5—τριμεθυλοβενζόλιον) κωμαίνόμενον περιδικῶς μεταξύ τεσσάρων τάξεων συμμετρίας, λόγω τῆς ἐλευθέρας περιστροφῆς τῶν μεθυλικῶν τοῦ ὁμάδων.

Διὰ τὸν τελευταῖον λόγον, πρὸς ὑπολογισμὸν τῶν σταθερῶν  $A$  καὶ  $B$  τῶν διαφόρων τάξεων συμμετρίας, ἐπροτιμήθησαν ὑδρογονάνθρακες εἰς τὰ μόρια τῶν ὁποίων δὲν ὑφίστανται δυνατότητες ἐλευθέρας περιστροφῆς.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι διὰ συγκρίσεως τῶν τιμῶν  $W_r$  ὑδρογονανθράκων ἀγνώστου συντάξεως πρὸς τὰς ἐκ τῶν εὐθειῶν  $W_r - Z$  λαμβανομένας, εἶναι δυνατόν νὰ καταταγοῦν οὗτοι εἰς συγκεκριμένας τάξεις (ὁμάδας) συμμετρίας καὶ ἐπομένως νὰ ἐξαχθοῦν συμπεράσματα ὡς πρὸς τὴν στερεοχημικὴν δομὴν των.

Δ. Σ. ΓΑΛΑΝΟΣ

## ΕΠΙΣΤΟΛΑΙ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΣΥΝΤΑΞΙΝ

Ἐν Ἀθήναις τῇ 10 Δεκεμβρίου 1951

Πρὸς τὴν Δ. Ε. τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν»

Κύριε Πρόεδρε,

Εἰς τὸ προηγούμενον τεύχος τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» (Τόμος 16 Α ἀριθ. τεύχους 9—10) ἐδημοσιεύθη μελέτη τοῦ συναδέλφου κ. Λ. Νιννῆ ὑπὸ τὸν τίτλον: «Τὸ πυρηνέλιον, σύστασις—ἀλλοιώσεις—διατήρησις». Τὸ θέμα εἶναι κατ' ἐξοχὴν ἐνδιαφέρον, ἰδίᾳ ἐν Ἑλλάδι, ὅπου τὸ πυρηνέλιον ἀποτελεῖ ἓν τῶν κυριωτέρων γεωργικῶν προϊόντων, μετὰ τὸ ὁποῖον ἀπασχολεῖται ἀκμάζον κλάδος τῆς βιομηχανίας μας. Ἐν τῇ μελέτῃ ὁ συγγραφεὺς ἐπὶ πλέον τῶν ἰδικῶν του διαπιστώσεων ἐκθέτει διὰ μακρῶν τὰ μέχρι τοῦδε παρ' ἄλλων ἐρευνητῶν ἐπιτευχθέντα. Περιέργως ὅμως ἡ τόσον χρησιμὸς ἀνασκόπησις αὕτη, εἶναι ἐλλειπέστατα ἐνημερωμένη ἀπὸ τῆς ἑλληνικῆς πλευρᾶς. Πρὸς συμπλήρωσιν τοῦ κενοῦ τούτου εἰς τὴν βιβλιογραφίαν, ἡ ὁποία πιστεύομεν ὅτι ἰδιαίτερος ἐνδιαφέρει τὸ ἀναγνωστικὸν κοινὸν τοῦ περιοδικοῦ, ἄς μᾶς ἐπιτραπῇ νὰ προσθέσωμεν τὰ ἑξῆς:

1. Ἡ πρώτη δημοσιευθεῖσα ἐν Ἑλλάδι μελέτη «Ἐπὶ τῶν σταθερῶν τῶν ἑλληνικῶν πυρηνελίων» τῶν Ι. Δ. Κανδῆλη καὶ Ν. Σ. Καρνῆ ἀνεκοινώθη εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν τὴν 30-5-1929 καὶ ἐδημοσιεύθη εἰς τὰ Πρακτικὰ αὐτῆς εἰς τὸν τόμον 4, 1929 σ. 273. Ὁ κ. Νιννῆς σημειώνει μὲν τὴν ἐργασίαν αὐτὴν, ἀλλ' ὡς δημοσιευθεῖσα τὸ 1933 εἰς τὸν τόμον 4 σ. 1947. Εἶναι προφανές ὅτι δὲν ἀνέτρεξεν εἰς τὸ πρωτότυπον, ἀλλὰ εἰς τὴν περιλήψιν τῆς ἀνακοινώσεως τὴν δημοσιευθεῖσαν εἰς τὸ *Chem. Zentralblatt* κατὰ τὸ ἔτος 1933, ἐξ ἧς καὶ παρεσύρθη ὡς πρὸς τὴν χρονολογίαν. Ἡ ἐν λόγω ἐργασία μνημονεύεται ὑπὸ τῶν ξένων συγγραφέων, ἔχει δὲ προφανῶς, κατὰ τὴν γνώμην των, βασικὴν σημασίαν διὰ τὴν ἐρευναν τοῦ πυρηνελίου. Εἰς τὸ κλασικὸν σύγγραμμα *Handbuch der Lebensmittelchemie* τοῦ Bömer (1939) τόμος 4ος σ. 473, ἡ παράγραφος περὶ πυρηνελίου ἔχει συνταχθῆ ἀποκλειστικῶς βάσει τῆς περιλήψεως τῆς μελέτης αὐτῆς. Μνημονεύεται δὲ, ὡς πρὸς τὴν περιγραφὴν τῶν ἰδιοτήτων καὶ σταθερῶν τοῦ πυρηνελίου, μόνῃ αὐτῇ βιβλιογραφικῶς.

Ἐκτὸς τῆς μελέτης αὐτῆς καὶ τῆς σημειουμένης ἐπίσης ὑπὸ τοῦ κ. Νιννῆ ἐργασίας τοῦ καθηγητοῦ κ. Ι. Ζαγανιάρη, ὑπὸ τὸν τίτλον «Συμβολὴ εἰς τὴν ἐξέτασιν τῆς βιομηχανικῆς ἀξίας τῶν πυρηνελίων» (Πρακτικὰ Ἀκαδημ. Ἀθηνῶν 8, 1933 σ. 389), ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ θέματος, περὶ τοῦ πυρηνελίου γενικῶς, ἔχουν δημοσιευθῆ καὶ αἱ ἐπόμεναι:

2. Χ. Κατράκη καὶ Ι. Μεγαλοοικονόμου, Περὶ τῶν ρητινικῶν ὀξέων ἐν τῷ πυρηνελίῳ, Πρακτικὰ Ἀκαδ. Ἀθηνῶν 3, 1931 σ. 760 καὶ *Chem. Zentralblatt* 1931, I. 3528. Μνημονεύεται ἐπίσης ὑπὸ τοῦ Bömer.

3. Ι. Δ. Κανδῆλη. Τὸ ἑλληνικὸν πυρηνέλιον (1932), Διατριβὴ ἐπὶ διδακτορίᾳ. Ἀνεκδοτος, εὐρισκομένη εἰς τὰ ἀρχεῖα τῆς Φυσικομαθηματικῆς Σχολῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

4. Ι. Δ. Κανδήλη, \*Η έκ της παλαιώσεως αλλοίωσης του πυρηνελαίου. Άνεκοινώθη εις την 'Ακαδημίαν Άθηνών την 31-5-1934. Πρακτικά 9, 1934 σ. 166.

5. Ι. Δ. Κανδήλη, Παρατηρήσεις επί της αλλοιώσεως του πυρηνελαίου και συμπεράσματα έξ αυτών δια την καλλιτέραν έκμετάλλευσιν τών υπολειμμάτων της πιέσεως τών έλαιών. Πρακτικά Α' Πανελλ. Χημικού Συνεδρίου 1938 σ. 125.

6. Α. Κώνστα, Άλλοιώσεις του πυρηνελαίου έντός τών έλαιοπυρήνων. Πρακτικά Α' Πανελλ. Χημικού Συνεδρίου 1938 σ. 132.

7. Α. Κώνστα, Ύδρολυτικοί διασπάσεις και μοριακά συμπυκνώσεις παρατηρούμεναι κατά την κατεργασίαν του πυρηνελαίου. Πρακτικά Α' Πανελλ. Χημικού Συνεδρίου 1938 σ. 139.

Κατά την άνακοίνωσιν εις τό Συνέδριον τών τελευταίων έργασιών έπηκολούθησε και ένδιαφέρουσα συζήτηση, ήτις έχει καταχωρηθή περιληπτικώς, έν συνεχεία αυτών, εις τόν τόμον τών Πρακτικών αυτού.

Η μελέτη του κ. Νιννή έχει πολλά τά κοινά σημεία άπόψεων και πειραματικών παρατηρήσεων προς τάς τρεις παλαιότερας αυτές έργασίας και δι' αυτόν άκριβώς τόν λόγον είναι περιεργον πώς δέν άπετέλεσαν προγενεστέρως άντικείμενον βιβλιογραφικής διερευνήσεως παρά του συγγραφέως.

Διατελούμεν μετά πάσης τιμής  
Δρ Ι. Δ. ΚΑΝΔΗΛΗΣ

Έν Άθήναις τή 22 Δεκεμβρίου 1951

Πρός τήν Δ.Ε. τών «Χημικών Χρονικών»

Κύριε Πρόεδρε,

Έπιθυμώ νά σάς έκφράσω τάς θερμάς μου εύχαριστίας, διότι έτέθη ύπ' όψιν μου ή άπό 10/12/51 έπιστολή του συναδέλφου κ. Ι. Κανδήλη, δι' ής ούτος καταλογίζει εις έμέ έλλειπή ένήμερων εις την έλληνικήν βιβλιογραφίαν κατά την σύνταξιν της εις τό τελευταίον τεύχος τών «Χημικών Χρονικών» δημοσιευθείσης έργασίας μου επί του πυρηνελαίου. Διά της έπιστολής ταύτης του κ. συναδέλφου αίρεται μοιραίως ή έπιβληθείσα μοι έκ λόγων σκοπιμότητος και συναδελφικής άβρότητας άποσιώπησις τών ύπ' αυτού άναφερομένων έργασιών, ίνα μή ή άντικειμενική άντίκρουσις τών έν αυταίς συμπερασμάτων άποδείξη ταύτα ως βασισθέντα επί πεπλανημένων πειραματικών δεδομένων. Έάν άνέφερον τάς έργασίας ταύτας, θά ήμην υποχρεωμένος νά ύπεισέλθω εις την κριτικήν άνασκευήν αυτών, ίνα μή φέρομαι δεχόμενος τά συμπεράσματα αυτών ως όρθά. Προκαλούμενος ήδη ύπό της άνωτέρω έπιστολής, είμαι άναγκασμένος έκ λόγων καθάρως άμύνης νά διαφωτίσω τούς κ. κ. Συναδέλφους άναγνώστας τών Χημικών Χρονικών επί του θιγομένου θέματος.

1. Έργασία ύπό τόν τίτλον: «Παρατηρήσεις επί της αλλοιώσεως του πυρηνελαίου και συμπεράσματα έξ αυτών δια την καλλιτέραν έκμετάλλευσιν τών υπολειμμάτων της πιέσεως τών έλαιών».

Τά κατά την διεξαγωγήν της έργασίας ταύτης έξετασθέντα δείγματα έλαιοπυρήνων, διατηρηθέντα μετά της σημαντικής αυτών ύγρασίας έντός λευκοσιδηρών δοχείων, άπετέλεσαν τελικώς πεδία κανονικής καλλιέργειας εύρωτομυκήτων, γεγονός όπερ και ό συγγραφεύς δέν άποκρύπτει. Έκ τών εύρωτιώντων αυτών δειγμάτων έλαμβάνοντο άπό καιρού εις καιρόν ποσότητες, έμετρείτο ή όξύτης του πυρηνελαίου και παρηκολουθείτο ή πορεία της όξειδώσεως έκ του ποσού της δια πετρελαϊκού αϊθέρος έκχυλιζόμενης ποσότητος έλαίου ή, ίσως, της όξύτητος αυτού (ένταύθα έπικρατεί πλήρης άσάφεια), άγνοουμένου του γεγονότος, ότι τά κατά την όξειδώσιν σχηματιζόμενα όξειδωμένα όξέα (διάφορα την σύνθεσιν τών όξυοξέων) είναι άδιάλυτα εις τόν πετρελαϊκόν αϊθέρα και έκφεύγουν της τιοαύτης μεθόδου προσδιορισμού.

Άλλ' ό κ. Συναδέλφος έπιχειρεί έν συνεχεία νά άποδείξη την έκ της όξειδώσεως του πυρηνελαίου παραγωγήν κατωτέρων λιπαρών όξέων, χρησιμοποιών

πρός τουτο πρωτότυπον όλως συσκευήν άποστάξεως αυτών, δια θερμάνσεως έν άποστακτική συσκευή τών έλαιοπυρήνων εις 110° και συλλογής του άποστάγματος έν διαλύματι καυστικού άλκαλιου. Παραβλέπει όμως την έντός τών εύρωτομυκήτων ύπαρξιν ύπεροξειδωσών, δι' ών λαμβάνει χώραν β' όξειδωσις τών λιπαρών όξέων, παραγωγή μεθυλοκετονών και τέλος πλήρης άποικοδόμησις του μορίου τών όξέων μέχρι διοξειδίου του άνθρακος και ύδατος. Έν τιοαύτη περιπτώσει, και εάν άκόμη παρεσύρθησαν μετά της ύγρασίας τών έλαιοπυρήνων μικρά ποσότητες όξικού έως βουτυρικού όξέος, διατι άδται νά προέρχωνται έκ της όξειδώσεως τών λιπαρών όξέων του πυρηνελαίου και νά μή άποτελοϋν προϊόντα ζυμώσεως τών εις τά υπολείμματα τών πυρήνων θρεπτικών ύλων, άφου καλλιέργεια εύρωτομυκήτων έμελέτησεν ό κ. Συναδέλφος;

2. Έργασία ύπό τόν τίτλον: «Άλλοιώσεις του πυρηνελαίου έντός τών έλαιοπυρήνων».

Έν τή έργασία ταύτη έπιχειρείται νά έρμηνευθή έπιστημονικώς ή ύπό του συγγραφέως παρατηρηθείσα οϋχι μόνον αύξησις, αλλά και ή παροδική έλάττωσις της όξύτητος του έντός τών έλαιοπυρήνων έλαίου κατά την πάροδον του χρόνου εις δείγματα διαφυλασσόμενα έντός σάκκων. Την τιοιαύτην διαδρομήν της όξύτητος άποδίδει ό κ. Συναδέλφος εις την δια του αυτού φυράματος ύδρόλυσιν και άνασύνδεσιν τών γλυκεριδίων, εις τρόπον ώστε άλλοτε μέν νά ύπερτερή ή ταχύτης της ύδρόλύσεως, άλλοτε δε ή ταχύτης της έστεροποιήσεως.

Διερωτάται επί τή βάσει τών άνωτέρω ό άναγνώστης, επί τή βάσει τίνων θεωρητικών δεδομένων δύναται ό αυτός καταλύτης άλλοτε μέν νά έπιταχύνη την μέν, άλλοτε δε την έτέραν τών προς την κατάσταση της χημικής Ισορροπίας βινουσών άντιδράσεων, έφ' όσον οϋτε αϊ άντιδρώσαι μάζαι οϋτε ή σταθερά της Ισορροπίας μεταβάλλονται και ταύτα πάντα άνευ κλοισμοϋ του β' θερμοδυναμικού άξιώματος.

Περαιτέρω έξάγονται έν τή μελέτη ταύτη σημαντικά συμπεράσματα έκ της έξετάσεως δείγματος έλαιοπυρήνων άποστειρωθέντος επί 105°, καιτιο άσφαλώς οϋδεμία άποστείρωσις ύπό τάς συνθήκας ταύτας είναι πραγματοποιήσιμος, ως άπαιτούσα κατά πολλό μακροτέραν άφεισιν εις κατά πολύ ύψηλότεραν θερμοκρασίαν. Άλλά και αϊ δεχθή τις σοβαράν έπίδρασιν της θερμοκρασίας ταύτης επί του φυράματος, αύτη άφορᾷ, κατά τόν έρευνητήν, μόνον εις την μίαν τών ύπό του φυράματος καταλυομένων άντιδράσεων, και δη την ύδρόλυσιν, έφ' όσον και μετά ταύτην συνεχίζεται ή άνασύνδεσις τών γλυκεριδίων μέχρι ποσοστού 32% τών ύπαρχόντων έλευθέρων όξέων.

Η έκδοχή όμως αύτη είναι όπωσδήποτε άπαραδέκτος, διότι είτε καταστρέφεται τό φύραμα και ή προς άμφοτέρας τάς κατευθύνσεις δράσις αυτού παντελώς άκαταστασία, είτε δέν καταστρέφεται, όποτε βασικώς διάφορα πρέπει νά συνάγωνται συμπεράσματα.

Τά άνωτέρω έν γενικαίς γραμμαίς εκτιθέμενα, δικαιολογούν έλπίζω, την σκοπιμον άποσιώπησιν τών δύο αυτών έργασιών. Λαμβανομένου δε ύπ' όψιν ότι αϊ λοιπαί έν τή έπιστολή του κ. Κανδήλη άναφερόμενα έργασία δέν έμπίπτουν έντός τών πλαισίων της έσχάτως δημοσιευθείσης Ιδικής μου, δέν θεωρώ έμαυτόν υποχρεωμένον οϋτε νά τάς άναφέρω οϋτε νά έκφράσω έπ' αυτών ολανδήποτε γνώμην. Έάν, παρ' έλπίδα, τά άνωτέρω δέν ήθειον θεωρηθή ύπό του κ. Συναδέλφου έπαρκή, δηλώ ότι είμαι άνά πάσαν στιγμήν πρόθυμος νά συμπληρώσω την έκθεσιν τών άπόψεών μου προς ύπόσθήριξιν της μελέτης μου.

Άπομένει δε τέλος προς άναγνώρισιν και διόρθωσιν τό τυπογραφικόν λάθος της χρονολογίας δημοσιεύσεως της έργασίας τών κ. κ. Κανδήλη και Καρνή, τό όποιον άναγνώριζω λυπούμενος ειλικρινώς και δια τό όποιον πράγματι εύθύνομαι έξ ήμισείας μετά του στοιχειοθέτου.

Εύχαριστών δια την φιλοξενίαν, διατελώ μετά πάσης τιμής,

Λ. ΝΙΝΝΗΣ